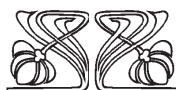
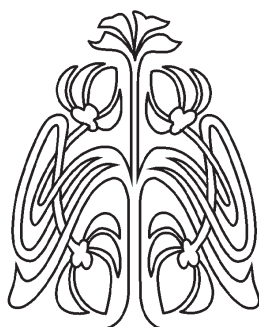
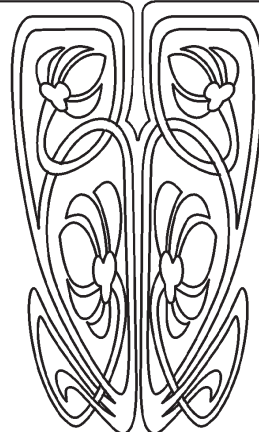




## ХИМИЯ



НАУЧНЫЙ  
ОТДЕЛ



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 1. С. 4–14  
*Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 1, pp. 4–14  
<https://ichbe.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-1-4-14>  
EDN: LLXYWE

Научная статья  
УДК 543.068.8:543.426:543.062:577.182.99

### Селективные сорбенты для микотоксинов на основе импринтированных структур полианилина

И. Р. Бирюков, В. Д. Горло, И. Е. Меняйло, С. А. Пиденко, Н. А. Бурмистрова 

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Бирюков Ильнур Рушанович, магистр Института химии, [biryukov\\_ilnur@mail.ru](mailto:biryukov_ilnur@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-1977-2807>

Горло Виктория Дмитриевна, бакалавр Института химии, [victoriya.gorlo@yandex.ru](mailto:victoriya.gorlo@yandex.ru)

Меняйло Илья Евгеньевич, бакалавр Института химии, [menyilo.ilya1997@gmail.com](mailto:menyilo.ilya1997@gmail.com)

Пиденко Сергей Анатольевич, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Института химии, [sapidenko@gmail.com](mailto:sapidenko@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0002-9087-4582>

Бурмистрова Наталия Анатольевна, доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии Института химии, [naburmistrova@mail.ru](mailto:naburmistrova@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0001-8137-1599>

**Аннотация.** Постоянное увеличение загрязнения сельскохозяйственной продукции микотоксинами делает актуальным разработку новых методов их сорбции, выделения и определения. Молекулярный импринтинг является перспективным методом распознавания и выделения целевых молекул на основе механизма специфической сорбции. Рассмотрена возможность получения и практического использования специфических к микотоксинам селективных сорбентов на основе импринтированных структур полианилина, с использованием структурного аналога микотоксина зеараленона – 4-гидроксикумарина. Проведён выбор оптимального носителя для получения молекулярно-импринтированных полимеров. Изучена эффективность и специфичность сорбции 4-гидроксикумарина из модельных растворов, а также показана практическая возможность сорбции и извлечения зеараленона из искусственно загрязнённого экстракта пшеницы.

**Ключевые слова:** полианилин, микотоксины, зеараленон, специфические сорбенты, молекулярно-импринтированные полимеры, 4-гидроксикумарин

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-16-00102).

**Для цитирования:** Бирюков И. Р., Горло В. Д., Меняйло И. Е., Пиденко С. А., Бурмистрова Н. А. Селективные сорбенты для микотоксинов на основе импринтированных структур полианилина // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 1. С. 4–14. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-1-4-14>, EDN: LLXYWE

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)



Article

## Selective mycotoxins sorbent based on molecular imprinted polyaniline structures

I. R. Biryukov, V. D. Gorlo, I. E. Menyailo, S. A. Pidenko, N. A. Burmistrova ✉

Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Ilnur R. Biryukov, biryukov\_ilnur@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1977-2807>

Victoria D. Gorlo, victoriya.gorlo@yandex.ru

Ilya E. Menyailo, menyilo.ilya1997@gmail.com

Sergey A. Pidenko, sapidenko@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-9087-4582>

Natalia A. Burmistrova, naburmistrova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8137-1599>

**Abstract.** The constant increase in contamination of agricultural products with mycotoxins makes it urgent to develop new methods for their sorption, isolation, and determination. Molecular imprinting is a promising method for recognizing and isolating target molecules based on specific sorption mechanism. The work considers the possibility of obtaining and practical use of mycotoxin-specific selective sorbents based on imprinted polyaniline structures using a structural analogue of the mycotoxin zearalenone – 4-hydroxycoumarin. The optimal carrier for the synthesis of molecularly imprinted polymers has been selected. The specificity of 4-hydroxycoumarin sorption from model solutions has been studied. The practical possibility of sorption and extraction of ZEA from an artificially contaminated wheat extract has been demonstrated.

**Keywords:** polyaniline, mycotoxins, zearalenone, specific sorbents, molecularly imprinted polymers, 4-hydroxycoumarin

**Acknowledgements.** This work was supported by the Russian Science Foundation (project no. 22-16-00102).

**For citation:** Biryukov I. R., Gorlo V. D., Menyailo I. E., Pidenko S. A., Burmistrova N. A. Selective mycotoxins sorbent based on molecular imprinted polyaniline structures. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 1, pp. 4–14 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-1-4-14>, EDN: LLXYWE

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

## Введение

Плесневые грибы поражают основные для сельского хозяйства культуры, в том числе злаковые, вызывая их загрязнение первичными и вторичными метаболитами своей жизнедеятельности, к которым относятся микотоксины [1]. Многочисленные виды *Fusarium* вызывают загрязнение злаков зearаленоном (ЗЕА) – нестероидным эстрогенным микотоксином [2]. Актуальность совершенствования методов экстракции и определения ЗЕА обусловлена его высокой токсичностью (ЛД<sub>50</sub> для мышей = 500 мг/кг [3]), а также его распространённостью среди злаковых культур, произрастающих на территории Российской Федерации [4, 5]. В странах Евразийского экономического союза (ЕАЭС) предельно допустимым уровнем содержания ЗЕА в злаковых культурах является 1,0 мг/кг [6, 7].

Наибольшее распространение для определения ЗЕА получили коммерческие иммунохимические тест-системы и различные виды жидкостной хроматографии [8, 9]. Несмотря на неоспоримые преимущества таких систем, их практическое применение в рутинных определениях в значительной степени ограничивается высокой стоимостью и необходимостью проведения трудоемких процедур пробоподготовки.

Наиболее простым методом выделения ЗЕА является твердофазная экстракция (ТФЭ). Для сорбции и выделения ЗЕА перспективно использование селективных сорбентов, полученных техникой молекулярного импринтинга. В этом случае в составе сорбента образуется структура молекулярно-импринтированного полимера (МИП), характеризующегося наличием сайтов связывания, комплементарных структуре целевой молекулы [10].

По своей структуре и свойствам МИП и сорбенты на их основе представляют собой природоподобные рецепторы, преимуществами которых являются простота эксплуатации, возможность повторного использования, низкая стоимость и возможность применения в достаточно агрессивных средах [11, 12]. К недостаткам МИП сорбентов относятся неравномерность распределения сайтов связывания в полимерной матрице, сложность очистки полимерной структуры от молекул шаблона и возможное разрушение сайтов связывания в процессе очистки [13].

Указанные недостатки могут быть в значительной степени преодолены с использованием подхода поверхностного молекулярного импринтинга, при котором специфические сайты связывания локализованы на поверхности сорбента, тем самым увеличивая эффективность элюирования и сорбции молекулы-шаблона



[14]. Широкое распространение получило применение диоксида кремния в качестве носителей МИП сорбентов для поверхностного импринтинга [15]. Частицы диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) химически стабильны, коммерчески доступны, характеризуются высокой удельной площадью поверхности [14]. Поверхность диоксида кремния содержит силанольные группы, позволяющие проводить модификацию и прививку функциональных мономеров [15].

Значительный интерес представляет возможность использования проводящих полимеров для реализации различных тест-систем за счет создания полимерной матрицы МИП и возможности регистрации аналитического сигнала как электрическими, так и оптическими методами. Среди различных проводящих полисопряженных полимеров одним из наиболее изученных и интересных является полианилин (ПАНИ). ПАНИ безвреден для окружающей среды, стабилен в течение длительного времени, прекурсоры для его синтеза коммерчески доступны. Благодаря механизму молекулярной самосборки ПАНИ склонен к образованию надмолекулярных структур с высокоразвитой поверхностью [16].

МИП на основе ПАНИ (ПАНИ МИП), специфичные к низко- и высокомолекулярным анали-

там успешно получены на поверхностях частиц  $\text{SiO}_2$ , микропланшетов и мультикапилляров [17], [16]. При этом для получения практически значимых тест-систем привлекательными являются микропланшеты, поверхность которых может быть использована в качестве носителя для проведения поверхностного молекулярного импринтинга [16]. Для получения МИП сорбентов на поверхности носителей полимеризацию анилина проводят в присутствии различных окислителей, среди которых наиболее распространенным является пероксидисульфат аммония (рис. 1). Образование ассоциата функциональный мономер анилина–молекула шаблона происходит за счет водородных связей [18]. В работе [19] авторами показана возможность применения ПАНИ для получения МИП, специфичных к афлатоксину В1 и фумонизину В1 на поверхности стеклянных электродов, покрытых слоем оксидами индия-олова. При этом в качестве молекулы шаблона использованы микотоксины, что является нежелательным из-за их токсичности и высокой стоимости. Авторами работы [20] установлено, что такие микотоксины, как молекулы шаблона могут быть заменены на менее токсичные структурные аналоги. В случае ЗЕА такими молекулами являются производные кумарина, варфарин и кверцетин [21, 22].

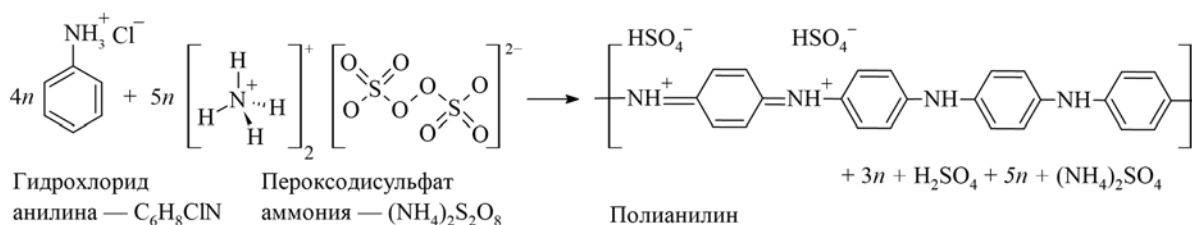


Рис. 1. Схема химической окислительной полимеризации гидрохлорида анилина  
Fig. 1. Scheme of chemical oxidative polymerization of aniline hydrochloride

Целью настоящей работы являлось получение селективного к ЗЕА сорбента на основе ПАНИ МИП на различных подложках: (1) на поверхности  $\text{SiO}_2$  ( $\text{SiO}_2$ @ПАНИ МИП) в качестве сорбента ЗЕА в кормах для животных, (2) на поверхности микропланшета (ПАНИ МИП) для тест-определения ЗЕА. В качестве молекулы шаблона использовали 4-гидроксикумарин (4-ГК).

## Материалы и методы

**Аппаратура.** Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре «Shimadzu UV-1800» (Shimadzu, Япония), ИК-спектры

регистрировали на ИК-фурье-спектрометре FT-801 (Симекс, Россия). Модифицированные МИП поверхности носителей исследовали на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA II LMU (Tescan, Чехия).

**Реактивы.** Использовали гидрохлорид анилина, пероксидисульфат аммония, 4-ГК (Merck, Германия). Для приготовления растворов использованы: бидистиллированная вода (БД), ацетонитрил (о.с.ч.), кислота уксусная (ледяная, х.ч. Реахим, Россия), этанол (97,6%) и карбонатный буфер (pH 9,5, ПанЭко, Россия).

**Материалы.** В работе использовали Аэросил™ 200 ( $\text{SiO}_2$ , Evonik, Германия), поли-



стирольный 96-луночный несорбирующий микропланшет (Биосервис, Россия) и фритту (Frits-3mL, 20 UM, Varian).

**ПАНИ МИП на поверхности микропланшета.** Получение ПАНИ МИП на поверхности микропланшета проводили по двухстадийной методике [16] с незначительными изменениями (рис. 2). На первом этапе проводили синтез удерживающего слоя ПАНИ. Для это в лунки микропланшета последовательно вносили растворы гидрохлорида анилина (1 М, 100 мкл/лунка) и пероксодисульфата аммония (1,25 М, 100 мкл/лунка) в 0,2 М HCl. Полученную смесь инкубировали (25 °С) в течение 90 с до образования слоя ПАНИ. Модифицированную поверхность лунок промывали раствором аскор-

биновой кислоты (5,7 мМ, БД, 300 мкл/лунка) и БД (3×, 300 мкл/лунка) для удаления непрореагировавших остатков окислителя. На втором этапе проводили импринтинг структур ПАНИ в присутствии молекулы шаблона. Для этого в раствор гидрохлорида анилина (15,4 мМ, 6 мМ HCl) вносили 4-ГК (154 мкМ) и инкубировали (25°С) в течение 30 мин. После чего в лунки последовательно вносили раствор ассоциата (100 мкл/лунка) и пероксодисульфата аммония (17,5 мМ, 6 мМ HCl), инкубировали (25°С, 90 мин) и удаляли реакционную смесь из лунок. Получение неимпринтированных структур ПАНИ на поверхности лунок микропланшета проводили аналогично, за исключением стадии образования ассоциата.

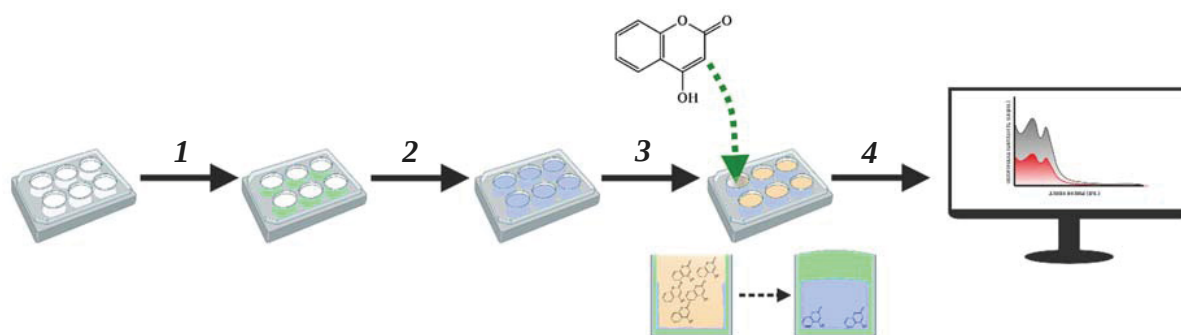


Рис. 2. Твердофазная экстракция на ПАНИ МИП: 1 – синтез удерживающего слоя ПАНИ; 2 – получение анти-4-ГК МИП на поверхности микропланшета; 3 – внесение модельного раствора 4-ГК (5 мкг/мл, БД) в модифицированные лунки, проведение твердофазной экстракции; 4 – регистрация спектров поглощения надосадоочной жидкости

Fig. 2. PANI MIP solid-phase extraction: 1 – synthesis of the PANI retention layer, 2 – modification of microplate by PANI MIP, 3 – addition of a model solution of 4-GK (5 µg/mL, BW) to modified wells, solid-phase extraction, 4 – recording absorption spectra of the supernatant

Очистку сайтов связывания МИП проводили в несколько этапов. Сначала раствором аскорбиновой кислоты (0,57 мМ, БД, 2×, 300 мкл/лунка) удаляли непрореагировавшие остатки окислителя, после чего смесью этанол : уксусная кислота (90:10% об., 10×, 300 мкл/лунка) проводили статическую экстракцию 4-ГК. Контроль удаления молекул шаблона из полимерной матрицы проводили регистрацией спектров поглощения (250–400 нм) смеси после инкубации. После достижения минимальных постоянных значений оптической плотности (280 нм, 0,02) смеси лунки микропланшета промывали БД (3×, 300 мкл/лунка) и использовали для твердофазной экстракции 4-ГК из модельного раствора.

**Получение SiO<sub>2</sub>@ПАНИ МИП.** Для получения селективного сорбента на основе SiO<sub>2</sub> использована модифицированная методика

[23] (рис. 3). Навеску SiO<sub>2</sub> (66,7 мг) и раствор 4-ГК (20 мМ, 3,2 мг/мл, БД) добавляли в раствор гидрохлорида анилина (110 мМ, БД) и инкубировали (1 ч, 25 °С). После чего в смесь с помощью шприцевого насоса (0,5 мл/ч, 8ч, 25°С) вносили раствор пероксидисульфата аммония (55 мМ, БД) при перемешивании. Полученную смесь инкубировали при постоянном перемешивании (16 ч, 25°С). Модифицированные ПАНИ МИП частицы SiO<sub>2</sub> фильтровали и высушивали в вакууме при нагревании (50°С). Получение неимпринтированных структур ПАНИ на поверхности SiO<sub>2</sub> проведено аналогично, без добавления молекулы шаблона.

Удаление молекул шаблона проводили смесью этанол : уксусная кислота (90:10% об.) с использованием статической, динамической и циклической непрерывной экстракции. В случае статической экстракции порошок

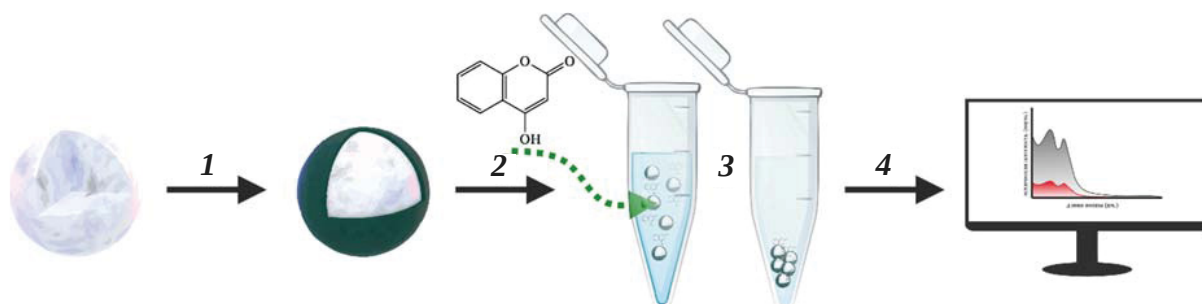


Рис. 3. Твердофазная экстракция на SiO<sub>2</sub>@ПАНИ МИП: 1 – получение ПАНИ МИП на поверхности частиц SiO<sub>2</sub>; 2, 3 – внесение сорбента в модельных растворов 4-ГК (БД) и проведение твердофазной экстракции; 4 – регистрация спектров поглощения надосадочной жидкости

Fig. 3. SiO<sub>2</sub>@PANI MIP solid-phase extraction: 1 – PANI MIP forming on the of SiO<sub>2</sub> particles; 2, 3 – adding sorbent to 4-HC (BW) model solution; 4 – solid-phase extraction, recording spectra supernatant absorption

SiO<sub>2</sub>@ПАНИ МИП вносили в пластиковую пробирку, заполняли указанной смесью (40 мл) и инкубировали (30 мин, 25 °С) при примешивании на горизонтальном шейкере. После чего частицы SiO<sub>2</sub>@ПАНИ МИП осаждали центрифугированием (6000×g, 5 мин), надосадочную жидкость отбирали и регистрировали спектры поглощения (250–400 нм). Для проведения динамической экстракции порошок SiO<sub>2</sub>@ПАНИ МИП вносили в стеклянную колонку с установленной стекловолоконной фриттой. Колонку заполняли указанной смесью, проводили элюирование 4-ГК при постоянном объеме смеси, отбирая фракции (2 мл) и регистрируя спектры поглощения (250–400 нм). Циклическая экстракция проводилась с использованием аппарата Сокслета. Порошок SiO<sub>2</sub>@ПАНИ МИП засыпали в бумажный патрон и устанавливали в экстрактор. Смесь нагревали до кипения и после заполнения экстракционной камеры смесью отбирали фракцию растворителя и регистрировали спектры поглощения (250–400 нм). Процедуры повторяли до полного удаления молекул шаблона. Очищенные частицы SiO<sub>2</sub>@ПАНИ высушивали (50°С, вакуум) и использовали для твердофазной экстракции 5,7-диметоксикумарина (5,7-ДМК), кумарина, кверцетина из модельных растворов и ЗЕА из экстракта пшеницы.

**Сорбционные характеристики МИП.** Для оценки эффективности и специфичности сорбции на МИП проводили расчет степени извлечения (Извлечение (%) =  $\frac{A_{\text{МИП(НИП)}}}{A_{\text{АНАЛИТ}}}$ ) и импринтинг фактора (ИФ (отн. ед.) =  $\frac{A_{\text{НИП}}}{A_{\text{МИП}}}$ ).

**Подготовка экстракта пшеницы.** Навеску молотого зерна пшеницы (1 г) экстрагиро-

вали в 5 мл смеси ацетонитрил/вода (70:30) в течение 15 мин на горизонтальном шейкере (25°С). Полученный раствор центрифугировали (4000×g, 20 мин), надосадочную жидкость развели в четыре раза фосфатно-солевым буфером (ФСБ) (конечное разведение составляло 1/20).

### Результаты и их обсуждение

**Анализ поверхностных характеристик МИП сорбентов.** Исследование поверхности ПАНИ МИП и SiO<sub>2</sub>@ПАНИ МИП проводилось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рис. 4, 1 представлены СЭМ-изображения селективного сорбента на основе SiO<sub>2</sub>, модифицированного ПАНИ МИП, и поверхности лунок микропланшета после получения ПАНИ МИП.

Установлено, что после проведения модификации SiO<sub>2</sub> диаметр частиц находится в диапазоне от 60 до 100 нм, границы отдельных частиц четко определены, что свидетельствует о незначительной степени их агломерации в процессе импринтинга. На поверхности лунок микропланшета (рис. 4) находится удерживающий слой ПАНИ, сформированный наночастицами ~30 нм и супрамолекулярные структуры ПАНИ МИП. Отсутствие структур нанопроволок после получения МИП связано с отсутствием буферного эффекта белковых молекул при проведении импринтинга [16] и приводит к высокому уровню неспецифической сорбции.

Результаты ИК-спектроскопии образцов, представленные на рис. 4, 2, свидетельствуют, что в спектрах присутствуют основные полосы 1600 и 1493 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют ко-

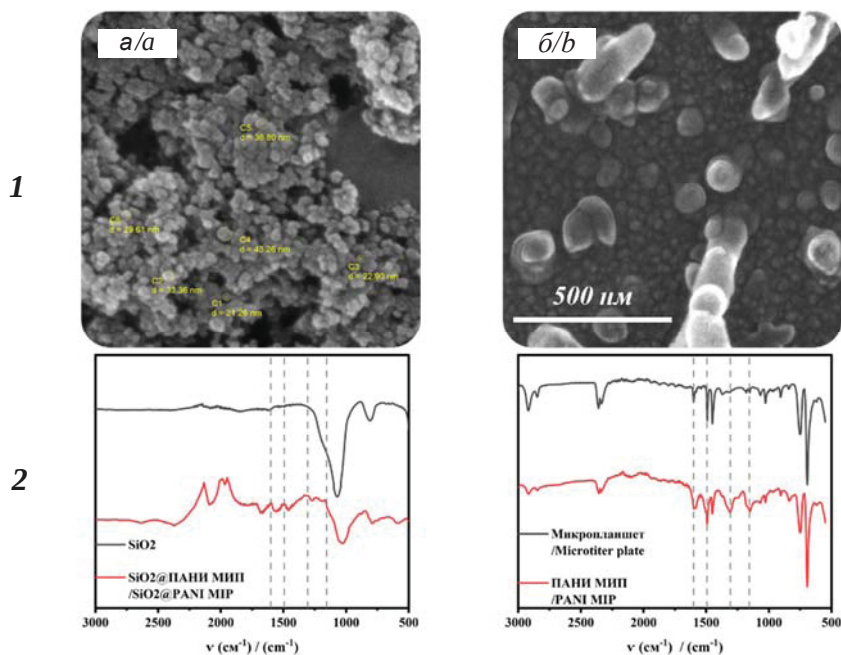


Рис. 4. СЭМ-изображения (1) и ИК-фурье-спектры (2) модифицированных ПАНИ МИП частиц  $\text{SiO}_2$  (а) и поверхности микропланшета (б)

Fig. 4. SEM images (1) and FT-IR spectra (2) of PANI MIP-modified  $\text{SiO}_2$  particles (a) and microplate surface (b)

лебаниям хиноидного ( $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ ) и бензольного ( $\text{N}-\text{B}-\text{N}$ ) колец [24], полоса  $1306 \text{ cm}^{-1}$  относится к колебаниям связи  $\text{C}-\text{N}$ , а полоса поглощения  $1155 \text{ cm}^{-1}$  в спектре, по-видимому, связана с колебаниями фрагмента  $\text{B}-\text{NH}^+-\text{Q}$ . Для всех представленных спектров интенсивность бензольной компоненты немного больше, чем у хиноидной. Наличие обеих полос указывает на частично окисленное состояние полианилина во всех образцах, что соответствует эмералдиновой форме ПАНИ.

**Выбор метода очистки ПАНИ МИП от 4-ГК.** Проведено сравнительное изучение методов очистки ПАНИ МИП от молекул шаблонов. Результаты представлены проекциями спектров поглощения надосадочных жидкостей и фракций после проведения экстракции 4-ГК из матрицы ПАНИ МИП (рис. 5). В случае микропланшета практически полное ( $\sim 95\%$ ) удаление молекул шаблона достигается при проведении не менее 10 стадий (2,5 мл) статической экстракции. Эффективное извлечение ( $\sim 96\%$ ) 4-ГК из сорбента  $\text{SiO}_2@$ МИП ПАНИ методом статической экстракции происходит за 16 стадий (600 мл). Использование метода динамической экстракции позволяет сократить объем используемого элюента до 250 мл и достичь максимальной

степени очистки ( $\sim 98\%$ ). Использование метода циклической экстракции с объемом элюента 250 мл и отбором фракции (45 мл) в течение 90 мин после отбора 7 фракций позволило достичь степени извлечения 4-ГК в  $\sim 92\%$ .

**Сорбционные характеристики ПАНИ МИП и  $\text{SiO}_2@$ ПАНИ МИП.** Проведено сравнение сорбционных свойств ПАНИ МИП, полученных на поверхности микропланшета и частиц  $\text{SiO}_2$  (рис. 6). Эффективность извлечения 4-ГК из модельного раствора оценивали по изменению оптической плотности. Степень извлечения 4-ГК (15 мкг, БД) на модифицированную ПАНИ МИП поверхность лунок микропланшета составила 28,0% (ИФ = 1,3). Низкие значения степени и специфичности извлечения обусловлены отсутствием структур типа нанопроволок при получении ПАНИ МИП, приводящим к образованию меньшего количества сайтов связывания.

Проведено изучение влияния метода очистки  $\text{SiO}_2@$ ПАНИ МИП на эффективность и специфичность извлечения 4-ГК из модельного раствора (30 мкг, БД). Степень извлечения уменьшалась в ряду: статическая (95%), циклическая (78%) и динамическая экстракция (62%). При этом максимальная специфичность (ИФ = 2,4) достигнута для образцов, очищенных методом

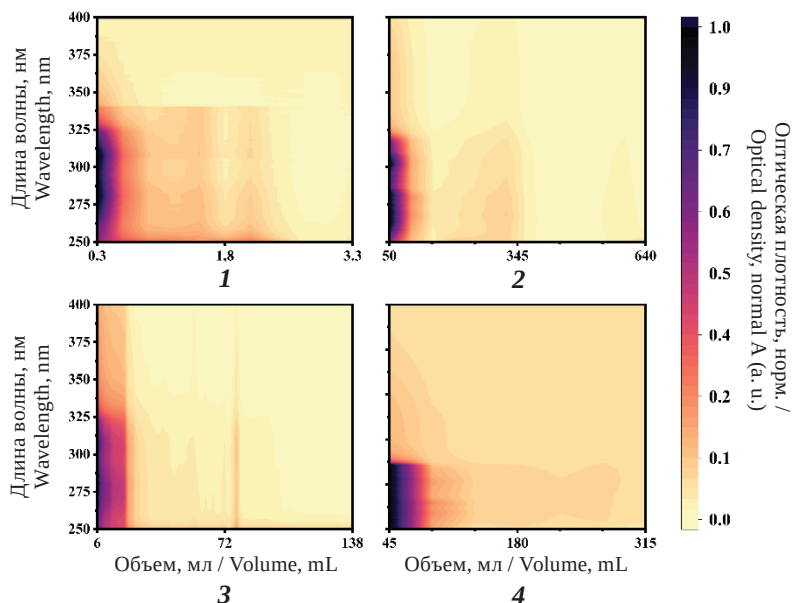


Рис. 5. Влияние объёма элюента на проекции спектров поглощения фракций, полученных при очистке сайтов связывания анти-4-ГК МИП на поверхности микропланшета (1) и частиц SiO<sub>2</sub> (2, 3, 4). Удаление молекул шаблона статической (1, 2), динамической (3) и непрерывной циклической экстракцией (4)

Fig. 5. The influence of the eluent volume to absorption spectra of the fraction during the purification of the MIP formed at the microplate (1) and SiO<sub>2</sub> particles (2, 3, 4). Removal of template molecules by static (1, 2), dynamic (3) and continuous cyclic extraction (4)

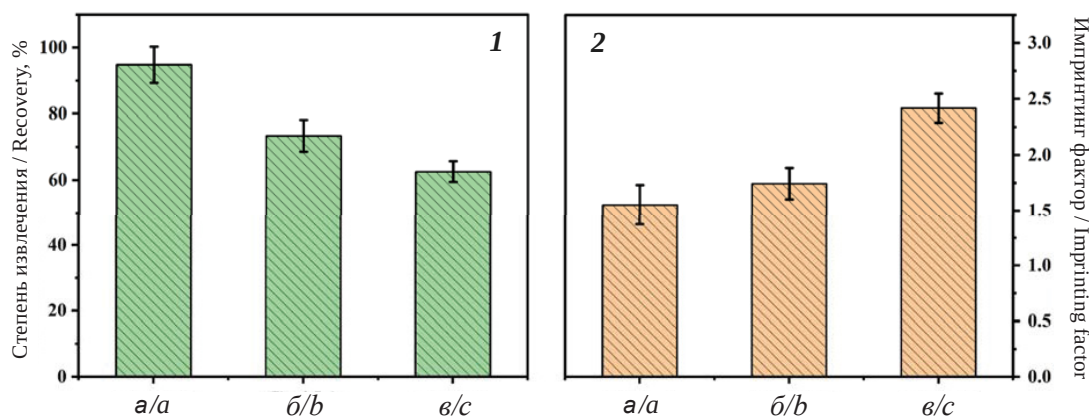


Рис. 6. Влияние метода очистки МИП (статическая (а), динамическая (б) и непрерывной циклическая экстракция (в)) на степень (1) и селективность (2) извлечения 4-ГК (30 мкг/мл) с использованием SiO<sub>2</sub>@ПАНИ МИП (10 мг)

Fig. 6. The influence of the MIP purification by static (a), dynamic (b) and continuous cyclic extraction (c) to efficiency (1) and selectivity (2) of 4-NA solid state extraction (5 µg/mL) by SiO<sub>2</sub>@PANI MIP (10 mg)

динамической экстракции. Предположительно данный эффект связан с наименьшей деградацией сайтов связывания при проведении элюации.

**Влияние pH.** Показано, что кислотность среды (рис. 7) значительно влияет на степень

извлечения 4-ГК из модельного раствора (15 мкг). Степень извлечения увеличивается с возрастанием pH, достигая максимума при pH ~ 6 (92%). В то же время максимальная специфичность сорбции достигнута при pH ~ 9 (ИФ = 3,1). Данный эффект может быть объяс-

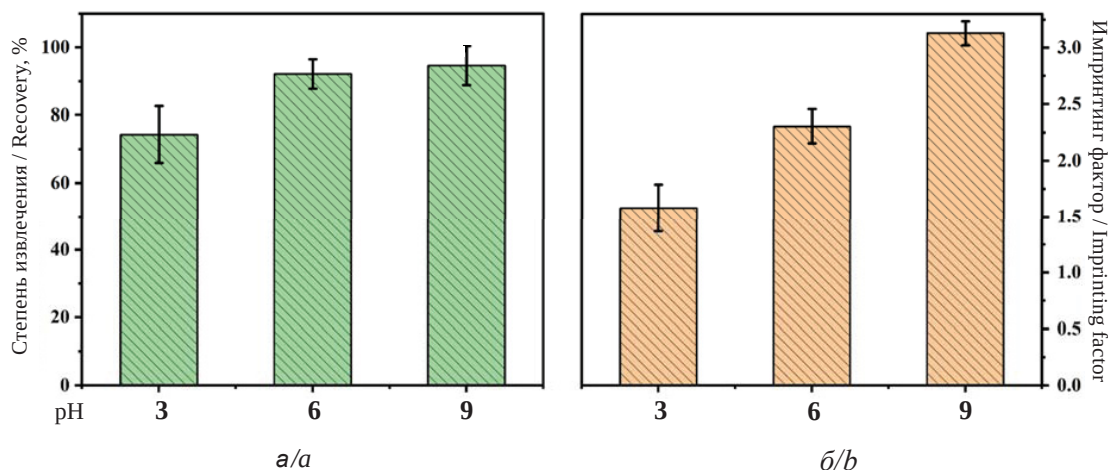


Рис. 7. Влияние pH на степень (а) и специфичность (б) извлечения 4-ГК (30 мкг/мл) с использованием SiO<sub>2</sub>@ПАНИ МИП (10 мг)

Fig. 7. The effect of pH to efficiency (a) and specificity (b) of 4-GC (5 µg/mL) solid state extraction by SiO<sub>2</sub>@PANI MIP (10 mg)

нён нейтрализацией частично положительно заряженной поверхности ПАНИ отрицательно заряженными гидроксил ионами, что снижает неспецифическую электростатическую сорбцию.

Селективность SiO<sub>2</sub>@ПАНИ МИП к близким по структуре молекулам. Установлено, что полученные SiO<sub>2</sub>@ПАНИ МИП способны к специфической сорбции структурных аналогов 4-ГК (рис. 8, а). Это связано с тем, что физическая сорбция основана на гидрофобных, электростатических, водородных и ван-дер-ваальсовых

силах, возникающих между целевой молекулой и сайтом связывания МИП. При этом возможно специфическое связывание не только близких структурных аналогов молекулы шаблона, но и веществ, имеющих в своем составе схожие комбинации структурных элементов и функциональных групп.

Для оценки специфичности (см. рис. 8, б) полученного SiO<sub>2</sub>@ПАНИ МИП к ЗЕА проводили экстракцию микотоксина из искусственно загрязнённого экстракта пшеницы.

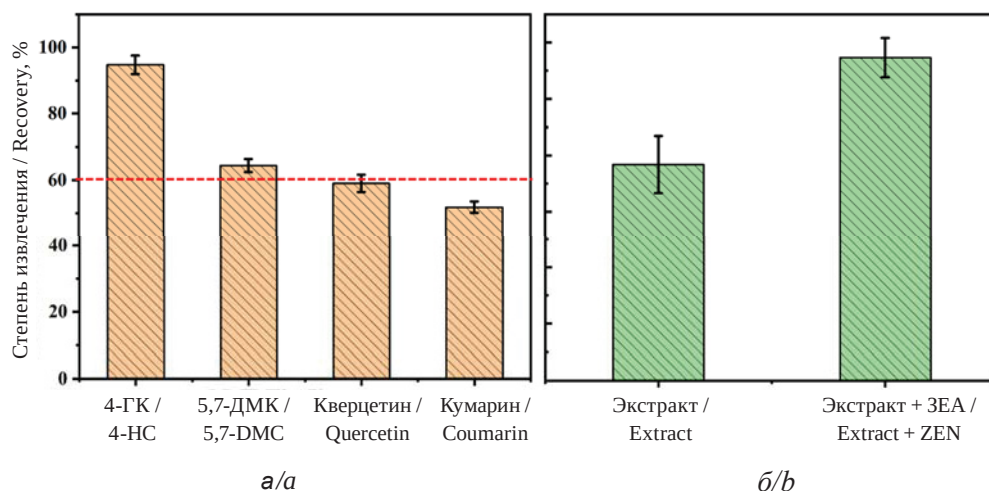


Рис. 8. Степень извлечения структурно близких соединений из модельных растворов (а) и ЗЕА из экстракта пшеницы (б) до и после внесения ЗЕА (10 мкг/мл) с использованием SiO<sub>2</sub>@ПАНИ МИП (10 мг)

Fig. 8. The extraction efficiency of structurally similar compounds from model solutions (a) and ZEA from wheat extract (b) before and after artificial contamination by ZEA (100 µg/ml) by SiO<sub>2</sub>@PANI MIP (10 mg)





В выбранных условиях (рН 9) степень извлечения 5,7-диметоксикумарина составила 65,0%, кверцетина 55,0%, кумарина 51,2% соответственно. Уменьшение эффективности извлечения может быть объяснено различиями в строении молекул. Изучение сорбции ЗЕА из образца экстракта пшеницы и экстракта пшеницы, искусственно загрязнённого ЗЕА (10 мкг/мл), демонстрирует степень извлечения 38 и 57% соответственно. Данный эффект связан со значительным содержанием в экстракте соединений кумаринового ряда, которые снижают специфическую сорбцию ЗЕА.

### Заключение

Показана возможность получения и практического использования специфических к микотоксинам селективных сорбентов на основе импринтированных структур ПАНИ, полученных с использованием в качестве молекулы шаблона структурного аналога микотоксина ЗЕА – 4-ГК. Характеристики полученных селективных сорбентов изучены в форматах микропланшета и модифицированного SiO<sub>2</sub>. Показана возможность замены ЗЕА на менее токсичные молекулы шаблоны. Полученные сорбенты продемонстрировали импринтинг-фактор на уровне 3,1 и степень извлечения ЗЕА из модельного загрязнённого образца экстракта зерна пшеницы на уровне 58%.

### Список литературы

1. Richard J. L. Some major mycotoxins and their mycotoxicoses—An overview // *Int. J. Food Microbiol.* 2007. Vol. 119, № 1–2. P. 3–10. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2007.07.019>
2. Hueza I. M., Raspantini P. C. F., Raspantini L. E. R., Latorre A. O., Górniak S. L. Zearalenone, an estrogenic mycotoxin, is an immunotoxic compound // *Toxins.* 2014. Vol. 6, № 3. P. 1080–1095. <https://doi.org/10.3390/toxins6031080>
3. Hidy P. H., Baldwin R. S., Greasham R. L., Keith C. L., McMullen J. R. Zearalenone and some derivatives: Production and biological activities // *Adv. Appl. Microbiol.* 1977. Vol. 22. P. 59–82. [https://doi.org/10.1016/S0065-2164\(08\)70160-6](https://doi.org/10.1016/S0065-2164(08)70160-6)
4. Gromadzka K., Waśkiewicz A., Goliński P., Świetlik J. Occurrence of estrogenic mycotoxin – Zearalenone in aqueous environmental samples with various NOM content // *Water Res.* 2009. Vol. 43, № 4. P. 1051–1059. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.042>
5. Vasseghian Y., Dragoi E. N., Moradi M., Khaneghah A. M. A review on graphene-based electrochemical sensor for mycotoxins detection // *Food Chem. Toxicol.* 2021. Vol. 148. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2020.111931>
6. Технический регламент Таможенного союза «О безопасности зерна» (ТР ТС 015/2011). 2011. URL: <https://eec.eaeunion.org/comission/department/deptexreg/tr/bezpozerna.php> (дата обращения: 03.09.2023).
7. Kwaśniewska K., Gadzała-Kopciuch R., Cendrowski K. Analytical procedure for the determination of zearalenone in environmental and biological samples // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2015. Vol. 45, № 2. P. 119–130. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.896731>
8. Sun Y., Hu X., Zhang Y., Yang J., Wang F., Wang Y., Deng R., Zhang G. Development of an immunochromatographic strip test for the rapid detection of zearalenone in corn // *J. Agric. Food Chem.* 2014. Vol. 62, № 46. P. 11116–11121. <https://doi.org/10.1021/jf503092j>
9. Zhou T., Che G., Ding L., Sun D., Li Y. Recent progress of selective adsorbents: From preparation to complex sample pretreatment // *TrAC.* 2019. Vol. 121. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115678>
10. Mehdinia A., Ahmadifar M., Aziz-Zanjani M. O., Jabbari A., Hashtroudi M. S. Selective adsorption of 2,4-dinitrophenol on molecularly imprinted nanocomposites of mesoporous silica SBA-15/polyaniline // *Analyst.* 2012. Vol. 137, № 18. P. 4368–4374. <https://doi.org/10.1039/C2AN16244J>
11. Luo J., Huang J., Wu Y., Sun J., Wei W., Liu X. Synthesis of hydrophilic and conductive molecularly imprinted polyaniline particles for the sensitive and selective protein detection // *Biosens. Bioelectron.* 2017. Vol. 94. P. 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.02.035>
12. Yao J., Ma Y., Liu J., Liu S., Pan J. Janus-like boronate affinity magnetic molecularly imprinted nanobottles for specific adsorption and fast separation of luteolin // *Chem. Eng. J.* 2019. Vol. 356. P. 436–444. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.003>
13. Dong C., Shi H., Han Y., Yang Y., Wang R., Men J. Molecularly imprinted polymers by the surface imprinting technique // *Eur. Polym. J.* 2021. Vol. 145. Article number 110023. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110231>
14. Janczura M., Luliński P., Sobiech M. Imprinting technology for effective sorbent fabrication: Current state-of-art and future prospects // *Materials.* 2021. Vol. 14, № 8. Article number 1850. <https://doi.org/10.3390/ma14081850>
15. Pidenko P. S., Pidenko S. A., Skibina Y. S., Zacharevich A. M., Drozd D. D., Goryacheva I. Y., Burmistrova N. A. Molecularly imprinted polyaniline for detection of horseradish peroxidase // *Anal. Bioanal. Chem.* 2020. Vol. 412, № 24. P. 6509–6517. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-02689-3>
16. Bi X., Liu Z. Facile preparation of glycoprotein-imprinted 96-well microplates for enzyme-linked immunosorbent assay by boronate affinity-based oriented surface imprinting // *Anal. Chem.* 2014. Vol. 86, № 1. P. 959–966. <https://doi.org/10.1021/ac403736y>



17. Malhotra B. D., Chaubey A., Singh S. P. Prospects of conducting polymers in biosensors // *Anal. Chim. Acta*. 2006. Vol. 578, № 1. P. 59–74. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.04.055>
18. Singh A. K., Lakshmi G. B. V. S., Fernandes M., Sarkar T., Gulati P., Singh R. P., Solanki P. R. A simple detection platform based on molecularly imprinted polymer for AFB1 and FuB1 mycotoxins // *Microchem. J.* 2021. Vol. 171. Article number 106730. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106730>
19. Liang G., Zhai H., Huang L., Tan X., Zhou Q., Yu X., Lin H. Synthesis of carbon quantum dots-doped dummy molecularly imprinted polymer monolithic column for selective enrichment and analysis of aflatoxin B1 in peanut // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2018. Vol. 149. P. 258–264. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2017.11.012>
20. Huang Z., He J., Li Y., Wu C., You L., Wei H., Li K., Zhang S. Preparation of dummy molecularly imprinted polymers for extraction of Zearalenone in grain samples // *J. Chromatogr. A.* 2019. Vol. 1602. P. 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.05.022>
21. Piovesana S., Capriotti A. L., Cavaliere C., Sparrnacci K., Gianotti V., Laus M., Antonoli D., Laganà A. Magnetic molecularly imprinted multishell particles for zearalenone recognition // *Polymer*. 2020. Vol. 188. Article number 122102. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.122102>
22. Zuo H., Lin Y., Ma X., Feng Y., Luo Q. Preparation of a novel restricted access material combined to core-shell magnetic molecularly imprinted polymers for determination of dimethyl phthalate in soils // *Soil Sediment. Contam.* 2019. Vol. 28, № 6. P. 529–546. <https://doi.org/10.1080/15320383.2019.1633272>
23. Baibarac M., Baltog I., Lefrant S., Mevellec J. Y., Chauvet O. Polyaniline and carbon nanotubes based composites containing whole units and fragments of nanotubes // *Chem. Mater.* 2003. Vol. 15, № 21. P. 4149–4156. <https://doi.org/10.1021/cm021287x>
24. Шматко В. А., Мясоедова Т. Н., Яловега Г. Э. Электронная структура полианилина, модифицированного солями меди и циркония // *Оптика и спектроскопия*. 2020. Т. 128, № 5. С. 617–622. <https://doi.org/10.21883/OS.2020.05.49319.328-19>
1. Richard J. L. Some major mycotoxins and their mycotoxicoses—An overview. *Int. J. Food Microbiol.*, 2007, vol. 119, no. 1–2, pp. 3–10. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2007.07.019>
2. Huez A. I. M., Raspantini P. C. F., Raspantini L. E. R., Latorre A. O., Górniak S. L. Zearalenone, an estrogenic mycotoxin, is an immunotoxic compound. *Toxins*, 2014, vol. 6, no. 3, pp. 1080–1095. <https://doi.org/10.3390/toxins6031080>
3. Hidy P. H., Baldwin R. S., Greasham R. L., Keith C. L., McMullen J. R. Zearalenone and some derivatives: Production and biological activities. *Adv. Appl. Microbiol.*, 1977, vol. 22, pp. 59–82. [https://doi.org/10.1016/S0065-2164\(08\)70160-6](https://doi.org/10.1016/S0065-2164(08)70160-6)
4. Gromadzka K., Waśkiewicz A., Goliński P., Świetlik J. Occurrence of estrogenic mycotoxin – Zearalenone in aqueous environmental samples with various NOM content. *Water Res.*, 2009, vol. 43, no. 4, pp. 1051–1059. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.042>
5. Vasseghian Y., Dragoi E. N., Moradi M., Khaneghah A. M. A review on graphene-based electrochemical sensor for mycotoxins detection. *Food Chem. Toxicol.*, 2021, vol. 148. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2020.111931>
6. *Technical Regulations of the Customs Union “On Grain Safety” (TR TS 015/2011)*. 2011 (in Russian). Available at: <https://eec.eaeunion.org/comission/department/deptexreg/tr/bezpoZerna.php> (accessed September 3, 2023).
7. Kwaśniewska K., Gadzała-Kopciuch R., Cendrowski K. Analytical procedure for the determination of zearalenone in environmental and biological samples. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 2015, vol. 45, no. 2, pp. 119–130. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.896731>
8. Sun Y., Hu X., Zhang Y., Yang J., Wang F., Wang Y., Deng R., Zhang G. Development of an immunochromatographic strip test for the rapid detection of zearalenone in corn. *J. Agric. Food Chem.*, 2014, vol. 62, no. 46, pp. 11116–11121. <https://doi.org/10.1021/jf503092j>
9. Zhou T., Che G., Ding L., Sun D., Li Y. Recent progress of selective adsorbents: From preparation to complex sample pretreatment. *TrAC*, 2019, vol. 121. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115678>
10. Mehdinia A., Ahmadifar M., Aziz-Zanjani M. O., Jabbari A., Hashtroudi M. S. Selective adsorption of 2,4-dinitrophenol on molecularly imprinted nanocomposites of mesoporous silica SBA-15/polyaniline. *Analyst*, 2012, vol. 137, no. 18, pp. 4368–4374. <https://doi.org/10.1039/C2AN16244J>
11. Luo J., Huang J., Wu Y., Sun J., Wei W., Liu X. Synthesis of hydrophilic and conductive molecularly imprinted polyaniline particles for the sensitive and selective protein detection. *Biosens. Bioelectron.*, 2017, vol. 94, pp. 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.02.035>
12. Yao J., Ma Y., Liu J., Liu S., Pan J. Janus-like boronate affinity magnetic molecularly imprinted nanobottles for specific adsorption and fast separation of luteolin. *Chem. Eng. J.*, 2019, vol. 356, pp. 436–444. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.003>
13. Dong C., Shi H., Han Y., Yang Y., Wang R., Men J. Molecularly imprinted polymers by the surface imprinting technique. *Eur. Polym. J.*, 2021, vol. 145, article number 110023. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110231>
14. Janczura M., Luliński P., Sobiech M. Imprinting technology for effective sorbent fabrication: Current state-of-art and future prospects. *Materials*, 2021, vol. 14, no. 8, article number 1850. <https://doi.org/10.3390/ma14081850>

## References



15. Pidenko P. S., Pidenko S. A., Skibina Y. S., Zacharevich A. M., Drozd D. D., Goryacheva I. Y., Burmistrova N. A. Molecularly imprinted polyaniline for detection of horseradish peroxidase. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2020, vol. 412, no. 24, pp. 6509–6517. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-02689-3>
16. Bi X., Liu Z. Facile preparation of glycoprotein-imprinted 96-well microplates for enzyme-linked immunosorbent assay by boronate affinity-based oriented surface imprinting. *Anal. Chem.*, 2014, vol. 86, no. 1, pp. 959–966. <https://doi.org/10.1021/ac403736y>
17. Malhotra B.D., Chaubey A., Singh S.P. Prospects of conducting polymers in biosensors. *Anal. Chim. Acta*, 2006, vol. 578, no. 1, pp. 59–74. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.04.055>
18. Singh A. K., Lakshmi G. B. V. S., Fernandes M., Sarkar T., Gulati P., Singh R. P., Solanki P. R. A simple detection platform based on molecularly imprinted polymer for AFB1 and FuB1 mycotoxins. *Microchem. J.*, 2021, vol. 171, article number 106730. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106730>
19. Liang G., Zhai H., Huang L., Tan X., Zhou Q., Yu X., Lin H. Synthesis of carbon quantum dots-doped dummy molecularly imprinted polymer monolithic column for selective enrichment and analysis of aflatoxin B1 in peanut. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2018, vol. 149, pp. 258–264. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2017.11.012>
20. Huang Z., He J., Li Y., Wu C., You L., Wei H., Li K., Zhang S. Preparation of dummy molecularly imprinted polymers for extraction of Zearalenone in grain samples. *J. Chromatogr. A*, 2019, vol. 1602, pp. 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.05.022>
21. Piovesana S., Capriotti A. L., Cavaliere C., Sparnacci K., Gianotti V., Laus M., Antonioli D., Laganà A. Magnetic molecularly imprinted multishell particles for zearalenone recognition. *Polymer*, 2020, vol. 188, article number 122102. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.122102>
22. Zuo H., Lin Y., Ma X., Feng Y., Luo Q. Preparation of a novel restricted access material combined to core-shell magnetic molecularly imprinted polymers for determination of dimethyl phthalate in soils. *Soil Sediment. Contam.*, 2019, vol. 28, no. 6, pp. 529–546. <https://doi.org/10.1080/15320383.2019.1633272>
23. Baibarac M., Baltog I., Lefrant S., Mevellec J. Y., Chauvet O. polyaniline and carbon nanotubes based composites containing whole units and fragments of nanotubes. *Chem. Mater.*, 2003, vol. 15, no. 21, pp. 4149–4156.
24. Shmatko V. A., Myasoedova T. N., Yalovega G. E. Electronic structure of polyaniline modified by copper and zirconium salts. *Optics and Spectroscopy*, 2020, vol. 128, no. 5, pp. 610–615 (in Russian). <https://doi.org/10.21883/OS.2020.05.49319.328-19>

Поступила в редакцию 28.11.2023; одобрена после рецензирования 04.12.2023; принята к публикации 07.12.2023  
The article was submitted 28.11.2023; approved after reviewing 04.12.2023; accepted for publication 07.12.2023