

Клеточная стенка грибов — оптимальная структура для биосорбции

Л. Ф. Горовой, В. Н. Косяков¹

Институт клеточной биологии и генетической инженерии НАН Украины
252143, Киев, ул. Академика Заболотного, 148

¹Российский научный центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, пр. Курчатова, 1

Ряд проблем Чернобыльской аварии наиболее успешно можно решать с использованием биосорбентов на основе грибного хитина. Новые хитиновые сорбенты "Микотон", полученные из клеточных стенок высших грибов, показали уникально высокие сорбционные свойства по отношению к урану, плутонию, америцию, цезию и токсичным тяжелым металлам. Испытания на реальных радиоактивных отходах Чернобыльской АЭС доказали, что хитиновые сорбенты способны в 1000 раз снизить активность жидких радиоактивных отходов. Биосорбенты с ферромагнитными свойствами можно применять для дезактивации почв и донных отложений водоемов.

Введение. Чернобыльская авария поставила перед наукой ряд проблем, которые важны не только для ликвидации последствий взрыва ядерного реактора на ЧАЭС, но и в более глобальном экологическом аспекте. В этой связи решение задач очистки природных и техногенных объектов от загрязнений тяжелыми металлами, в том числе радиоактивными, является очень актуальным. Острота проблемы состоит в том, что тяжелые металлы не разлагаются, а в результате интенсивной деятельности человека постоянно накапливаются в природных экосистемах. В увеличивающихся масштабах они включаются в биологический круговорот веществ и в конечном счете оказывают самое негативное влияние на здоровье человека. Все это осложняется тем, что многие тяжелые металлы и радионуклиды опасны даже в очень низких концентрациях, составляющих миллиграммы или их доли на килограмм пищевых продуктов или воды. Удаление подобных загрязнений возможно только сорбционными методами. В настоящее время известно много минеральных, синтетических и органических сорбентов. Каждая группа имеет как положительные, так и отрицательные качества. Минеральные сорбенты дешевые, но при использовании их в больших масштабах возникают проблемы утилизации отработанных сорбентов. Синтетические сорбенты более дорогие, в большинстве своем их применение очень ограничено и во многих случаях также сопряжено с трудностями утилизации отходов. Важным преимуществом органических сорбентов (в основном биологического происхождения) является широкий спектр действия и низкая зольность. Это позволяет решать задачи очистки от широкого

*Correspondence address.

круга загрязнений, а при сжигании отработанных сорбентов удастся эффективно компактировать или перерабатывать опасные остатки.

Особое место среди сорбентов биологического происхождения занимает хитин. Это единственный полисахарид, в молекуле которого имеется азот, входящий в ацетиламидную группу. Благодаря этому хитин и ряд его производных обладают мощными сорбционными способностями. Основным механизмом сорбции у хитина является хелатирование, поэтому он сорбирует практически все тяжелые металлы, в том числе и актиниды, и почти индифферентен к легким металлам, например, к таким биогенным элементам, как калий, натрий, кальций и др.

Из научной и патентной литературы известна широкая сфера применения хитиновых сорбентов. Они эффективны для извлечения урана из растворов и морской воды [1—4], удаления примесей плутония [5], очистки воды из системы охлаждения ядерного реактора от различных радионуклидов [6], а также для извлечения подавляющего большинства тяжелых металлов — свинца, ртути, кадмия, мышьяка, висмута и др. [7—9]. Тем не менее, следует отметить, что совсем мало внимания уделяется изучению организации хитинсодержащих структур у организмов, обладающих высокой естественной способностью к биосорбции.

Общеизвестно свойство высших базидиальных грибов накапливать тяжелые металлы и радионуклиды. При произрастании этих грибов на загрязненных почвах содержание тяжелых металлов в плодовых телах может в 100—500 раз превышать их концентрацию в субстрате. Основной структурой грибов, обеспечивающей сорбцию, является клеточная стенка, содержащая значительное количество хитина. Изучение ультратонкого строения показывает, что она имеет оптимальную структуру для биосорбции. Можно с уверенностью утверждать, что эта структура выработалась для защиты живого протопласта клетки в результате длительной эволюции грибов в условиях обитания в средах, насыщенных тяжелыми металлами. Микрофибрилярное строение хитина в клеточной стенке создает огромную сорбционную поверхность. Геометрическая площадь поверхности микрофибрилл достигает 1000 м^2 в 1 г клеточных стенок. Электронно-микроскопические исследования показали, что микрофибриллы хитина образуют пространственную решетку благодаря наличию между ними аморфного глюконового матрикса. Это обеспечивает свободный доступ водных растворов солей ко всей поверхности хитиновых микрофибрилл. Небольшое расстояние между микрофибриллами ($\approx 5\text{—}10 \text{ нм}$) гарантирует высокую вероятность захвата ионов тяжелых металлов, проходящих в растворе через клеточную стенку. Изучение ультраструктурного строения клеточной стенки грибов позволяет понять систему биосорбции у этих организмов и предложить пути использования уникально высоких сорбционных способностей для решения практических задач очистки техногенных и природных объектов от загрязнений радионуклидами и тяжелыми металлами.

Грибной хитин и его преимущества. Большинство исследователей, работающих над разными вопросами хитиновой проблематики, основное внимание уделяют хитину ракообразных. Грибной хитин привлекает значительно меньше внимания. Это объясняется, вероятно, тем, что грибной хитин сильно рассеян в природе и нет легкодоступного источника для его получения в промышленных масштабах. Кроме того, получение чистого хитина из грибов является более сложной проблемой, чем его получение из крабов. Тем не менее, многие понимают перспективы развития исследований, направленных на производство хитина и его производных из грибов. Главные преимущества грибного источника хитина перечислены ниже.

1. Из всех групп организмов, продуцирующих хитин, грибы обладают самой высокой скоростью роста. Время удвоения биомассы грибов при

оптимальных условиях культивирования может составлять 1—3 ч. По потенциальной биологической продуктивности грибы превосходят ракообразных в сотни и тысячи раз.

2. Грибную биомассу можно набирать биотехнологическими методами на промышленной основе. Благодаря этому имеется принципиальная возможность сделать производство хитина независимым от природных источников и добиться стабильности показателей качества продукции.

3. Для биотехнологического производства грибов — продуцентов хитина можно использовать субстраты, являющиеся отходами сельскохозяйственно-го производства, целлюлозо-бумажной или пищевой промышленности.

4. Грибы не содержат заметных количеств карбоната кальция и для получения хитиновых продуктов требуется значительно меньшее количество кислоты. Производство хитина из грибов может быть чистым в экологическом отношении.

Эти и другие очевидные преимущества грибов побудили некоторых исследователей к реализации перечисленных возможностей. Одной из первых попыток можно считать работу Циммерманн [10]. В описании патента предлагается для получения ксантогената хитина использовать биомассу таких низших грибов, как виды родов *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium*, *Phycomyces* и др. На примерах гриба *Fusarium sambucinum* показано получение нитей и пленок из ксантогената хитина.

Выдающийся вклад в решение проблем использования грибного хитина внес Музарелли [11—15]. Для получения хитозан-глюканового комплекса он предложил использовать широкий круг низших грибов родов *Allomyces*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Mucor*, *Phycomyces*, *Choanephora*, *Zygorrhynchus* и других плесневых грибов. Основное внимание было уделено грибам, широко применяющимся в микробиологической промышленности, в частности, *Aspergillus niger* и *Mucor rouxii*, значительное количество биомассы которых после ферментации сбрасывается в отходы.

Для получения конечного продукта — хитозан-глюканового комплекса — Музарелли предложил использовать обработку грибной мицелиальной массы концентрированными растворами щелочей при высоких температурах и показал, что полученный комплекс биополимеров превосходит хитозан животного происхождения по сорбционным и другим ценным свойствам. Использовать хитозан-глюкановый комплекс предлагалось в виде порошка или отливать из него пленки.

Основным недостатком хитиновых материалов из низших грибов является их слабая механическая прочность. Мицелиальные волокна при высушивании склеиваются между собой. В сухом состоянии такие материалы хрупкие, легко растрескиваются и порошок. Поэтому во всех случаях содержащую хитин мицелиальную массу использовали как добавку к другим волокнам или же ее наносили на различные подложки [16—19].

В отмеченных выше работах речь шла о низших грибах. Большая группа высших грибов — *Higher Basidiomycetes* — оставалась практически без внимания. В то же время известно, что именно среди последних встречаются виды с уникально высоким содержанием хитина в клеточной стенке [20]. Почти у половины изученных видов содержание хитина в клеточной стенке более 50 %, а у гриба *Fomes endopolus* достигает 65 %. Таким образом, по этому важному показателю высшие грибы значительно превосходят низшие.

Анализируя возможности практического использования хитина для приготовления сорбентов, можно отметить, что применение хитина или его производных в виде порошка или чешуек является нетехнологичным. Поэтому усилия многих исследователей были направлены на получение пленок или волокон. Все эти работы проводились по традиционной схеме:

вначале получают вязкие растворы хитина, хитозана или их производных, затем формируют пленки или вытягивают нити и в конечном счете регенерируют хитин или хитозан в твердое состояние.

Отмеченные недостатки низших грибов и традиционные способы обработки, вероятно, являются основными причинами, ограничивающими потребительские качества хитиновых материалов и рентабельность их производства. Из этого следует, что для реализации потенциальных возможностей грибов как источника хитиновых материалов необходимо искать более совершенные технические решения.

Начав работы над хитиновой тематикой, мы положили в основу своего подхода две главные идеи:

1. Создать волокнистые хитинсодержащие материалы можно простым способом, сохраняя природное строение соматических структур грибов — гиф.

2. Из высших грибов можно подобрать грибы-продуценты, имеющие высокое содержание хитина в клеточных стенках гиф и хорошие физико-механические качества мицелиальных волокон. При этом можно соблюсти требование, чтобы грибы-продуценты хорошо росли в культуре и могли выращиваться в промышленных масштабах.

Эти идеи базировались на хорошо известных представлениях о том, что вегетативные гифы грибов — это линейные или разветвленные нити, имеющие цилиндрическую форму с гладкой поверхностью. Для получения волокнистого хитинсодержащего материала из гиф необходимо удалить живой протопласт и убрать другие растворимые компоненты клеточной стенки. Нерастворимая часть клеточной стенки высших грибов представляет собой комплекс двух полисахаридов — хитина и глюканов [20]. У некоторых видов имеются также пигменты — меланины. Хитин в клеточной стенке грибов имеет микрофибрилярную форму с толщиной микрофибрилл 15—25 нм и длиной до 1—2 мкм. Микрофибриллы представляют собой линейные пучки макромолекул хитина. Глюканы являются аморфным матриксом, обеспечивающим связь между микрофибриллами. Такое сочетание компонентов придает клеточной стенке хорошие физико-механические свойства и обеспечивает сохранение ее цилиндрической формы. Меланины в основном растворены в глюкановом матриксе, но могут находиться и в виде микрокристаллов. Биологическая роль меланинов заключается, вероятно, в обеспечении устойчивости клеточной стенки к действию литических ферментов и других химических агентов окружающей среды. Кроме того, меланиновые пигменты защищают живую клетку от действия УФ-радиации и проникающего излучения. Поэтому мы сочли полезным не удалять полностью меланины из клеточной стенки.

Для сохранения нативного волокнистого строения были разработаны способы механической и химической обработки биомассы грибов [21]. В результате удалось получить волокнистый хитинсодержащий материал с толщиной волокон 3—5 мкм и длиной до нескольких миллиметров (рис. 1, 2). Такие материалы на основе хитина получили название «Микотон». Эти волокна имеют полое строение с толщиной стенки от 0,2 до 1 мкм (рис. 3). В зависимости от заданных требований химический состав волокон можно варьировать в широких пределах путем обработки сырья: содержание хитина может задаваться от 60 до 95 %, глюканов — от 5 до 35 % и меланинов — от 0 до 10 %. Рентгеновские и ИК-спектры полученных препаратов показывают характерные для хитина максимумы (рис. 4, а, б). Рентгеновские рефлексы наблюдаются при углах дифракции 2θ 9°; 13°; 19°30'; 21°; 24° и 26°. ИК-спектры имеют специфические линии при длинах 1080, 1380, 1560, 2930 и 3400 см⁻¹ [22]. В сухом состоянии материал обладает высокой пористостью. Преобладают поры размером 5 нм (рис. 5).



Рис. 1. Волокнистая масса хитинсодержащего материала «Микотон», СЭМ, $\times 380$



Рис. 2. Поверхность хитинсодержащих волокон, СЭМ, $\times 2000$

Базовый материал на основе хитина имеет индекс «Ch» — «Микотон-Ch». Используя метод, разработанный Музарелли [11], хитин базового материала можно модифицировать и перевести в хитозан, получив хитозан-глюкановые или хитозан-глюкан-меланиновые волокна. В зависимости от времени обработки и концентрации щелочи хитозан будет иметь разную степень деацетилирования. Волокнистый материал на основе хитозана имеет индекс «Chs» — «Микотон-Chs». Материал также поддается модифи-



Рис. 3. Полое хитинсодержащее волокно, СЭМ, $\times 10000$

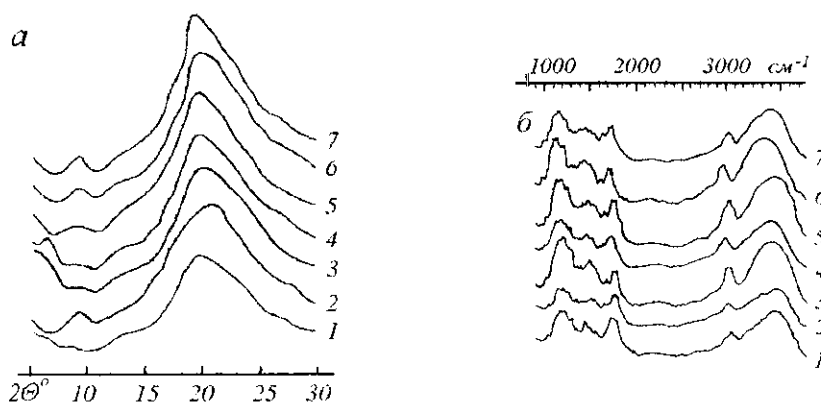
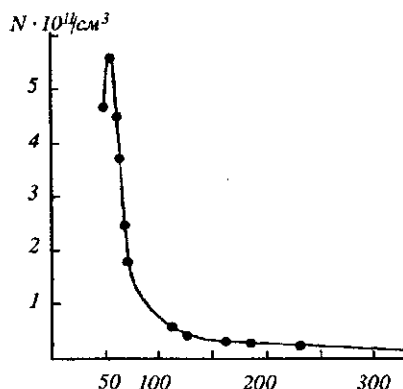


Рис. 4. Рентгеновские (а) и инфракрасные (б) спектры «Микотон-Сн», полученного из разных видов грибов: 1 — *Daedalea quercina* L.: Fr.; 2 — *Polyporus brunalis* Pers.: Fr.; 3 — *Laetiporus sulphureus* (Bull.: Fr.) Bond. et Sing.; 4 — *Fomes fomentarius* (L.: Fr.) Gill.; 5 — *Irpex lacteus* Fr.; 6 — *Phellinus igniarius* (L.: Fr.) Quel.; 7 — *Lenzites betulina* (L.: Fr.) Fr.

кациям за счет введения в него различных химических радикалов или соединений. В частности, для усиления сорбционных свойств по отношению к цезию был разработан устойчивый комплекс хитинсодержащих волокон с ферроцианидом меди. Этот сорбент получил название «Микотон-Сс». Используя полое строение волокон, мы разработали способы придания материалу магнитных свойств [21]. Кристаллы ферромагнитных материалов

Рис. 5. Диаграмма распределения пор по размерам в препарате «Микотон-Сн»



вводятся внутрь волокон, и последние приобретают способность притягиваться к магниту. Такая модификация имеет название «Микотон-М». Была также разработана комплексная модификация «Микотон-Сс-М», имеющая повышенные сорбционные свойства к цезию и обладающая магнитными свойствами. Разработаны также другие модификации.

Сорбенты тяжелых металлов и радионуклидов. Наши исследования сорбционных свойств имеют экологическую направленность с учетом перспектив использования таких сорбентов для решения задач ликвидации последствий аварии на Чернобыльской АЭС и для очистки промышленных сбросов тяжелых металлов [23]. Поэтому основное внимание было уделено трансурановым элементам и изотопам цезия. Сорбционные свойства изучали как на модельных системах, так и на реальных технологических отходах или загрязненных природных объектах. В качестве основного сорбционного показателя использовали коэффициент распределения K_d .

$$K_d = [(A_1 - A_2) / A_1] \cdot V / m,$$

где A_1 — активность пробы раствора до сорбции, имп/с; A_2 — активность пробы раствора после обработки сорбентом, имп/с; V — объем раствора, мл; m — масса сорбента, г.

Изучено влияние различных значений pH минеральных и органических кислот на сорбционные показатели. Оптимум pH находится в пределах значений 5—6 как для сорбента на основе хитина «Микотон-Сн», так и для сорбента на основе хитозана «Микотон-Снс». При этом первый проявил более высокие качества (рис. 6, а, б). Наилучшие сорбционные свойства показаны в растворах органических кислот (рис. 7, а—г).

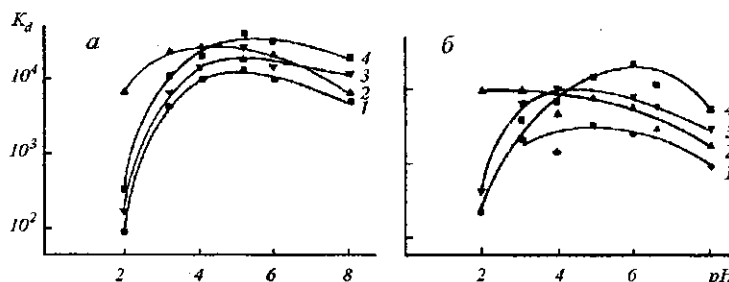


Рис. 6. Влияние pH раствора на сорбционные свойства «Микотон-Сн» (а) и «Микотон-Снс» (б): 1 — уран; 2 — плутоний; 3 — америций; 4 — кюрий

Кинетические характеристики сорбентов «Микотон-Сн» и «Микотон-Сс» представлены на рис. 8, а, б. Область равновесия для трансурановых элементов и большинства тяжелых металлов, сорбция которых идет по хелатному механизму, достигается за 120—150 мин. Сорбция цезия происходит по ионно-обменному механизму и поэтому уже в первые 5 мин коэффициент распределения достигает очень высоких значений. Для большинства тяжелых металлов сорбент «Микотон-Сн» показал высокие значения коэффициентов распределения — от 10^3 до 10^5 (рис. 9). При наличии в растворах различных кислот больших изменений сорбционных свойств не происходит (рис. 10).

Важной особенностью сорбентов «Микотон» является их индифферентность к основным биогенным металлам — К, Na, Са и другим легким элементам. Концентрация солей этих металлов до 400 г/л не оказывает существенного влияния на сорбционные показатели. Кроме того, сорбенты устойчиво работают в растворах с высоким содержанием поверхностно-активных веществ и нефтепродуктов.

Высокие сорбционные и технологические показатели сорбента «Микотон-Сс» позволили предложить его для очистки жидких радиоактивных отходов ЧАЭС [24—25]. Испытания на различных радиоактивных отходах с высоким солесодержанием показали, что этот сорбент обеспечивает снижение уровня активности не менее чем в 1000 раз (табл. 1).

Такие же высокие коэффициенты очистки сорбент обеспечивает при дезактивации различных вод, загрязненных в результате аварии на ЧАЭС (табл. 2).

Большая емкость сорбентов позволяет очищать до 1000 объемов жидких радиоактивных отходов на 1 объеме сорбента. Благодаря этому технология дезактивации с использованием хитинового сорбента «Микотон-Сс» в 100—200 раз уменьшает объемы радиоактивных отходов, идущих на захоронение, что может дать большой экономический эффект и повысить радиационную безопасность.

Хитиновые сорбенты с ферромагнитными свойствами «Микотон-М» и «Микотон-Сс-М» открывают широкие перспективы для решения наиболее сложных задач улучшения экологии. Они позволяют очищать донные отложения различных водоемов и сельскохозяйственные почвы от накопившихся там тяжелых металлов и радионуклидов (табл. 3).

Сорбенты «Микотон» могут быть использованы также для доочистки питьевой воды, молока, соков и других жидких пищевых продуктов. Ведутся исследования медико-биологических эффектов энтеросорбентов на основе

Таблица 1
Дезактивация жидких радиоактивных отходов (кубовых остатков) Чернобыльской АЭС (сорбент «Микотон-Сс»)

№ отходов	Изотоп	Активность до очистки, Ки/л	Активность после очистки, Ки/л	Коэффициент очистки
201/2	Co ⁶⁰	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$8,2 \cdot 10^{-9}$	22
	Cs ¹³⁴	$3,8 \cdot 10^{-7}$	$< 10^{-10}$	> 3000
	Cs ¹³⁷	$5,7 \cdot 10^{-6}$	$< 10^{-9}$	> 5000
	Сумма	$6,2 \cdot 10^{-6}$	$8,2 \cdot 10^{-9}$	930
201/3	Co ⁶⁰	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-8}$	26
	Cs ¹³⁴	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-8}$	900
	Cs ¹³⁷	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	> 30 000
	Сумма	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$9,6 \cdot 10^{-8}$	> 5000

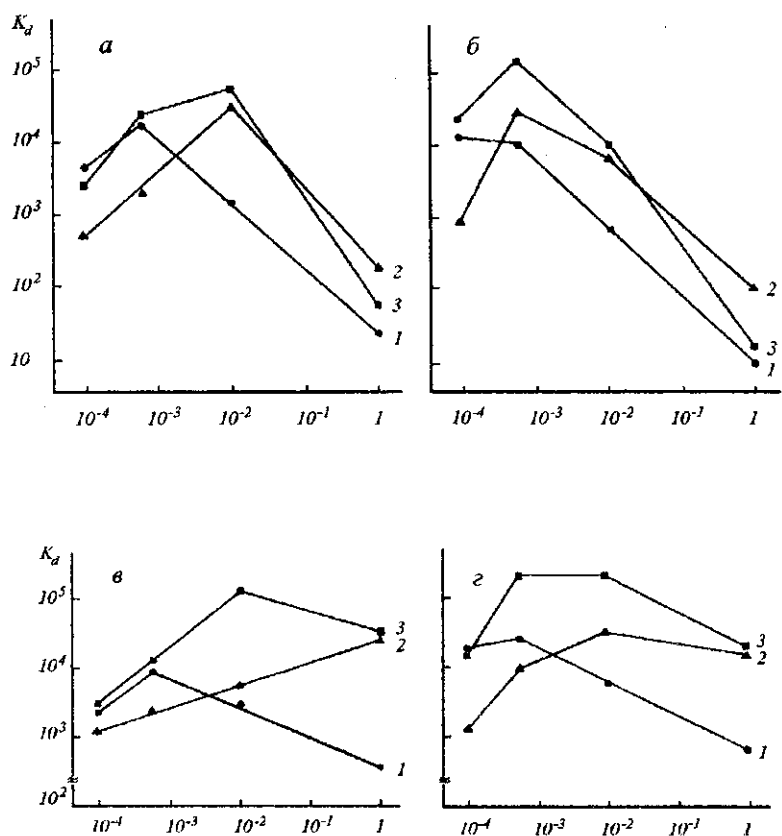


Рис. 7. Влияние концентрации соляной (а, б) и уксусной (в, г) кислот в растворе на сорбционные свойства «Микотон-Сн» (а, в) и «Микотон-Сн» (б, г): 1 — уран; 2 — плутоний; 3 — америций (по оси абсцисс — моль/л)

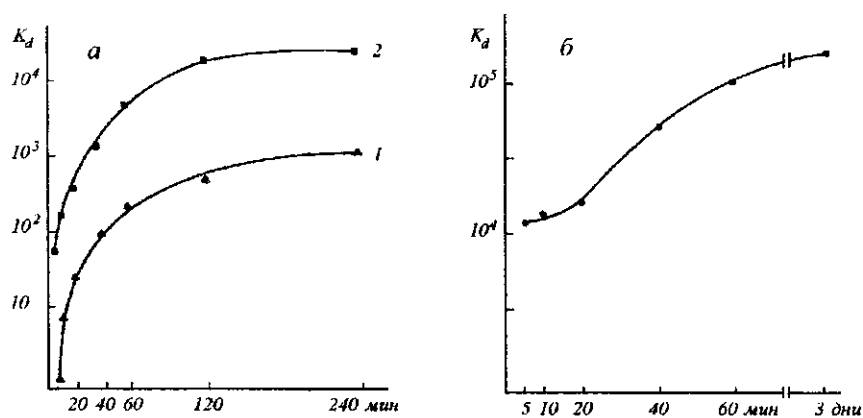


Рис. 8. Кинетика сорбции плутония (1) и америция (2) на сорбенте «Микотон-Сн» (а) и цезия (б) на сорбенте «Микотон-Сс» в 0,01 М азотной кислоте

Таблица 2
 Дезактивация жидких радиоактивных отходов из объекта «Укрытие» ЧАЭС (сорбент «Микотон-Сs»)

№ отходов	Изотоп	Активность до очистки, Ки/л	Активность после очистки, Ки/л	Коэффициент очистки
002	Co ⁶⁰	—	$4,1 \cdot 10^{-9}$	—
	Cs ¹³⁴	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-9}$	900
	Cs ¹³⁷	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	3900
	Сумма	$8,3 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-8}$	3000
0054	Co ⁶⁰	$6,8 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	27
	Cs ¹³⁴	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	1000
	Cs ¹³⁷	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	3000
	Сумма	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	2400

Таблица 3
 Очистка донных отложений реки Днепр от загрязнений тяжелыми металлами (ферромагнитный сорбент «Микотон-Сs-М»)

№ пробы	Металл	Концентрация до очистки, мг/кг	Концентрация после очистки, мг/кг	Эффективность очистки, %
1	Mn	218,00	39,00	82
	Cd	0,52	0,00	100
	Pb	253,00	102,00	60
	Hg	44,00	0,00	100
2	Mn	922,00	266,00	71
	Cd	0,49	0,00	100
	Pb	19,00	0,00	100
	Hg	9,00	0,00	100

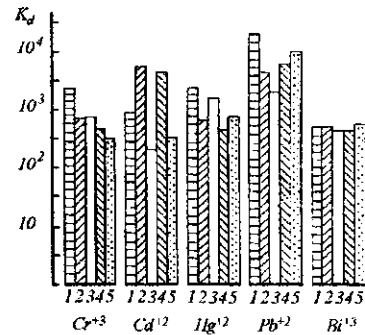
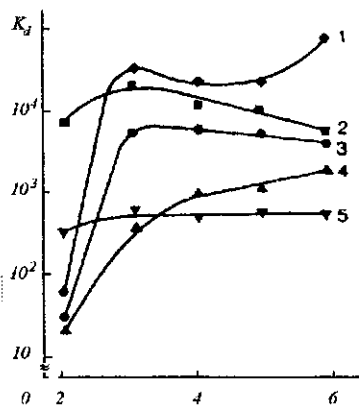


Рис. 9. Влияние pH раствора на сорбцию тяжелых металлов сорбентом «Микотон Сh»: 1 — свинец; 2 — ртуть; 3 — хром; 4 — кадмий; 5 — висмут

Рис. 10. Влияние ионного состава растворов на сорбцию тяжелых металлов: 1 — H₂O; 2 — Cl^{5,0}; 3 — NO₃⁻; 4 — SO₄⁻²; 5 — Ac⁻

хитинсодержащих материалов «Микотон». Препараты помогают выведению из организма радионуклидов и тяжелых металлов. Они оказывают положительное действие при заболеваниях печени, почек, желудочно-кишечного тракта. Высокую эффективность препараты показали при некоторых инфекционных заболеваниях.

Заключение. Настоящее сообщение раскрывает перспективы изучения и использования новых волокнистых хитинсодержащих материалов, получаемых из грибов. Его основной целью является привлечение внимания широкого круга исследователей и промышленников к нетрадиционному взгляду на грибы как на источник хитинового сырья и хитиновой продукции для разных областей применения.

Ряд изделий можно уже сейчас предложить для промышленного освоения и широкого использования, в их числе сорбенты «Микотон»; другие продукты находятся на завершающих стадиях лабораторных и опытно-промышленных исследований. Однако еще больше перспектив остаются пока не реализованными. Для этого требуются фундаментальные и прикладные исследования широкого круга специалистов. Мы готовы к самым разным формам сотрудничества в этой области.

Выражаем искреннюю благодарность Л. А. Нудьге (Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург) за помощь в анализе химического состава наших материалов; начальнику радиохимической лаборатории Чернобыльской АЭС В. П. Сулимову — за проведение радиохимических испытаний сорбентов «Микотон».

Л. Ф. Горовий, В. М. Косяков

Клітинна стінка грибів — оптимальна структура для біосорбції

Резюме

Ряд проблем Чернобыльской аварии наилучшим образом можно решить с использованием биосорбентов на основе грибного хитина. Новые хитиновые сорбенты «Микотон», одержанные из клеточных стенок высших грибов, показали уникально высокие сорбционные свойства относительно до урана, плутония, америция, цезия та токсичних важких металів. Випробування на реальних радіоактивних відходах Чернобыльської АЕС довели, що хитинові сорбенти здатні в 1000 разів знижувати активність рідких радіоактивних відходів. Біосорбенти з ферромагнітними властивостями можна застосовувати для дезактивації ґрунтів та донних відкладень водою.

L. F. Gorovoj, V. N. Kosyakov

Cell wall of fungi — optimal structure for biosorption

Summary

Number of problems of Chernobyl accident can be most successfully solved with chitin biosorbents «Mycoton» maden from cell walls of the higher fungi. «Mycoton» have showed unically high sorption qualities for uranium, plutonium, americium, caesium and toxic heavy metals. Tests on real radioactive wastes departed of Chernobyl NPP shows that chitin sorbents are capable to reduce in 1000 times activity of liquid radioactive wastes. Biosorbents with ferromagnetic properties can be used for decontamination of soil and bottom sediments of water bodies.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев П. Ф., Плиско Е. А., Рогозина Э. М. Взаимодействие разбавленных растворов солей уранила с хитином и некоторыми эфирами целлюлозы // Геохимия.—1962.— № 6.—С. 536—539.
2. Sakaguchi T., Horikoshi T., Narajima A. Studies on the accumulation of heavy metal elements in biological systems. Pt VII. Adsorption of heavy metal ions by chitin phosphate and chitosan phosphate // Nippon Nogei Kagaku Kaishi.—1979.—53.—P. 149—156.
3. Sakaguchi T., Nakajima A. Recovery of uranium by chitin phosphate and chitosan phosphate

- // Proc. 2nd Int. conf. «Chitin and chitosan» (Sapporo, Japan, July, 12—14, 1982).—Sapporo, 1982.—P. 177—182.
4. Muzzarelli R. A. A., Tanfani F., Emanuelli M. Chelating derivatives of chitosan obtained by reaction with ascorbic acid // Carbohydr. Polym.—1984.—4, N 2.—P. 137—151.
 5. Pat. US N 4120933 Decontamination of plutonium-containing water with chitin // G. L. Silver, 1978.
 6. Muzzarelli R. A. A., Rocchetti R., Marangio G. Separation of zirconium, niobium, cerium and ruthenium for the determination of caesium in nuclear fuel solution // J. Radioanal. Chem.—1972.—10.—P. 17—26.
 7. Muzzarelli R. A. A. Natural chelating polymers.—1973.—55.—P. 83.
 8. Onsoyen E., Skaugrud O. Metal recovery using chitosan // J. Chem. Technol. and Biotechnol.—1990.—49, N 4.—P. 395—404.
 9. Roberts G. A. F. Chitin chemistry.—Basingstoke: Macmillan press, 1992.—352 p.
 10. Pat. FRG N 856146 Verfahren zur Herstellung von Chitin-xanthogenat // A. Zimmermann, 1952.
 11. Pat. Ger. 2923802 Chitosan-glucan complex // R. A. A. Muzzarelli.—1979.
 12. Muzzarelli R. A. A., Tanfani F., Scarpini G. Chelating, film-forming and coagulating ability of the chitosan-glucan complex from *Aspergillus niger* industrial wastes // Biotechnol. Bioeng.—1980.—22, N 4.—P. 885—896.
 13. Muzzarelli R. A. A., Tanfani F., Scarpini G., Tucci E. Removal and recovery of cupric and mercuric ions from solutions using chitosan-glucan from *Aspergillus niger* // J. Appl. Biochem.—1980.—2.—P. 54—59.
 14. Muzzarelli R. A. A., Tanfani F., Emanuelli M. The chelating ability of chitinous materials from *Streptomyces*, *Mucor rouxii*, *Phycomyces blakesleeana* and *Choanephora cucurbitarum* // Ibid.—1981.—3, N 4.—P. 322—327.
 15. Muzzarelli R. A. A., Tanfani F. The chelating ability of chitinous materials from *Aspergillus niger*, *Streptomyces*, *Mucor rouxii*, *Phycomyces blakesleeana* and *Choanephora cucurbitarum* // Proc. 2nd Int. conf. «Chitin and chitosan»: Abstr (Sapporo, Japan, July, 12—14, 1982).—Sapporo, 1982.—P. 183—186.
 16. Pat. GB N 2165865 Nonwoven fabric / B. Sagar, P. Hamlyn, D. Wales.—1986.
 17. Wales D. S., Sagar B. F. Recovery of metal ions by microfungus filters // J. Chem. Technol. and Biotechnol.—1990.—49, N 4.—P. 345—356.
 18. Jonson M. A., Carlson J. A. Mycelial paper: A potential resource recovery process? // Biotech. and Bioeng. J.—1978.—20.—P. 1063—1084.
 19. Pat. EP N 460774 Manufacture of wound dressings from microfungus fibers / B. Sagar, P. Hamlyn, D. Wales.—1991.
 20. O'Brien R. W., Ralph B. J. The cell wall composition and taxonomy of some *Basidiomycetes* and *Ascomycetes* // Ann. Botany. New series.—1966.—38, N 120.—P. 831—846.
 21. Пат. N 5005005/04 72820 Россия. Способ получения хитинсодержащего материала / Л. Ф. Горовой, В. Н. Косяков.—1991.
 22. Даниляк М. І., Горовий Л. Ф., Баглай В. О. Фізико-хімічні особливості хітин-глюканового комплексу клітинних стінок вищих базидіальних грибів // Укр. бот. журн.—1992.—49, № 1.—С. 68—71.
 23. Кулаков В. М., Величко Б. А., Горовой Л. Ф., Косяков В. Н. Хитинсодержащие биосорбенты для дезактивации загрязненных природных объектов // Экология пром. пр-ва.—1993.—№ 2.—С. 31—34.
 24. Косяков В. М., Горовий Л. Ф. Сорбційні властивості хітинових сорбентів «Мікотон» // Чорнобильська аварія, її наслідки та проблеми їх подолання: Тез. доп. (Київ, 20—21 квітня 1994 р).—Київ, 1994.—С. 97.
 25. Горовий Л. Ф., Косяков В. М., Сулімов В. П. Сорбційна технологія дезактивації і компактування рідких радіоактивних відходів // Там же.—С. 92.