

РАДИОСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ХИТИН-МЕЛАНИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В РАДИАЦИОННОЙ ЗАЩИТЕ

Л. Ф. Горовой¹, В. Н. Косяков², И. Е. Велешко², Н. Г. Яковлев², О. Ф. Сенюк³

¹Институт клеточной биологии и генетической инженерии НАН Украины, Киев

²Российский научный центр «Курчатовский институт», Москва

³Институт проблем безопасности АЭС НАН Украины, Чернобыль

Представлены результаты изучения сорбционной активности хитин-меланиновых комплексов естественного происхождения по отношению к различным актиноидам. Наиболее характерным и весомым для сорбции на хитиновых и хитозановых макромолекулах является хелатный механизм, затем идет адсорбционное осаждение нерастворимых солей металлов. Вклад ван-дер-ваальсовых сил и ионного механизма в связывание металлов компонентами клеточной стенки грибов незначителен. Хитин-меланиновые сорбенты обладают высокой извлекающей способностью по отношению к солям тяжелых металлов и изотопам стронция, урана, трансураниевым элементам, в частности к америцию. Основная масса ионов металлов имеет оптимум связывания с хитин-меланиновыми сорбентами в слабокислой и кислой среде, характерной для желудочного сока человека.

Введение

Физические процессы, протекающие в лавообразных топливосодержащих материалах объекта «Укрытие», обуславливают их интенсивное разрушение с образованием на поверхности «горячих» частиц (ГЧ) субмикронного размера, в которых преобладают α -излучающие актиноиды, прежде всего такие трансураниевые элементы (ТУЭ), как плутоний и америций [1]. Поэтому профессиональная деятельность оперативного персонала объекта «Укрытие» связана с высоким риском ингаляционного поступления именно этих радионуклидов (РН). Традиционно в радиозащитных мероприятиях основное внимание уделяется цезию и стронцию, в то время как для оперативного персонала «Укрытия» более опасными являются ТУЭ из ГЧ. Для высокодисперсных ГЧ штатные средства индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД), как легкий респиратор «Лепесток», являются практически прозрачными. Высокие риски ингаляционного поступления радиоаэрозолей (РА) существуют также при проведении работ на радиационнозагрязненных территориях, при газорезке и электросварке загрязненных металлоконструкций. Из легких ГЧ могут частично попадать непосредственно в кровоток, но большей частью переносятся ворсистым эпителием трахеи и бронхов в желудочно-кишечный тракт (ЖКТ). На протяжении одного часа около 90 % РА, попавших в легкие, перемещается в ЖКТ. Соляная кислота желудка способна перевести часть РН в ионную форму, представляющую особую опасность для человека. РН в ионной форме легко всасываются из ЖКТ в кровь и депонируются в разных органах и тканях. На сегодняшний день стратегической задачей является связывание изотопов урана, плутония, америция и других РН внутри ЖКТ (энтеросорбция) с последующим выведением их из организма. Для резкого снижения всасывания РН в кровоток энтеросорбенты (ЭС) должны обладать высокой сорбционной активностью к ТУЭ в среде ЖКТ. Одновременно они должны быть не токсичными, не иметь противопоказаний и эффектов последствия при длительном применении. Для практической реализации защиты человека от ГЧ с высоким удельным весом ТУЭ сегодня сделано еще очень мало.

Цель исследования - изучение сорбционной активности хитин-меланиновых комплексов естественного происхождения по отношению к различным актиноидам.

Строение хитин-содержащих материалов и их механизмы сорбции

Актиноиды в окружающей среде и в отходах предприятий ядерного комплекса представлены большим разнообразием катионов, различных по структуре и заряду. Так, наиболее устойчивые катионы урана и трансураниевых элементов – это: UO_2^{++} , NpO_2^+ , Pu^{++++} , Am^{+++} и Cm^{+++}

соответственно. Несмотря на то, что поиски сорбента, эффективного для всех этих разновидностей ионов, является сложной задачей, такой сорбент был найден. Им оказался природный полисахарид хитин (ХТ) и некоторые его производные [2]. Хитин не токсичен даже в больших дозах. Он широко применяется в медицине и в диетическом питании.

Хитин и его деацетилированное производное хитозан (ХТЗ) - единственные полисахариды, содержащие атомы азота и обладающие уникально высокими сорбционными свойствами по отношению к тяжелым металлам и РН. В состав ХТ и ХТЗ входят разные функциональные группы (гидроксильные, карбонильные, аминные, ацетиламидные и кислородные мостики) (рис. 1) [3, 4], обеспечивающие им наличие нескольких механизмов сорбции: комплексообразование (основной), ионный обмен и поверхностную адсорбцию.

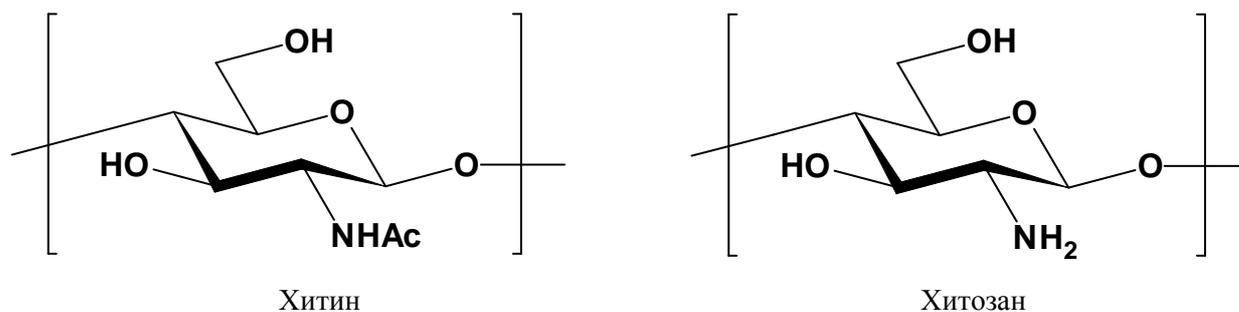


Рис.1. Химическая структура хитина и хитозана.

Хелатное комплексообразование (ХК) обусловлено высокой электронодонорной способностью атомов азота и кислорода. Сорбционные свойства ХТ и ХТЗ высоки по отношению практически к ионам всех тяжелых металлов, за исключением щелочных и щелочноземельных элементов, и эффективны для удаления синтетических красителей, бактерий, примесей пестицидов, нефтепродуктов и неорганических токсических веществ. В механизмах сорбции ХТ и ХТЗ центральная роль отводится атому азота со свободной электронной парой первичной аминогруппы, обеспечивающему им высокую сорбционную емкость и избирательность. Образовавшаяся связь иона металла с азотом в дальнейшем усиливается взаимодействием с гидроксильными и другими функциональными группами с образованием хелатов. В координировании принимает участие и кислород гидроксильной группы, вступающий во взаимосвязь как свободный радикал [5]. Сорбция n -валентных ионов металлов происходит на протонированный ХТ или ХТЗ [6] с последующим замещением протонов на ионы металлов и выделением соответствующего количества водородных ионов. В результате формируется устойчивый хелатный комплекс (ХК). Наиболее распространенной является модель ХК ХТ с металлами, в состав которого входят две аминогруппы и $-OH$ или $-O^-$ группы D-глюкозаминового остатка. При сорбции ионов металлов важным фактором является степень деацетилирования ХТ [5].

Основные природные источники ХТ - это ракообразные, насекомые и грибы. Наиболее высокими сорбционными свойствами обладает ХТ грибов [4, 7, 8]. Изучение механизмов взаимодействия ионов металлов со структурными компонентами грибной клеточной стенки является более сложной задачей, так как кроме ХТ необходимо учитывать участие в сорбционном процессе глюканов и меланинов [9 - 12]. В настоящее время известно четыре основных механизма сорбции металлов структурами грибной клеточной стенки [13]:

- а) наиболее характерным и весомым для сорбции на ХТ и ХТЗ макромолекулах является хелатный механизм, при котором реакционные группы ХТ и ХТЗ формируют с тяжелыми металлами прочные комплексные ковалентные связи;
- б) связывание незаряженных атомов или молекул за счет электростатического притяжения (ван-дер-ваальсовы силы).
- в) ионообменный механизм характерен для щелочных и щелочноземельных металлов;
- г) адсорбционное осаждение нерастворимых солей металлов на поверхности структур клеточной стенки, являющееся результатом электростатического притяжения.

Вклад ван-дер-ваальсовых сил и ионного механизма в связывание металлов компонентами клеточной стенки грибов незначителен.

Наиболее детально механизмы биосорбции компонентами грибной клеточной стенки изучены на грибе *Rhizopus arrhizus* на моделях связывания урана [14 - 16]. Для объяснения механизма биосорбции урана была предложена трехстадийная модель, где стадия *A* - процесс комплексообразования ионов урана с азотом аминогруппы ХТ; *B* - дополнительная адсорбция урана на нуклеофильных центрах; *C* - осаждение продуктов гидролиза урана. Установлено, что сорбционная емкость чистого ХТ по урану составляет 6 мг/г (рН = 4) [16] и предположительно только одна из 180 мономерных единиц принимает участие в координировании с ионами урана. Положительно заряженный ион металла вступает в конкурентные отношения с ионом гидроксония H_3O^+ за свободную электронную пару атома азота хитиновой аминогруппы. С понижением рН, возрастает концентрация H_3O^+ , что отрицательно сказывается на сорбционном процессе конкурирующих ионов, и только незначительное количество атомов азота может принимать участие в координации с ураном. Образовавшийся уран-ХТ комплекс начинает функционировать как нуклеофильный сорбционный центр. На протяжении стадии *B* имеет место дополнительная адсорбция урана на таких центрах в форме гидрат-уранил-гидроксида. Гидролиз уран-ХТ комплекса происходит на стадии *C*. Его продукт - уранил-гидроксид - осаждается в клеточной стенке гриба. Высвободившийся азот может снова принимать участие в процессе комплексообразования до тех пор, пока продукты гидролиза, накопившиеся в клеточной стенке, не начнут подавлять процесс [14 - 16]. Использование электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа наглядно продемонстрировало, что уран аккумулируется по всей толщине клеточной стенки гриба [14]. Несколько иная картина наблюдалась в случае гриба *Penicillium*, когда соединения урана накапливались снаружи и внутри клеточной стенки лишь в незначительном количестве и основная масса урана концентрировалась между клеточной стенкой и мембраной [17, 18].

Структурная организация грибного хитина отличается от надмолекулярного строения хитина ракообразных. Грибной хитин имеет вид микрофибрилл (МФ), содержащих до 250 линейных молекул и образующих основу внутреннего слоя клеточной стенки в виде объемной сети (рис. 2). Как показали наши исследования, размер пор между микрофибриллами составляет около 5 нм, в то время их толщина колеблется от 15 до 25 нм [19].

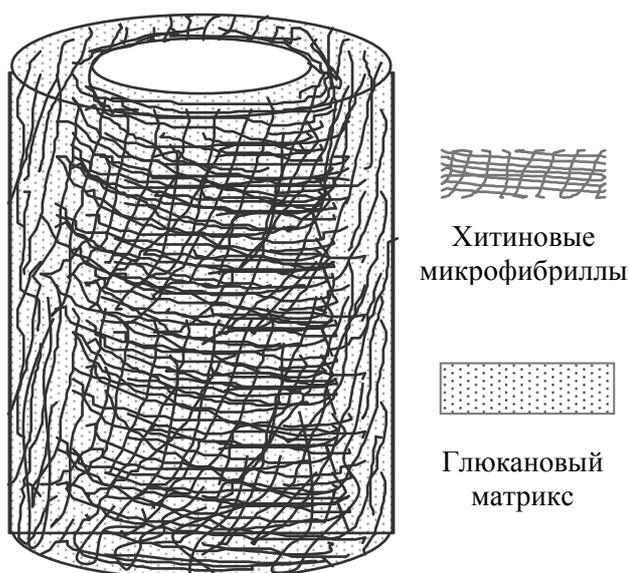


Рис. 2. Схематичное строение грибного хитинсодержащего волокна.

Нативные хитиновые микрофибриллы характеризуются высоким уровнем кристалличности. Внутри микрофибрилл между полисахаридными цепями осуществляются межмолекулярные связи как между гидроксильными группами, так и между гидроксильными и ацетамидными группами. Активные сорбционные центры, способные к образованию комплексов с металлами, доступны только на поверхности микрофибрилл. Экспериментальные данные показали, что для сорбции ионов металлов наиболее оптимальным является уровень деацетилирования хитина до 40 - 60 % [20 - 21]. Дальнейшее увеличение степени деацетилирования приводит к снижению уровня сорбции в результате образования в хитиновых микрофибриллах

новых кристаллических регионов. Поэтому важно не только суммарное количество свободных аминогрупп, но и их доступность для ионов металлов. ХТЗ по сравнению с ХТ обладает более высокой селективностью и сорбционной емкостью, что объясняется, в первую очередь, доступностью большего количества активных реакционных групп после разрушения кристаллической структуры микрофибрилл в процессе обработки ХТ. Гибкая структура полимерных цепей ХТЗ создает благоприятную конфигурацию для комплексообразования с ионами металлов [6].

Нами разработан способ получения ХТ-содержащего материала из высших базидиальных грибов (*Higher Basidiomycetes*) [22 - 24], у многих из них содержание ХТ в клеточной стенке достигает 50 %. Создана серия биосорбентов "Микотон" для тяжелых металлов и РН: «Микотон-Сh» - сорбент широкого спектра действия на основе ХТ и "Микотон-Сhs" на основе ХТЗ, а также модификации для удаления радиоактивного цезия - «Микотон-Сs» или стронция - «Микотон-Sr». Разработана модификация «Микотон-М» - биосорбент с ферромагнитными свойствами [25, 26]. Кроме ХТ в состав «Микотона» входят глюкозы ~ 20 % и меланины ~ 10 %, сохраняющие естественную пространственную структуры хитиновых микрофибрилл и обеспечивающие высокую удельную сорбционную поверхность - 1200 м²/г. Меланины защищают хитиновые микрофибриллы от повреждения свободными радикалами и усиливают сорбционные свойства за счет образования комплексов с тяжелыми металлами.

Важным преимуществом «Микотона» является его тонковолокнистое строение. Волокна «Микотона» представляют собой клеточные стенки гиф гриба. Они имеют цилиндрическую форму и толщину от 3 до 7 мкм и являются самыми тонкими из природных органических волокон. Их длина зависит от качества помола и может составлять от нескольких микрон до десятков миллиметров (рис. 3). Толщина стенки у них составляет от долей микрона до 1 мкм и более (рис. 4) [11, 22, 23]. Волокна обладают высокой прочностью как в сухом, так и во влажном состоянии. Они устойчивы к действию кислот, щелочей и органических растворителей, инертны в биологических средах, выдерживают большие нагрузки УФ-облучения и проникающей радиации [26].

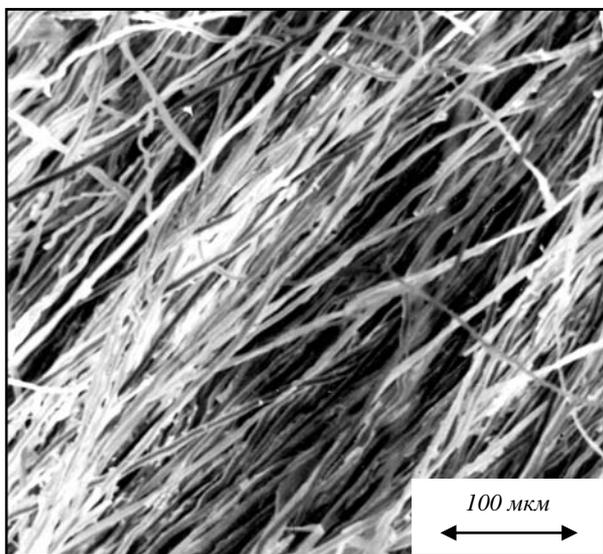


Рис. 3. Волокнистая структура сорбентов «Микотон».

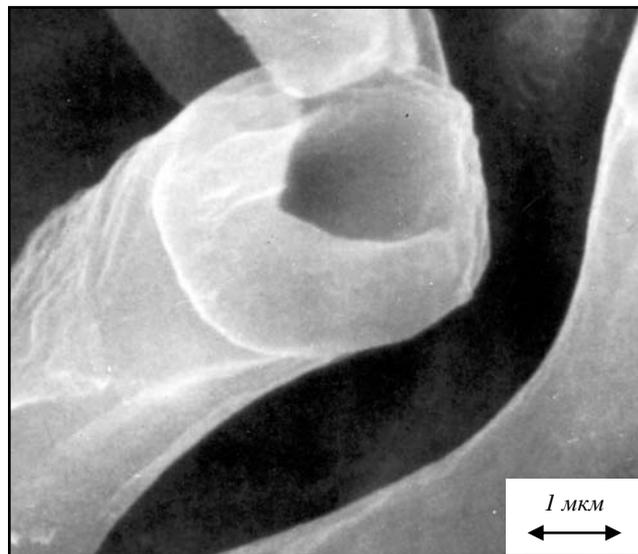


Рис. 4. Полое строение волокна сорбентов «Микотон».

Экспериментальное изучение сорбции металлов на материале «Микотон»

В РНЦ «Курчатовский институт» детально и всесторонне исследованы закономерности сорбции на «Микотоне» урана, плутония, америция и кюрия, а также цезия и стронция и некоторых других РН. Кроме того, изучены свойства этих сорбентов по отношению к ионам тяжелых металлов - свинцу, ртути, кадмию, висмуту и др. Модельные растворы радио-

изотопов ^{233}U , ^{239}Pu , ^{241}Am и ^{244}Cm готовили в азотной, соляной, фосфорной и уксусной кислотах определенной концентрации. Для изучения влияния pH использовали буферные смеси. Соотношение твердой (сорбента) и жидкой фаз было 1:100. В качестве основного показателя, характеризующего сорбционные свойства хитин-содержащих материалов, использовали коэффициент распределения

$$K_d = (A_0 - A) \cdot V / A \cdot m,$$

где A_0 – активность пробы раствора до сорбции, имп/с; A – активность пробы раствора после сорбции; V – объем раствора, мл; m – масса сорбента, г.

Относительное содержание радионуклидов в растворах определяли по измерениям альфа-активности на установке «Протока» 2154-1-1М или с помощью альфа-спектрометрии на установках АМА-03Ф и «Квантулус» (ЛКВ) [2, 11, 26 - 29].

Изучение влияния pH растворов на характер сорбции актиноидов на «Микотон-Сн» показало, что для всех исследованных изотопов максимум значений K_d наблюдается в области pH 5 (рис. 5). Очевидно, это можно объяснить хелатным механизмом связывания металлов, так как зависимость сорбции от степени окисления данных элементов явно отсутствует. Аналогичные эксперименты были проведены с ХТ-содержащим сорбентом «Микотон-Снс» и получены близкие результаты (рис. 6).

Одной из важных задач было изучение поведения сорбента в биологических средах – в соляной кислоте желудка и в среде кислот кишечника. В средах неорганических кислот (НК) характер сорбции изотопов урана, плутония и америция на сорбенте «Микотон-Сн» оказался достаточно сходным (рис. 7 - 9). Наибольших значений K_d достигает в слабых растворах НК и при повышении концентрации до 1 моль/л резко снижается. В органической кислоте (уксусной) зависимость K_d от концентрации выражена значительно слабее. Высокий уровень сорбции сохраняется во всем изученном диапазоне концентраций. Значения K_d америция при идентичных условиях приблизительно на порядок выше, чем для урана и плутония, и достигает значений 10^5 мл/г. Поведение кюрия было близким к америцию, что объясняется сходными химическими свойствами. Отличия между хитин-содержащим сорбентом «Микотон-Сн» и хитозан-содержащим сорбентом «Микотон-Снс» были несущественными. Исходя из близости химических свойств, можно было предположить, что эффективность сорбции редкоземельных элементов сорбентами «Микотон» будет аналогичной сорбции америция и кюрия. Это подтвердилось на примерах с ^{144}Ce , ^{147}Pm и ^{155}Eu . На стабильном изотопе ^{155}Eu была определена сорбционная емкость сорбентов, которая составила около 0,6 мг-экв/г [27]. Как известно, ХТ и ХТЗ практически не сорбируют щелочные металлы и слабо связывают щелочноземельные элементы [2, 3].

Радиоактивные изотопы цезия и стронция представляют серьезную опасность на объектах ядерной промышленности и на радиационнозагрязненных территориях после Чернобыльской и других аварий. В связи с этим нами были разработаны специальные модификации сорбентов «Микотон-Сс» для извлечения цезия и «Микотон-Ср» для связывания стронция [25, 26], которые были детально исследованы на разных типах модельных растворов и прошли широкие испытания на реальных промышленных жидких радиоактивных отходах ПО «Маяк» в России, ЧАЭС, объекта «Укрытие», Хмельницкой АЭС, спецкомбината «Радон» в Украине, Мангышлакского атомного энергетического комбината в Казахстане и на ядерных объектах некоторых других стран [11, 22, 27, 28].

Исследования кинетики сорбции урана и плутония на сорбенте «Микотон-Сн» показали, что равновесное состояние достигается достаточно быстро – через 20 – 30 мин контакта сорбента с раствором (рис. 10), что объясняется очень малыми размерами волокон сорбента (агрегаты с размерами волокон 0,25 – 0,5 мм), их рыхлым переплетением в материале и высокой гигроскопичностью последнего.

Кинетика сорбции цезия и стронция на сорбентах «Микотон-Сс» и «Микотон-Ср» значительно быстрее, чем кинетика актиноидов. Уже в первые пять минут сорбционные кривые выходят на плато. Существенные отличия сорбционного процесса наблюдаются и в

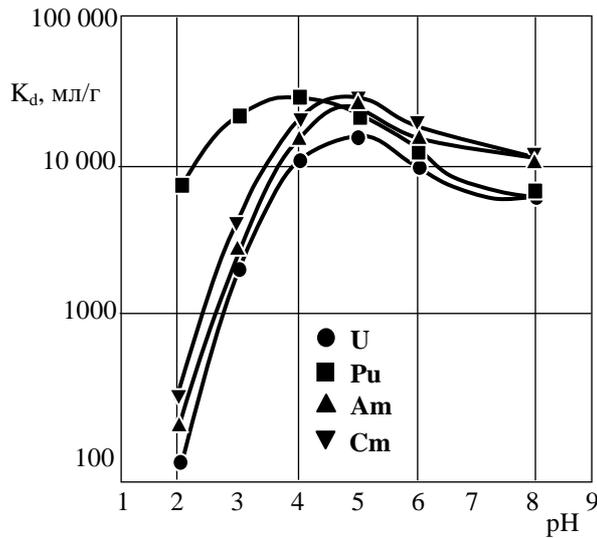


Рис. 5. Зависимость K_d актиноидов от pH растворов на сорбенте «Микотон-Сн».

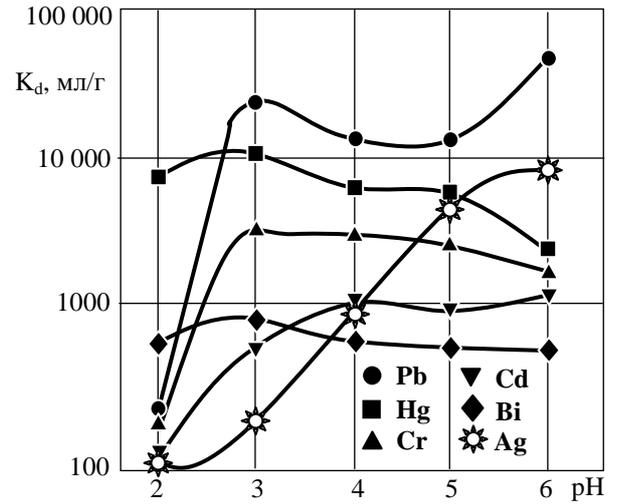


Рис. 6. Зависимость K_d тяжелых металлов от pH растворов на сорбенте «Микотон-Сн».

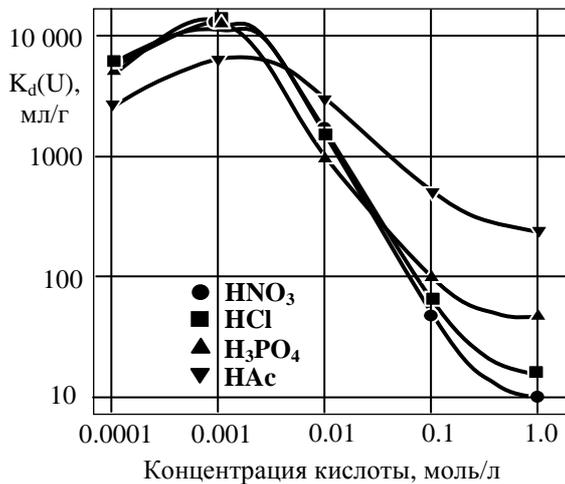


Рис. 7. Зависимость K_d урана от концентрации и природы кислот на сорбенте «Микотон-Сн».

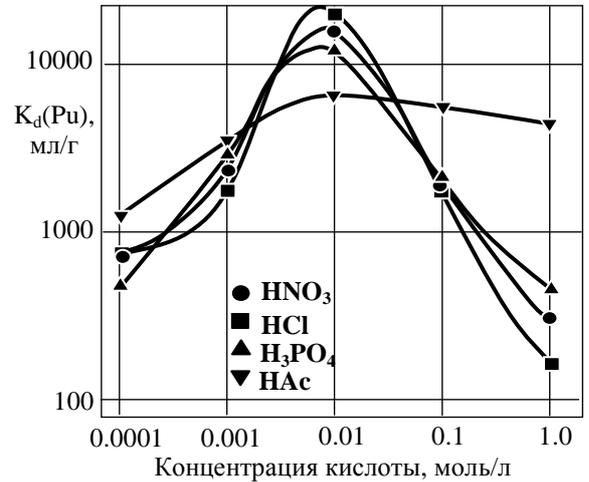


Рис. 8. Зависимость K_d плутония от концентрации и природы кислот на сорбенте «Микотон-Сн».

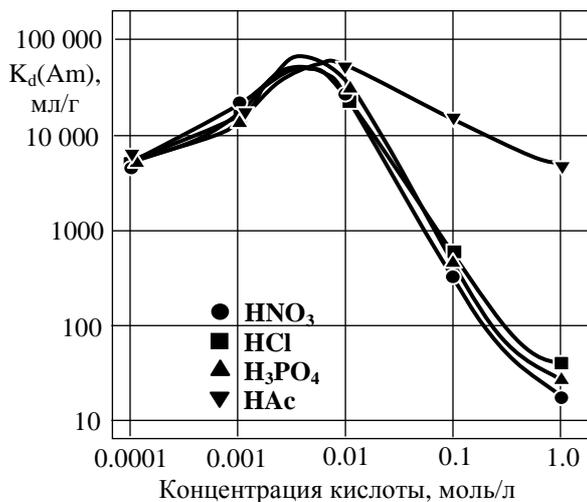


Рис. 9. Зависимость K_d я америция от концентрации и природы кислот на сорбенте «Микотон-Сн».

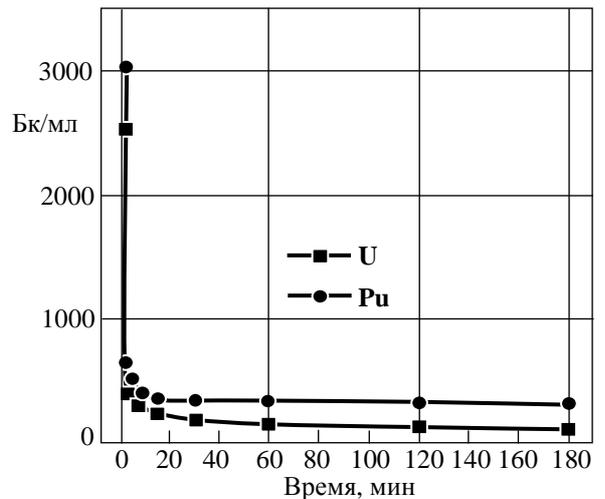


Рис. 10. Кинетика сорбции урана и плутония на сорбенте «Микотон-Сн».

зависимости от рН растворов (рис. 11). Сорбция цезия мало зависит от рН в широком диапазоне. При этом сохраняются очень высокие значения K_d – от 10^4 мл/г в слабо щелочной среде до 10^5 мл/г в кислой среде. Поведение стронция на сорбенте «Микотон-Sr» резко отличается от всех других изученных элементов (см. рис. 11). Он крайне слабо сорбируется в кислой среде, но по мере увеличения рН значения K_d быстро возрастают и в щелочных растворах могут достигать 10^4 мл/г.

Сорбционные свойства материалов «Микотон» определяются не только наличием ХТ. Имеющиеся в составе этих сорбентов меланины также обладают свойствами сильных комплексообразователей. В модельных системах было показано, что меланины, выделенные из «Микотона», образуют прочные комплексы с многими тяжелыми металлами, например, с двух- и трехвалентным железом, свинцом, кобальтом, кадмием и др. [31].

Способность «Микотона» выводить РН и тяжелые металлы из организма человека была продемонстрирована на группе людей, проживающих на загрязненных территориях. Измерения на установке СИЧ (счетчик излучений человека) показали, что 10-дневный курс «Микотона» (три приема в день по 0,5 г) снижает содержание РН у обследованных лиц от трех до пяти раз (рис. 12) [32].

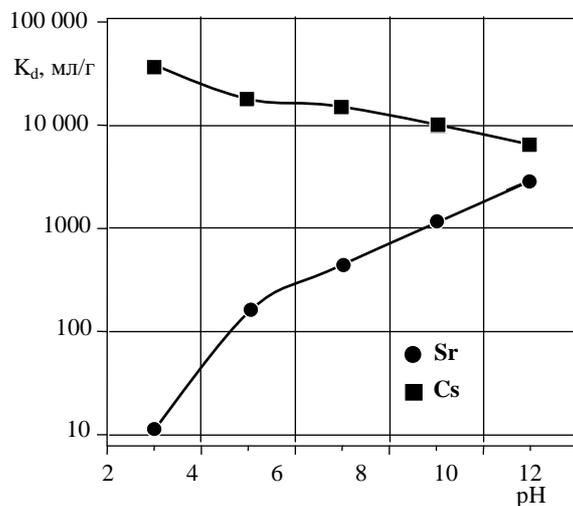


Рис. 11. Зависимость сорбции цезия и стронция от рН на сорбентах «Микотон-Cs» и «Микотон-Sr» соответственно.

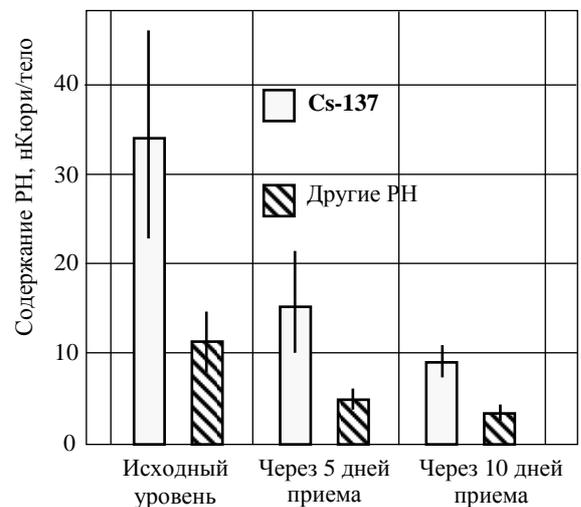


Рис. 12. Способность «Микотона» выводить радионуклиды из тела человека.

«Микотон» выгодно отличается от подавляющего большинства известных энтеросорбентов тем, что он не поглощает легкие биогенные микроэлементы (калий, натрий, кальций, магний и др.) и не нарушает минеральный обмен организма даже при длительном применении. Поэтому он может рассматриваться как наиболее перспективная основа для создания энтеросорбента для защиты персонала от инкорпорированных радионуклидов, работающего в радиационноопасных условиях, и населения, проживающего на радиационнозагрязненных территориях.

В Украине проведены широкие медико-биологические и клинические исследования «Микотона» и показаны его высокие способности по очищению организма не только от РН, но и от различных токсичных метаболитов и бактерий. Сорбционные способности по отношению к патогенным и условно-патогенным микроорганизмам у «Микотона» выше, чем у активированных углей медицинского назначения [33]. У больных хроническим гепатитом применение «Микотона» позволяет снизить повышенные уровни билирубина и холестерина [34, 35]. У больных хроническим гломерулонефритом удается существенно снизить содержание креатинина, мочевины и других токсинов, что повышает эффективность базовой терапии и сокращает сроки лечения [36].

Обширные лабораторные исследования на животных и испытания в ряде клиник показали, что «Микотон» не токсичен, не имеет противопоказаний и эффектов последействия.

Кроме сорбционных свойств «Микотон» обладает также иммунокорректирующими, антиоксидантными, антибактериальными, противовирусными и генопротекторными свойствами за счет наличия в нем меланинов и глюкоканов [37 - 43]. Он способствует нормализации микрофлоры кишечника после курсов антибиотикотерапии.

Высокая радиочувствительность системы крови и иммунитета позволяет рассматривать их параметры в качестве интегральных показателей качества здоровья. Универсальным эффектом длительного воздействия на человека малых доз радиации является активация общевоспалительной реакции с высоким риском трансформации аутоиммунитета нормы в аутоагрессивные реакции. Исследования радиопротекторных свойств «Микотона» проводили на персонале объекта «Укрытие» ЧАЭС – всего 124 сотрудника. Они были разделены на три группы по критерию суммарной дозы радиационного облучения: $<0,20$, $>0,25$ и $>0,50$ Зв по гамма-составляющей. 23 работника, имеющих дозу более 0,50 Зв, прошли курс микотонотерапии (принимали по 0,5 г препарата три раза в сутки в течении 10 дней). Забор крови выполняли до и после курса «Микотона». В качестве контроля обследовали 252 мужчин доноров крови Станции переливания крови Киева [44].

Исследования основных показателей иммунограм персонала объекта «Укрытие» позволили выявить признаки общевоспалительной реакции, усиливающиеся с возрастанием накопленной дозы внешнего облучения. Для этого контингента особую опасность приобретает вероятность выхода общевоспалительной реакции за рамки компенсаторных возможностей организма. Результаты сравнения иммунограм обследованных групп лиц выявляют наличие у подавляющего большинства работников объекта «Укрытие» адаптационной реакции по типу повышенной активации с четко выраженной тенденцией ее перехода в опасное стрессовое состояние. Перевод реакции повышенной активации на нижние уровни (реакции спокойной активации и тренировки) в условиях выполнения особо опасных в радиационном отношении заданий был достигнут путем воздействия на организм курса микотонотерапии, после которого наблюдалась перестройка активированной иммунной функции в направлении практической нормы [44].

При изучении действия глюкоканов на иммунные реакции показано, что нет компонентов иммунной системы, которые бы не реагировали на иммуномодуляторы полисахаридной природы. Действие грибных глюкоканов, входящих в состав «Микотона», связывают с макрофагами и лимфоцитами, как главными компонентами защитной системы организма.

Третий компонент «Микотона» - меланины, являющиеся самыми мощными природными биопротекторами. Благодаря наличию в молекулах большого числа парамагнитных центров они способны нейтрализовать свободные радикалы, возникающие в организме под воздействием радиации, химических и бактериальных токсинов. Как показали наши исследования, глюкокан-меланиновый комплекс проявляет сильные бактериостатические свойства [38 - 40]. Меланины «Микотона» – это гетерополимеры нерегулярного строения. Их уникальным свойством, обеспечивающим высокую реакционную способность, генопротекторную и антиоксидантную активность, является устойчивое свободнорадикальное состояние в виде феноксильных или семихиноновых радикалов, способных взаимодействовать с продуктами окисления ксенобиотиков, свободными радикалами, продуктами радиолиза, тяжелыми металлами и т.д. Генопротекторная активность очищенных меланинов «Микотона» исследовалась на модели радикального процесса метаболической активации аминобифенилов (бензидина и его производных, используемых в лакокрасочной промышленности), а также на модели гипертермического шока клеток крови. Показано, что меланиновые пигменты, выделенные из препарата «Микотон», проявляют антиоксидантную активность в отношении радикальных продуктов метаболической активации канцерогенных аминобифенилов и протекторную функцию в отношении ДНК [42, 43]. Гибель свободнорадикальных продуктов окисления бензидина на полифенольных мономерах меланинов снижает их генотоксичное действие, предотвращая повреждение ДНК.

Таким образом, показано, что «Микотон» в настоящее время является одним из лучших биосорбентов, который имеет хорошие перспективы для детоксикации людей при различных опасных условиях труда и многих заболеваниях, связанных с синдромом общей интоксикации организма. «Микотон» может стать хорошим базисом для создания протекторного препарата для персонала, работающего в радиационноопасных условиях и населения, проживающего на радиационнозагрязненных территориях [45 - 50]

«Микотон» зарегистрирован Минздравом Украины в качестве биологически активной добавки и рекомендован для широкого применения населением, проживающим в неблагоприятных экологических условиях, а также после курсов химио- или радиотерапии.

Выводы

1. Волокна хитин-меланиновых комплексов грибного происхождения обладают высокой удельной сорбционной поверхностью и прочностью, устойчивы к действию кислот, щелочей и органических растворителей, инертны в биологических средах, выдерживают большие нагрузки УФ-облучения и проникающей радиации.

2. Хитин-меланиновые сорбенты обладают высокой извлекающей способностью по отношению к солям тяжелых металлов и изотопам стронция, урана и ТУЭ.

3. Основная масса ионов металлов имеет оптимум связывания с хитин-меланиновыми сорбентами в слабокислой и кислой среде, характерной для желудочного сока человека.

4. Хитин-меланиновые материалы из высших грибов не токсичны и обладают нормализующим эффектом на показатели крови у облученного персонала объекта «Укрытие» и предприятий зоны отчуждения.

5. Хитин-меланиновые материалы могут стать базисом как для создания радиопротекторного препарата для персонала, работающего в радиационноопасных условиях и населения, проживающего на радиационнозагрязненных территориях, так и для создания новых эффективных технологий очистки жидких радиационных отходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жидков А.В., Гончар В.В. Веклич Е.Л. и др. Определение механизмов разрушения и важных физических характеристик облученного топлива и лаваобразных топливосодержащих материалов объекта «Укрытие» // Проблемы Чернобыля. – 1998. - Вип. 2. - С. 25 – 29.
2. Косяков В.Н., Яковлев Н.Г., Велешко И.Е., Горовой Л.Ф. Сорбция актиноидов на хитиновых сорбентах волокнистой структуры // Радиохимия. – 1997. - Т. 39, № 6. - С. 540 - 543.
3. Muzzarelli, R.A.A. Natural Chelatin Polymers // Oxford: Pergamon Press, 1973. – P. 55, 83.
4. Muzzarelli, R.A.A. Chitin // New York :Pergamon Press, 1977. – P. 305.
5. Roberts G.A.F. Chitin chemistry // The MacMilan Press Ltd, printed in Hong Kong. -1992. – 350 p.
6. Inoue, K., Baba, Y., Yoshizuka K. Adsorption of metal ions on chitosan and crosslinked copper(II)-complexed chitozan // Bull. Chem. Soc. Jpn. - 1993. – Vol. 66, No. 10. - P. 2915 - 2921.
7. Феофилова Е.П., Марьин А.П., Ушанова А.Е. и др. Сорбционные свойства и термоокислительная деструкция хитинов и хитозанов, полученных из беспозвоночных и грибов // Изв. АН СССР. - Сер. биологич. - 1982. - № 3. - С. 361 - 370.
8. Косяков В.Н., Велешко И.Е., Яковлев Н.Г. и др. Сорбция радионуклидов хитиновыми сорбентами различного происхождения // Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана: Материалы седьмой междунар. конф. Санкт-Петербург – Репино, 15 - 18 сент. 2003 г. – М., Изд-во ВНИРО, 2003. - С. 320 - 323.
9. Muzzarelli, R.A.A., Tanfani, F., Scarpini, G. Removal and recovery of cupric and mercuric ions from solutions using chitosan-glucan from *Aspergillus niger* // J. Appl. Biochem. – 1980a. – Vol. 2. – P. 54 - 59.
10. Muzzarelli, R.A.A., Tanfani, F., Scarpini, G. Chelating, film-forming, and coagulating ability of the chitosan-glucan complex from *Aspergillus niger* industrial wastes // Biotechnology and Bioengineering. - 1980b. – Vol. 23. – P. 885 - 896.
11. Gorovoj L., Kosyakov V. Chitin and chitosan biosorbents for radionuclides and heavy metals // Advances in Chitin Science. Vol. 2. Proc. 7th ICCS. A. Domard et al., eds. Jacques Andre Publisher, Lyon, France. 1997. - P. 858 - 863.

12. Горовой Л.Ф., Петюшенко А.П. Механизмы сорбции ионов металлов грибами хитинсодержащими комплексами // Новые перспективы в исследованиях хитина и хитозана: Материалы пятой конф. Москва - Щелково, 25 - 27 мая 1999 г. – М.: Изд-во ВНИРО, 1999. - С. 134 - 136.
13. Pempel T., Schinner F. Native fungal pellets as a biosorbent for heavy metals // FEMS Microbiology reviews - 1993. – Vol. 11. – P. 159 - 164.
14. Tsezos M., B. Volesky. The mechanism of uranium biosorption by *Rhizopus arrhizus* // Biotechnology and Bioengineering - 1982a. – 24. – P. 385 - 401.
15. Tsezos M., B. Volesky. Biosorption of uranium and thorium // Biotechnology and Bioengineering - 1981. – Vol. 23. - P. 583 - 604.
16. Tsezos, M. The role of chitin in uranium adsorption by *R. Arrhizus* // Biotechnology and Bioengineering - 1983a. – Vol. 25. – P. 2025 - 2040.
17. Galun M., Keller P., Malki D. et al. Recovery of uranium (VI) from solution using precultured *Penicillium* biomass // Water, Air and Soil Pollution. -1983. - Vol. 20. - P.221 - 232.
18. Galun M., Keller P., Malki D. et al. Removal of uranium (VI) from solution by fungal biomass:inhibition by iron // Water, Air and Soil Pollution. - 1984. - Vol. 21.- P. 411 - 414.
19. Даниляк М.І., Горовий Л.Ф., Баглай В.О. Фізико-хімічні особливості хітин-глюканового комплексу клітинних стінок вищих базидіальних грибів // Укр. ботан. журн. - 1992. - Т. 49, № 1. - С. 68 - 71.
20. Kurita K. Chemical modifications of chitin and chitosan // Chitin Nat. Technol. Proc. 3rd. Int. Conf. "Chitin and Chitosan"1985. Plenum Abstr. - New York, 1986. - P. 287 - 293.
21. Kurita K. Binding of metal cations by chitin derivatives:improvement adsorption ability through chemical modifications // Prog. Biotechnol. - 1987. - 3(Ind. Polysaccharides). - P. 337 - 346.
22. Gorovoj L.F, Kosyakov V.N. Mycoton – new chitin materials produced from fungi // Chitin World. Proc. 6-th Int. Conf. on Chitin and Chitisan. Gdynia, Poland, 16 - 19 Aug 1994 / Eds. Z. S. Karnicki et al. Wirtschaftsverlag NW, Bremerhaven, 1995. - P. 632 - 647.
23. Горовой Л.Ф., Косяков В.Н. Клеточная стенка грибов – оптимальная структура для биосорбции // Биополимеры и клетка. – 1996. - Т. 12, № 4. - С. 49 - 60.
24. Горовой Л.Ф., Косяков В.Н. Способ получения хитинсодержащего материала. - Пат. РФ 2073015, МКИ С 08 В 37/08, 1997.
25. Gorovoj L., Kosyakov V. Adsorption means for radionuclides. EP 1062668. Int. Cl⁷ G21F 9/12. 2002.
26. Косяков В.Н., И.Е. Велешко И.Е., Яковлев Н.Г., Л.Ф. Горовой. Получение, свойства и применение модификаций сорбента Микотон // Радиохимия. – 2004. - Т. 46, №4. - С. 356 - 361.
27. Kosyakov V.N., Yakovlev N.G., Gorovoj L.F. 1. Utilisation of chitin-chitosan biosorbents for environmental and radioactive waste management // Waste management and site restoration. C. Rennou and O. Bitchaeva eds. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1997. P. 119 - 131.
28. Gorovoj L., Kosyakov V., Veleshko I. Chitin biosorbents for radioactive waste decontamination // Chitosan in pharmacy and chemistry. R.A.A. Muzzarelli and C. Muzzarelli, eds. Atec, Italy. 2002. - P. 353.
29. Горовой Л.Ф., Косяков В.Н. Сорбционные свойства хитина и его производных // Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение / Ред. К.Г. Скрыбин, Г.А. Вихорева, В.П. Варламов. – М.: Наука, 2002. - С. 217 - 246.
30. Gorovoj L.F., Petyuschenko A.P. Influence of medium pH on the biosorption of heavy metals by chitin-containing sorbent Mycoton // Advances in Chitin science, vol. 4. - Proc. 3rd Intern. Conf. European Chitin society, Potsdam, Germany, Aug 31 - Sept 3, 1999 - Potsdam: Universitat Potsdam, 2000. - P. 310 - 315.
31. Сушинская Н.В., Кукулянская Т.А., Гавриленко Н.В. и др. Сорбция тяжелых металлов меланинами из некоторых базидиомицетов // Успехи медицинской микологии. Т. 3. Материалы второго всероссийского конгресса по медицинской микологии. – М.: Национальная академия микологии. 2004. - С. 192 - 194.
32. Gorovoj L., Burdyukova L., Zemskov V., Prilutsky A. Chitin health product 'Mycoton' produced from fungi // Proc. 7th Intern. Conf. Chitin Chitosan and Euchis'97 - Advances in chitin science, Lyon, France, Sept 3 - 5 1997, Vol. 2 - Lyon: Jacques Andre Publisher, 1997 - P. 648 - 656.
33. Прилуцький О.І., Горовий Л.Ф., Земсков В.С. Застосування хітинового сорбенту "Мікотон" для активної детоксикації організму в хірургічному лікуванні хворих з механічною жовтяницею непухлинного генезу // Укр. наук.-мед. молодіжн. журн. – 1997. - № 4. - С. 26 - 29.
34. Наконечна А.А., Дранник Г.М., Кушко Л.Я.та ін. Клініко-імунологічна ефективність препарату Мікотон в комплексному лікуванні хронічних гепатитів // Імунологія та алергологія. – 1999. - № 4. С. 41 - 45.

35. *Nakonechna A.A., Drannik G.N., Gorovoj L.F. et al.* Clinicoimmunological efficiency of the chitin-containing drug *Mycoton* in complex treatment of a chronic hepatitis // *Advances in Chitin science*, vol. 4 - Proc. 3rd Intern. Conf. European Chitin society, Potsdam, Germany, Aug 31-Sept 3 1999. - Potsdam: Universitat Potsdam, 2000. - P. 270 - 275.
36. *Сенюк Х.В., Сенюк О.Ф., Горовой Л.Ф.* Эффективность хитинсодержащего препарата Микотон в комплексном лечении больных хроническим гломерулонефритом // *Успехи медицинской микологии*. Т. 3. Материалы второго всероссийского конгресса по медицинской микологии. – М.: Национальная академия микологии. 2004. - С. 170 - 172.
37. *Наконечна А.А., Дранник Г.Н., Кушко Л.Я., Горовой Л.Ф.* Імуномодулюючі властивості препарату Микотон // *Ліки України*. – 2000. - № 4. - С. 52 – 54.
38. *Gorovoj L., Burdyukova V., Zemskov V., Prilutsky A.* Chitin product *Mycoton* as an antimicrobial remedy // *Polish chitin society - Progress on chemistry and application of chitin and its derivatives* / Ed. H.Strusczyk - Vol. 1999 - Lodz, 1999. - P. 7 - 17.
39. *Gorovoj L., Seniouk O., Beketova G. et al.* Use of the chitin-containing preparation *Mycoton* in pediatric gastroenterology // *Chitosan per os from dietary supplement to drug carrier* /Ed. R.A.A. Muzzarelli - Ancona: Atec, Grottammare, 2000. - P. 201 - 221.
40. *Gorovoj L., Senyuk O., Beketova G. et al.* Treatment of *Helicobacter*, *Herpes* and *Candida* infections of the digestive tract // *Chitosan in pharmacy and chemistry*. R.A.A. Muzzarelli and C. Muzzarelli, eds. Atec, Italy, 2002. - P. 151 - 155.
41. *Кукулянская Т.А., Курченко В.П., Гавриленко Н.В. и др.* Генопротекторные свойства грибных меланинов. *Успехи медицинской микологии* // Материалы второго всероссийского конгресса по медицинской микологии. Т. 3. – М.: Национальная академия микологии, 2004. - С. 153 - 155.
42. *Сенюк О.Ф., Ковалев В.А., Паламарь Л.А. и др.* Радиосорбирующие и генопротекторные свойства меланин-глюкан-хитинового комплекса из высших базидиомицетов // *Медико-биологические проблемы противолучевой и противохимической защиты*. - СПб.: Фолиант, 2004. - С. 319 - 321.
43. *Senyuk O., Zhidkov A., Kovalyov V., L. et al.* Capacity of chitin-containing preparation *Mycoton* to protect the genome // 6th International Conference of the European Chitin Society. Poznan, Poland. Aug. 31 Sept. 3, 2004. P. VIII-6.
44. *Сенюк О.Ф., Горовой Л.Ф., Тарасенко П.Д. и др.* Способность Микотона адаптировать гематоиммунную функцию к повышенному радиационному облучению // *Проблемы противолучевой защиты: Материалы Всерос. конф. Москва, 16 - 17 нояб. 1998 г.* – М., Научный совет РАН по проблемам радиобиологии, 1998. - С. 105.
45. *Сенюк О.Ф., Горовой Л.Ф., Трутнева И.А.* Использование хитинового препарата Микотон в качестве радиопротектора. Новые перспективы в исследованиях хитина и хитозана // Материалы пятой всерос. конф. Москва - Щелково, 25 - 27 мая 1999 г. - М.: Изд-во ВНИРО, 1999. - С. 193 - 197.
46. *Сенюк О.Ф., Горовой Л.Ф., Данилов В.М.* Радиопротекторы нового поколения для радиационной защиты персонала в условиях современного объекта «Укрытие» // *Проблемы Чернобиля*. - 2001. - Вып. 7. - С. 219 - 229.
47. *Табачников С.И., Сенюк О.Ф., Оськина В.Н. и др.* Использование радиопротекторов-адаптогенов для усиления защиты персонала объекта «Укрытие» от экстраординарных производственных условий // *Международ. журн. радиацион. медицины*. – 2001. - Т. 3, № 1-2. - С. 298 - 299.
48. *Senyuk O., Gorovoj L.* Health protection and restoration under low-level irradiation conditions using a *Mycoton* preparation // *Int. J. Medicinal Mushrooms*. – 2001. - Vol. 3, No. 2-3. - P. 219 - 220.
49. *Сенюк О.Ф., Ковалев В.А., Паламарь Л.А. и др.* Радиопротекторные свойства меланин-глюкан-хитинового комплекса из высших базидиомицетов при облучении линейных мышей «чернобыльским спектром» ионизирующих облучений в диапазоне средних и малых доз // *Медико-биологические проблемы противолучевой и противохимической защиты*. СПб.: Фолиант, 2004. - С. 261 - 262.
50. *Сенюк О.Ф., Мышковский Н.М., Ивченко В.Г. и др.* Перспективы использования хитин-меланин-глюкан-содержащих материалов в мероприятиях радиационной защиты // *Проблемы Чернобиля*. – 2004. - Вып. 14. - С. 151 - 156.

Поступила в редакцию 16.03.05,
после доработки 14.04.05.

47 РАДИОСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ХІТИН-МЕЛАНІНОВИХ КОМПЛЕКСІВ І ПЕРСПЕКТИВИ ЇХ ВИКОРИСТАННЯ В РАДІАЦІЙНОМУ ЗАХИСТІ**Л. Ф. Горовий, В. М. Косяков, І. Є. Велешко, М. Г. Яковлев, О. Ф. Сенюк**

Представлено результати вивчення сорбційної активності хітин-меланінових комплексів природного походження по відношенню до різних актиноідів. Найхарактернішим і вагомішим для сорбції на вказаних комплексах макромолекул є хелатний механізм, потім йде адсорбційне осадження нерозчинних солей металів. Внесок ван-дер-ваальсових сил та іонного механізму у зв'язуванні металів з компонентами клітинної стінки грибів незначний. Хітин-меланінові сорбенти володіють високою зв'язуючою здатністю по відношенню до солей важких металів та ізотопів стронцію, урану, трансуранових елементів, зокрема до америцію. Основна маса іонів металів має оптимум зв'язування з хітин-меланіновим сорбентами в слабнокислому й кислому середовищі, характерному для шлункового соку людини. Здатність «Мікотону» виводити радіонукліди і важкі метали з організму людини було продемонстровано на групі людей, які проживають на забруднених територіях.

47 RADIOSORBPTIVE PROPERTIES OF CHITIN-MELANIN COMPLEXES AND PROSPECT OF THEIR USE IN RADIATION DEFENCE**L. F. Gorovoj, V. N. Kosyakov, N. G. Yakovlev, O. F. Senyuk**

The results of study of sorbtion activity of chitin-melanin complexes of natural origin in relation to different aktinoyds are represented. The most characteristic and ponderable for sorbtion there is a khelatny mechanism on and these makromolekules, the adsorption besieging of insoluble salts of metals goes after. Role of Van-der-vaal's forces and ionic mechanism in fastening of metals by the components of cellular wall of Fungy is insignificant. The «Mykoton» ability to destroy radionuclides and heavy metals from the human organism was shown on the group of people resident on territories contaminated by radiation.