

УДК 661.734.1

DOI: 10.21323/2618-9771-2018-1-2-55-62

Оригинальная научная статья

# ХИТИН- И ХИТОЗАНОВЫЕ БИОСОРБЕНТЫ ИЗ МИЦЕЛИАЛЬНЫХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

Новинюк Л.В., Кулёв Д.Х.,\* Негруца И.В., Велинзон П.З.

Всероссийский научно-исследовательский институт пищевых добавок — филиал Федерального научного центра пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН, Санкт-Петербург, Россия

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:**мицелий, *Aspergillus niger*, хитин и хитозан, изотермы сорбции меди, свинца.

Цель работы заключается в изучении сорбционной способности хитин и хитозансодержащих ингредиентов, выделенных из мицелия гриба *Aspergillus niger*. Установлено, что сорбционная емкость хитозанглюканового комплекса по отношению к ионам свинца и меди (130–140 мг/г) значительно выше, чем у хитинглюканового комплекса (50–80 мг/г). Изотермы сорбции хорошо описываются теоретической моделью Лэнгмюра с коэффициентом детерминации  $R^2 = 0,996$ . Показано, что механизм сорбции на хитин- и хитозановых биополимерах имеет сложный характер образования хелатных комплексных соединений на основе ионной и координационной связей.

Результаты исследований свидетельствуют о перспективности получения из мицелиальных отходов производства лимонной кислоты хитин- и хитозансодержащих биополимеров функционального назначения, сорбционноактивных по отношению к ионам тяжелых металлов и радионуклидам.

Original scientific paper

## CHITIN- AND CHITOSAN BIOSORBENTS FROM CITRIC ACID MYCELIAL INDUSTRIAL WASTE

Ludmila V. Novinyuk, Dmitrii Kh. Kulyov\*, Iliana V. Negrutsa, Polina Z. Velinzon

All-Russia Research Institute for Food Additives — Branch of V.M. Gorbатов Federal Research Center for Food Systems of RAS, St. Petersburg, Russia

**KEY WORDS:**mycelium, *Aspergillus niger*, chitin and chitosan, cuprum and lead sorption isotherms.

The goal of this study is to examine sorption capacity of chitin-glucan (ChGC) and chitosan-glucan (CsGC) biopolymer complexes extracted from the fungus *Aspergillus niger* mycelium. According to the findings chitosan-glucan complex sorbs lead and copper ions (130–140 mg/g) better than chitin-glucan complex (50–80 mg/g). Langmuir theoretical model with  $R^2 = 0,996$  determination coefficient well describe sorption isotherms. It is shown the chelate complex formation compound character based on ion and coordination bonds by chitin and chitosan biopolymers is more complex. According to test results the production of chitin and chitosan containing biopolymers from citric acid production mycelium by-products has a good future. The above biopolymers have a functional use. Besides of that they sorbs heavy metals and radionuclide ions.

**1. Введение**

Хитин (поли-N-ацетил-1,4-D-глюкозамин), представляющий собой структурный аналог целлюлозы, относится к наиболее распространённым в природе азотсодержащим полиаминсахаридам. Хитин является основным компонентом панцирей ракообразных (крабов, креветок, криля), а также входит в состав клеточной стенки грибов [1,2]. Хитину и его деацетилированному производному хитозану в настоящее время уделяется особое внимание в связи с уникальностью проявляемых ими свойств и широкими возможностями использования их в биотехнологии, медицине, пищевой промышленности, в сельском хозяйстве, косметологии [1,3]. Эти соединения обладают высокой биологической активностью, ранозаживляющими, противовоспалительными и радиопротекторными свойствами, способностью связывать и выводить из организма липиды, холестерин, а также различные токсины и бактерии, что позволяет использовать их в качестве энтеросорбентов. Благодаря наличию в составе высокоактивных функциональных аминогрупп, они способны образовывать хелатные соединения с катионами тяжёлых металлов и радионуклидами и сорбировать их [4]. Особенно важно, что эти природные биополимеры полностью биоразлагаемы и безопасны как для человека, так и для окружающей среды.

В настоящее время хитин получают, главным образом, путем переработки панцирей ракообразных. В то же время, альтернативным сырьевым источником хитина и его производных могут стать мицелиальные отходы производства пищевой лимонной кислоты [5]. Известно, что в клеточной стенке гриба — продуцента *Aspergillus niger* содержится до 40% хитина в виде хитинглюканового комплекса [6].

Имеются сведения о том, что хитозанглюкановые биополимеры из грибной биомассы превосходят хитозан из ракообразных по сорбционным и другим ценным свойствам [7]. В связи с этим изучение сорбционных свойств хитин- и хитозанглюкановых соединений, выделенных из мицелиальной биомассы гриба *Aspergillus niger*, представляет научный и практический интерес.

Цель настоящей работы заключается в изучении сорбционной способности и обосновании теоретической модели сорбции ионов  $Cu^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  хитин- и хитозанглюкановыми биополимерами, полученными из мицелиальных отходов производства лимонной кислоты.

**2. Материалы и методы**

В качестве объектов исследования использовались образцы хитинглюканового комплекса (ХГК) и его деацетилированного продукта хитозанглюканового комплекса

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Новинюк Л.В., Кулёв Д.Х., Негруца И.В., Велинзон П.З. Хитин- и хитозановые биосорбенты из мицелиальных отходов производства лимонной кислоты. *Пищевые системы*. 2018; 1(2): 55–62. DOI: 10.21323/2618-9771-2018-1-2-55-62

FOR CITATION: Novinyuk L.V., Kulyov D.Kh., Negrutsa I.V., Velinzon P.Z. Chitin- and hitosan biosorbents from citric acid mycelial industrial waste. *Food systems*. 2018; 1(2): 55–62. (In Russ.). DOI: 10.21323/2618-9771-2018-1-2-55-62

(ХТЗ ГК), полученные по разработанной в институте технологии из мицелиальных отходов биотехнологического производства лимонной кислоты [7]. Выделение ХГК проводили путем кислотнo-щелочной обработки биомассы, проведения депротенизации и деминерализации с последующим удалением продуктов гидролиза сопутствующих белковых соединений, липидов, пигментов и минеральных веществ. Синтез ХТЗ ГК осуществляли при деацетилировании ХГК воздействием концентрированных растворов гидроокиси натрия. Степень деацетилирования при этом составляла от 82 % до 95 %.

Оценку сорбционной способности полученных образцов ХГК и ХТЗ ГК проводили по сорбции ионов меди ( $\text{Cu}^{2+}$ ) и свинца ( $\text{Pb}^{2+}$ ) в статических условиях при температуре  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  соответственно из сернокислых и азотнокислых водных растворов этих солей. Перед испытанием сорбенты тщательно измельчали до порошкообразного состояния. Соотношение между объёмом раствора ( $\text{дм}^3$ ) и массой сорбента (г) составляло 1:2. Количество сорбированного металла рассчитывали по разности концентраций ионов металла в растворе до и после сорбции. Для определения концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  в растворах использовали метод йодометрического титрования, для определения содержания свинца — колориметрический сульфидный метод, основанный на измерении оптической плотности на спектрофотометре. Погрешность измерений составила 0,1–0,5  $\text{мг/дм}^3$ . Статистическую обработку экспериментальных данных выполняли с использованием пакета прикладных программ Statistica.

### 3. Результаты и обсуждение

По экспериментальным данным проведённых исследований получены изотермы сорбции (Рис.1,2,3,4,5), устанавливающие зависимость величины сорбционной равновесной ёмкости ( $A$ ,  $\text{мг/г}$ ) от концентрации сорбата ( $C$ ,  $\text{г/дм}^3$ ).

Анализ изотерм адсорбции показывает, что сорбционная способность ХТЗ ГК значительно выше ХГК, как по сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (рис. 1), так и ионов  $\text{Pb}^{2+}$  (Рис. 2) за счёт наличия в хитозангликокановом комплексе первичных аминогрупп ( $-\text{NH}_2$ ). Присутствие ацетильных групп в ХГК возможно также дополнительно создает стерические затруднения при сорбции ионов  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ .

По характеру кривых полученные изотермы сорбции в соответствии с классификацией БДДТ (Бруннауэра, Деминга, Деминга и Теллера) можно отнести к I типу изотерм сорбции [8]. С целью выявления закономерности сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  на ХГК и ХТЗ ГК экспериментальные изотермы были математически представлены с использованием трёх теоретических моделей адсорбции: Лэнгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича, наиболее часто используемых для описания равновесных сорбционных процессов [8,9].

Теория Лэнгмюра характеризует мономолекулярную сорбцию на однородной поверхности твёрдой фазы, у которой все адсорбционные центры равноценны (уравнения 1,2):

$$A = \frac{A_{\max} k_1 C}{1 + k_1 C}, \quad (1)$$

или в линейной форме:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\max}} + \frac{1}{A_{\max} k_1 C}, \quad (2)$$

где  $A_{\max}$  — величина предельной ёмкости адсорбента (ёмкость моно-слоя),  $\text{мг/г}$  сорбента;

$k_1$  — концентрационная константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность процесса сорбции,  $\text{дм}^3 \text{ моль}^{-1}$ ;  
 $C$  — равновесная концентрация адсорбата в растворе,  $\text{г/дм}^3$ .

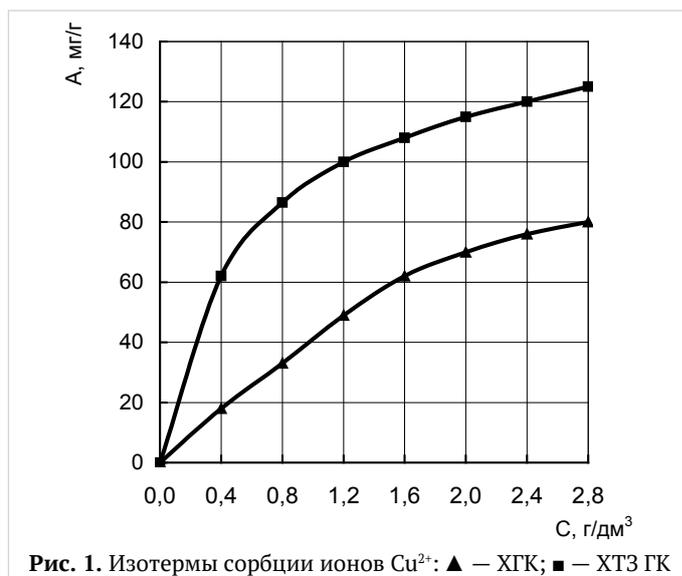


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ : ▲ — ХГК; ■ — ХТЗ ГК

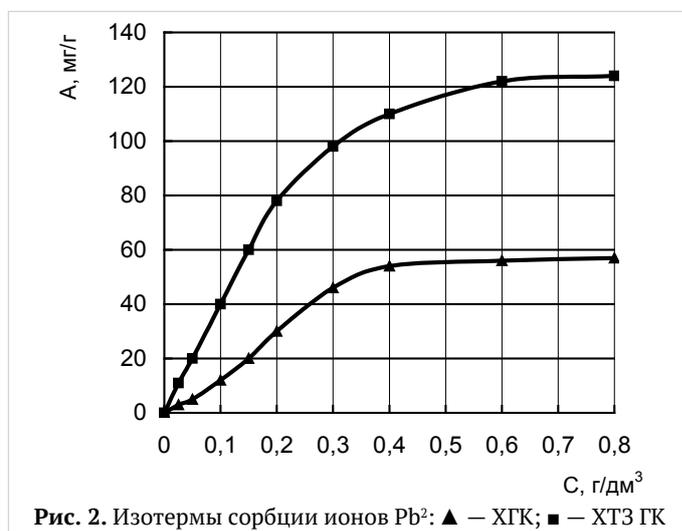


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов  $\text{Pb}^{2+}$ : ▲ — ХГК; ■ — ХТЗ ГК

Уравнение Лэнгмюра, как правило, очень хорошо с высоким коэффициентом корреляции описывает равновесную сорбцию ионов тяжёлых металлов полисахаридными сорбентами, что объясняет его наиболее частое использование [10].

Модель Фрейндлиха достаточно широко применяют для описания адсорбции растворенного вещества из раствора на неоднородной поверхности твёрдого тела, используя эмпирическое уравнение в виде степенной функции (3) или линейной форме (4):

$$A = k_2 C^n, \quad (3)$$

$$\ln A = \ln k_2 + \frac{\ln C}{n}, \quad (4)$$

где  $k_2$  и  $n$  — константы уравнения Фрейндлиха.

Теория объёмного заполнения микропор (ТОЗМ) используется, в основном, для описания процессов сорбции на микропористых адсорбентах [9]. В ряде работ [10, 11] сообщается о применении модели ТОЗМ к описанию изотерм сорбции ионов  $\text{Pb}^{2+}$  различными полисахаридами. Авторами работы [12] было показано, что все три выше названные модели, в том числе ТОЗМ, описывают сорбцию ионов  $\text{Pb}^{2+}$  биомассой грибов *Aspergillus parasiticum* с коэффициентом корреляции не ниже 0,97. Уравнение ТОЗМ применительно к процессам сорбции из растворов (уравнение Дубинина-Радушкевича) имеет вид (5):

$$\ln A = \ln A_{\max} - \left[ \frac{RT}{E} \ln \frac{C_s}{C_p} \right]^m, \quad (5)$$

где  $A$  – равновесное количество адсорбированного вещества при данной температуре (г-моль/кг);

$C_s$  – растворимость сорбата в воде (моль/кг растворителя);

$C_p$  – равновесная концентрация сорбата (моль/кг);

$R$  – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/моль $^{\circ}$ К);

$T$  – абсолютная температура по Кельвину,  $^{\circ}$ К;

$E$  – характеристическая энергия адсорбции, Дж/ моль;

$m$  – параметр, связанный со структурой адсорбента.

В результате математической обработки нами получены изотермы адсорбции в линейной форме, графически представленные в координатах  $1/A=f(1/C)$ ,  $\ln A=f(\ln C)$  и  $\ln A=f(\ln C_s/C)$  (Рис. 3,4,5).

Установлено, что все три используемые модели достаточно хорошо описывают процесс сорбции катионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  хитин- и хитозангликокановыми биополимерами, выделенными из мицелия гриба *Aspergillus niger*. Однако наиболее адекватно с высоким коэффициентом детерминации ( $R^2=0,99$ ) рассматриваемые сорбционные процессы аппроксимируются уравнением Лэнгмюра. С некоторым

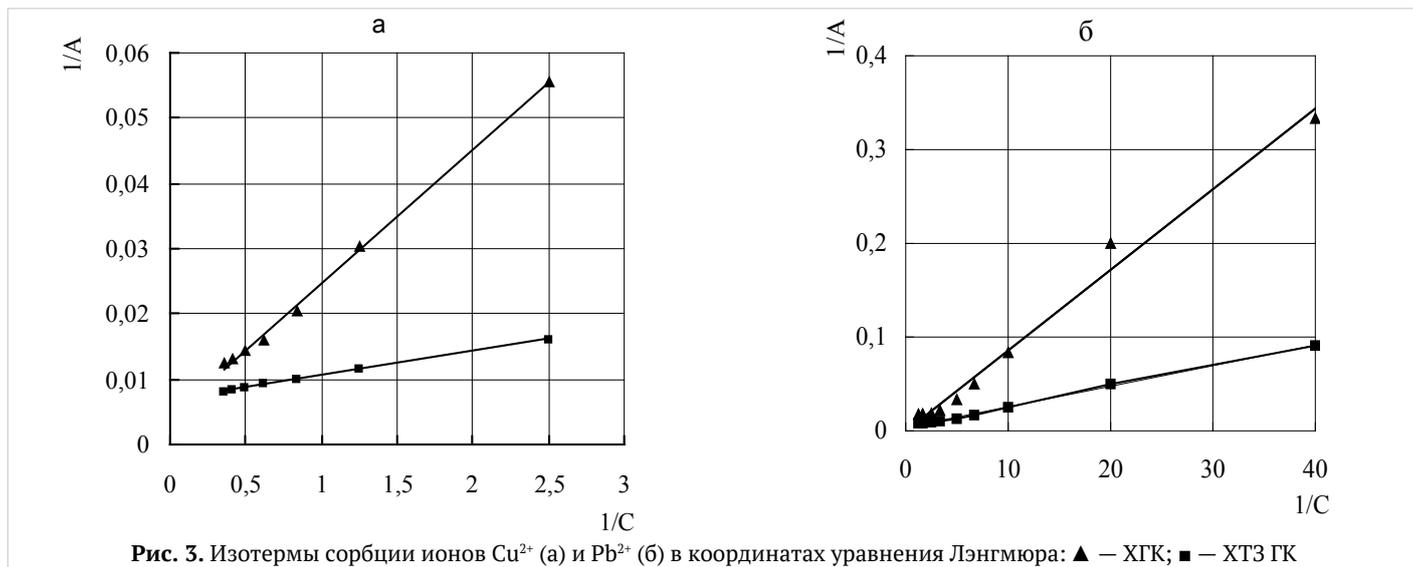


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (а) и  $\text{Pb}^{2+}$  (б) в координатах уравнения Лэнгмюра:  $\blacktriangle$  – ХГК;  $\blacksquare$  – ХТЗ ГК

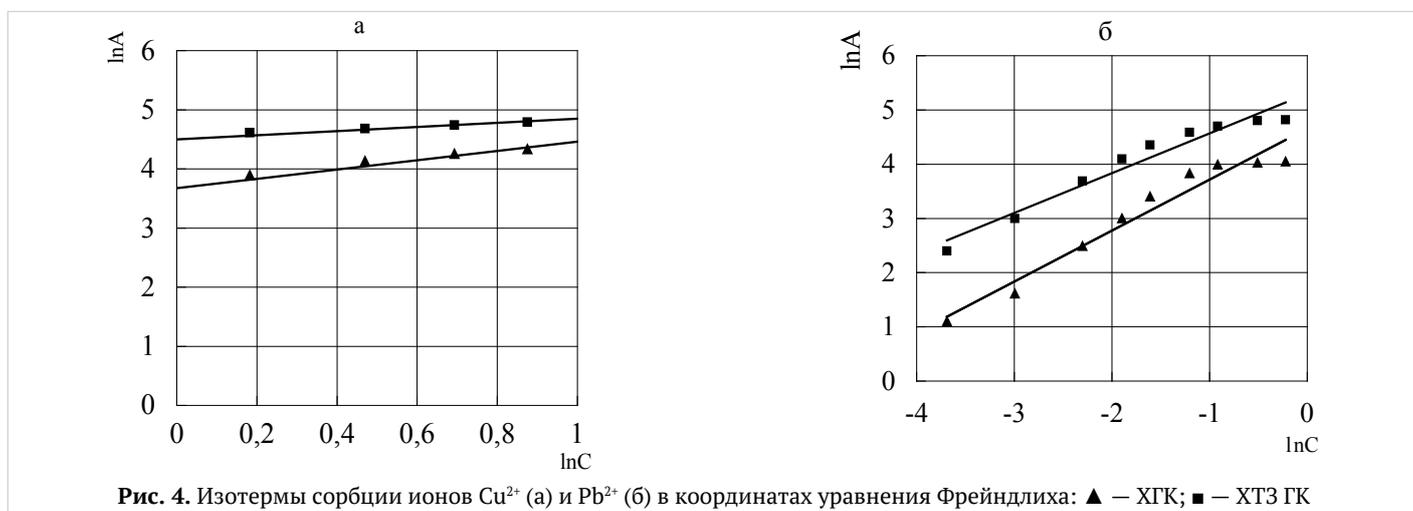


Рис. 4. Изотермы сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (а) и  $\text{Pb}^{2+}$  (б) в координатах уравнения Фрейндлиха:  $\blacktriangle$  – ХГК;  $\blacksquare$  – ХТЗ ГК

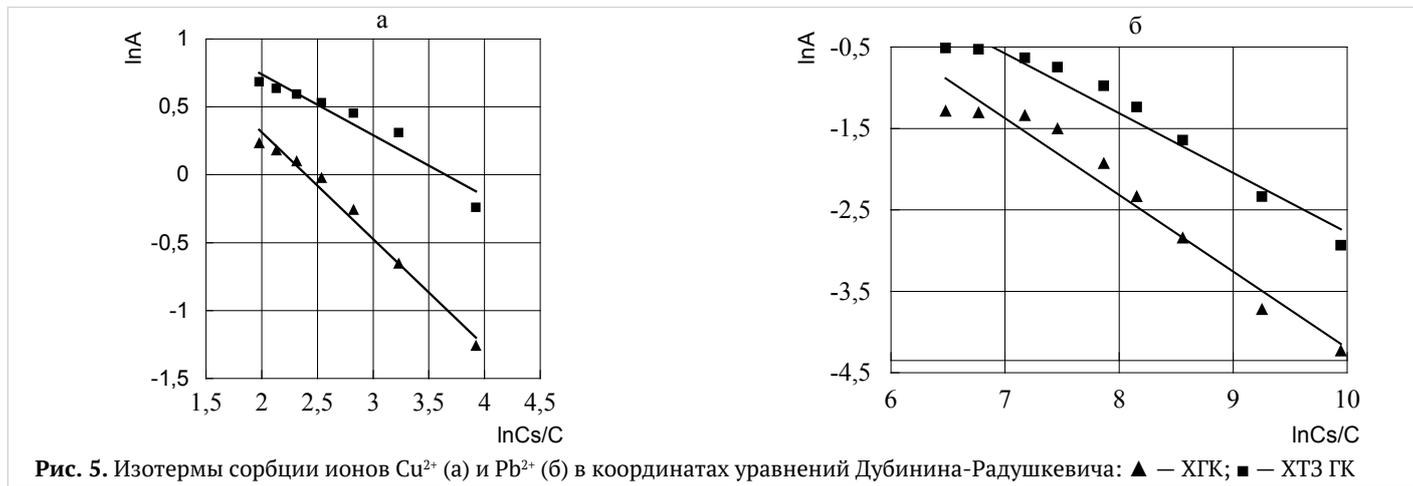


Рис. 5. Изотермы сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (а) и  $\text{Pb}^{2+}$  (б) в координатах уравнений Дубинина-Радужкевича:  $\blacktriangle$  – ХГК;  $\blacksquare$  – ХТЗ ГК

Таблица 1

Параметры равновесной сорбции ионов  $Cu^{2+}$  на ХГК и ХТЗ ГК

Сорбент	Модель Лэнгмюра		Модель Фрейндлиха		Модель Дубинина-Радушкевича	
	$A_{max}$ , моль/кг	$k_1$ , дм <sup>3</sup> /моль	$k_2$	$n$	$A_{max}$ , моль/кг	$E$ , кДж/моль
ХГК	1,27±0,20	38,40±4,3	39,4±4,5	0,79±0,03	66	3,05±0,20
ХТЗ ГК	2,20±0,28	122,85±6,7	89,9±6,3	0,35±0,02	5,14	5,43±0,28

Таблица 2

Параметры равновесной сорбции ионов  $Pb^{2+}$  на ХГК и ХТЗ ГК

Сорбент	Модель Лэнгмюра		Модель Фрейндлиха		Модель Дубинина-Радушкевича	
	$A_{max}$ , моль/кг	$k_1$ , дм <sup>3</sup> /моль	$k_2$	$n$	$A_{max}$ , моль/кг	$E$ , кДж/моль
ХГК	0,38 ± 0,08	305,0 ± 10,6	105,4 ± 8,3	0,94 ± 0,04	95,0	2,59 ± 0,12
ХТЗ ГК	0,71 ± 0,10	640,2 ± 14,4	200,3 ± 10,6	0,73 ± 0,03	183,1	3,32 ± 0,16

отклонением от теоретического изотермы сорбции  $Cu^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  на ХГК и ХТЗ ГК описываются уравнением Фрейндлиха (соответственно  $R^2=0,97$  и  $R^2=0,96$ ) и Дубинина-Радушкевича  $R^2=0,95$  и  $R^2=0,94$ .

Из полученных линейных зависимостей определены параметры равновесной сорбции ионов  $Cu^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  на ХГК и ХТЗ ГК (Табл. 1 и 2).

Величины максимальной сорбционной ёмкости  $Cu^{2+}$  и  $Pb^{2+}$ , определённые по уравнению Лэнгмюра, составили для ХГК — (80–81) мг/г и для ХТЗ ГК — (140–152) мг/г. Следует отметить высокую вероятность возможности применения уравнения Дубинина-Радушкевича (теория ТОЗМ) для описания процессов равновесной сорбции ионов  $Cu^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  на биополимерных хитин- и хитозансодержащих сорбентах. Однако сравнение значений максимальной сорбционной ёмкости, определённой по моделям Лэнгмюра и ТОЗМ (по уравнению Дубинина-Радушкевича при  $m=1$ ), даёт несколько отличающиеся величины предельной сорбции ионов  $Cu^{2+}$  и  $Pb^{2+}$ . Это возможно объяснить различием в закономерностях протекания процесса сорбции на микропористых и полиаминосакхаридных сорбентах.

Как показывают расчёты константы Фрейндлиха ( $n$ ), характеризующей интенсивность сорбционного процесса, энергия связи сорбент-сорбат при  $n < 1$  возрастает по мере заполнения поверхности твёрдой фазы. Это свидетельствует о том, что сорбционные центры сорбента неравноценны и механизм взаимодействия функциональных групп с сорбатом имеет различный характер.

Относительно высокие значения эффективной характеристической энергии сорбции, определённые по уравнению Дубинина-Радушкевича (2,6–5,5) свидетельствуют о механизме сорбции  $Cu^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  на исследуемых биополимерных материалах, основанном на образовании устойчивых структур сорбата с функциональными группами сорбента. Механизм взаимодействия ионов металлов с хитозангликановым сорбентом, как установлено, предполагает образование прочных комплексных хелатных соединений сорбируемых ионов с карбоксильными и аминогруппами на основе ион-

ной и координационной связи. Такой же механизм выдвигается и в работе автора [13].

Полученные в рамках классических моделей равновесия параметры важны как для понимания механизма сорбции, так и для оптимизации сорбционных процессов, протекающих при сорбции  $Cu^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  на выделенных из мицелиальной биомассы хитин- и хитозангликановых материалах.

4. Выводы

Проведённые исследования по сорбции ионов  $Cu^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  на хитин- и хитозангликановых биополимерах, выделенных из мицелиальной массы гриба *Aspergillus niger* — продуцента пищевой лимонной кислоты, позволили оценить их сорбционную способность. Установлено, что деацетилированный биокомплекс ХТЗ ГК обладает более высокой величиной сорбционной ёмкости по сравнению с ХГК за счёт наличия высокоактивных первичных аминогрупп. Математическая обработка экспериментально полученных изотерм сорбции в рамках трёх теоретических моделей адсорбции показала, что процесс равновесной сорбции этих ионов на ХГК и ХТЗ ГК достаточно хорошо с высоким коэффициентом детерминации описывается уравнениями Лэнгмюра ( $R^2=0,99$ ), Фрейндлиха ( $R^2=0,96$ ) и Дубинина-Радушкевича ( $R^2=0,95$ ), однако наиболее точно определить предельную сорбционную ёмкость сорбентов позволяет модель Лэнгмюра.

Определённые параметры равновесной сорбции  $Cu^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  на ХГК и ХТЗ ГК позволили установить закономерности и механизм сорбционного взаимодействия между адсорбатом и адсорбционными центрами биополимерных комплексов, основанный на образовании устойчивых хелатных комплексов.

Результаты исследований позволяют сделать вывод о том, что хитин и хитозансодержащие биополимеры природного происхождения из мицелия гриба *Aspergillus niger* обладают высокой сорбционной активностью и могут быть использованы как функциональные ингредиенты для удаления тяжёлых металлов и радионуклидов.

1. Introduction

Chitin (poly-N-acetyl-1,4-D-glucosamine) is a cellulose structural analogue and belongs to the most common natural nitrogen-containing polyaminosaccharides. It is the main shellfish component (crabs, shrimps, krill) and form part of the composition of fungal cell wall [1,2]. Chitin and its diacetylated derivative chitosan with their unique properties attract specific attention nowadays. They can be widely used in biotechnology, medicine, food industry, agriculture and cosmetology [1,3].

Having a high biological activity they possess wound-healing, antitumour and radioprotective properties. They are able to bind and remove lipids, cholesterol, different toxins and bacteria from the body and can be used as enterosorbents. Besides of that they contain highly active functional amine groups and can form chelate compounds with heavy metal cations, radionuclides and adsorb them [4]. The most important is that these natural biopolymers are biodegradable and safe for human beings and environment.

Chitin is obtained mainly by crustacean shell processing today. Large tonnage mycelial by-products of citric acid production may become an alternative resource of chitin and its derivatives [5]. It is known, the fungus *Aspergillus niger* cell wall contains up to 40% of chitin in the form of chitin-glucan complex [6].

According to the existing data, chitin-glucan biopolymers from fungal biomass possess better sorption capacity and other valuable properties as compared with crustacean chitosan [7]. Studies on sorption capacity of chitin- and chitosan-glucan compounds extracted from *Aspergillus niger* fungal mycelial biomass are very important from scientific and practical point of view.

The goal of this paper is to examine sorption capacity and establish an abstract model for adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  ions by chitin- and chitosan-glucan biopolymers extracted from the mycelial by-product of the citric acid production.

**2. Materials and Methods**

Samples of chitin-glucan (ChGC) complex and its diacetylated chitosan-glucan complex (CsGC) were used as study objects. The samples were produced from mycelial by-products of the citric acid biotechnological production by the technology developed in the Institute [7]. ChGC was extracted by biomass acid-alkali treatment, deproteinisation and demineralisation with further removal of hydrolysis products, including associated proteins, lipids, pigments and mineral substances. CsGC synthesis was carried out at ChGC deacetylation by sodium hydroxide concentrated solutions. Deacetylation level was 82% to 95%.

Sorption capacity of ChGC and CsGC samples was evaluated by cuprum ( $\text{Cu}^{2+}$ ) and lead ( $\text{Pb}^{2+}$ ) adsorption from sulfurous and nitrate solutions of these salts correspondingly under static conditions and the temperature regime  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . The selected samples were intensively powdered before the trial started. Correlation between the solution volume ( $\text{dm}^3$ ) and the sample mass (g) was 1:2. The quantity of adsorbed metal ions was calculated by the difference of metal concentration in the solution before and after sorption. Iodometric titration was used to determine  $\text{Cu}^{2+}$  concentration in solutions, and calorimetric sulfide method based on optical density measurement in the double-beam spectrophotometer SHIMADZU UV-1800 with 190–1100 nm range was used to determine  $\text{Pb}^{2+}$  content. The measurement error was 0.1–0.5  $\text{mg}/\text{dm}^3$ . The observed data statistics was carried out using *Statistica* application package.

**3. Results and Discussion**

Sorption isotherms obtained by experiments (Figures 1,2,3,4,5) correlate the equilibrium sorption value ( $A$ ,  $\text{mg}/\text{g}$ ) and sorbate concentration ( $C$ ,  $\text{g}/\text{dm}^3$ ). Sorption isotherm analysis shows the CsGC sorption capacity is higher than ChGC by  $\text{Cu}^{2+}$  (Fig.1) and  $\text{Pb}^{2+}$  ions (Fig.2) because of primary amine groups ( $-\text{NH}_2$ ) in the chitosan-glucan complex. According to the experimental data amine nitrogen mass fraction in CsGC is 1.5 times higher than in ChGC. Acetylic groups presented in ChGC probably induce additional steric hindrances while sorbing  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  ions.

Curve characteristics show it is possible to assign the obtained isotherms to the Type I adsorption isotherms in conformity with BDDT classification (Brunauer, Deming, Deming-Teller) [8]. With the aim to reveal the trends of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  ions sorption on ChGC and CsGC, experimental isotherms were expressed in mathematical terms using three theoretical adsorption models: Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, the most frequently applied to describe equilibrium adsorption processes [8,9]. Langmuir theory outlines monomolecular adsorption on the solid uniform surface where all adsorption centers are equal (equations 1, 2):

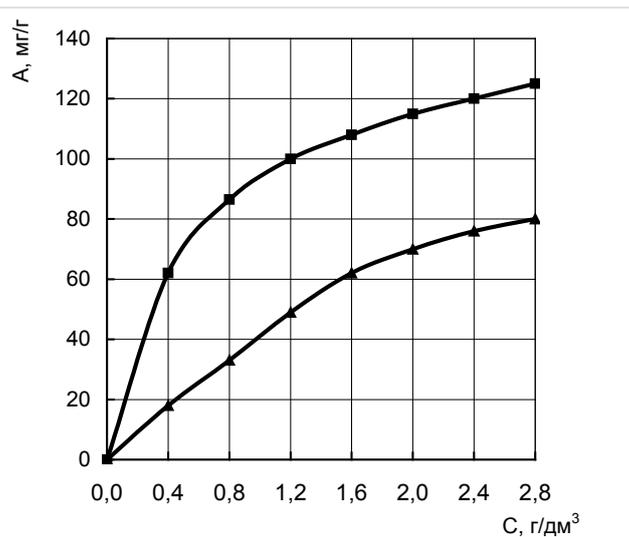


Fig. 1.  $\text{Cu}^{2+}$  ion sorption isotherms  $\blacktriangle$  – ChGC;  $\blacksquare$  – CsGC

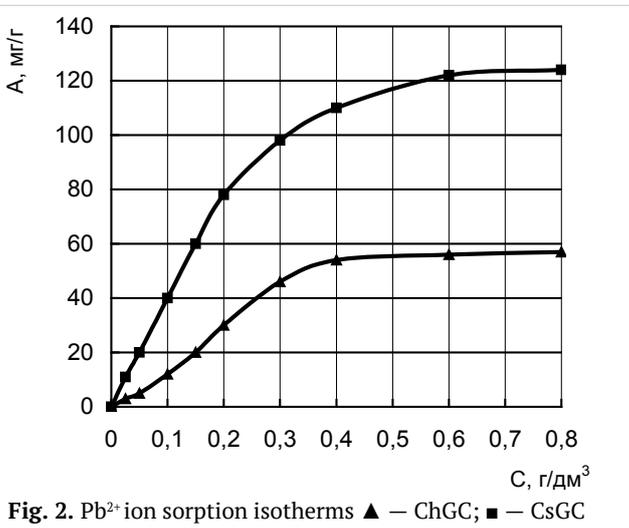


Fig. 2.  $\text{Pb}^{2+}$  ion sorption isotherms  $\blacktriangle$  – ChGC;  $\blacksquare$  – CsGC

$$A = \frac{A_{\max} k_1 C}{1 + k_1 C}, \tag{1}$$

or in a linear form:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\max}} + \frac{1}{A_{\max} k_1 C}, \tag{2}$$

where  $A_{\max}$  – maximum (limiting) sorption capacity,  $\text{mg}/\text{g}$ ;  
 $k_1$  – Langmuir sorption equilibrium constant, characterising sorption process intensity,  $\text{dm}^3/\text{mole}$ ;  
 $C$  – equilibrium adsorbate concentration in the solution,  $\text{mg}/\text{dm}^3$ .

Langmuir equation, usually with a high correlation coefficient, describes heavy metals equilibrium sorption by polysaccharide sorbents, explaining its frequent use [10].

Freundlich Model is widely used to describe sorption of a dissolved substance from a solution on the solid heterogeneous surface. This process is described by the following empirical equation in the form of power function (3) or as a linear polynomial logarithm (4):

$$A = k_2 C^n, \tag{3}$$

$$\ln A = \ln k_2 + \frac{\ln C}{n}, \tag{4}$$

where  $k_2$  and  $n$  – Freundlich equation constants.

Micropore Volume Filling Theory (MVF) is mainly used to describe adsorption processes on micropore adsorbents [9].

Some authors [10,11] report the MVF model describes isotherms of Pb<sup>2+</sup> ions sorption by different polysaccharides. The authors of the paper [12] showed all three models including MVF describe Pb<sup>2+</sup> ion sorption by *Aspergillus parasiticum* fungal biomass with a correlation coefficient not lower than 0.97. The MVF equation as applied to sorption from solutions (Dubinin-Radushkevich equation) has the following form (5):

$$\ln A = \ln A_{\max} - \left[ \frac{RT}{E} \ln \frac{C_s}{C_p} \right]^m, \quad (5)$$

where  $A$  — equilibrium quantity of the adsorbed substance at the given temperature, mole/kg;  
 $C_s$  — sorbate solubility in water, mole/kg of solvent agent;  
 $C_p$  — equilibrium sorbate concentration mole/kg;  
 $R$  — universal gas constant (8,31 J/mole °K);  
 $T$  — Kelvin temperature, °K;  
 $E$  — characteristic adsorption energy, J/mole;  
 $m$  — parametre related with adsorbent structure.

Mathematical treatment of the experimental data allowed obtaining sorption isotherms in a linear form graphically rep-

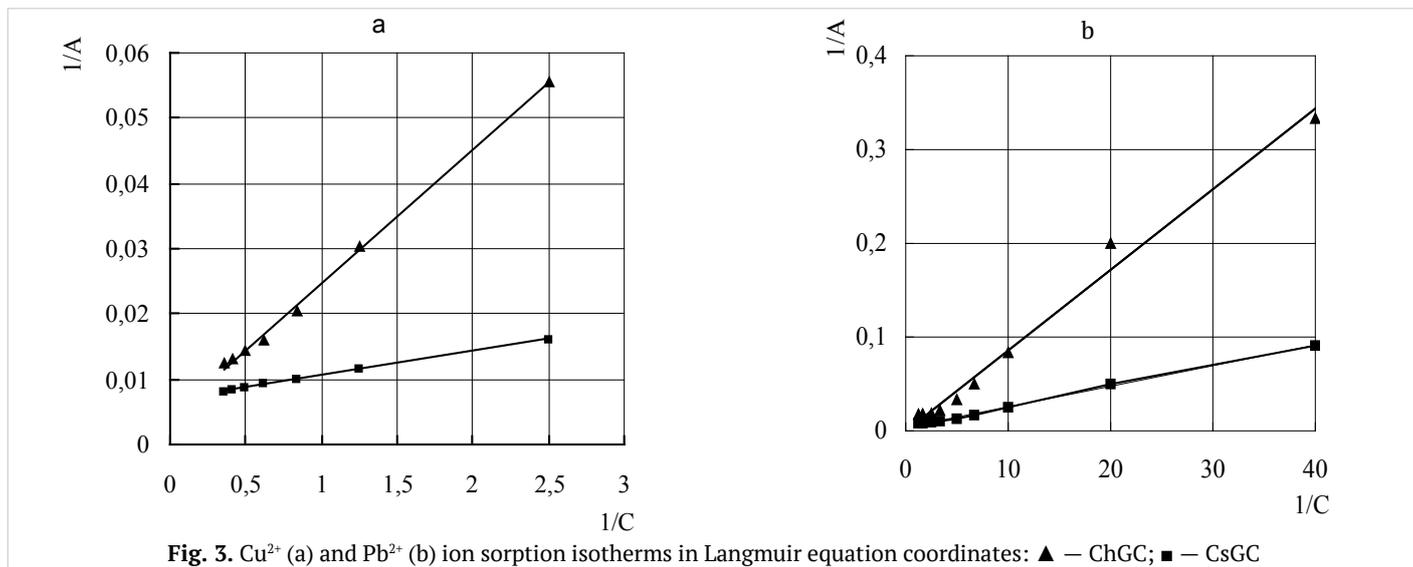


Fig. 3. Cu<sup>2+</sup> (a) and Pb<sup>2+</sup> (b) ion sorption isotherms in Langmuir equation coordinates: ▲ — ChGC; ■ — CsGC

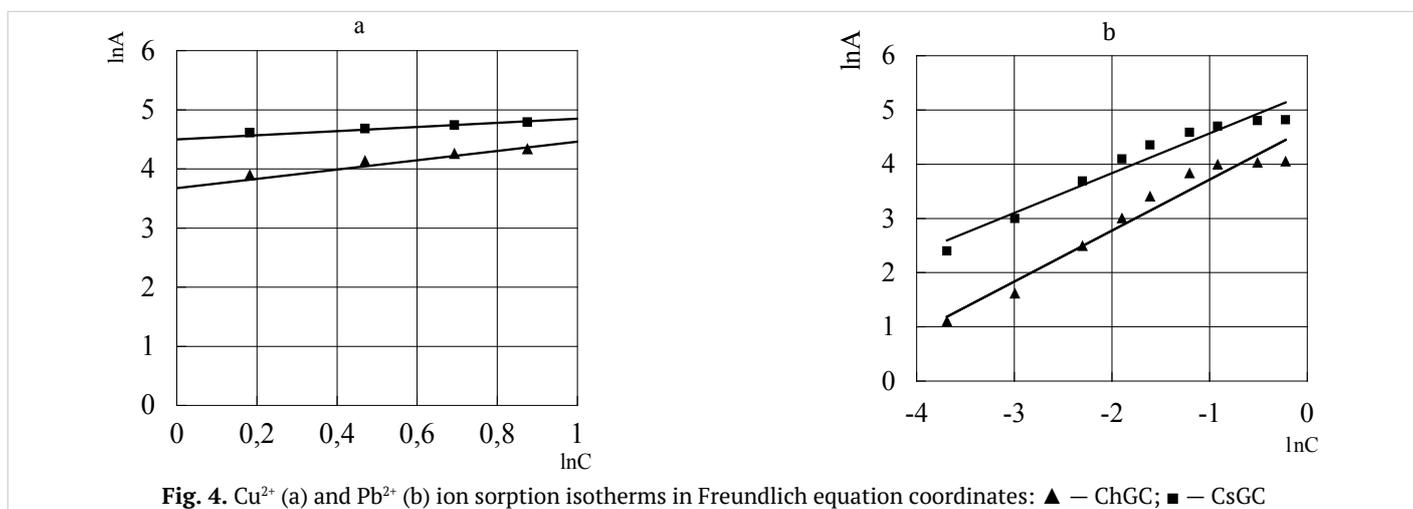


Fig. 4. Cu<sup>2+</sup> (a) and Pb<sup>2+</sup> (b) ion sorption isotherms in Freundlich equation coordinates: ▲ — ChGC; ■ — CsGC

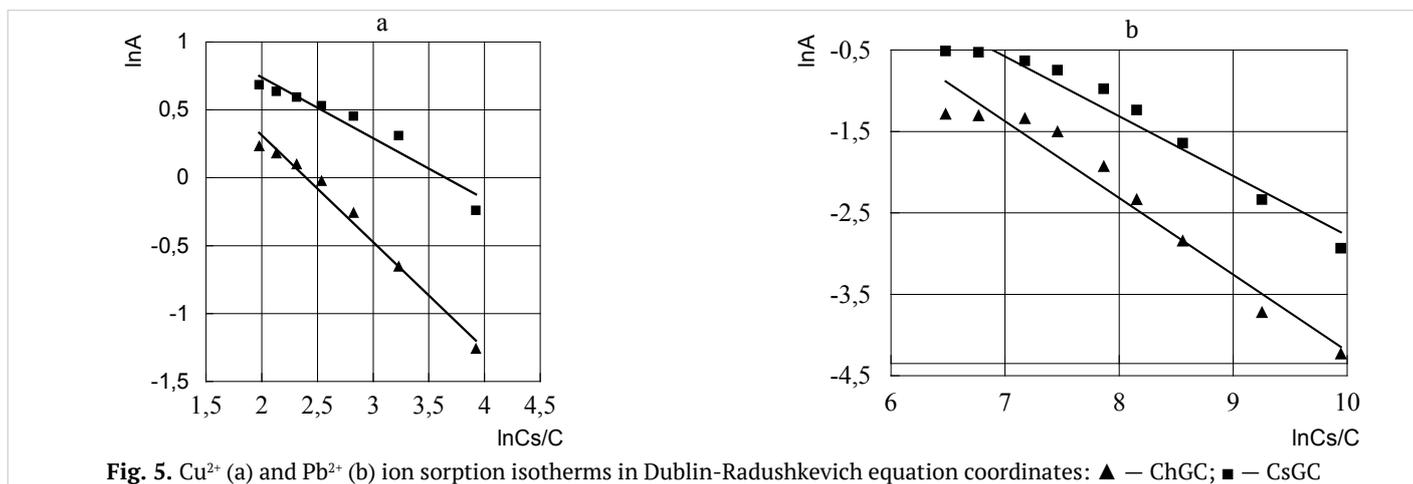


Fig. 5. Cu<sup>2+</sup> (a) and Pb<sup>2+</sup> (b) ion sorption isotherms in Dublin-Radushkevich equation coordinates: ▲ — ChGC; ■ — CsGC

Table 1

Sorbent	Parametres of Cu <sup>2+</sup> ion equilibrium sorption on ChGC and CsGC					
	Langmuir Model		Freundlich Model		Dubinin-Radushkevich Model	
	A <sub>max</sub> , mole/kg	k <sub>1</sub> , dm <sup>3</sup> /mole	k <sub>2</sub>	n	A <sub>max</sub> , mole/kg	E, kJ/mole
ChGC	1,27±0,20	38,40±4,3	39,4±4,5	0,79±0,03	66	3,05±0,20
CsGC	2,20±0,28	122,85±6,7	89,9±6,3	0,35±0,02	5,14	5,43±0,28

Table 2

Sorbent	Parametres of Pb <sup>2+</sup> ion equilibrium sorption on ChGC and CsGC					
	Langmuir Model		Freundlich Model		Dubinin-Radushkevich Model	
	A <sub>max</sub> , mole/kg	k <sub>1</sub> , dm <sup>3</sup> /mole	k <sub>2</sub>	n	A <sub>max</sub> , mole/kg	E, kJ/mole
ChGC	0,38 ± 0,08	305,0 ± 10,6	105,4 ± 8,3	0,94 ± 0,04	95,0	2,59 ± 0,12
CsGC	0,71 ± 0,10	640,2 ± 14,4	200,3 ± 10,6	0,73 ± 0,03	183,1	3,32 ± 0,16

resented in coordinates 1/A = f (1/C), lnA = f (lnC) and lnA = f (lnC/C) (Figures 3,4,5).

All three used models well enough describe sorption processes of Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> cations by chitin- and chitosan-glucan biopolymers extracted from *Aspergillus niger* fungal mycelia. However Langmuir equation approximates sorption processes under consideration more precisely with a high correlation coefficient (R<sup>2</sup>=0.998). Sorption isotherms of Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> on ChGC and CsGC are described by Freundlich equation (R<sup>2</sup>=0.97 and R<sup>2</sup>=0.96 correspondingly) and Dubinin-Radushkevich one (R<sup>2</sup>=0.95 and R<sup>2</sup>=0.94) with some deviation from the theory. The obtained linear dependences allowed to obtain parametres of Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> ion equilibrium sorption on ChGC and CsGC (Tables 1, 2).

Values of Cu<sup>2+</sup> и Pb<sup>2+</sup> maximum sorption capacity fixed by Langmuir equation were (80–81) mg/g for ChGC and (140–152) mg/g for CsGC. It should be noted the Dubinin-Radushkevich equation (MVF Theory) could be used to describe processes of Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> ion equilibrium sorption on chitin- and chitosan-glucan biopolymer sorbents with a high probability. However if maximum sorption capacity estimated by Langmuir and MVF (by Dubinin-Radushkevich equation where m=1) Models is compared it will be seen Cu<sup>2+</sup> и Pb<sup>2+</sup> ion maximum sorption values are something different. It can be explained there is a difference in the regularities of sorption process behavior on micropore and polyaminosaccharides sorbents.

Freundlich constant (n) characterise sorption process intensity. According to its analysis, the energy of sorbent-sorbate bond where n < 1 increase as far as the solid surface is filling. It indicates the sorbent sorption centres are unequal and the mechanism of interaction between functional groups and sorbate is different.

Relatively high values of characteristic sorption energy determined by Dubinin-Radushkevich equation (2.6–5.5) demonstrate the Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> sorption on the studied biopolymers is based on the formation of stable sorbate structures with func-

tional sorbent groups. It was found that the mechanism of interaction between metal ions with chitosan-glucan sorbent assumes stable complex chelate compounds of adsorbed ions with carboxy and amino groups form based on the ion and coordinate bond. The same mechanism is set forward in this paper [13].

The parametres obtained in the frame of classic equilibrium models are important to understand the sorption mechanism and to enhance efficiency of sorption processes taking course during Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> sorption on chitin- and chitosan products extracted fro mycelial biomass.

#### 4. Conclusion

Chitin- and chitosan-glucan biopolymers were extracted from the food citric acid producer *Aspergillus niger* fungal mycelial mass. They were evaluated for Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> sorption capacity. It was established that because of highly active primary amino groups in CsGC composition its sorption capacity is higher than ChGC one. Adsorption isotherms were obtained in the frame of three sorption models during experiments and subjected to the mathematical treatment. The equilibrium sorption of these ions on ChGC and CsGC are well described by Langmuir (R<sup>2</sup>=0.99), Freundlich (R<sup>2</sup>=0.96) and Dubinin-Radushkevich (R<sup>2</sup>=0.95) equations with a high correlation coefficient. This is Langmuir Model that allows establishing the maximum sorption capacity the most precisely.

Parametres of Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> equilibrium sorption on ChGC and CsGC were defined. It became possible to establish regularities and the mechanism of sorption interaction between adsorbate and adsorption centres of biopolymer complexes based on the formation of stable chelate ones.

According to the investigation results it is possible to make a conclusion that natural chitin an chitosan biopolymers from *Aspergillus niger* mycelium have a high sorption capacity and can be used as functional ingredients to remove heavy metals and radionuclides.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Скрябин, К.Г., Вихорева, Г.А., Варламов, В.П. (2002). Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение. М, Наука. — 368 с. ISBN 5-02-006435-1
- Феофилова, Е.П. (1983). Клеточная стенка грибов. М, Наука. — 248 с.
- Ильина, А.В., Местечкина, Н.М., Курек, Д.В., Левов, А.Н., Семенюк, П.И., Орлов, В.Н., Шербухин, В.Д., Варламов, В.П. (2011). Получение, исследование и перспективы использования наночастиц на основе хитозана и галактоманнана. *Российские нанотехнологии*, 6(1–2), 143–148.
- Muzzarelli, R.A.A., Sapos, L. (1971). Chitosan for the collection from seawater of naturally occurring zinc, cadmium, lead and copper. *Talanta*, 18(9), 853–858
- Ordóñez, L., Garcia, J., Bolanos, G. (2013). Producing chitin-glucan complexes from *Aspergillus niger* biomass using subcritical water. *III Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids Cartagena de Indias (Colombia)*. [Электронный ресурс: <http://nupeg.ufrn.br/prosciba/prosciba2013/Papers/T3-01.pdf>. Дата обращения 08.06.2018 г.]
- Феофилова, Е.П., Немцев, Д.В., Терешина, В.М., Меморская, А.С. (2006). Состав и содержание хитин-глюканового комплекса в онтогенезе гриба *Aspergillus niger*. *Прикладная биохимия и микробиология*, 42(6), 624–628.
- Новинюк, Л.В., Кулёв, Д.Х., Велизон, П.З., Шарова Н.Ю. (2016). Выделение хитин и хитозанглюкановых биополимеров из мицелиальных отходов производства лимонной кислоты. *Пищевая промышленность*, 11, 30–31.
- Грег, С., Синг, К. (1984). Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М, Мир. — 306 с.
- Дубинин, М.М (1972) Адсорбция и пористость. М, ВХЗ. — 127 с.

10. Никифорова, Т.Е., Козлов, В.А. (2016). Закономерности влияния природы полисахаридных материалов на распределение ионов тяжелых металлов в гетерофазной системе биосорбент-водный раствор. *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 52(3), 243–271.  
 11. Смирнов, А.К., Смотрина, Т.В., Ярошевская, Х.М. (2016). Сорбция свинца (II) лишайниковыми полисахаридами. *Вестник технологического университета*, 19(14), 44–46.

12. Akar, T. Tunali, S. Zabuk, A. (2007). Study on the characterization of lead (II) biosorption by fungus *Aspergillus parasiticus*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 136(3), 389–405  
 13. Skorik, Y.A., Pestov, A.V., Yatluk, Y.G. (2010). Evaluation of various chitin-glucan derivatives from as transition metal adsorbents. *Bioresource Technology*, 101(6), 1769–1775

REFERENCES:

1. Skryabin, K.G., Vokhoreva, G.A., Varlamov, V.P. (2002). Chitin i chitosan. Production, properties and usage. M: Nauka. — 368 p. ISBN 5–02–006435–1 (in Russian)  
 2. Feofilova, E.P. (1983). Fungal cell wall. M: Nauka. — 248 p. (in Russian)  
 3. Il'ina, A.V., Kurek, D.V., Levov, A.N., Varlamov, V.P., Mestechkina, N.M., Shcherbukhin, V.D., Semenyuk, P.I., Orlov, V.N. (2011). Preparing, studying, and prospects of using nanoparticles based on chitosan and galactomannan. *Nanotechnologies in Russia*, 6(1–2), 154–160.  
 4. Muzzarelli, R.A.A., Sapos, L. (1971). Chitosan for the collection from seawater of naturally occurring zinc, cadmium, lead and copper. *Talanta*, 18(9), 853–858  
 5. Ordenez, L., Garcia, J., Bolanos, G. (2013). Producing chitin-glucan complexes from *Aspergillus niger* biomass using subcritical water. *III Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids Cartagena de Indias (Colombia)*. [Electronic resource: <http://nupeg.ufrn.br/prosciba/prosciba2013/Papers/T3-01.pdf>. Access date 08.06.2018 г.]  
 6. Feofilova E.P., Nemtsev D.V., Tereshina V.M., Memorskaya A.S. (2006). Developmental change of the composition and content of the chitin-glucan complex in the fungus *Aspergillus niger*. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 42(6), 545–549.

7. Novinyuk, L. V., Kulev, D. H., Velinzon, P. Z., Sharova, N. Ju. (2016). Isolation of chitin and chitosan glucan biopolymers from mycelial waste citric acid production. *Food Industry*, 11, 30–31. (in Russian)  
 8. Greg, S., Sing, K. (1984). Adsorption by powders and porous solids. M: Mir. — 306 p. (in Russian)  
 9. Dubinin, M.M. (1972). Adsorption and porosity. M: VAKHZ. — 127 p.  
 10. Nikiforova, T.E., Kozlov, V.A. (2016). Regularities of the effects of the nature of polysaccharide materials on distribution of heavy metal ions in a heterophase biosorbent-water solution system. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 52(3), 399–424.  
 11. Smirnov, A.K., Smotrina, T.V., Yaroshevskaya, Kh.M. (2016). Lead (II) sorption by lichenaceous polysaccharides. *Bulletin of the Technological University*, 19(14), 44–46. (in Russian)  
 12. Akar, T. Tunali, S. Zabuk, A. (2007). Study on the characterization of lead (II) biosorption by fungus *Aspergillus parasiticus*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 136(3), 389–405  
 13. Skorik, Y.A., Pestov, A.V., Yatluk, Y.G. (2010). Evaluation of various chitin-glucan derivatives from as transition metal adsorbents. *Bioresource Technology*, 101(6), 1769–1775

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Принадлежность к организации

**Новинюк Людмила Васильевна** — кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории техники и технологии переработки продуктов биосинтеза, Всероссийский научно-исследовательский институт пищевых добавок — филиал Федерального научного центра пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН 191014, Санкт-Петербург, Литейный пр., д. 55  
 Тел.: +7-911-901-29-99  
 E-mail: Vniipakk55@mail.ru

**Кулёв Дмитрий Христофорович** — доктор технических наук, профессор, директор, Всероссийский научно-исследовательский институт пищевых добавок — филиал Федерального научного центра пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН 191014, Санкт-Петербург, Литейный пр., д. 55  
 Тел.: +7-812-273-61-49  
 E-mail: Dkulyov@inbox.ru  
 \*автор для контактов

**Негруца Илиана Владимировна** — инженер лаборатории техники и технологии переработки продуктов биосинтеза, Всероссийский научно-исследовательский институт пищевых добавок — филиал Федерального научного центра пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН 191014, Санкт-Петербург, Литейный пр., д. 55  
 Тел.: +7-911-016-12-65  
 e-mail: Vniipakk55@mail.ru

**Велинзон Полина Залмановна** — кандидат технических наук, доцент, младший научный сотрудник лаборатории техники и технологии переработки продуктов биосинтеза, Всероссийский научно-исследовательский институт пищевых добавок — филиал Федерального научного центра пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН 191014, Санкт-Петербург, Литейный пр., д. 55  
 Тел.: +7-911-750-18-38  
 E-mail: Vniipakk55@mail.ru

AUTHOR INFORMATION

Affiliation

**Ludmila V. Novinyuk** — candidate of technical sciences, senior research scientist of the Laboratory of Processing Technologies for Biosynthetic products, All-Russia Research Institute for Food Additives — Branch of V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food Systems of RAS191014, St. Petersburg, Liteiny Avenue, 55  
 Tel.: +7-911-901-29-99  
 E-mail: Vniipakk55@mail.ru

**Dmitrii Kh. Kulyov** — doctor of technical sciences, professor, Director, All-Russia Research Institute for Food Additives — Branch of V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food Systems of RAS191014, St. Petersburg, Liteiny Avenue, 55  
 Tel.: +7-812-273-61-49  
 E-mail: Dkulyov@inbox.ru  
 \*corresponding author

**Iliana V. Negrutza** — engineer of the Laboratory of Processing Technologies for Biosynthetic products, All-Russia Research Institute for Food Additives — Branch of V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food Systems of RAS191014, St. Petersburg, Liteiny Avenue, 55  
 Tel.: +7-911-016-12-65  
 e-mail: Vniipakk55@mail.ru

**Polina Z. Velinzon** — candidate of technical sciences, docent, junior research scientist of the Laboratory of Processing Technologies for Biosynthetic products, All-Russia Research Institute for Food Additives — Branch of V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food Systems of RAS191014, St. Petersburg, Liteiny Avenue, 55  
 Tel: +7-911-750-18-38  
 E-mail: Vniipakk55@mail.ru

Авторы в равных долях имеют отношение к написанию рукописи и одинаково несут ответственность за плагиат

Authors are equally relevant to the writing of the manuscript, and equally responsible for plagiarism

Конфликт интересов

Conflict of interest

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

The authors declare no conflict of interest

Поступила 22.06.2018

Received 22.06.2018