

Сравнительный анализ эффективности использования сорбентов различной природы по отношению к ионам меди (II)

© 2018. С. Г. Скугорева^{1,2}, к. б. н., доцент, н. с., Г. Я. Кантор^{1,2}, к. т. н., н. с., Л. И. Домрачева^{1,3}, д. б. н., профессор, в. н. с., Т. И. Кутявина², к. б. н., с. н. с.,

¹Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН, 167982, Россия, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 28,

²Вятский государственный университет, 610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, 36,

³Вятская государственная сельскохозяйственная академия, 610017, Россия, г. Киров, Октябрьский проспект, 133,

e-mail: skugoreva@mail.ru, grigory_kantor@mail.ru, dli-alga@mail.ru

Проведён сравнительный анализ эффективности сорбентов различной природы (активированный уголь, цеолит, торф, мицелий *Fusarium culmorum* (W.G. Sm.) Sacc., цианобактерия *Nostoc paludosum* Kütz., листья и корни ярового ячменя *Hordeum distichum* L.) по отношению к ионам меди (II). Запись кинетических кривых сорбции производилась потенциометрическим методом при помощи ионоселективного электрода, чувствительного к концентрации ионов меди (II) в растворе, и специально разработанного оригинального программного обеспечения к иономеру. Для описания кинетики сорбции использовали математические модели (модели псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка, модифицированную модель второго порядка и модель Еловича), позволяющие выявить вклад химической стадии в процесс сорбции.

Выявлено, что процесс сорбции большинства сорбентов хорошо описывается моделью псевдо-второго порядка и модифицированной второй модели, согласно которым сорбат и функциональная группа сорбента взаимодействуют между собой в соотношении 1:1. Рассчитаны параметры уравнения модели псевдо-второго порядка: кинетический коэффициент (k_2), определяющий скорость сорбции, и равновесная (предельная) удельная масса сорбата (a_c), которая соответствует сорбционной ёмкости сорбента. Проведено ранжирование сорбентов по скорости сорбции и сорбционной ёмкости.

Сравнение кинетических кривых показывает, что наименее эффективными сорбентами меди (II) были сорбенты неорганической природы – цеолит и активированный уголь. Сорбционные возможности микроорганизмов и торфа можно охарактеризовать как средние. Наиболее эффективными сорбентами оказались растения ячменя, которые обладали максимальной скоростью сорбции и высокой сорбционной ёмкостью.

Перспективным может оказаться использование микробно-растительных ассоциаций в качестве сорбентов ионов тяжёлых металлов, в связи с этим необходимо провести подбор микроорганизмов и растений для создания различных экспериментальных ассоциаций для детального исследования их сорбционных характеристик.

Ключевые слова: ионы меди (II), сорбция, сорбционная ёмкость, скорость сорбции, модели химической кинетики, активированный уголь, цеолит, торф, *Fusarium culmorum*, *Nostoc paludosum*, *Hordeum distichum*.

Comparative analysis of the effectiveness of the use of sorbents of different nature with respect to copper (II) ions

© 2018. S. G. Skugoreva^{1,2} ORCID: 0000-0002-5902-5187,

G. Ya. Kantor^{1,2} ORCID: 0000-0002-6462-6702,

L. I. Domracheva^{1,3} ORCID: 0000-0002-7104-3337,

T. I. Kutyavina² ORCID: 0000-0001-7957-0636,

¹Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Division RAS, 28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Komi Republic, Russia, 167982,

²Vyatka State University,

36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,

³Vyatka State Agricultural Academy,

133, Oktyabrskiy Prospect, Kirov, Russia, 610017,

e-mail: skugoreva@mail.ru, grigory_kantor@mail.ru, dli-alga@mail.ru

A comparative analysis of the efficiency of sorbents of various types (activated carbon, zeolite, peat, fungi *Fusarium culmorum*, cyanobacteria *Nostoc paludosum* Kütz, grass *Hordeum distichum* L.) with respect to copper(II) ions was carried out. Potentiometric method for measuring the potential of an ion-selective electrode sensitive to concentration of copper(II) ions in the solution was used. The sorption curves were recorded in real time with the help of specially developed original software for the ionomer. To describe the kinetics of sorption, mathematical models (pseudo-first order and pseudo-second order models, second-order modified model, and Elovich's model) were used to identify the contribution of the chemical stage to the sorption process.

It was found that the sorption process of most sorbents is well described by a pseudo-second order model or a modified pseudo-second order, according to which the sorbate and the sorbent functional group interact with each other at a 1:1 ratio. The parameters of the equation of the pseudo-second-order model are calculated: the kinetic coefficient (k_2) determining the sorption rate, and the equilibrium (limiting) specific mass of the sorbate (a_2), which corresponds to the sorption capacity of the sorbent. Series of sorbents have been ranked by decreasing the rate of sorption and sorption capacity.

The comparison of the kinetic curves shows that sorbents of inorganic nature, zeolite and activated carbon have the least sorption effectiveness. The sorption potential of microorganisms and peat can be characterized as average. The most effective sorbents of heavy metal ions were samples of barley plants, which possessed the highest sorption rate and high sorption capacity.

The use of microbial-plant associations as sorbents of heavy metals may be promising. It is necessary to select microorganisms and plants to create various associations for study the kinetics of sorption with the aim of optimizing sorption effectiveness.

Keywords: copper ions (II), sorption, sorption rate, sorption capacity, pseudo-second order model, activated carbon, zeolite, peat, *Fusarium culmorum*, *Nostoc paludosum*, *Hordeum distichum*.

Одной из актуальных проблем современности является загрязнение почв соединениями тяжёлых металлов (ТМ). Обладая высокой токсичностью, подвижностью и способностью к биоаккумуляции, они представляют опасность для большинства живых организмов, включая человека.

В почвах, хронически испытывающих загрязнение ТМ, как правило, развиваются микроорганизмы (МО), адаптированные к их высокому содержанию, в частности, микромицеты и цианобактерии (ЦБ) [1–3]. В работе [4] показано, что сорбция меди была значительно выше для штаммов грибов, выделенных из современных почв, по сравнению с археологическими почвами. Меланизированные штаммы грибов сорбировали ионы меди значительно лучше, чем немеланизированные грибы.

Выделенные из почв МО можно использовать в качестве сорбентов ТМ для биоремедиации загрязнённых почв и очистки сточных вод [5, 6]. В работе [7] показано, что сорбционная ёмкость по отношению к ионам меди(II) из раствора с концентрацией 3 г/л для биомассы культур *Fusarium oxysporum* и *F. nivale*, выделенных из активного ила водоочистных сооружений, достигает 476 и 388 мг/г сорбента соответственно.

В процессе извлечения ТМ из сточных вод изучение кинетики сорбции имеет решающее значение для выбора оптимальных условий осуществления водоочистки, так как оно позволяет получить важную информацию о пути и механизме сорбции. В научной литературе имеется немало сведений по сорбции ионов ТМ МО. Хотя некоторые авторы и отмечают,

что биосорбция ионов ТМ протекает очень быстро, в течение нескольких минут [7], однако используемые в работах методы (атомно-абсорбционный, вольтамперометрический и др.) не позволяют детально в режиме реального времени прописать кинетическую кривую сорбции в первые минуты эксперимента. Для этой цели можно использовать потенциометрический метод измерения потенциала ионо-селективного электрода, который зависит от концентрации ионов ТМ в растворе. Используя установку на основе данного метода, можно построить кривые сорбции ионов ТМ различными сорбентами и сравнить их эффективность.

Цель работы: провести сравнительный анализ эффективности использования сорбентов различной природы по отношению к ионам меди(II).

Объекты и методы

В качестве сорбентов ионов меди (II) в работе использовали:

- лекарственное средство «Активированный уголь» в таблетках компании ЗАО «Медисорб» (г. Пермь);

- природный цеолит сокирнит 1 типа группы компаний «Цеолитовые технологии» ООО «Цео-Макс»;

- торф из месторождения, расположенного вблизи с. Чистополье Котельничского района Кировской области;

- мицелий гриба *Fusarium culmorum* (W.G. Sm.) Sacc., штаммы которого были выделены в чистую культуру из загрязнённых соединениями ТМ урбанозёмов г. Владикавказа;

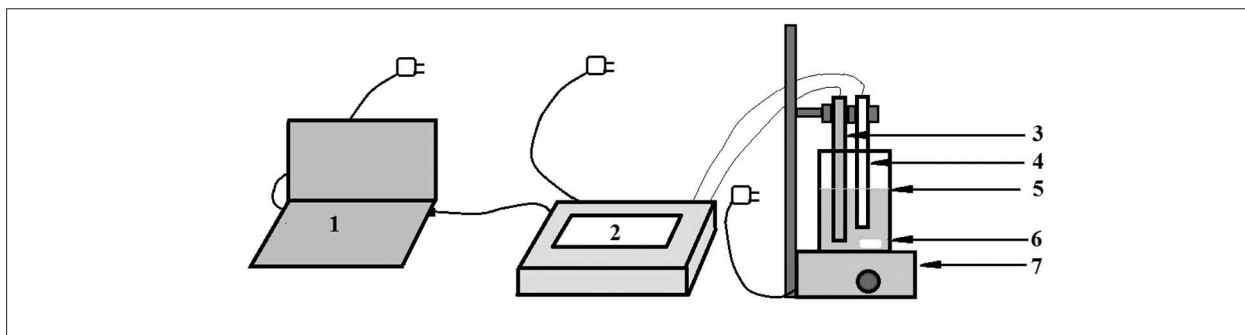


Рис. 1. Схема установки по изучению кинетики сорбции: 1) компьютер; 2) иономер; 3) ионоселективный электрод; 4) электрод сравнения; 5) стеклянный стакан с раствором; 6) магнит; 7) магнитная мешалка.
Fig. 1. Scheme of the installation for studying the kinetics of sorption: 1) computer; 2) ionometer; 3) ion-selective electrode; 4) reference electrode; 5) glass beaker with solution; 6) magnet; 7) magnetic stirrer.

– культуру почвенной ЦБ *Nostoc paludosum* Kütz. № 18 из коллекции фототрофных МО кафедры биологии растений, селекции и семеноводства, микробиологии Вятской ГСХА;

– среднюю часть корня и среднюю часть третьего листа 25-дневных растений ярового ячменя (*Hordeum distichum* L.) сорта Новичок селекции Федерального аграрного научного центра Северо-Востока им. Н.В. Рудницкого, выращенных на гидропонике на растворе Кнопа в контролируемых условиях.

Перед проведением эксперимента мицелий микромицета, биомассу цианобактерии, корни ячменя извлекали из питательной среды, тщательно отмывали от среды дистиллированной водой. Все сорбенты высушивали до постоянной массы, измельчали и растирали в фарфоровой ступке.

Измерение содержания ионов меди (II) в растворе проводили потенциометрическим методом на иономере «Эксперт-001», подключённом к персональному компьютеру, с ионоселективным электродом, чувствительным к концентрации ионов ТМ в водном растворе. Опыт проводили с использованием магнитной мешалки.

Перед работой электрод калибровали. Калибровочный график для ионоселективного электрода представляет собой зависимость между электродным потенциалом электрода и показателем концентрации ионов меди (II) в растворе.

В стакан наливали 50 мл раствора нитрата меди (II) с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ М, погружали в раствор магнит, ионоселективный электрод и двухключевой электрод сравнения, включали мешалку (рис. 1). Затем запускали программу приёма данных с иономера «Эксперт-001». Пробы сухих сорбентов взвешивали (средняя масса сорбента 40 мг), затем

быстро вносили в стакан с раствором нитрата меди (II). Для проведения опытов было специально разработано оригинальное программное обеспечение к иономеру, позволившее в режиме реального времени записывать кривые кинетики сорбции.

Величину адсорбции (сорбционной ёмкости) (мг Cu^{2+} /г сорбента) рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{(C_0 - C_p)}{q} \cdot M \cdot V,$$

где C_0 , C_p – исходная и равновесная концентрация Cu^{2+} (моль/л), M – молярная масса Cu^{2+} , V – объём раствора (л), q – масса навески сорбента (г).

Для определения степени извлечения Cu^{2+} сорбентами использовали следующую формулу:

$$K_{\text{И}} = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \cdot 100 \% .$$

В ходе работы для каждого сорбента были построены графики зависимости концентрации ионов меди (II) в растворе и сорбции Cu^{2+} от времени экспозиции.

При описании кинетики сорбции использовали модели псевдо-первого и псевдо-второго порядков, модифицированную модель второго порядка и модель Еловича [8, 9] (табл. 1).

Значения параметров кинетических моделей сорбции, усреднённые за полное время каждого измерения, были найдены методом наименьших квадратов при помощи надстройки «Поиск решения» программного пакета Microsoft Office Excel.

При подборе модели кинетики сорбции рассчитывали коэффициент детерминации R^2 по формуле:

$$R^2 = 1 - \frac{D_1}{D_2},$$

где D_1 – дисперсия разности экспериментальных и расчётных данных; D_2 – дисперсия экспериментальных данных.

Результаты и их обсуждение

Кривые концентрации ионов меди(II) в растворе. Кривые кинетики снижения концентрации ионов Cu^{2+} из раствора нитрата меди(II) при экспозиции различных сорбентов представлены на рисунке 2 (см. цветную вкладку). Наименьшее снижение концентрации Cu^{2+} происходило при экспозиции цеолита, степень извлечения ионов составила 49,5%. Немного больше снижалась концентрация ионов меди(II) при использовании активированного угля, через 1000 с отмечали степень извлечения ионов меди, равную 71%.

Заметно большее снижение концентрации Cu^{2+} в растворе происходило при использовании в качестве сорбента культуры ЦБ *N. paludosum* и мицелия гриба *F. culmorum*. До 285 с снижение концентрации Cu^{2+} *F. culmorum* шло быстрее, чем *N. paludosum*. Затем с 285 по 330 с (степень извлечения ионов составила 89,1–92,6%) скорости сорбции сравнялись, а в дальнейшем отмечали гораздо большее снижение концентрации ионов меди(II) в растворе для *N. paludosum*. Через 1000 с (16,7 мин) степень извлечения ионов ЦБ составила 98,3%, грибом – 95,7%. Данные факты позволяют сделать вывод о большей скорости сорбции грибом, лучшей сорбционной способности ЦБ и более глубокой очистке раствора от ионов ТМ по сравнению с микромицетом.

Торф был более эффективным сорбентом ионов меди(II). Однако, для торфа в первые секунды экспозиции (до 160 с) скорость сни-

Таблица 1 / Table 1

Уравнения моделей химической кинетики [10]
Equations of models of chemical kinetics [10]

Модель / Model	Интегральная форма уравнения / The integral form of equation
Псевдо-первого порядка Pseudo-first order	$a_t = a_e (1 - e^{-k_1 t})$, где k_1 – константа скорости сорбции модели псевдо-первого порядка (мин^{-1}) where k_1 is the sorption rate constant of the pseudo-first-order model (min^{-1})
Псевдо-второго порядка Pseudo-second order	$a_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 a_e^2} + \frac{t}{a_e}}$, где k_2 – константа скорости сорбции модели псевдо-второго порядка ($\text{г} \cdot (\text{мг} \cdot \text{мин})^{-1}$) where k_2 is the sorption rate constant of the pseudo-second-order model ($\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$)
Модифицированного второго порядка Modified second order	$a_t = a_e \cdot \left(1 - \frac{1}{b + k_2' t} \right)$, где k_2' – константа скорости сорбции модели модифицированного второго порядка (мин^{-1}), b – параметр уравнения модифицированного второго порядка, $b < 1$ where k_2' is the rate constant of the sorbed model of the modified second order (min^{-1}), b is the parameter of the second-order modified equation, $b < 1$
Еловича Elovich's equation	$a_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(1 + \alpha \beta t)$, где α – начальная скорость сорбционного процесса ($\text{г} \cdot (\text{мг} \cdot \text{мин})^{-1}$); β – константа уравнения Еловича ($\text{г} \cdot \text{мг}^{-1}$) where α is the initial rate of the sorption process ($\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$); β is the constant of the Elovich equation ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$)

Примечание: a_t – зависящая от времени удельная масса сорбата (отношение массы сорбированного вещества к массе сорбента), a_e – равновесная (предельная) удельная масса сорбата ($\text{мг}/\text{г}$).

Note: a_t is the time-dependent relative mass of the sorbate (the ratio of the mass of the sorbed substance to the mass of the sorbent), and a_e is the equilibrium (limiting) relative mass of the sorbate (mg/g).

жения концентрации ионов меди в растворе была несколько ниже, чем для *F. culmorum*.

Максимальной сорбцией по отношению к Cu^{2+} отличались листья и корни растений 25-дневных растений ячменя. Корни растений обладали большей скоростью сорбции по сравнению с листьями. Так, для корней ячменя уже через 2 с экспозиции концентрация ионов меди в растворе снижалась в 2 раза и степень извлечения составила 50%. Через 12 с степень извлечения составила 90%, через 90 с – 99%, т. е. под действием сорбента раствор практически полностью очистился от ионов меди (II).

Полученные данные по сорбции ионов меди (II) хорошо согласуются с данными по сорбции ионов свинца (II) [11], согласно которым сухая биомасса растений ячменя являлась лучшим сорбентом по сравнению с микробиологическими и неорганическими сорбентами.

Кривые сорбции ионов меди (II). Исходя из точного значения навески сорбента, которую использовали для проведения опыта, была рассчитана сорбция ионов меди (II) в мг/г сорбента (рис. 3, см. цветную вкладку).

Установлено, что при 1000 с максимальной сорбцией, равной 8,92 мг/г, обладали корни ячменя. Несколько ниже была сорбция у торфа – 7,29 мг/г. Сорбция Cu^{2+} листьями ячменя составила 7,05 мг/г. Сходные значения показателя отмечали для *N. paludosum* и *F. culmorum* 6,87 и 6,82 мг/г сухой массы. Совсем низкие значения сорбции получены для сорбентов неорганической природы –

активированного угля и цеолита – 4,92 и 3,30 мг/г сорбента.

Модели химической кинетики в описании сорбции. Значительный вклад в кинетику сорбции может вносить стадия химического взаимодействия между сорбируемыми ионами и функциональными группами сорбента. При обработке экспериментальных данных применяли различные модели, позволяющие выявить вклад химической стадии [8, 9]. Для установления модели, оптимально описывающей сорбцию ионов меди (II) сорбентами, сравнивали коэффициенты детерминации R^2 (табл. 2).

Для корней ячменя наиболее приемлемой оказалась модель псевдо-первого порядка, которая предполагает, что диффузия является лимитирующей стадией процесса сорбции (табл. 2).

Из рисунка 4 видно хорошее соответствие кинетики сорбции ионов меди (II) листьями растений ячменя модели псевдо-второго порядка и модифицированной модели второго порядка, и неприменимость использования модели Еловича и модели псевдо-первого порядка на начальных этапах сорбции (до 100 с).

Сорбция ионов меди (II) мицелием *F. culmorum*, листьями ячменя, активированным углём и цеолитом наилучшим образом описывается модифицированной моделью второго порядка (табл. 2). Для ЦБ и торфа сорбцию ионов хорошо описывает модель псевдо-второго порядка.

Таблица 2 / Table 2

Результаты обработки (R^2) кинетических кривых сорбции Cu^{2+} моделями химической кинетики
The results of processing (R^2) of the kinetic curves of sorption of Cu^{2+} models of chemical kinetics

Сорбент Sorbent	Модель псевдо-первого порядка Pseudo-first order model	Модель псевдо-второго порядка Pseudo-second order model	Модель модифицированного второго порядка Model of modified second order	Модель Еловича Elovich's model
<i>Fusarium culmorum</i>	0,9555	0,9978	0,9984	0,7118
<i>Nostoc paludosum</i>	0,8281	0,9952	0,8580	0,7099
Листья ячменя Leaves of barley	0,9254	0,9941	0,9965	0,5221
Корни ячменя Roots of barley	0,9807	0,9512	0,9776	0,4070
Торф / Peat	0,9629	0,9835	0,9563	0,8221
Активированный уголь Absorbent carbon	0,9872	0,9926	0,9966	0,9938
Цеолит / Zeolite	0,7604	0,7935	0,8034	0,7691

Примечание: жирным шрифтом выделены максимальные значения.
Note: maximal values are highlighted by the bold font.

С. Г. СКУГОРЕВА, Г. Я. КАНТОР, Л. И. ДОМРАЧЕВА, Т. И. КУТЯВИНА
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОРБЕНТОВ
РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ МЕДИ(II), С. 12

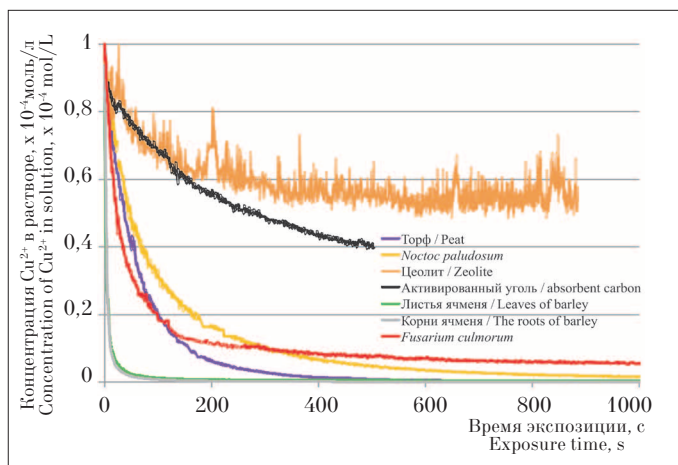


Рис. 2. Зависимость концентрации ионов меди(II) в растворе от времени экспозиции различных сорбентов / **Fig. 2.** Dependence of the concentration of copper(II) ions in solution on the exposure time of various sorbents

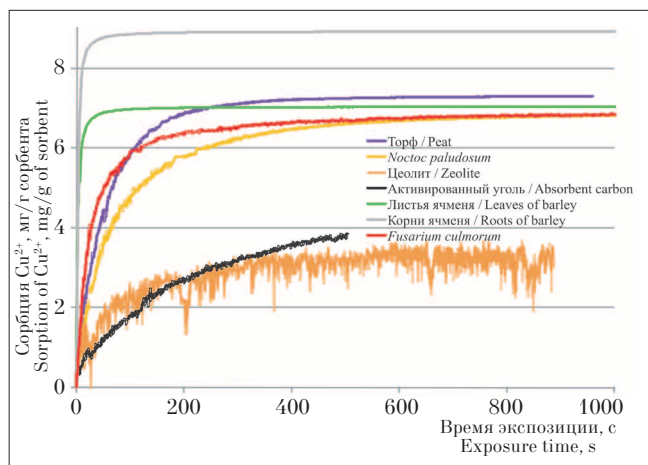


Рис. 3. Кинетика сорбции ионов меди(II) различными сорбентами / **Fig. 3.** Kinetics of sorption of copper(II) ions by various sorbents

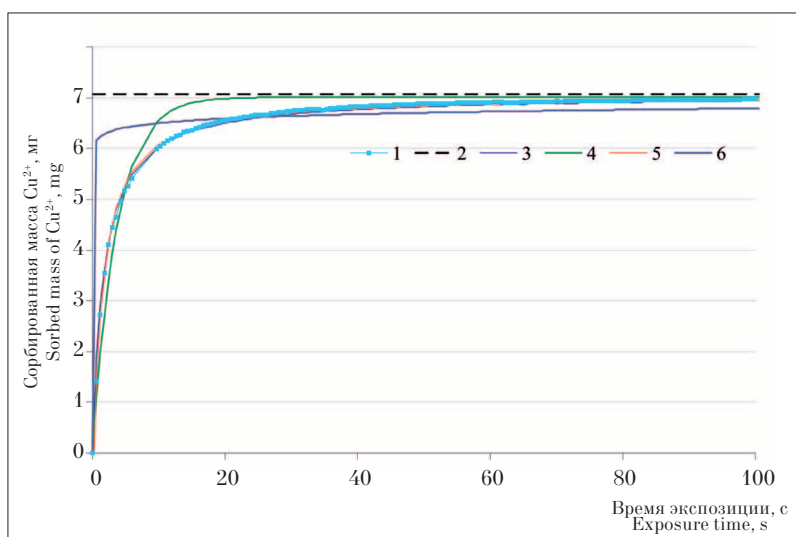


Рис. 4. Описание кинетики сорбции Cu^{2+} листьями ячменя различными математическими моделями:
 1 – сорбированная масса меди (опыт);
 2 – исходная масса меди в растворе;
 3 – модель псевдо-второго порядка;
 4 – модель псевдо-первого порядка;
 5 – модель модифицированного второго порядка;
 6 – модель Еловича/
Fig. 4. Description of the kinetics of the sorption of Cu^{2+} by barley leaves by various mathematical models:
 1 – sorbed mass of copper (experience);
 2 – initial mass of copper in solution;
 3 – pseudo-second order model;
 4 – pseudo-first order model;
 5 – model of the modified second order;
 6 – Elovich's model

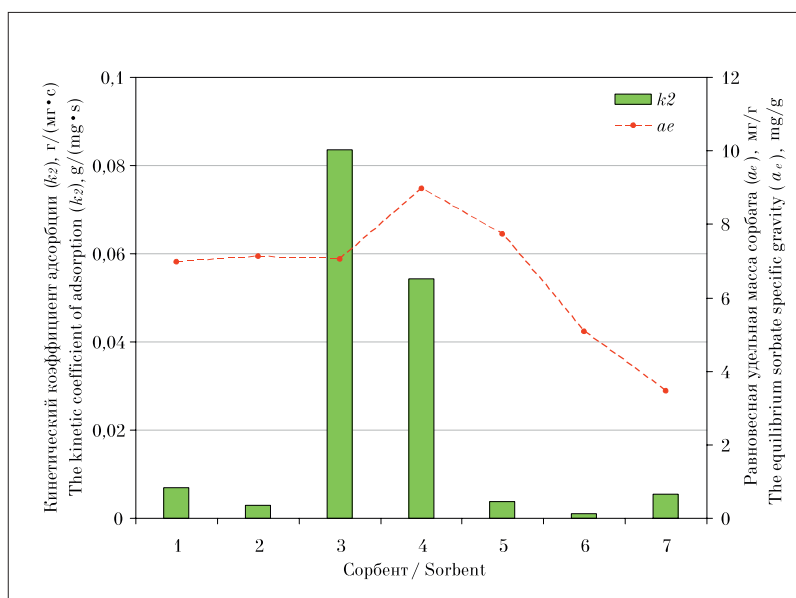


Рис. 5. Параметры модели сорбции ионов меди(II) псевдо-второго порядка для различных сорбентов:
 1 – *F. culmorum*,
 2 – *N. paludosum*,
 3 – листья ячменя,
 4 – корни ячменя,
 5 – торф,
 6 – активированный уголь,
 7 – цеолит/
Fig. 5. Parameters of the model of sorption of copper(II) ions of pseudo-second order for various sorbents:
 1 – *F. culmorum*,
 2 – *N. paludosum*,
 3 – leaves of barley,
 4 – the roots of barley,
 5 – peat,
 6 – absorbent carbon,
 7 – zeolite

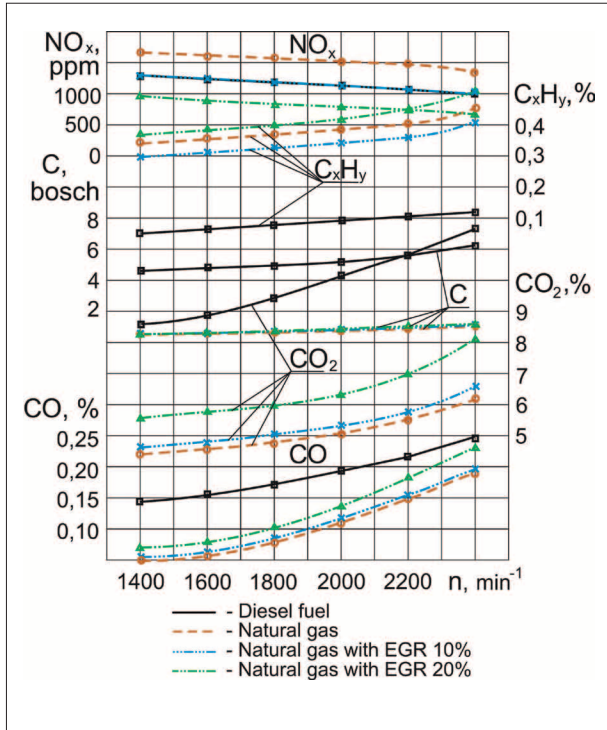


Fig. 2. Changes in environmental performance of the diesel (4F 11.0/12.5) depending on the change in engine speed (n)

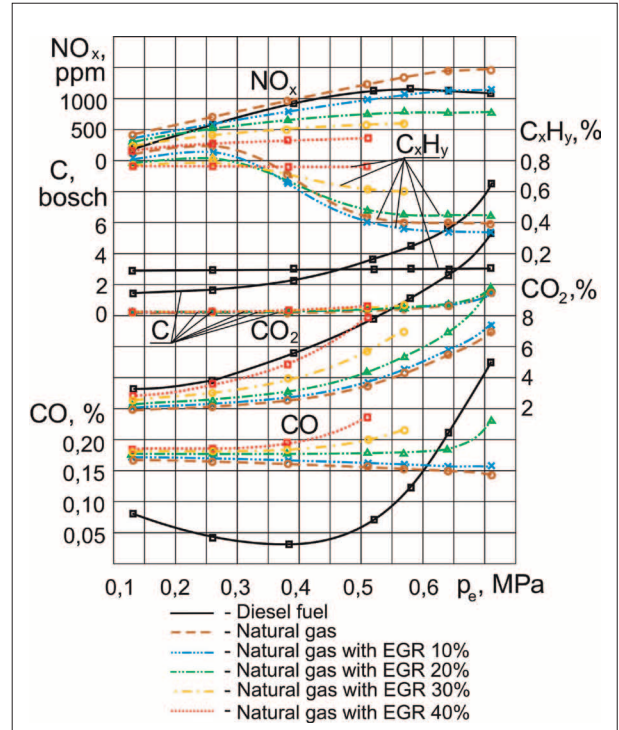


Fig. 3. Changes in the environmental performance of the diesel (4F 11.0/12.5) depending on the load change (p_e)

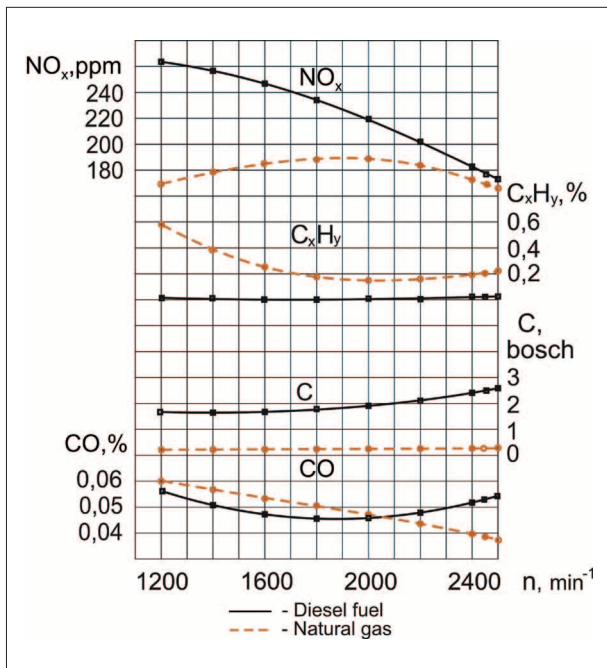


Fig. 4. Changes in environmental performance of transport diesel (4FC 11.0/12.5) depending on the change in speed (n)

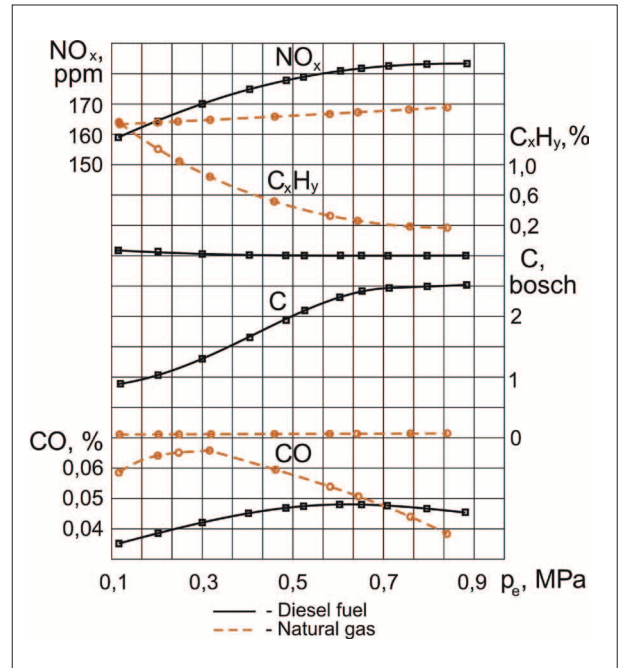


Fig. 5. Changes in environmental performance of transport diesel (4FC 11.0/12.5) depending on the load bearing change (p_e)

Как и модель псевдо-первого порядка, модель псевдо-второго порядка предполагает, что химическая реакция обмена лимитирует процесс сорбции. Согласно данной модели реакция между сорбатом и функциональной группой сорбента – реакция второго порядка, они взаимодействуют между собой в соотношении 1:1 [8].

Высокие значения коэффициента детерминации получены для активированного угля и цеолита по модели Еловича, которая адекватно оценивает процесс адсорбции на гетерогенных поверхностях данных сорбентов [12]. Это может означать, что сорбенты имеют малоупорядоченную структуру, а их поверхность неоднородна, что косвенно подтверждается высокими значениями «шума» на кривых изменения концентрации и сорбции (рис. 2, 3). Низкие значения коэффициента детерминации по модели Еловича для растений ячменя (0,4070 для корней и 0,5221 для листьев) характеризуют структуру сорбента как высокоупорядоченную, позволяющую рассматривать его поверхность как гомогенную систему.

Таким образом, для большинства сорбентов химическая реакция обмена лимитирует процесс сорбции. Так как для большинства сорбентов отмечались высокие коэффициенты детерминации по модели псевдо-второго порядка (0,7935–0,9978), рассмотрим параметры уравнения данной модели: кинетический коэффициент (k_2) и равновесную (предельную) удельную массу сорбата (a_e). Чем выше k_2 , тем выше скорость сорбции Cu^{2+} . Чем выше a_e , тем выше сорбционная ёмкость сорбента.

Данные по сравнению параметров модели сорбции псевдо-второго порядка для сорбентов различной природы приведены на рисунке 5. Значения кинетического коэффициента для листьев и корней ячменя высоки и составляет 0,084 и 0,054 г/(мг·с), для остальных сорбентов он в 8–76 раз ниже, изменяется в пределах от 0,0011 до 0,0068 г/(мг·с). Таким образом, ряд сорбентов по снижению k_2 имеет вид: листья ячменя > корни ячменя > *F. culmorum* > цеолит > торф > *N. paludosum* > активированный уголь.

Равновесная удельная масса сорбата для большинства сорбентов варьирует в пределах от 6,98 до 8,96 мг/г. Более низкие значения показателя определены для активированного угля (5,09 мг/г) и цеолита (3,46 мг/г). По полученным данным можно построить ряд сорбентов по снижению a_e : корни ячменя > торф > листья ячменя > *N. paludosum* > *F. culmorum* > активированный уголь > цеолит.

Полученные нами данные по сорбции ионов меди (II) листьями ячменя хорошо согласуются с данными, полученными в работе [13]. Согласно им при начальной концентрации ионов меди (II) равной 20 мг/л ($3,1 \cdot 10^{-4}$ М) для листьев подсолнечника значение равновесной удельной массы сорбата составляет 12,68 мг/г (a_e листьев ячменя 7,05 мг/г).

В этой же работе [13] приведены данные литературы, дающие представление о максимальной ёмкости различных сорбентов по отношению к ионам меди (II). Из 42 проанализированных сорбентов листья подсолнечника занимают 4 место по сорбционной ёмкости, уступая лишь грибам из семейства Фанерохетовые, бактерии *Bacillus subtilis* и морской водоросли *Saragassum fluitans*. Однако непосредственное сравнение сорбентов затруднено из-за различных экспериментальных условий, используемых в этих исследованиях.

Заключение

Для всех исследованных сорбентов химическая реакция обмена лимитирует процесс сорбции. В большинстве случаев процесс сорбции хорошо описывается моделью псевдо-второго порядка или модифицированного второго порядка, согласно которым сорбат и функциональная группа сорбента взаимодействуют между собой в соотношении 1:1.

По результатам данных, полученных в опытах по сорбции ионов меди (II), можно построить два ряда сорбентов:

- по снижению скорости сорбции: листья ячменя > корни ячменя > *F. culmorum* > цеолит > торф > *N. paludosum* > активированный уголь;

- по снижению сорбционной ёмкости: корни ячменя > торф > листья ячменя > *N. paludosum* > *F. culmorum* > активированный уголь > цеолит.

Совмещение этих двух рядов позволяет сказать, что наименее эффективными сорбентами были сорбенты неорганической природы цеолит и активированный уголь. Сорбционные возможности у МО и торфа можно охарактеризовать как средние. Наиболее эффективными сорбентами ионов ТМ оказались растения ячменя, которые обладали максимальной скоростью сорбции и высокой сорбционной ёмкостью.

Можно предположить, что использование микробно-растительных ассоциаций в качестве сорбентов ТМ окажется более эффектив-

ным, в связи с чем требуется проведение дальнейших исследований в этом направлении.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института биологии Коми НЦ УрО РАН по теме «Оценка и прогноз отсроченного техногенного воздействия на природные и трансформированные экосистемы подзоны южной тайги» № 0414-2018-0003.

Литература

1. Kapoor A., Viraraghavan T. Fungal biosorption – an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: A review // *Biores. Technol.* 1995. V. 53. P. 195–206.
2. Zhou J.I. Zn biosorption by *Rhizopus arrhizus* and other fungi // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1999. V. 51. P. 686–693.
3. Домрачева Л., Трефилова Л., Фокина А. Фузариин: биологический контроль, сорбционные возможности. Германия: Lap. Lambert, 2013. 182 с.
4. Olishchevs'ka S.V., Vasilevs'ka A.I., Fomina M.O., Manichev V.I. Copper ions sorption by soil micromycetes // *Mikrobiol Z.* 2006. V. 68 (4). P. 60–70.
5. Фокина А.И., Злобин С.С., Домрачева Л.И., Трефилова Л.В. Свойства некоторых видов грибов р. *Fusarium* – основа для создания биосорбента тяжёлых металлов // *Вестник Алтайского государственного аграрного университета.* 2012. № 2 (88). С. 49–52.
6. Горностаева Е.А. Влияние ионов меди и никеля на почвенные цианобактерии и цианобактериальные сообщества: Дисс. ... канд. биол. наук. М., 2015. 189 с.
7. Тюпа Д.В., Калёнов С.В., Суясов Н.А. Биосорбенты тяжёлых металлов на основе микромицетов активного ила // *Бултеровские сообщения.* 2017. Т. 50. № 5. С. 57–64.
8. Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review // *Separ. Purif. Methods.* 2000. V. 29. No. 2. P. 189–232. <https://doi.org/10.1018/SPM-100100009>.
9. Cheung W.H., Ng J.C.Y., McKay G. Kinetic analysis of the sorption of copper(II) ions on chitosan // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2003. V. 78. No. 5. P. 562–571. <https://doi.org/10.1002/jctb.836>.
10. Неудачина Л.К., Петрова Ю.С., Засухин А.С., Осипова В.А., Горбунова Е.М., Ларина Т.Ю. Кинетика сорбции ионов тяжёлых металлов пиридилэтилированным аминокпропилполисилоксаном // *Аналитика и контроль.* 2011. Т. 15. № 1. С. 87–95.
11. Кантор Г.Я., Скугорева С.Г., Домрачева Л.И. Сравнительный анализ кинетики сорбции ионов свинца(II) различными сорбентами // *Экология родного края: проблемы и пути их решения: Материалы XIII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием.* Книга 2. Киров: ВятГУ, 2018. С. 96–100.
12. Корж Е.А., Клименко Н.А. Моделирование кинетики адсорбции фармацевтических веществ на активных углях // *Проблемы современной науки и образования.* 2017. Т. 5 (87). С. 7–13.

13. Elouchdi M.A., Benaïssa H. Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification.* 2007. V. 46. No. 7. P. 614–622. <https://doi.org/10.1016/j.ccep.2006.08.006>

References

1. Kapoor A., Viraraghavan T. Fungal biosorption – an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: A review // *Biores. Technol.* 1995. V. 53. P. 195–206.
2. Zhou J.I. Zn biosorption by *Rhizopus arrhizus* and other fungi // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1999. V. 51. P. 686–693.
3. Domracheva L., Trefilova L., Fokina A. *Fusarium* fungi: biological control, sorption possibilities. Germany: Lap. Lambert, 2013. 182 p. (in Russian).
4. Olishchevs'ka S.V., Vasilevs'ka A.I., Fomina M.O., Manichev V.I. Copper ions sorption by soil micromycetes // *Mikrobiol Z.* 2006. V. 68 (4). P. 60–70. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17100330>
5. Fokina A.I., Zlobin S.S., Domracheva L.I., Trefilova L.V. Properties of some fungi species of *Fusarium* genus as the basis for creation of biosorbent of heavy metals // *Vestnik Altaiskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta.* 2012. No. 2 (88). P. 49–52 (in Russian).
6. Gornostayeva E.A. Effect of copper and nickel ions on soil cyanobacteria and cyanobacterial communities: Diss. ... kand. biol. nauk. Moskva, 2015. 189 p. (in Russian).
7. Tyupa D.V., Kalenov S.V., Suyasov N.A. Biosorbents of heavy metals on the basis of micromycetes of active silt // *Butlerovskiyee soobshcheniya.* 2017. V. 50. No. 5. P. 57–64 (in Russian).
8. Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review // *Separ. Purif. Methods.* 2000. V. 29. No. 2. P. 189–232. <https://doi.org/10.1018/SPM-100100009>.
9. Cheung W.H., Ng J.C.Y., McKay G. Kinetic analysis of the sorption of copper(II) ions on chitosan // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2003. V. 78. No. 5. P. 562–571. <https://doi.org/10.1002/jctb.836>.
10. Neudachina L.K., Petrova Yu.S., Zasukhin A.S., Osipova V.A., Gorbunova E.M., Larina T.Yu. Kinetics of sorption of heavy metal ions by pyridylethylated aminopropyl polysiloxane // *Analitika i kontrol.* 2011. V. 15. No. 1. P. 87–95 (in Russian).
11. Kantor G.Ya., Skugoreva S.G., Domracheva L.I. Comparative analysis of sorption kinetics of lead(II) ions by various sorbents // *Ecology of the native land: problems and ways of their solution: Materialy XIII Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiyem.* Book 2. Kirov: VyatGU, 2018. P. 96–100 (in Russian).
12. Korzh E.A., Klimenko N.A. Modeling of kinetics of adsorption of pharmaceutical substances on active coals // *Problemy sovremennoy nauki i obrazovaniya.* 2017. V. 5 (87). P. 7–13 (in Russian)
13. Elouchdi M.A., Benaïssa H. Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification.* 2007. V. 46. No. 7. P. 614–622. <https://doi.org/10.1016/j.ccep.2006.08.006>