

EDN: TVOEDF

УДК 547.992.3

## Sorption Properties and Chemical Structure of Lignins of Some Woody and Herbaceous Plants

Anatoly P. Karmanov<sup>\*a</sup>,  
Olga Yu. Derkacheva<sup>b</sup>, Lyudmila S. Kocheva<sup>c</sup>,  
Albert V. Kanarsky<sup>d</sup>, Eduard I. Semenov<sup>e</sup>,  
Valery A. Demin<sup>f</sup> and Nikolai I. Bogdanovich<sup>g</sup>

<sup>a</sup>*Institute of Biology  
FIC “Komi Scientific Center of the Ural Branch RAS  
Syktyvkar, Russian Federation*

<sup>b</sup>*Saint Petersburg State University of Technology and Design  
Saint Petersburg, Russian Federation*

<sup>c</sup>*Institute of Geology  
FIC “Komi Scientific Center of the Ural Branch of the RAS  
Syktyvkar, Russian Federation*

<sup>d</sup>*Kazan National Research Technological University  
Kazan, Russian Federation*

<sup>e</sup>*Federal Center for Toxicological, Radiation and Biological Safety  
Kazan, Russian Federation*

<sup>f</sup>*Syktyvkar Forest Institute  
Syktyvkar, Russian Federation*

<sup>g</sup>*Northern (Arctic) Federal University  
Arkhangelsk, Russian Federation*

Received 31.07.2023, received in revised form 25.10.2023, accepted 31.10.2023

**Abstract.** The paper presents the results of a study of Pepper’s dioxanlignins isolated from the stems (xylem) of various species of annual and perennial plants: cabbage *Brássica olerácea*, walnut tree *Juglans regia*, Jerusalem artichoke *Helianthus tuberosus*, quinoa spreading *Atriplex patula*, oak *Quercus robur*. Using the methods of spectral and chemical analysis, the elemental and functional composition of lignin samples was established. As a result of the research, the differences in the chemical structure of these biopolymers were revealed, including the number of acidic (phenolic and carboxyl) groups, as well as the content of guaiacil, syringyl and *p*-coumaric structural elements. The results of the study of the

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

\* Corresponding author E-mail address: apk0948@yandex.ru

surface-porous structure of lignins by the method of low-temperature adsorption of nitrogen are presented. The adsorption capacity of the studied drugs for one of the most dangerous mycotoxins, aflatoxin B<sub>1</sub>, was assessed. The experiments were carried out in aquatic environments that mimic conditions in the gastrointestinal tract of mammals. The relationship between the parameters of the surface-porous structure, chemical structure and adsorption-desorption indicators has been established. The obtained results indicate that the most important role for the implementation of strong adsorption of aflatoxin B<sub>1</sub> belongs to the mechanism of chemisorption, due to the presence of acidic functional groups of lignins.

**Keywords:** lignin, chemical structure, sorption capacity.

**Acknowledgments.** The work was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Biology № 122040600024–5 (chemical analysis) and of the Institute of Geology № 122040600011–5 (physical and chemical analysis) of the Komi Science Center UB RAS and at the expense of a grant from the Russian Science Foundation № 22–13–00196, <https://rscf.ru/en/project/22–13–00196/> (spectral analysis).

---

Citation: Karmanov A. P., Derkacheva O. Yu., Kocheva L. S., Kanarsky A. V., Semenov E. I., Demin V. A., Bogdanovich N. I. Sorption properties and chemical structure of lignins of some woody and herbaceous plants. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2023, 16(4), 595–607. EDN: TVOEDF

---



## Сорбционные свойства и химическая структура лигнинов некоторых древесных и травянистых растений

А. П. Карманов<sup>а</sup>, О. Ю. Деркачева<sup>б</sup>,

Л. С. Кочева<sup>в</sup>, А. В. Канарский<sup>г</sup>,

Э. И. Семенов<sup>д</sup>, В. А. Демин<sup>е</sup>, Н. И. Богданович<sup>ж</sup>

<sup>а</sup>Институт биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

Российская Федерация, Сыктывкар

<sup>б</sup>Санкт-Петербургский государственный университет

промышленных технологий и дизайна

Российская Федерация, Санкт-Петербург

<sup>в</sup>Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

Российская Федерация, Сыктывкар

<sup>г</sup>Казанский национальный

исследовательский технологический университет

Российская Федерация, Казань

<sup>д</sup>Федеральный центр токсикологической, радиационной

и биологической безопасности

Российская Федерация, Казань

<sup>е</sup>Сыктывкарский лесной институт

Российская Федерация, Сыктывкар

<sup>ж</sup>Северный (Арктический) федеральный университет

им. М. В. Ломоносова

Российская Федерация, Архангельск

**Аннотация.** В работе представлены результаты исследования диоксанлигнинов Пеппера, выделенных из стеблей (ксилемы) различных видов однолетних и многолетних растений: *капусты* *Brássica olerácea*, *орехового дерева* *Juglans regia*, *топинамбура* *Helianthus tuberosus*, *лебеды раскидистой* *Atriplex patula*, *дуба* *Quercus robur*. С помощью методов спектрального и химического анализа установлен элементный и функциональный состав образцов лигнина. В результате исследований выявлены различия в химической структуре этих биополимеров, в том числе по количеству кислых (фенольных и карбоксильных) групп, а также содержанию гваяцильных, синрингильных и *n*-кумаровых структурных элементов. Представлены результаты исследования поверхностно-пористой структуры лигнинов методом низкотемпературной адсорбции азота. Выполнена оценка адсорбционной способности исследуемых препаратов в отношении одного из наиболее опасных микотоксинов – афлатоксина В<sub>1</sub>. Эксперименты проведены в водных средах, имитирующих условия в желудочно-кишечном тракте млекопитающих. Установлена взаимосвязь между параметрами поверхностно-пористой структуры, химическим строением и показателями адсорбции–десорбции. Полученные результаты свидетельствуют о том, что наиболее важная роль для осуществления прочной адсорбции афлатоксина В<sub>1</sub> принадлежит механизму хемосорбции, обусловленному присутствием кислых функциональных групп лигнинов.

**Ключевые слова:** лигнины, химическая структура, сорбционная способность.

**Благодарности.** Работа выполнена в рамках государственного задания Института биологии № 122040600024–5 (химический анализ) и Института геологии № 122040600011–5 (физико-химический анализ) ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, а также за счет гранта Российского научного фонда № 22–13–00196, <https://rscf.ru/en/project/22-13-00196> / (спектральный анализ).

Цитирование: Карманов А. П., Деркачева О. Ю., Кочева Л. С., Канарский А. В., Семенов Э. И., Демин В. А., Богданович Н. И. Сорбционные свойства и химическая структура лигнинов некоторых древесных и травянистых растений. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2023, 16(4). С. 595–607. EDN: TVOEDF

## Введение

Лигнин является наиболее распространенным, не считая целлюлозу, растительным биополимером. Это органическое соединение представляет собой ценное возобновляемое сырье для химической промышленности, а также биомедицины. Важнейшая особенность лигнина – поливариантность его структурной организации на молекулярном уровне [1]. Установлено, что химическая структура макромолекул лигнина из растений разных видов может кардинально различаться [2–4]. В частности, было показано, что лигнины хвойных пород относятся к гваяцильному (G) типу, лигнины лиственных пород представляют собой полимеры гваяцилсирингильного (GS) типа, а лигнины многих травянистых растений относятся к GSH-типу [5–7]. Необходимо отметить, что строение лигнинов даже широко распространенных практически важных растений, например овощных культур, изучено крайне слабо. В последнее время выполнены интересные исследования, свидетельствующие о возможности создания из некоторых лигнинов новых биомедицинских препаратов полифункционального назначения, например энтеросорбенты, антиоксидантов, онко- и геропротекторов [8, 9]. Следует указать, что преимуществом препаратов на основе природных лигнинов является их полифункциональность, экологическая безопасность и обилие запасов растительного сырья.

Как известно, при хранении продуктов питания часто возникают микробиологические процессы, которые могут приводить к накоплению токсичных для организма человека соединений. Одной из форм микробиологического поражения является заплесневение пищевых продуктов из-за попадания и развития микроскопических грибов рода *Aspergillus*. В процессе их жизнедеятельности образуются вторичные метаболиты – микотоксины, в том числе афлатоксины В<sub>1</sub> (AFB<sub>1</sub>). Этот микотоксин – мощный канцероген, причем отличительной особенностью AFB<sub>1</sub> является вероятность развития онкологического процесса не только при длительном воздействии малых доз токсина, но и даже при однократном попадании в организм достаточно большой дозы [10, 11]. Поэтому весьма актуальной задачей является поиск и выявление эффективных энтеросорбентов как для животных, так и человека.

К числу основных требований к энтеросорбентам следует отнести: устойчивость к воздействию ферментов желудочно-кишечного тракта (ЖКТ), прочность адсорбции микотоксина и быстрый выход из организма отработавшего препарата. Имеющиеся на данный момент экспериментальные данные показывают, что лигнины этим требованиям полностью отвечают. Однако до настоящего времени неизвестно, какие лигнины следует выбрать в качестве наибо-

лее эффективных адсорбентов. В связи с этим первоочередной задачей является продолжение сравнительных исследований сорбционных характеристик лигнинов, выделенных из растений различного ботанического происхождения.

Цель данной работы – представить результаты исследования структуры и свойств диоксанлигнинов, выделенных из некоторых травянистых и многолетних растений. Основная задача заключалась в изучении взаимосвязи между сорбционной способностью в отношении микотоксина AFB<sub>1</sub> лигнинов и их поверхностно-пористыми и химическими характеристиками.

### Экспериментальная часть

Образцы диоксанлигнинов выделяли методом Пеппера [12] из ксилемы следующих растений: *капусты Brassica oleracea* (L-1), *орехового дерева Juglans regia* (L-2), топинамбура *Helianthus tuberosus* (L-3), лебеды *раскидистой Atriplex patula* (L-4), дуба *Quercus robur* (L-5), а также смеси трех злаков (канареечник тростниковидный *Phalaroides arundinacea*, мятлик болотный *Poa polystris* и вейник седеющий *Calamagrostis canescens*, взятых в соотношении 1:1:1 (по массе) (L-6).

Определение сильноокислых функциональных групп (ОН<sub>sa</sub>), фенольных гидроксидов (ОН<sub>ph</sub>) и суммы кислых групп (ΣОН<sub>a</sub>) проводили по общепринятым методикам [13].

Элементный анализ проводили методом газовой хроматографии с использованием анализатора *EA 1110 (CHNS-O)*, Италия, CE Instruments.

ИК-спектры записаны на ИК-Фурье спектрометре IFS-25 (Bruker). Спектры нормировались на интегральное поглощение в области частот 700–1850 см<sup>-1</sup>, которое принималось равным 500.

Для определения удельной площади поверхности и исследования пористой структуры образцов лигнинов использовали автоматизированную систему ASAP 2020MP (Micromeritics, США). Исследования выполняли методом низкотемпературной адсорбции азота (77 К).

Процессы адсорбции афлатоксина В<sub>1</sub> изучали по известным методикам [14, 15]. В первую очередь определяли показатель адсорбции данного микотоксина (А) при рН среды 2.0 и температуре 37±0.2 °С, затем определяли десорбцию микотоксина (D) при рН 8.0 и 37±0.2 °С. Величина А представляет собой значение показателя сорбции, выраженное в% от общего количества AFB<sub>1</sub>, взятого в эксперименте. Количество прочно (необратимо) сорбированного микотоксина (А<sub>Ф</sub>, %) определяли исходя из разности показателя адсорбции А и десорбции D.

Статистический анализ экспериментальных данных проводили с помощью программного пакета Origin 6.1.

### Результаты и обсуждение

Образцы исследуемых лигнинов по внешнему виду представляют собой аморфные порошкообразные материалы, отличающиеся друг от друга лишь оттенками цвета. Однако адсорбционное поведение образцов существенно различается. В табл. 1 представлены показатели сорбции–десорбции афлатоксина В<sub>1</sub> в водных средах при различных условиях, имитирующих желудочно-кишечную среду млекопитающих. Наиболее низкие результаты получены для лигнина из древесины орехового дерева (образец L-2). Значение величины А<sub>Ф</sub> (показатель прочной адсорбции) этого образца составляет 28,8 %. Практически такие же низкие результаты получены для образца L-1, выделенного из пищевого растения капусты.

Таблица 1. Сорбция–десорбция афлатоксина B<sub>1</sub> образцами лигнина, %Table 1. Sorption and desorption of aflatoxin B<sub>1</sub> by samples of lignin, %

Sample	A	D	A <sub>F</sub>
L-1	29,4	0	29,4
L-2	30,4	5,3	28,8
L-3	51,2	32,4	34,6
L-4	50,3	21,7	39,4
L-5	90,1	3,33	87,1
L-6	70,2	0	70,2

Два следующих образца, выделенные из топинамбура (L-3) и лебеды (L-4), показывают более высокие результаты, особенно на первой стадии адсорбции (pH2). Однако интенсивные процессы десорбции на следующей стадии (pH8) приводят к такому результату, что лишь примерно одна треть первоначально поглощенного микотоксина остается на адсорбентах. И, наконец, два последних препарата демонстрируют результаты, заслуживающие особого внимания. Образец дубового лигнина способен прочно адсорбировать около 90 % токсина AFB<sub>1</sub>. Следует отметить, что в условиях, моделирующих прохождение адсорбента через толстую кишку (pH8), теряется лишь незначительная часть первоначально сорбированного микотоксина. А для образца L-6 десорбция не происходила совсем (D=0), что свидетельствует о возможном химическом взаимодействии AFB<sub>1</sub> и макромолекулы лигнина, т.е. включении механизмов хемосорбции. Однако считается, что сорбционная способность зависит в первую очередь от площади поверхности вещества и особенностей его поверхностно-пористой структуры. Поэтому на следующем этапе исследований была проведена оценка площади поверхности, размеров и объемов пор сорбционных материалов, для чего был использован метод низкотемпературной адсорбции азота.

*Поверхностно-пористая структура.* Согласно полученным данным (табл. 2), максимальную величину удельной площади поверхности имеют образцы L-1 и L-3. Величина удельной площади поверхности, рассчитанная по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (УПП), составила 19,0 и 22,6 м<sup>2</sup>/г соответственно. Суммарная площадь формируется не только за счет внешней поверхности, но и за счет пористой структуры, поэтому вполне ожидаемо, что эти образцы превосходят другие образцы и по суммарному объему пор V<sub>Σ</sub>, и по площади УПП<sub>мезо</sub>, и по объему микро- и мезопор. Несмотря на это, образцы L-3 и L-1 характеризуются как довольно неважные адсорбенты. В связи с этим необходимо получить ответ на вопрос: имеет ли какое-либо серьезное значение поверхностно-пористая структура лигнинов применительно к адсорбции AFB<sub>1</sub>?

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б) для всех исследуемых образцов лигнинов. Визуальный анализ показывает, что все изотермы на качественном уровне совершенно одинаковы. Их характерным элементом является четкая петля гистерезиса, которая появляется в результате капиллярной конденсации в мезопорах. Сопоставление экспериментальных и теоретических данных показывает, что лигнины демонстрируют изотермы IV типа с петлей гистерезиса типа H1 [16].

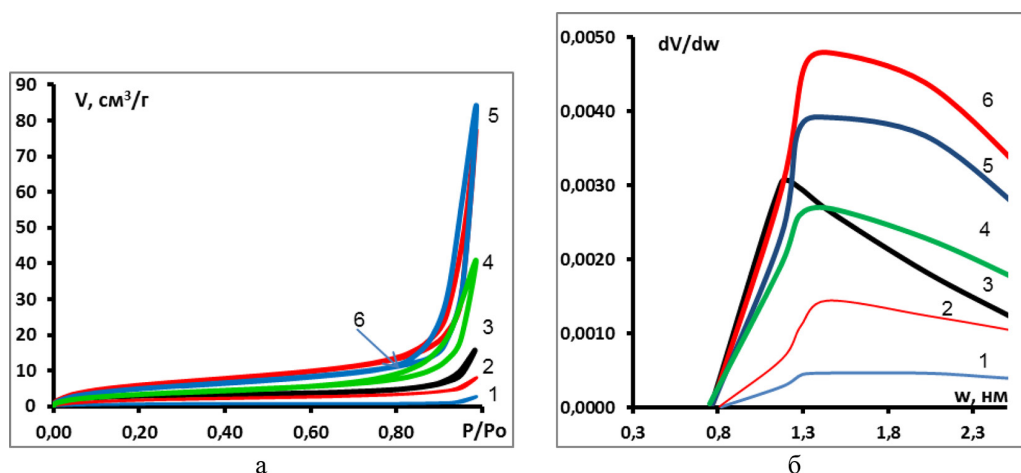


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота (а) и распределение пор по размерам для (б) образцов лигнинов: 1 – L-4; 2 – L-2; 3 – L-5; 4 – L-6; 5 – L-1; 6 – L-3

Fig. 1. Nitrogen adsorption isotherms (a) and pore size distribution for (b) lignin samples: 1 – L-4; 2 – L-2; 3 – L-5; 4 – L-6; 5 – L-1; 6 – L-3

Капиллярная конденсация азота происходит в области, начинающейся при высоких значениях показателя давления  $P/P_0 > 0,8$ . Исключением является образец L-6, для которого процесс конденсации адсорбата происходит при более низком значении  $P/P_0$  (0,65). Выявляемые в эксперименте различия по размерам и ширине петли гистерезиса для разных образцов могут быть связаны с особенностями мезопористой структуры. В частности, весьма маленькие размеры петли гистерезиса для L-2 и L-4 указывают на незначительное количество мезопор в этих образцах. Микропоры (рис. 1б) в основном представлены супермикропорами, со средней шириной в пределах 1,2...2 нм. Все расчетные показатели, характеризующие удельную поверхность и объем пор различного размера лигнинов, сведены в табл. 2.

Теперь целесообразно соотнести данные по адсорбции микотоксина с характеристиками поверхностно-пористой структуры, используя методы корреляционного анализа. Как видно

Таблица 2. Характеристика поверхностных свойств образцов лигнина

Table 2. Characteristics of surface properties of the lignin samples

Образец	УПП <sup>1</sup> , $\text{м}^2/\text{г}$	УПП <sub>мезо</sub> <sup>2</sup> , $\text{м}^2/\text{г}$	$(V_{\Sigma} \times 10^3)^3$ , $\text{м}^3/\text{г}$	$(V_{\text{мезо}} \times 10^2)^4$ , $\text{м}^3/\text{г}$	$(V_{\text{микро}} \times 10^2)^5$ , $\text{м}^3/\text{г}$	Ширина мезопор <sup>6</sup> , нм	Ширина микропор <sup>7</sup> , нм
L-1	19,0	15,0	12,90	8,22	0,61	27,20	1,75
L-2	6,7	3,9	1,24	1,15	0,21	7,41	1,83
L-3	22,6	18,8	11,50	11,10	0,74	21,10	1,74
L-4	2,2	1,1	0,44	0,40	0,08	7,30	1,84
L-5	9,5	4,4	2,45	2,19	0,40	9,96	1,43
L-6	12,8	10,9	6,27	6,02	0,42	19,55	1,68

Примечание: <sup>1</sup> – удельная площадь поверхности (УПП) по БЭТ, <sup>2</sup> – УПП мезопор, <sup>3</sup> – суммарный объем пор по БЭТ, <sup>4</sup> – объем мезопор, <sup>5</sup> – объем микропор, <sup>6</sup> – ширина мезопор, <sup>7</sup> – ширина микропор

Таблица 3. Линейные коэффициенты корреляции для уравнений  $y=a+bx$ , связывающих параметры адсорбционной способности A, A<sub>F</sub>, D и различные характеристики лигнинаTable 3. Linear correlation coefficients for the equations  $y=a+bx$ , relating the adsorption capacity parameters A, A<sub>F</sub>, D and different lignin characteristics

Соотношение	a	b	R
Поверхность – Адсорбция			
SSA – A	58,5	-0,40	-0,13
SSA – A <sub>F</sub>	55,2	-0,57	-0,18
V <sub>Σ</sub> – A	60,7	-122,7	-0,28
V <sub>Σ</sub> – A <sub>F</sub>	56,1	-135,0	-0,30
V <sub>mic</sub> – A	53,7	-342,3	0
V <sub>meso</sub> – A	57,0	-79,8	-0,15
SSA – D	6,9	0,29	0,17
V <sub>meso</sub> – D	6,38	84,1	0,27
V <sub>mic</sub> – D	7,10	818	0,15
Химическая структура – Адсорбция			
OH <sub>ph</sub> – A	-20,4	23,8	0,81
OH <sub>ph</sub> – A <sub>F</sub>	-31,9	25,7	0,84
Σ[OH] <sub>a</sub> – A	-18,8	17,1	0,81
Σ[OH] <sub>a</sub> – A <sub>F</sub>	-29,3	18,3	0,84
COOH – A	-12,8	23,6	0,77
COOH – A <sub>F</sub>	-17,5	23,3	0,73
OCH <sub>3</sub> – A	110,9	-2,8	-0,27
COOH – D	12,2	-0,62	-0,04
OH <sub>ph</sub> – D	25,3	-4,76	-0,28

из результатов, представленных в табл. 3, поверхностные характеристики образцов вообще не оказывают ни малейшего положительного влияния на адсорбцию афлатоксина B<sub>1</sub>, поскольку все коэффициенты корреляции R находятся в интервале от 0 до –0,30. Более того, чем выше поверхностные характеристики, тем выше десорбция микотоксина. Таким образом, становится ясно, что поверхность как главный фактор, с которым связывают адсорбционные свойства адсорбентов, в данном случае не работает. В связи с этим вспоминаем обсуждение особенностей изотерм (рис. 1), которые были отнесены нами к типу IV(a). По литературным данным [16, 17], изотермы данного типа IV(a) фиксируются для адсорбции, протекающей по хемосорбционному механизму. Поэтому необходимо рассмотреть вопрос о влиянии химического фактора на процессы сорбции–десорбции AFB<sub>1</sub> на природных лигнинах.

*Химическая характеристика образцов лигнина.* Прежде чем подтвердить или опровергнуть факт влияния химических факторов на сорбцию AFB<sub>1</sub>, следует обратить внимание на главные особенности строения макромолекул лигнинов, которые отличают их от всех известных биополимеров. Важной особенностью лигнинов как полимеров является многообразие мономерных звеньев и межмономерных связей. Во-первых, установлено, что в процессе биосинтеза лигнина участвуют мономеры (монолигнолы) трех основных типов:



гваяцильной (G), синрингильной (S) и *n*-кумаровой (H) структур, а также недавно открытого кофейнового типа (C) [18].

Между этими мономерными единицами существуют связи нескольких различных типов. К числу основных относятся связи пинорезинольного типа ( $\beta$ - $\beta$ -связь),  $\beta$ -эфирного типа ( $\beta$ -O-4-связи), кумаранового типа ( $\beta$ -5-связь). В итоге все природные лигнины имеют невероятно сложную химическую структуру, зависящую от биологического происхождения. Других биополимеров с подобной спецификой в природе не существует. Неудивительно, что лигнин – одно из немногих соединений, для которого отсутствует традиционная для органической химии общепринятая структурная формула соединения [19]. Наша задача состоит в том, чтобы выявить основные отличия по химической структуре исследуемых лигнинов.

В табл. 4 представлены данные о содержании фенольных групп, сильноокислых гидроксильных, входящих в состав карбоксильных групп  $\text{OH}_{\text{sa}}$ , и суммы кислых гидроксильных  $\Sigma\text{OH}_a$ , установленные с помощью методов стандартного химического анализа. Очевидно, что в качестве вероятных механизмов сорбции афлатоксина В<sub>1</sub> можно рассматривать образование эфирных и H-связей. Если принять во внимание, что AFB<sub>1</sub> содержит атомы кислорода, проявляющие протоноакцепторные свойства, то эффективность адсорбента будет определяться протонодонорными свойствами таких функциональных групп, как фенольные и карбоксильные группы. Поэтому есть основания рассмотреть корреляционную взаимосвязь между показателями, характеризующими количество OH-групп различных типов, и показателями сорбции. Наибольшее содержание кислых гидроксильных  $\Sigma\text{OH}_a$  обнаружено в образцах лигнинов L-5 и L-6. В препарате L-5 содержание кислых гидроксильных равно 5,67 %, в препарате L-6–5,24 %. Образец L-5 превосходит другие образцы по содержанию сильноокислых групп  $\text{OH}_{\text{sa}}$ , равным 1,47 %. В 2 раза меньше сильноокислых групп в препарате L-1–0,72 %.

На рис. 2 представлены FTIR-спектры исследуемых образцов. Для решения задач по количественному анализу проводилась базовая линия, а спектральные данные нормировались на площадь под спектральной кривой в области 770–1840  $\text{cm}^{-1}$ , причем площадь в области 770–1840  $\text{cm}^{-1}$  принималась равной 500  $\text{cm}^{-1}$ .

Как известно [20], с помощью ИК-спектроскопии можно получить вполне надежную информацию о структурно-химических особенностях биополимеров, в том числе лигнинов. Ин-

Таблица 4. Химическая характеристика образцов лигнина, %

Table 4. Chemical characterization of lignin samples, %

Образец	C	H	$\text{OH}_{\text{ph}}$	$\text{OCH}_3$	$\text{OH}_{\text{sa}}$	$\Sigma\text{OH}_a$	G	S	H*
L-1	59.1	6.4	2.1	20.5	0.718	2.83	53	29	16
L-2	58.1	5.9	3.2	21.8	1.06	4.26	32	67	2
L-3	59.1	6.5	3.0	19.8	1.21	4.21	34	29	35
L-4	59.3	6.2	2.4	22.1	0.76	3.16	25	70	4
L-5	58.0	5.8	4.2	21.5	1.47	5.67	29	64	5
L-6	58.2	5.8	3.8	16.0	1.44	5.24	48	24	27

\*Значения H=100-S-G.

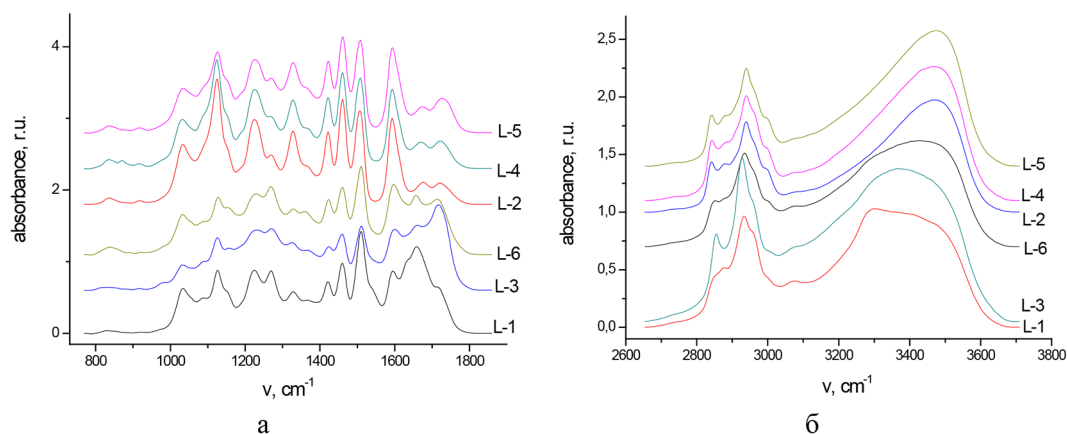


Рис. 2. ИК-Фурье спектры лигнинов в области 770–1840  $\text{cm}^{-1}$  (а) и 2700–4000  $\text{cm}^{-1}$  (б)

Fig. 2. Processed FTIR spectra of lignins in the area 770–1840  $\text{cm}^{-1}$  (a) and 2700–4000  $\text{cm}^{-1}$  (б)

тенсивность полос при 1330  $\text{cm}^{-1}$  в спектрах лигнинов характеризует количество ароматических структур S-типа, тогда как полоса 1270  $\text{cm}^{-1}$  является маркером присутствия ароматического кольца G-типа. По ИК-спектрам исследуемые образцы можно разделить на две группы. Образцы L-2, L-4 и L-5 характеризуются повышенным числом синрингильных единиц. Лигнины L-1, L-3 и L-6 отличаются более высоким уровнем гваяцильных единиц, а также довольно высоким содержанием Н-единиц. На это указывает интенсивность полосы в области 1170  $\text{cm}^{-1}$ , которая является маркером ароматики Н-типа [21]. Полученные данные позволили провести количественную оценку ароматических структур S-типа и G-типа. Для этого вычисляли интегральную интенсивность полос при 1330 и 1270  $\text{cm}^{-1}$  (параметры  $I_{1270}$  и  $I_{1330}$ ), затем рассчитывали долю каждой полосы в поглощения  $nS = I_{1330}/(I_{1330} + I_{1270})$  и  $nG = I_{1270}/(I_{1330} + I_{1270})$ . Используя ранее полученные корреляции показателей  $nS$  и  $nG$  от известных S и G [22], были построены калибровочные зависимости (рис. 3а и 3б). Результаты оценки различных структурных единиц в исследуемых образцах представлены в табл. 4.

Как было показано выше, препараты существенно различаются по количеству кислородсодержащих кислых функциональных групп. В соответствии с этим наблюдаются различия по интенсивности ИК-полос валентных колебаний ОН-групп и С=О связей (рис. 2).

Для выявления взаимосвязи между количеством функциональных групп и показателями сорбции-десорбции  $AFB_1$  были рассчитаны количественные показатели тесноты корреляции в рамках статистической гипотезы о линейной зависимости между переменными и установленные параметры уравнения регрессии и коэффициенты корреляции  $R$  (табл. 3).

Полученные результаты свидетельствуют о тесной корреляции между количеством  $OH_{ph}$ -групп и адсорбционной способностью образцов в отношении  $AFB_1$ . Взаимосвязь между содержанием фенольных групп и сорбционной способностью исследованных препаратов выражается уравнением  $y = 23,8x - 20,4$ , где  $x$  содержание  $OH_{ph}$ -групп,  $y$  – А, а коэффициент линейной корреляции  $R$  между этими показателями составляет 0,81, т.е. корреляция достоверна, поскольку  $R > 0,8$ . Для пары показателей  $OH_{ph}$ - $A_F$  значение коэффициента корреляции  $R$  еще более высокое и равняется 0,84.

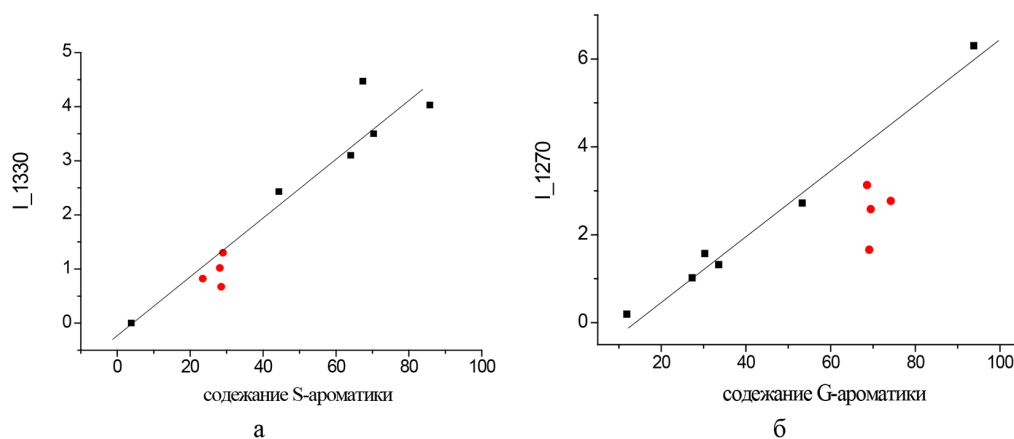


Рис. 3. Калибровочные зависимости для оценки количества S (а) и G (б) структурных единиц

Fig. 3. Calibration dependences for estimating the number of S (a) and G (b) structural units

Вполне ожидаемо, что суммарное число кислых гидроксильных групп также положительным образом сказывается на адсорбционной способности исследуемых образцов в отношении микотоксина АFB<sub>1</sub>. Чем выше содержание ΣОН<sub>а</sub>, тем выше показатели адсорбции А и А<sub>Г</sub>, а значения коэффициента корреляции составили величины  $R = 0,81$  и  $0,84$  соответственно (тесная взаимосвязь).

### Заключение

Таким образом, проведено исследование адсорбционной способности по отношению к афлатоксину В<sub>1</sub> ряда препаратов лигнина, выделенных из растений различного таксономического происхождения. Исследованные препараты обладают различными показателями обратимой А и прочной адсорбции А<sub>Г</sub> с афлатоксином В<sub>1</sub>, что определяется химическими показателями структуры лигнинов, в первую очередь количеством кислых функциональных ОН-групп. Полученные данные позволяют предположить, что сорбционные процессы с участием афлатоксина связаны с образованием водородных связей с функциональными группами лигнинов. Установление корреляционных соотношений между адсорбционной способностью и параметрами поверхностно-пористой структуры и химического строения различных лигнинов приводит к заключению о том, что важнейшую роль для осуществления прочной адсорбции этого микотоксина играют хемосорбционные явления. Роль и влияние поверхностно-пористой структуры следует считать не существенными. Показано, что наиболее высоким показателем прочной адсорбции афлатоксина В<sub>1</sub> характеризуется препарат диоксанлигнина, выделенный из древесины дуба.

### Список литературы / References

- [1] Vanholme R., Demedts B., Morreel K., Ralph J., Boerjan W. Lignin biosynthesis and structure. *Plant physiology* 2010. 153(3), 895–905. <https://doi.org/10.1104/pp.110.155119>
- [2] Ralph J., Lapierre C., Boerjan W. Lignin structure and its engineering. *Curr. Opin. Biotechnol.* 2019. 56, 240–249. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2019.02.019>

- [3] Rencoret J., Kim H., Evaristo A. B., Gutiérrez A., Ralph J., Del Río J. C. Variability in lignin composition and structure in cell walls of different parts of macaúba (*Acrocomia aculeata*) palm fruit. *Journal of agricultural and food chemistry* 2018. 66(1), 138–153. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b04638>
- [4] Lourenço A., Pereira H. Compositional variability of lignin in biomass. *Lignin-trends and applications* 2018. 65–98. [doi.org/10.5772/intechopen.71208](https://doi.org/10.5772/intechopen.71208)
- [5] Rosado M.J., Rencoret J., Marques G., Gutiérrez A., Del Río J. C. Structural characteristics of the guaiacyl-rich lignins from rice (*Oryza sativa* L.) husks and straw. *Frontiers in Plant Science* 2021. 12, 640475. <https://doi.org/10.3389/fpls.2021.640475>
- [6] Wang W.Y., Qin Z., Liu H. M., Wang X. D., Gao J. H., Qin G. Y. Structural changes in milled wood lignin (MWL) of Chinese quince (*Chaenomeles sinensis*) fruit subjected to subcritical water treatment. *Molecules* 2021. 26(2), 398. [doi.org/10.3390/molecules26020398](https://doi.org/10.3390/molecules26020398)
- [7] Branco D.G., Santiago C., Lourenco A., Cabrita L., Evtuguin D. V. Structural Features of Cork Dioxane Lignin from *Quercus suber* L. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2021. 69(30), 8555–8564. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jafc.1c01961>
- [8] Lu X., Gu X., Shi Y. A review on lignin antioxidants: Their sources, isolations, antioxidant activities and various applications. *International Journal of Biological Macromolecules* 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.04.228>
- [9] Verdini F., Calcio Gaudino E., Canova E., Tabasso S., Jafari Behbahani P., Cravotto G. Lignin as a Natural Carrier for the Efficient Delivery of Bioactive Compounds: From Waste to Health. *Molecules* 2022. 27(11), 3598. <https://doi.org/10.3390/molecules27113598>
- [10] Marchese S., Polo A., Ariano A., Velotto S., Costantini S., Severino L. Aflatoxin B 1 and M1: biological properties and their involvement in cancer development. *Toxins* 2018. 10(6), 214. <https://doi.org/10.3390/toxins10060214>
- [11] Hussain D. Effect of Aflatoxins in Aquaculture: Use of Bentonite Clays as Promising Remedy. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 2018. 18(8), 1009–1016. [https://doi.org/10.4194/1303-2712-v18\\_8\\_10](https://doi.org/10.4194/1303-2712-v18_8_10)
- [12] Pepper J.M., Baylis P.E., Adler E. The isolation and properties of lignin obtained by the acidolysis of spruce and aspen woods in dioxane-water. *Can. J. Chem.* 1959. 37(8), 1241–1245.
- [13] Закис Г.Ф. *Функциональный анализ лигнинов и их производных*. Зинатне, Рига, 1987, 230 с. [Zakis G.F. *Functional analysis of lignins and their derivatives*. Riga, Zinatne, 1987. 230 (in Rus.)]
- [14] Kanarskaya Z.A., Kanarsky A.V., Semenov E.I., Karmanov A.P., Kocheva L.S., Bogdanovich N.I., Romanenko K. A. Structure and properties of lignin as adsorbent of mycotoxin T-2. *Chemistry of Natural Compounds* 2016. 50(6), 1073–1077. [doi.org/10.1007/s10600-016-1864-4](https://doi.org/10.1007/s10600-016-1864-4)
- [15] Kanarsky A.V., Karmanov A.P., Kanarskaya Z.A., Kocheva L.S., Semenov E.I., Bogdanovich N.I. 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. 66(11), 2165–2172. [doi.org/10.1007/s11172-017-1998-y](https://doi.org/10.1007/s11172-017-1998-y)
- [16] Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. V. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report), *Pure Appl. Chem.* 87 (9–10) (2015) 1051–1069, <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.

[17] Cychosz K.A., Thommes M. Progress in the physisorption characterization of nanoporous gas storage materials. *Engineering* 2018. 4, 559–566. [https://doi.org/ 10.1016/j.eng.2018.06.001](https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.06.001)

[18] Barsberg S.T., Lee Y. I., Rasmussen H. N. Development of C-lignin with G/S-lignin and lipids in orchid seed coats—an unexpected diversity exposed by ATR-FT-IR spectroscopy. *Seed Science Research* 2018. 28(1), 41–51. <https://doi.org/10.1017/S0960258517000344>

[19] Крутов С.М., Зарубин М.Я., Сазанов Ю.Н. *Лигнины*, СПбГЛТА, С.-Петербург, 2011, 410 [Krutov S. M., Zarubin M. Ya., Sazanov Yu. N. Lignins, LTA, S-Peterburg, 2011, 410 (in Rus.)]

[20] Faix O. Investigation of Lignin Polymer Models (DHP's) by FTIR Spectroscopy. *Holzforschung* 1986. 40(46), 273–280.

[21] Karmanov A.P., Derkacheva O. Yu. Application of Fourier Transform Infrared Spectroscopy for the Study of Lignins of Herbaceous Plants. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry* 2013. 39(7), 677–685. [doi.org/10.1134/S1068162013070066](https://doi.org/10.1134/S1068162013070066)

[22] Derkacheva O. Yu. Estimation of aromatic structure contents in hardwood lignins from IR absorption spectra. *Journal of Applied Spectroscopy* 2013. 80(5), 670–676. <https://doi.org/10.1007/s10812-013-9825-1>