

**Т.В. Калмыкова¹, С.И. Тарапов^{1,2,3}, А.С. Вакула¹, С.В. Горобец⁴,
О.Ю. Горобец^{4,5}, Ю.И. Горобец^{4,5}, М.А. Булаевская⁴, К.А. Гетманенко⁴**

¹ Институт радиофизики и электроники им. А.Я. Усикова НАН Украины
12, ул. Акад. Проскуры, Харьков, 61085, Украина

² Харьковский национальный университет радиоэлектроники
14, просп. Науки, Харьков, 61166, Украина

³ Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
4, пл. Свободы, Харьков, 61022, Украина

⁴ Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского
37, просп. Победы, Киев, 03056, Украина

⁵ Институт магнетизма НАН Украины и МОН Украины
36-б, бульвар Акад. Вернадского, Киев, 03142, Украина
E-mail: tanya.kalmykova1@gmail.com

Особенности электронного спинового резонанса в биообъектах *Pleurotus ostreatus*, выращенных на субстрате с добавлением магнетита

Предмет и цель работы. Синтез сорбентов биологического происхождения стал одним из способов решения проблемы борьбы с загрязнением окружающей среды тяжелыми металлами. На сегодняшний день важной задачей является изучение свойств биосорбентов, в которые вводятся магнитные наночастицы. Внедрение наночастиц из магнетита Fe_3O_4 позволяет улучшить абсорбционные свойства биосорбентов. Предметом исследования являются магниторезонансные свойства наночастиц в таких биосорбентах, как грибы-макромицеты, на примере *Pleurotus ostreatus* (вешенки обыкновенной). Цель работы – определение магниторезонансных свойств и состояния наночастиц магнетита внутри *Pleurotus ostreatus*.

Метод и методология работы. Методом электронного спинового резонанса (ЭСР) X-диапазона при $T = 294$ К зарегистрированы спектры ферромагнитного резонанса (ФМР). Методом просвечивающей электронной микроскопии получены фотографии магнитных наночастиц. Проведено математическое моделирование свойств образующихся кластеров из магнитных наночастиц Fe_3O_4 внутри грибов-макромицетов *Pleurotus ostreatus*. В моделировании использована феноменологическая модель на основе известного уравнения Киттеля. Предложена корректировка модели для случая взаимодействующих наночастиц в магнитном кластере эллипсоидальной формы.

Результаты работы. Показано, что наночастицы Fe_3O_4 хорошо абсорбируются грибами-макромицетами и группируются в структурные кластеры независимо от концентрации введенных магнитных наночастиц. Эти образования представляют собой магнитные кластеры наночастиц эллипсоидальной формы с соотношением сторон 3:1:1. Разработанная авторами математическая модель позволила по спектрам ФМР определить размеры магнитных кластеров, оценить их форму и магнитное взаимодействие между ними. Данные результатов моделирования согласуются с изображениями этих кластеров внутри *Pleurotus ostreatus*, полученными с помощью электронного просвечивающего микроскопа.

Заключение. Представленные в работе результаты позволят развить методику неразрушающего контроля состояния биосорбентов методами магниторезонансной радиоспектроскопии. Ил. 4. Библиогр.: 26 назв.

Ключевые слова: электронный спиновый резонанс, ферромагнитный резонанс, магнетит, биосорбент, *Pleurotus ostreatus*.

В последние десятилетия синтез сорбентов биологического происхождения стал одним из самых перспективных направлений в решении проблем борьбы с загрязнением тяжелыми ме-

таллами окружающей среды. Известно, что тяжелые металлы являются составляющими выбросов транспорта и предприятий различных отраслей промышленности. Попадая в орга-

низ человека, тяжелые металлы вызывают отравления и приводят к серьезным нарушениям процессов обмена веществ [1, 2].

Плодовые тела грибов-макромицетов, в частности *Pleurotus ostreatus* (вешенки обыкновенной), являются естественными и безопасными биосорбентами ионов тяжелых металлов [3–13], красителей [14–16] и пестицидов [17].

Улучшение сорбции тяжелых металлов биосорбентом возможно путем внедрения магнетика для придания ему магнитных свойств. Сформированный таким образом магнитный биосорбент способен выделять из своей рабочей среды в скоростном режиме тяжелые металлы магнитными сепараторами. Кроме того, магнитный биосорбент после использования имеет способность к восстановлению в магнитном поле и повторному использованию [18]. Таким образом, одним из перспективных способов получения магнитного биосорбента является внедрение в тела грибов-макромицетов магнитных наночастиц.

Существует предположение, что культуры грибов-макромицетов, которыми являются *Pleurotus ostreatus*, равномерно распределяют внутри себя магнитные наночастицы. В качестве материала наночастиц следует применять магнетит (Fe_3O_4), поскольку атомы кислорода в его кристаллической решетке могут участвовать в химических абсорбционных процессах, а сам материал безопасен для окружающей среды. Поэтому изучение свойств и состояния наночастиц магнетита в грибах-макромицетах является актуальной задачей. В этом случае состояние магнитных наночастиц легко контролировать таким методом радиоспектроскопии, как электронный спиновый резонанс (ЭСР).

1. Методы и результаты исследования. В данной работе проанализированы спектры наночастиц магнетита в *Pleurotus ostreatus*, которую выращивали по стандартной методике [19] на субстрате из соломы пшеницы. Для придания биосорбенту магнитных свойств в места формирования плодовых тел гриба-макромицета вводили раствор магнетита.

Чтобы сделать наши рассуждения более ясными, определим терминологию, используемую далее в работе (рис. 1).

Под магнитной наночастицей мы будем подразумевать наноразмерный монокристаллический Fe_3O_4 , имеющий постоянный или наведенный магнитный момент. Под структурным кластером в работе следует понимать объединение внутри биообъекта *Pleurotus ostreatus* некоторого числа введенных в него магнитных наночастиц. Ниже структурный кластер будем рассматривать как самостоятельную структурную единицу. Взаимодействие магнитных наночастиц внутри кластера существенно превышает взаимодействие между кластерами. Магнитным кластером обозначим пространственную область внутри структурного кластера, охватывающую некоторое количество магнитных наночастиц и имеющую форму эллипсоида с определенным соотношением длин осей эллипсоида. Как показано в [20], магнитные кластеры, характеризующиеся одинаковым направлением намагниченности, могут возникать в образцах, сформированных магнитными наночастицами.

Для введения в плодовые тела *Pleurotus ostreatus* был применен раствор наночастиц магнетита с концентрацией 1,0 мг/мл и 0,1 мг/мл. Средний диаметр наночастиц магнетита составлял 11 нм. Выращивание грибов-макромицетов про-

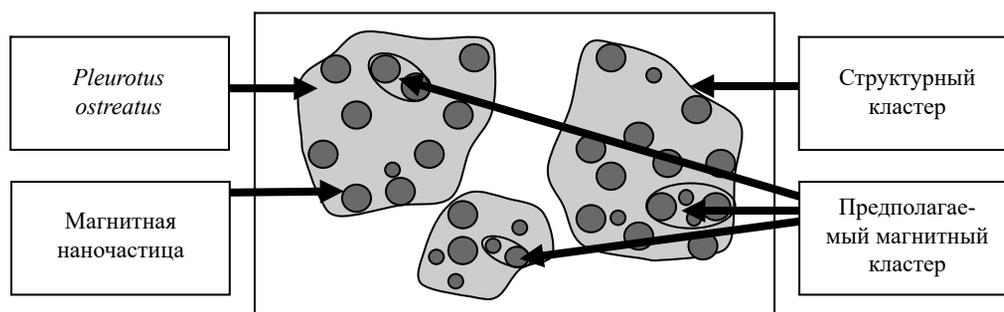


Рис. 1. Схематическое представление структурного и магнитного кластеров наночастиц внутри *Pleurotus ostreatus*

исходило в течение 5 дней при следующих условиях: субстрат без добавления раствора магнетита (впоследствии изготовлен контрольный образец), субстрат с добавлением раствора магнетита концентрацией 0,1 мг/мл [21] и 1 мг/мл. Концентрация 0,1 мг/мл выбрана как концентрация магнетита, содержащегося в почве.

Раствор магнетита в места формирования плодовых тел гриба-макромицета был введен на глубину до 10 мм. Выбранная глубина является оптимальной для обеспечения поглощения раствора магнетита мицелием грибов-макромицетов. *Pleurotus ostreatus* выращивали по стандартной методике [22, 23]. Подготовка грибов-макромицетов к исследованию включала следующие этапы: высушивание плодовых тел *Pleurotus ostreatus* в сушильном шкафу при $T = 60$ °С; измельчение сухой биомассы с помощью электромельницы в течение 1...5 мин; просеивание биомассы через сито с диаметром ячейки 0,5 мм. Высокоградиентную магнитную сепарацию для данных образцов не проводили.

Полученный порошок насыпали слоем толщиной ~1,0 мм и оборачивали полиэтиленовой лентой. Сформированные таким образом образцы для исследований представляли собой пластинки размерами $10 \times 8 \times 1$ мм.

Спектры ферромагнитного резонанса (ФМР) регистрировались в полосе частот $f = 9...12$ ГГц при $T = 294$ К [19]. Условия ФМР измерений были выбраны таким образом, что взаимно перпендикулярные векторы внешнего постоянного магнитного поля и h -компоненты электромагнитного поля лежали в плоскости тонкопленочного образца [19, 24]. Исследуемые образцы в ходе эксперимента были помещены в СВЧ-резонатор спектрометра электронного спинового резонанса (ЭСР) X-диапазона [19]. СВЧ-резонатор с образцом располагался между полюсами электромагнита. В эксперименте определено, что ширина пика ФМР на полувысоте $\Delta H_{1/2}$ для обоих образцов равна ~1 кЭ, что на порядок больше $\Delta H_{1/2}$ монокристаллического магнетита. Такое уширение ФМР, в основном, вызвано диполь-дипольным взаимодействием не только между отдельными наночастицами Fe_3O_4 (как в традиционном случае слабо взаимодействующих магнитных наночастиц), но и взаимодействием между магнитными кластерами, имеющими большой раз-

брос по форме и размеру. Ферромагнитный резонанс в контрольном образце не наблюдался.

2. Обсуждение результатов. На основании данных ФМР построен график зависимости частоты f от резонансного магнитного поля H_{res} (рис. 2). Квадратами представлены результаты измерений образца с концентрацией наночастиц магнетита 1 мг/мл, кружками – результаты образца с концентрацией 0,1 мг/мл.

Как видно из рис. 2, экспериментальные точки двух образцов с концентрациями 0,1 мг/мл и 1 мг/мл укладываются на одну прямую. Это свидетельствует о том, что размеры образованных структурных кластеров не зависят от концентрации введенных наночастиц.

Экспериментальные точки хорошо аппроксимируются линией, описываемой известной формулой Киттеля [25]:

$$f = \frac{\gamma}{2\pi} \sqrt{H_{res}(H_{res} + 4\pi M_{eff})},$$

где γ – гиромагнитное отношение; H_{res} – резонансные значения внешнего постоянного магнитного поля; M_{eff} – эффективная намагниченность, учитывающая намагниченность насыщения монокристаллического Fe_3O_4 и полей анизотропии образца [26].

Перейдем к моделированию экспериментально полученного пика ФМР по алгоритму, описанному в [20]. Интегральный пик ФМР, представленный на рис. 3, является суперпозицией пиков ФМР всех магнитных наночастиц. Если предположить, что образец состоит из сферических наночастиц Fe_3O_4 диаметром 11 нм с равновероятным направлением намагниченности и с диполь-дипольным взаимодействием между наночастицами. Интегральный пик ФМР, построенный на основании таких предположений, имеет симметричную форму, а ширина составляет ~1 кЭ (рис. 3).

Однако результаты моделирования формы пика ФМР немного отличаются от экспериментальных. Экспериментальный пик ФМР имеет ассиметричную форму. В модели [20] предложена следующая корректировка. В некоторой пространственной области структурного кластера образуются магнитные кластеры, имеющие форму эллипсоидов с определенным соотношением его осей. Моделирование показывает, что наилучшее совпадение расчетного пика

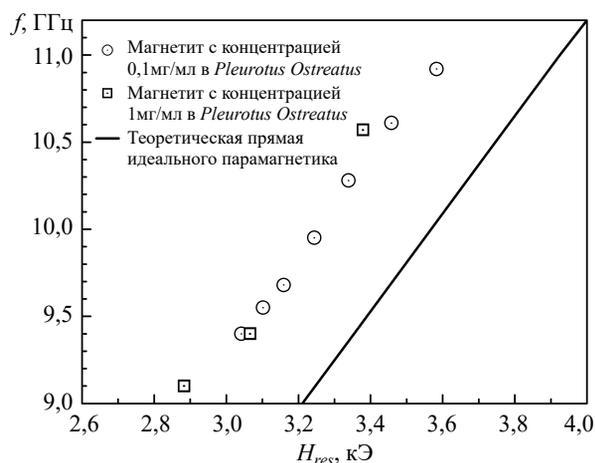


Рис. 2. Зависимость частоты f от резонансного магнитного поля H_{res} наночастиц магнетита в *Pleurotus ostreatus* с концентрацией 1,0 мг/мл (квадраты) и 0,1 мг/мл (круги)

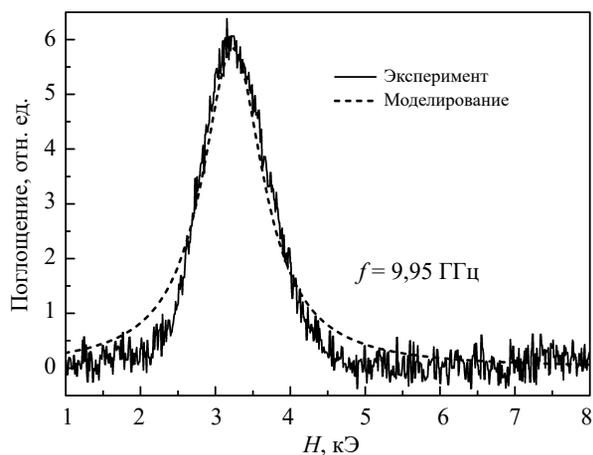


Рис. 3. Экспериментальный (сплошная линия) и расчетный (пунктирная линия) пики ФМР в наночастицах магнетита с концентрацией 1 мг/мл внутри *Pleurotus ostreatus*

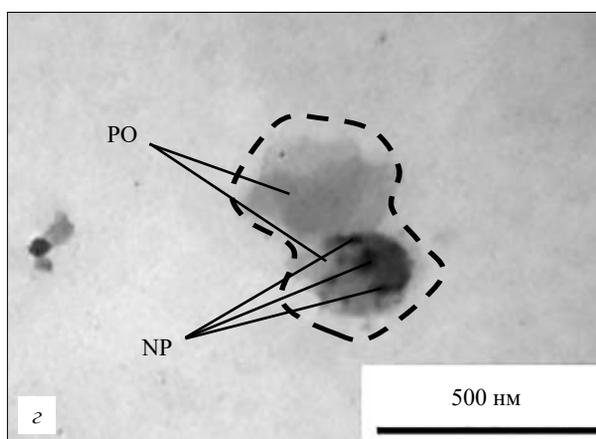
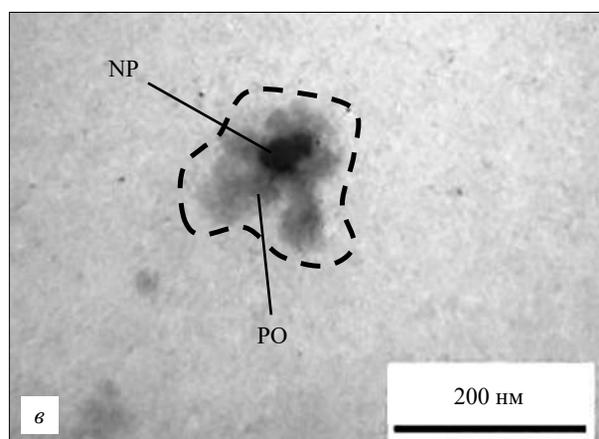
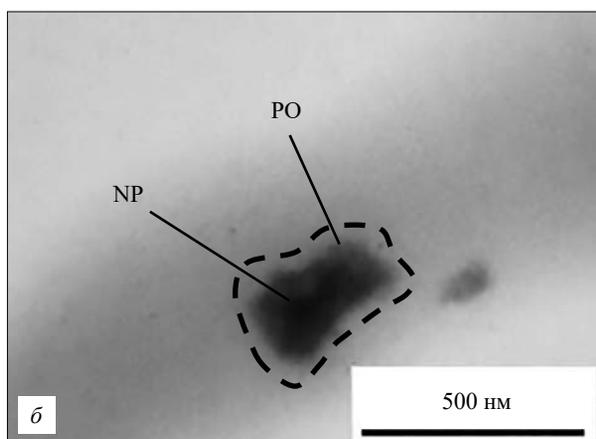
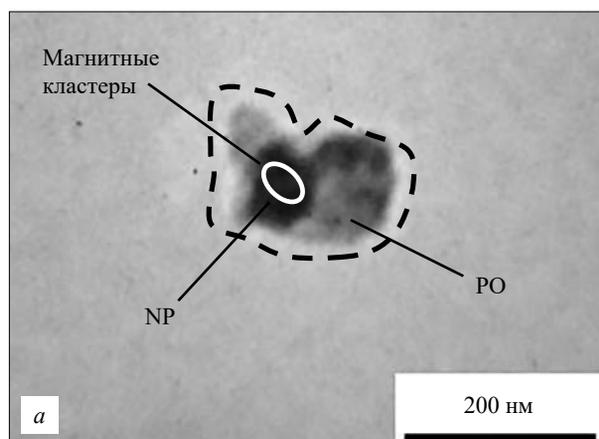


Рис. 4. Фотографии *Pleurotus ostreatus* (PO) и структурных кластеров магнитных наночастиц (NP) с концентрациями 0,1 мг/мл (а, б) и 1,0 мг/мл (в, г).

ФМР с экспериментальным наблюдается при соотношениях длинной (c) и коротких ($a = b$) осей эллипсоида: $c/a = c/b = 3/1$.

Результаты электронной просвечивающей микроскопии, представленные на рис. 4, пока-

зывают образованные внутри *Pleurotus ostreatus* структурные кластеры.

Как видно из рис. 4, наночастицы магнетита хорошо абсорбируются *Pleurotus ostreatus*. Особое внимание следует обратить на то, что

наночастицы собираются в структурные кластеры, независимо от концентрации введенного раствора наночастиц магнетита, что подтверждает моделирование пика ФМР. На рис. 4 штрихпунктирной линией выделены структурные кластеры, состоящие из биообъекта *Pleurotus ostreatus* и наночастиц магнетита (черные включения внутри структурных кластеров). Края структурных кластеров неровные. Форма структурного кластера вытянута вдоль некоторой оси, как было отмечено в моделировании ФМР.

Выводы. Таким образом, в данной статье методом ФМР было показано, что наночастицы магнетита хорошо абсорбируются биообъектом *Pleurotus ostreatus*. Методом просвечивающей электронной микроскопии подтвержде-

но формирование структурных кластеров в исследуемых объектах. Показано, что концентрация раствора магнитной жидкости магнетита, введенная в места формирования плодовых тел гриба, не влияет на размер структурных кластеров. Предположение о формировании магнитных кластеров в образце подтверждено моделированием спектров ФМР. Показано, что преобладающее соотношение осей эллипсоида в таких магнитных кластерах составляет $c/a = 3/1$, при $a = b = 1$.

Авторы выражают благодарность Владимиру Сухову и Сергею Петрушенко за помощь в проведении экспериментальных исследований в Харьковском национальном университете имени В.Н. Каразина.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Маркова М.Е., Урьяш В.Ф., Степанова Е.А., Груздева А.Е., Гришатов Н.В., Демарин В.Т., Туманова А.Н. Сорбция тяжелых металлов высшими грибами и хитином разного происхождения в опытах *in vitro*. *Вестник Нижегородского университета*. 2008. № 6. С. 118–124.
2. Stihl C., Radulescu C., Busuioc G., Popescu I.V., Gheboianu A., Ene A. Studies on Accumulation of Heavy Metals from Substrate to Edible Wild Mushrooms. *Rom. J. Phys.* 2011. Vol. 56, Iss. 1–2. P. 257–264.
3. Javaid A., Bajwa R., Shafique U., Anwar J. Removal of heavy metals by adsorption on *Pleurotus ostreatus*. *Biomass Bioenergy*. 2011. Vol. 35, Iss. 5. P. 1675–1682. DOI: 10.1016/j.biombioe.2010.12.035.
4. Abdul-Talib S., Tay C.C., Abdullah-Suhaimi A., Liew H.H. Fungal *Pleurotus ostreatus* biosorbent for cadmium (II) removal in industrial wastewater. *J. Life Sci. Technol. (JOLST)*. 2013. Vol. 1, No 1. P. 65–68. DOI: 10.12720/jolst.1.1.65–68.
5. Wang C., Liu H., Liu Z., Gao Y., Wu B., Xu H. Fe₃O₄ nanoparticle-coated mushroom source biomaterial for Cr(VI) polluted liquid treatment and mechanism research. *R. Soc. Open Sci.* 2018. Vol. 5, No 5. P. 1717–1776. DOI: 10.1098/rsos.171776.
6. Zhang D., Zhang Y., Wang J., He H., Li W., Li, E., Falandysz J. Removal of cadmium and lead from heavy metals loaded PVA–SA immobilized *Lentinus edodes*. *Desalin. Water Treat.* 2013. Vol. 52, Iss. 25–27. P. 4792–4801. DOI: 10.1080/19443994.2013.809936.
7. Ezzouhria L., Ruizb E., Castro E., Moya M., Espinolab F., Cherrata L., Er-Raiouic H., Lairinia K. Mechanisms of lead uptake by fungal biomass isolated from heavy metals habitats. *Afinidad*. Vol. 67, Iss. 545. 2010. P. 39–44.
8. Shazia I., Sumera A., Ahmad I., Khanam T., Azim A., Nadeem M. Use of Duckweed Growing on Sewage Water as Poultry Feed. *Int. J. Sci. Res.* 2015. Vol. 5, Iss. 1. P. 1–8.
9. Dhawale S.S., Lane A.C., Dhawale S.W. Effects of mercury on the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1996. Vol. 56, No 5. P. 825–832. DOI: 10.1007/s001289900120.
10. Gabriel J., Kofronova O., Rychlovsky P., Krenzelok M. Accumulation and effect of cadmium in the wood-rotting basidiomycete *Daedalea quercina*. *Bull Environ. Contam. Toxicol.* 1996. Vol. 57, No 3. P. 383–390. DOI: 10.1007/s001289900202.
11. Melgar M.J., Alonso J., Perez-Lopez M., Garcia M.A. Influence of some factors in toxicity and accumulation of cadmium from edible wild macrofungi in NW Spain. *J. Environ. Sci. Health., Part B*. 1998. Vol. 33, Iss. 4. P. 439–455. DOI: 10.1080/03601239809373156.
12. Cihangir N., Saglam N. Removal of cadmium by *Pleurotus sajor-caju* Basidiomycetes. *Acta Biotechnol.* 1999. Vol. 19, Iss. 2. P. 171–177. DOI: 10.1002/abio.370190212.
13. Das N. Heavy metals biosorption by mushrooms. *Nat. Prod. Radiance*. 2005. Vol. 4, No 6. P. 454–459.
14. Romero C., Reinoso E., Urrutia M. Biosorption of heavy metals by *Talaromyces helicus*: a trained fungus for copper and biphenyl detoxification. *Electron. J. Biotechnol.* 2006. Vol. 9, Iss. 3. P. 221–226. DOI: 10.2225/vol9-issue3-fulltext-11.
15. Gupta V.K. Application of Low-Cost Adsorbents for Dye Removal – A Review. *J. Environ. Manage.* 2009. Vol. 90, Iss. 8. P. 2313–2342. DOI: 10.1016/S0301-4797(09)00173-X.
16. Patel S.J. Review on biosorption of dyes by fungi. *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.* 2016. Vol. 5, Iss. 1. P. 1115–1118. DOI: 10.15680/IJRSET.2015.0501071.
17. Няникова Г.Г., Комиссарчик С.М., Васёшенкова М.А., Молчанова К.В., Соколова Д.А., Маметнабиев Т.Э. Сорбционные свойства гриба *Rhizopus oryzae*. *Изв. СПбГТИ(ТУ)*. 2015. № 29(55). С. 61–65.

18. Chen C.-Y., Jafvert C.T.S. Sorption of Buckminsterfullerene (C₆₀) to saturated soils. *Environ. Sci. Technol.* 2009. Vol. 43, No 19. P. 7370–7375. DOI: 10.1021/es900989m.
19. Kalmykova T.V., Tarapov S.I., Nedukh S.V., Krivoruchko V.N., Danilenko I.A., Burchovetskii V.V., Gurtovoj D.G. Peculiarities of electromagnetic waves absorption in polymer magnetic nanocomposites (La,Sr)MnO₃. *Functional Materials*. 2012. Vol. 19, No 4. P. 486–492.
20. Bagmut T.V. Phenomenological Simulation of the Magnetic Order in a Granular Nanostructure on the Basis of Results of the Electron Spin Resonance Experiment. *Telecommunications and Radio Engineering*. 2009. Vol. 68, No 14. P. 1271–1282.
21. Васильев А.А., Чащин А.Н., Лобанова Е.С., Разинский М.В. Нестехиометрический магнетит в почвах урбанизированных территорий Пермского края. *Пермский аграрный вестник*. 2014. № 2(6). С. 43–52.
22. Гарибова Л.В. *Выращивание грибов*. Киев: Вече, 2005. 96 с.
23. Морозов А.И. *Выращивание вешенки*. Москва: Изд-во АСТ; Донецк: Сталкер, 2003. 48 с.
24. Belozorov D.P., Derkach V.N., Nedukh S.V., Ravlik A.G., Roschenko S.T., Shipkova I.G., Tarapov S.I., Yildiz F. High-Frequency Magnetoresonance and Magnetoimpedance in Co/Cu Multilayers with Variable Interlayer Thickness. *Int. J. Infrared Millimeter Waves*. 2001. Vol. 22, Iss. 11. P. 1669–1682. DOI: 10.1023/A:1015060515794.
25. Киттель Ч. Ферромагнитный резонанс. Москва: Изд-во иностр. лит. 1962. 489 с.
26. Jiann-Shing Lee, Yuan-Jhe Song, Hua-Shu Hsu, Chun-Rong Lin, Jing-Ya Huang, Jiunn Chen. Magnetic enhancement of carbon-encapsulated magnetite nanoparticles. *J. Alloys Compd.* 2019. 790, P. 716–722. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.03.191.

Стаття надійшла 20.11.2020

REFERENCES

1. Markova, M.E., Uryash, V.F., Stepanova, E.A., Gruzdeva, A.E., Grishatova, N.V., Demarin, V.T., Tumanova, A.N., 2008. An original source: Sorption of heavy metals higher fungi and chitin of different origin in vitro experiments. *Bulletin of Nizhny Novgorod University*, 6, pp. 118–124 (in Russian).
2. Stihl, C., Radulescu, C., Busuioc, G., Popescu, I.V., Gheboianu, A., Ene, A., 2011. Studies on Accumulation of Heavy Metals from Substrate to Edible Wild Mushrooms. *Rom. J. Phys.*, 56(1–2), pp. 257–264.
3. Javaid, A., Bajwa, R., Shafique, U., Anwar, J., 2011. Removal of heavy metals by adsorption on *Pleurotus ostreatus*. *Biomass Bioenergy*, 35(5), pp. 1675–1682. DOI: 10.1016/j.biombioe.2010.12.035.
4. Abdul-Talib, S., Tay, C.C., Abdullah-Suhaimi, A., Liew H.H., 2013. Fungal *Pleurotus ostreatus* biosorbent for cadmium (II) removal in industrial wastewater. *J. Life Sci. Technol. (JOLST)*, 1(1), pp. 65–68. DOI: 10.12720/jolst.1.1.65-68.
5. Wang, C., Liu, H., Liu, Z., Gao, Y., Wu, B., Xu, H., 2018. Fe₃O₄ nanoparticle-coated mushroom source biomaterial for Cr(VI) polluted liquid treatment and mechanism research. *R. Soc. Open Sci.*, 5(5), pp. 1717–1776. DOI: 10.1098/rsos.171776.
6. Zhang, D., Zhang, Y., Wang, J., He, H., Li, W., Li, E., Falandysz, J., 2013. Removal of cadmium and lead from heavy metals loaded PVA–SA immobilized *Lentinus edodes*. *Desalin. Water Treat.*, 52(25–27), pp. 4792–4801. DOI: 10.1080/19443994.2013.809936.
7. Ezzouhria, L., Ruizb, E., Castro, Moya, M., Espinolab, F., Cherrata, L., Er-Raiouic, H., Lairinia, K., 2010. Mechanisms of lead uptake by fungal biomass isolated from heavy metals habitats. *Afinidad*, 67(545), pp. 39–44.
8. Shazia, I., Sumera, A., Ahmad, I., Khanam, T., Azim, A., Nadeem, M., 2015. Use of Duckweed Growing on Sewage Water as Poultry Feed. *Int. J. Sci. Res.*, 5(1), pp. 1–8.
9. Dhawale, S.S., Lane, A.C., Dhawale, S.W., 1996. Effects of mercury on the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 56(5), pp. 825–832. DOI: 10.1007/s001289900120.
10. Gabriel, J., Kofronova, O., Rychlovsky, P., Krenzelok, M., 1996. Accumulation and effect of cadmium in the wood-rotting basidiomycete *Daedalea quercina*. *Bull Environ. Contam. Toxicol.*, 57(3), pp. 383–390. DOI: 10.1007/s001289900202.
11. Melgar, M.J., Alonso, J., Perez-Lopez, M., Garcia, M.A., 1998. Influence of some factors in toxicity and accumulation of cadmium from edible wild macrofungi in NW Spain. *J. Environ. Sci. Health., Part B*, 33(4), pp. 439–455. DOI: 10.1080/03601239809373156.
12. Cihangir, N., Saglam, N., 1999. Removal of cadmium by *Pleurotus sajor-caju* Basidiomycetes. *Acta Biotechnol*, 19(2), pp. 171–177. DOI: 10.1002/abio.370190212.
13. Das, N., 2005. Heavy metals biosorption by mushrooms. *Nat. Prod. Radiance*, 4(6), pp. 454–459.
14. Romero, C., Reinoso, E., Urrutia, M., 2006. Biosorption of heavy metals by *Talaromyces helicus*: a trained fungus for copper and biphenyl detoxification. *Electron. J. Biotechnol.*, 9(3), pp. 221–226. DOI: 10.2225/vol9-issue3-fulltext-11.
15. Gupta, V.K., 2009. Application of Low-Cost Adsorbents for Dye Removal – A Review. *J. Environ. Manage.*, 90(8), pp. 2313–2342. DOI: 10.1016/S0301-4797(09)00173-X.
16. Patel, S.J., 2016. Review on biosorption of dyes by fungi. *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.*, 5(1), pp. 1115–1118. DOI: 10.15680/IJRSET.2015.0501071.
17. Nyanikova, G.G., Komissarchik, S.M., Vaseshenkova, M.A., Molchanova, K.V., Sokolova, D.A., Mametnabiev, T.E., 2015. Sorption properties of the fungus *Rhizopus oryzae*. *Bull. St. PbsIT(TU)*, 29(55), pp. 61–65 (in Russian).
18. Chen, C.-Y., Jafvert, C.T.S., 2009. Sorption of Buckminsterfullerene (C₆₀) to saturated soils. *Environ. Sci. Technol.*, 43(19), pp. 7370–7375. DOI: 10.1021/es900989m.

19. Kalmykova, T.V., Tarapov, S.I., Nedukh, S.V., Krivoruchko, V.N., Danilenko, I.A., Burchovetckii, V.V., Gurtovoj, D.G., 2012. Peculiarities of electromagnetic waves absorption in polymer magnetic nanocomposites (La,Sr)MnO₃. *Functional Materials*, **19**(4), pp. 486–492.
20. Bagmut, T.V., 2009. Phenomenological Simulation of the Magnetic Order in a Granular Nanostructure on the Basis of Results of the Electron Spin Resonance Experiment. *Telecommunications and Radio Engineering*, **68**(14), pp. 1271–1282.
21. Vasiliev, A.A., Chashchin, A.N., Lobanova, E.S., Razinsky, M.V., 2014. Non-stoichiometric magnetite in the soils of the urbanized territories of the Perm Territory. *Perm Agrarian Bull.*, **2**(6), pp. 43–52 (in Russian).
22. Garibova, L.V., 2005. *Growing mushrooms*. Kyiv: Veche Publ. (in Russian).
23. Morozov, A.I., 2001. *Growing oyster mushrooms*. Moscow: AST Publ.; Donetsk: Stalker Publ. (in Russian).
24. Belozorov, D.P., Derkach, V.N., Nedukh, S.V., Ravlik, A.G., Roschenko, S.T., Shipkova, I.G., Tarapov, S.I., Yildiz, F., 2001. High-Frequency Magnetoimpedance and Magnetoimpedance in Co/Cu Multilayers with Variable Interlayer Thickness. *Int. J. Infrared Millimeter Waves*, **22**(11), pp. 1669–1682. DOI: 10.1023/A:1015060515794.
25. Kittel, Ch., 1962. *Ferromagnetic resonance*. Publishing House lit. (in Russian).
26. Jiann-Shing, Lee, Yuan-Jhe, Song, Hua-Shu, Hsu, Chun-Rong, Lin, Jing-Ya, Huang, Jiunn, Chen, 2019. Magnetic enhancement of carbon-encapsulated magnetite nanoparticles. *J. Alloys Compd.*, **790**, pp. 716–722. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.03.191.

Received 20.11.2020

T.V. Kalmykova¹, S.I. Tarapov^{1,2,3}, A.S. Vakula¹, S.V. Gorobets⁴,
O.Yu. Gorobets^{4,5}, Yu.I. Gorobets^{4,5}, M.A. Bulaevskaya⁴, K.A. Getmanenko⁴

¹O.Ya. Usikov IRE of NASU

12, Acad. Proskura St., 61085, Kharkiv, Ukraine

²Kharkiv National University of Radio Electronics

14, Nauky Ave., 61166, Kharkiv, Ukraine

³V. Karazin Kharkiv National University

4, Svobody Sq., 61022, Kharkiv, Ukraine

⁴Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

37, Prosp. Peremohy, 03056, Kyiv, Ukraine

⁵Institute of Magnetism NASU and MES of Ukraine

36-b, Acad. Vernadskiy Blvd., 03142, Kyiv, Ukraine

FEATURES OF ELECTRON SPIN RESONANCE IN BIOLOGICAL OBJECTS OF *PLEUROTUS OSTREATUS* GROWN ON A SUBSTRATE WITH MAGNETITE INJECTION

Subject and purpose. Synthesis of biological sorbents has become one of the ways to solve the problem of environment contamination with heavy metals. Today, studying properties of biosorbents with injection of magnetic nanoparticles is important. Thus, injection of magnetic nanoparticles of magnetite (Fe₃O₄) improves absorption properties of biosorbents. The subject of the present work is magnetic resonance properties of nanoparticles inside biosorbents, such as macromycetes like *Pleurotus ostreatus*. The purpose is to examine these magnetic resonance properties and analyze the state of magnetite nanoparticles inside *Pleurotus ostreatus*.

Methods and methodology. The X-band Electron Spin Resonance (ESR) method is employed to register ferromagnetic resonance (FMR) spectra at $T = 294$ K. TEM-images of magnetic nanoparticles are made in the transmission electron microscope. Mathematical modeling for the properties of the arising clusters of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles inside macromycetes *Pleurotus ostreatus* is performed using a phenomenological model upon the well-known Kittel equation. A model enhancement is proposed in the case of interacting nanoparticles inside an ellipsoidal magnetic cluster.

Results. It has been shown that Fe₃O₄ nanoparticles are well absorbed by macromycetes and gather into structural clusters regardless of the concentration of magnetic nanoparticles injected. These magnetic clusters of magnetic nanoparticles have ellipsoidal shapes with an aspect ratio of 3:1:1. The developed mathematical model makes it possible to obtain dimensions of magnetic clusters from the FMR spectra and evaluate their shape and mutual magnetic interaction. The mathematical modeling results are in good agreement with TEM-images of these clusters inside *Pleurotus ostreatus*.

Conclusion. The presented results will contribute to the development of non-destructive testing of the state of biological sorbents using magnetic resonance radio spectroscopy methods.

Key words: electron spin resonance, ferromagnetic resonance, magnetite, biosorbent, *Pleurotus ostreatus*.

Т.В. Калмикова¹, С.І. Тарапов^{1,2,3}, А.С. Вакула¹, С.В. Горобець⁴,
О.Ю. Горобець^{4,5}, Ю.І. Горобець^{4,5}, М.О. Булаєвська⁴, К.А. Гетьманенко⁴

¹Інститут радіофізики та електроніки ім. О.Я. Усикова НАН України
12, вул. Акад. Проскури, Харків, 61085, Україна

²Харківський національний університет радіоелектроніки
14, просп. Науки, Харків, 61166, Україна

³Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
4, майдан Свободи, 61022, Харків, Україна

⁴Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського
37, просп. Перемоги, Київ, 03056, Україна

⁵Інститут магнетизму НАН України та МОН України
36-б, бульв. Акад. Вернадського, Київ, 03142, Україна

ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОННОГО СПІНОВОГО РЕЗОНАНСУ В БІООБ'ЄКТАХ *PLEUROTUS OSTREATUS*, ВИРОЩЕНИХ НА СУБСТРАТІ З ДОДАВАННЯМ МАГНЕТИТУ

Предмет і мета роботи. Синтез сорбентів біологічного походження став одним із способів вирішення проблеми боротьби із забрудненням навколишнього середовища важкими металами. На сьогоднішній день важливим завданням є вивчення властивостей біосорбентів, в які вводяться магнітні наночастинки. Уведення магнітних наночастинок з магнетиту (Fe_3O_4) дозволяє поліпшити абсорбційні властивості біосорбентів. Предметом дослідження є магніторезонансні властивості наночастинок у таких біосорбентах, як гриби-макроміцети, на прикладі *Pleurotus ostreatus* (гливи звичайної). Мета роботи – визначення магніторезонансних властивостей і стану наночастинок магнетиту всередині *Pleurotus ostreatus*.

Метод і методологія роботи. Методом електронного спинового резонансу (ЕСР) X -діапазону при $T = 294$ К зареєстровано спектри феромагнітного резонансу (ФМР). Методом просвічувальної електронної мікроскопії отримано фотографії магнітних наночастинок. Проведено математичне моделювання властивостей кластерів, що утворюються з наночастинок Fe_3O_4 всередині грибів-макроміцетів *Pleurotus ostreatus*. У моделюванні застосовано феноменологічну модель на основі відомого рівняння Кіттеля. Запропоновано коригування моделі для випадку взаємодіючих наночастинок у магнітному кластері еліпсоїдної форми.

Результати роботи. Показано, що наночастинки добре абсорбуються грибами-макроміцетами і групуються в структурні кластери незалежно від концентрації уведених магнітних наночастинок. Ці угруповання являють собою магнітні кластери наночастинок еліпсоїдної форми із співвідношенням сторін 3:1:1.

Розроблена авторами математична модель дозволила зі спектрів ФМР отримати розміри магнітних кластерів, оцінити їх форму і магнітну взаємодію між ними. Дані результатів моделювання добре узгоджуються із зображеннями цих кластерів усередині *Pleurotus ostreatus*, отриманими за допомогою електронного просвічувального мікроскопа.

Висновок. Наведені в роботі результати дозволять розвинути методику неруйнівного контролю стану біосорбентів методами магніторезонансної радіоспектроскопії.

Ключові слова: електронний спиновий резонанс, феромагнітний резонанс, магнетит, біосорбент, *Pleurotus ostreatus*.