

Биосорбция тяжёлых металлов микромицетами: особенности процесса, механизмы, кинетика

© 2019. С. Г. Скугорева^{1,2}, к. б. н., н. с., доцент,
Г. Я. Кантор^{1,2}, к. т. н., н. с., Л. И. Домрачева^{1,3}, д. б. н., профессор, в. н. с.,
¹ Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
167982, Россия, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,
² Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
³ Вятская государственная сельскохозяйственная академия,
610017, Россия, г. Киров, Октябрьский проспект, д. 133,
e-mail: skugoreva@mail.ru, grigory_kantor@mail.ru, dli-alga@mail.ru

Одним из путей удаления соединений тяжёлых металлов (ТМ) из окружающей среды является биосорбция. Большинство исследований по изучению биосорбции проводится на микроорганизмах, среди которых лидирующие позиции занимают микромицеты. Они обладают высокой степенью адаптации и устойчивости к действию ТМ, способны аккумулировать и трансформировать соединения ТМ, проявляют по отношению к ним высокую сорбционную активность. Особенностью строения клеточной стенки микромицетов является преобладание полисахаридов, в частности, хитина, и присутствие меланинов, которые могут участвовать в сорбции ТМ. Биомолекулы грибов имеют в своем составе различные функциональные группы, донорные атомы которых (сайты связывания) обуславливают связывание с ионами ТМ. При этом характер связи можно объяснить с позиций принципа жёстких и мягких кислот и оснований Пирсона. В статье приведён обзор данных литературы по сорбционным способностям микромицетов разных классов, родов и видов к ионам различных ТМ.

Основополагающими для понимания процесса биосорбции являются знания о механизме процесса. На основе клеточного метаболизма механизмы биосорбции можно классифицировать на независимые и зависимые от него. На основе местоположения биосорбции выделяют: 1) внутриклеточное накопление; 2) внеклеточное накопление и осаждение; 3) сорбцию и осаждение на поверхности клеток. Механизмы, относящиеся к первым двум группам, зависят от метаболизма и обусловлены процессами комплексообразования, осаждения, ионного обмена; а последняя группа механизмов – также и адсорбцией (физическая и хемосорбция). В статье рассмотрены основы механизмов, их особенности, примеры микромицетов, у которых они исследованы.

Одной из важнейших характеристик процесса сорбции ТМ биологическими объектами является зависимость скорости сорбции от параметров процесса, которая описывается кинетическим уравнением сорбции. В статье рассмотрены наиболее распространённые модели для описания биосорбции: модели псевдо-первого и псевдо-второго порядков, уравнение Еловича и модель параболической диффузии.

Ключевые слова: микромицеты, ионы тяжёлых металлов, биосорбция, механизмы биосорбции, кинетика биосорбции.

Biosorption of heavy metals by micromycetes: specificity of the process, mechanisms, kinetics

© 2019. 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*
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

high sorption activity in relation to them. A feature of the cell wall of micromycetes is the predominance of polysaccharides (in particular, chitin), and the presence of melanins. Fungi biomolecules have different functional groups in their composition, the donor atoms of which (binding sites) cause binding to the HM ions. The nature of the binding can be explained from the standpoint of the Pearson acid-base principle (concept of HSAB – hard and soft acids and bases). The article provides an overview of the literature data on the sorption capacity of micromycetes of various classes, genera and species to various HM.

Fundamental to understanding the process of biosorption is knowledge about the mechanism of the process. Based on cell metabolism, biosorption mechanisms can be classified into metabolism-independent and metabolism-dependent. Based on the location of biosorption, the following are distinguished: 1) intracellular accumulation; 2) extracellular accumulation and sedimentation; 3) sorption and precipitation on the cell surface. The mechanisms belonging to the first two groups are dependent on metabolism and are due to the processes of complex formation, precipitation, and ion exchange; and the last group of mechanisms is also adsorption (physical and chemical sorption). The article discusses the basics of the mechanisms, their causes, features and examples of micromycetes, in which this mechanism prevails.

One of the most important characteristics of the HM sorption by biological objects is the dependence of the sorption rate on the process parameters, which is described by the kinetic sorption equation. The article discusses the most common models for the description of biosorption: the pseudo-first and pseudo-second order model, the Elovich equation, and the parabolic diffusion model.

Keywords: micromycetes, heavy metal ions, biosorption, mechanisms of biosorption, kinetics of biosorption.

В настоящее время достаточно остро стоит проблема загрязнения окружающей среды (ОС) различными поллютантами. К числу наиболее распространённых и опасных загрязнителей ОС относят соединения тяжёлых металлов (ТМ), которые в силу высокой токсичности, подвижности и биоаккумуляции представляют опасность для человека [1, 2].

Одним из путей удаления ТМ из компонентов ОС является биосорбция. В её основе лежит способность живых организмов, прежде всего микроорганизмов (МО), аккумулировать ТМ [3, 4]. Биосорбция представляет собой физико-химический процесс, который

заключается в удалении веществ из раствора биологическим материалом [5, 6].

Исследования по изучению сорбционных способностей живых организмов начали активно проводиться с 90-х гг. XX века [7]. В последние годы отмечается резкий подъём числа публикаций по биосорбции в международных наукометрических базах данных Scopus и Web of Science Core Collection (рис. 1).

Практически весь биологический материал имеет определённое сродство к ТМ. Проведено множество исследований по использованию растительной и животной биомассы, а также производных продуктов (например,

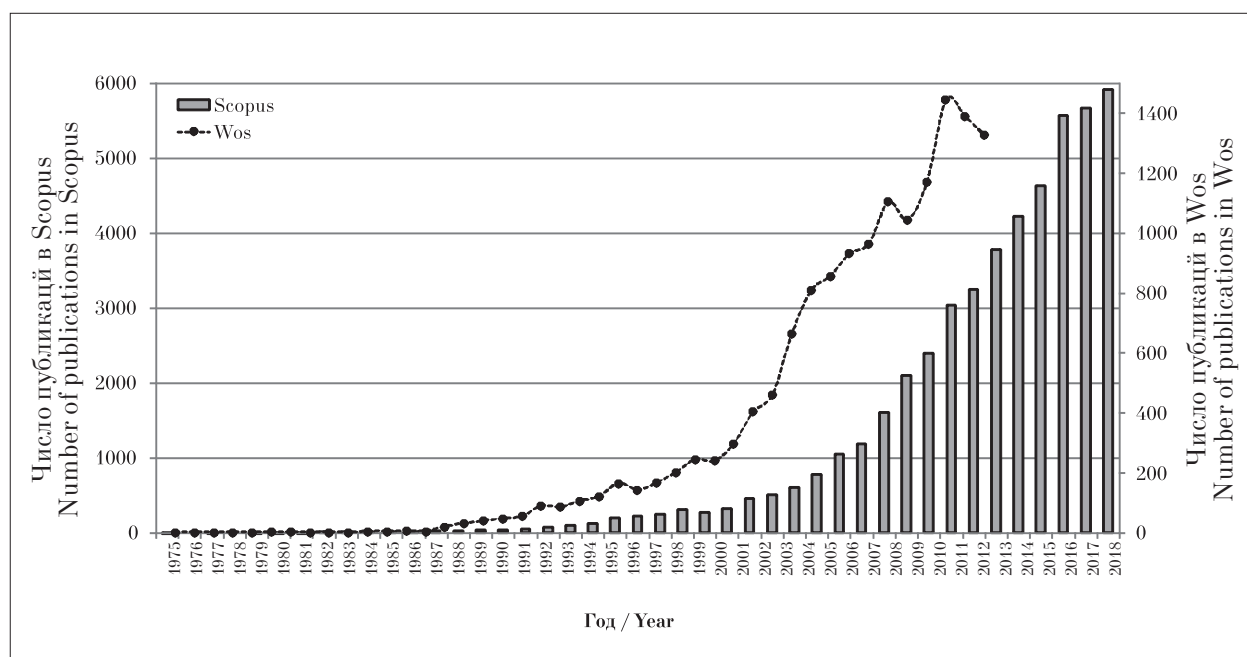


Рис. 1. Число публикаций по запросу «biosorption» в международных наукометрических базах данных Web of Science Core Collection и Scopus (1975–2018) (поиск выполнен 8.05.2019)
Fig. 1. The number of publications on “biosorption” in the international scientometric databases of Web of Science Core Collection and Scopus (1975–2018) (search performed 05/08/2019)

хитозана) в качестве биосорбентов. Однако большинство исследований по биосорбции традиционно продолжает проводиться на МО, главным образом, на бактериях, водорослях и микромицетах [5, 8, 9].

Среди микробов-биосорбентов в последнее время лидирующие позиции занимают микроскопические грибы. Они проявляют стабильно высокую сорбционную активность к большинству ТМ [10, 11]. Некоторые виды грибов обычно связаны с субстратами, богатыми ТМ, и могут даже рассматриваться как их гипераккумуляторы [12].

Цель данного обзора – анализ особенностей, механизмов и кинетики биосорбции тяжёлых металлов микроскопическими грибами.

Особенности микромицетов. Микромицеты как сорбенты тяжёлых металлов

Микроскопические грибы являются одними из наиболее стабильных и доминирующих представителей микробиоты. Они обнаружены во всех экосистемах, где колонизируют многочисленные субстраты, выполняя разнообразные функции. Многие виды грибов – космополиты и генералисты, либо специалисты, ограниченные в распространении лишь определённым субстратом. Среди их место-обитаний обнаружены и такие необычные, как сухие арктические пустыни, антарктические долины, арктические льды, солончаки и сверхзасолённые микробные маты [13]. Многочисленны муталистические связи грибов с другими организмами. Одним из ярких примеров коэволюции грибов и насекомых является грибная мимикрия под яйца термитов [14].

В освоении наземной среды грибами прослеживается три принципиально различных стратегии: активного приспособления, подчинения среде и избегания неблагоприятных условий [15].

Столь же активно микромицеты заселяют и техногенно преобразованные территории. Доказана высочайшая степень их адаптации к действию поллютантов природного и антропогенного происхождения. С одной стороны, это привело к негативным экологическим последствиям, так как выживаемость микромицетов в загрязнённой среде стимулировала переход многих, ранее сапрофитных видов в разряд оппортунистических, вызывающих болезни людей, животных и растений [16–20], а также повышение агрессивности фитопато-

генов [21]. С другой стороны, определённые виды микроскопических грибов можно рассматривать как потенциальных агентов биоремедиации загрязнённых почв вследствие их способности к продуцированию органических хелатирующих кислот [22], биотрансформации минеральных руд [23], деструкции таких загрязнителей, как нефть и нефтепродукты [24, 25], пестициды [26], синтетические поверхностно-активные вещества [27], ароматические углеводороды [28], синтетические полимеры [29], а также биосорбционной активности по отношению к ТМ.

Поиск МО, аккумулярующих и трансформирующих ТМ из ОС, – одна из важных задач биотехнологии. В частности, многочисленные модельные опыты и полевые исследования позволили выявить круг микромицетов, устойчивых к ТМ и обладающих высокой сорбционной активностью по отношению к ним.

Например, выделенные из руды и шахтных вод штаммы грибов были проверены на их способность расти при повышенных концентрациях меди и никеля в среде [30]. Среди грибов, устойчивых к меди, выделены следующие виды: *Ulocladium botrytis*, *Trichoderma viride*, *Penicillium chrysogenum* var. *chrysogenum*, *P. decumbens*. Толерантность к никелю проявляли другие виды грибов: *P. commune*, *P. aurantiogriseum*, *P. chrysogenum* var. *chrysogenum*, причём последний вид устойчив как к никелю, так и к меди.

Установлено, что наиболее толерантными к Cr(III), Ni, Fe(III), Mn(II), Cd, добавляемым в почву, были *Aspergillus niger*, *P. oxalicum* и *Paecilomyces lilacinus* [31].

При исследовании влияния микроскопических грибов родов *Mucor* и *Trichoderma* на подвижность Cu, Zn и Ni в модельных условиях было показано, что их жизнедеятельность ведёт к увеличению подвижности всех изучаемых элементов и уменьшению их в составе органического вещества, что связывают с разложением почвенного органического вещества микромицетами, за счёт чего происходит прирост грибной биомассы [32]. На примере 34 штаммов 22 видов мицелиальных почвенных грибов в модельном опыте был обнаружен факт их положительного хемотропизма к ионам меди. При этом наблюдались морфологические изменения грибного мицелия, которые проявлялись в формировании мицелиальных тяжёлей и ведьминых метел [33].

Наиболее активными сорбентами Cu были штаммы *Cladosporium cladosporioides* и *Stachybotrys chartarum*. Сорбция ионов меди была

выше у штаммов грибов, выделенных из современных почв, по сравнению с теми, которые выделены из археологических почв [34]. Неоднократно отмечалось доминирование грибов р. *Fusarium* в почвах, загрязнённых ТМ. Например, доказано увеличение численности фузариумов в урбано-зёмах г. Новосибирска [35] и г. Москвы [16].

Уровень извлечения ТМ из загрязнённых субстратов колеблется в широких пределах и зависит от многих факторов. Так, микромицет *Verticillium marquandii* способен поглощать до 80% Zn из щелочного чёрного шлака, который является отходом металлургических предприятий и содержит 20% данного металла [36].

Показано [37], что высокой сорбционной способностью по отношению к Cr, Cd, Pb и Co обладали микромицеты, выделенные из сточных вод предприятий химической промышленности и кожевенных заводов. Среди четырёх видов рода *Aspergillus*, выделенных из сточных вод кожевенного производства, *A. terreus* продемонстрировал отличную адсорбционную способность по отношению к хрому [38]. Отработанная биомасса, содержащая мёртвые клетки *A. niger*, показала хорошие сорбционные свойства по отношению к ионам железа (II) и (III), к ионам никеля [39, 40].

В модельных опытах было показано, что при экспозиции культуры гриба *F. oxysporum* в течение 7 сут степень извлечения из растворов сульфатов меди и никеля с концентрацией 20 мг/л составляет для ионов меди 58,8%, а для ионов никеля – 36,5% [41].

Подробное изучение сорбции ионов свинца мицелием гриба *F. culmorum* из раствора нитрата свинца с концентрацией 10^{-4} моль/л показало, что через 1 сут экспозиции происходило снижение концентрации Pb^{2+} в растворе и накопление элемента в мицелии [42, 43]. При этом показано, что наиболее активно процесс сорбции ионов свинца мицелием фузариума шёл в первые минуты эксперимента, затем скорость сорбции постепенно уменьшалась.

В качестве биосорбента особый интерес представляют дрожжи, что обусловлено, в первую очередь, их широкой доступностью и уникальностью природы живых и мёртвых дрожжевых клеток, а также их мутантных типов как культивируемых лабораторными методами, так и получаемых в результате отхода бродильных производств [44, 45]. Эффективными биосорбентами металлов являются дрожжи родов *Saccharomyces*, *Candida*, *Pichia* [46]. Показана также возможность биоаккумуляции

Cu, Co, Zn из воды суспендированными в ней клетками дрожжей *Kluyveromyces marxianus* [47]. Сорбция Cu и Co мёртвыми клетками была, соответственно, на 61 и 75% выше, чем живыми. На примере дрожжей *Rhodotorula glutinis* было установлено, что они обладают способностью в течение 10 мин сорбировать 80% свинца из водных растворов [48].

Показаны довольно высокие значения сорбционной ёмкости для химически модифицированной дрожжевой биомассы *S. cerevisiae* по отношению к Pb (270,3 мг/г), Hg (64,2 мг/г), Ni (46,3 мг/г), Ag (41,7 мг/г), Pt (44 мг/г), Pd (40,6 мг/г) [49, 50]. Пивоваренные дрожжи проявили себя с наилучшей стороны в качестве биосорбента радионуклидов с ёмкостью по урану 150–360 мг/г и по тории – 63 мг/г [50, 51].

Краткий список микромицетов, для которых доказан достаточно высокий уровень извлечения соединений ТМ из почвы и водных сред, приведён в таблице.

В целом, следует отметить, что конкретное количество связанного ТМ зависит не только от биосорбента (вид МО, тип биомассы, концентрация клеток, жизнеспособность, элементный состав), но также от природы иона металла, его концентрации, а также других физико-химических факторов таких, как температура раствора, pH, ионная сила и мешающее влияние ионов других металлов, которые присутствуют в растворе [52].

Эффективность микробной сорбции также определяется концентрацией биомассы и временем, в течение которого МО контактируют с раствором ионов металла. До определённого момента возрастание количества микробных клеток в среде интенсифицирует процесс связывания металлов, но затем эффективность сорбции начинает плавно снижаться в связи с неполным использованием сорбирующей поверхности биомассы. Рост времени экспозиции вначале резко увеличивает эффективность биосорбции, а затем кривая их зависимости выходит на плато в точки исчерпания адсорбционной ёмкости биомассы [53].

Механизмы биосорбции

Понимание механизмов биосорбции является основополагающим для оптимизации её применения. Так, если механизм биосорбции основан на ионном обмене, то, изменяя ионную силу раствора, можно влиять на поглощение металла. Выбор метода десорбции также зависит от задействованного механизма.

Микромицеты – сорбенты соединений тяжёлых металлов
Micromycetes – sorbents of heavy metal compounds

Класс, род, вид Class, genus, species	Сорбируемый элемент Sorbed element	Литературный источник / Reference
Zygomycetes		
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Ag, Au, Cu, Ni, Pb, Cr	[54–57]
<i>R.delemar</i>	Cu, Ni	[58]
<i>R. nigricans</i>	Cr	[59]
<i>R. stolonifer</i>	Pb, Hg	[60]
Дрожжи / Yeast		
<i>Saccharomyces</i> sp.	Ag, Cd, Cr, Co, Ni, U, Pb, Th, Zn	[61]
<i>S. cerevisiae</i>	Cd, Mn, Cu, Pb	[1, 62, 63]
<i>Candida</i> sp.	Ag, Cd, Cr, Co, Ni, U, Pb, Th, Zn, Ni	[61, 64]
<i>Pichia</i> sp.	Ag, Cd, Cr, Co, Ni, U, Pb, Th, Zn	[61]
<i>Kluyveromyces marxianus</i>	Cu, Co, Zn	[47]
<i>Rhodotorula glutinis</i>	Pb	[65, 66]
Ascomycetes		
<i>Penicillium</i> sp.	Cu, Pb, Cd, Zn, Ni, Co, Hg, Mn, Ag, Cr	[55, 67–69]
<i>P. canescens</i>	As, Cd, Fe, Pb, Th, U	[70–72]
<i>P. janthinellum</i>	As	[73]
<i>P. ochrocloron</i>	Mn	[1]
<i>P. aurantiogriseum</i>	Hg, Cd	[74]
<i>P. purpurogenum</i>	Cd, Fe, Pb, Th, U	[70, 71]
<i>Aspergillus</i> sp.	Cr	[38]
<i>A. niger</i>	Cu, Pb, Cd, Zn, Ni, Co, Cr, Mn	[1, 38, 40, 55, 67, 69, 75, 76]
<i>A. sydowii</i>	Cu	[30]
<i>A. versicolor</i>	Cu	[30]
<i>A. terreus</i>	Cu, Ni, Au, Ag, Cr, Hg	[38, 54, 77]
<i>A. tamaritii</i>	Cr	[38]
<i>A. flavus</i>	Cr	[38]
<i>Trichoderma</i>	Pb	[38]
<i>T. viride</i>	Cu	[78, 79]
<i>T. harzianum</i>	Cu, Pb, Zn, Ni	[80]
<i>T. virens</i>		
<i>T. aureoviride</i>		
<i>Cladosporium</i> sp.	Cu, Pb, Cd, Zn, Ni, Co	[67]
<i>C. cladosporioides</i>	Cu	[81]
<i>Alternaria</i> sp.	Cu, Pb, Cd, Zn, Ni, Co	[67]
<i>A. alternata</i>	Hg, Cd	[74]
<i>Ulocladium</i> sp.	Cu, Pb, Cd, Zn, Ni, Co	[67]
Deuteromycetes		
<i>Fusarium oxysporum</i>	Cu, Ni	[41, 73]
<i>F. culmorum</i>	Pb	[42, 43]
<i>Verticillium marquandii</i>	Zn	[82]
<i>Beauveria bassiana</i>	Zn, Cu, Cd, Cr, Ni	[83, 84]
<i>Metarrhizium anisopliae</i>	Cd, Pb	[84]
<i>Botrytis cinerea</i>	Cd, Cu	[85]

Например, связывание металла с кислотными группами может быть устранено снижением pH и протонированием этих групп.

Выявить, какой механизм сорбции характерен для того или иного сорбента, достаточно сложно. Во-первых, биосорбенты содержат различные типы клеток, состоящих из множества молекул, содержащих несколько участков (сайтов) связывания. Во-вторых, даже один сайт связывания может участвовать в различных механизмах. Например, карбоксильные группы способны к комплексообразованию, к электростатическому притяжению ионов ТМ. В-третьих, механизм может определяться внешними условиями (pH среды, температура, аэрация и т. п.) [52].

Особенности клеточной стенки микромицетов. Клеточная стенка является первым клеточным компонентом, который взаимодействует с ионами ТМ, играя важную роль защитного слоя и барьера на пути токсичных металлов [80]. До 90% клеточной стенки грибов составляют полисахариды [86]. Клеточные стенки микромицетов можно рассматривать как двухфазную систему, состоящую из хитинового каркаса, внедрённого в аморфный полисахаридный матрикс [87].

Хитин – это единственный полисахарид, в молекуле которого имеется азот, входящий в ацетиламидную группу (рис. 2), благодаря чему хитин обладает высокой сорбционной способностью вследствие хелатирования ТМ. Микрофибрилярное строение хитина в клеточной стенке создаёт огромную сорбционную поверхность. Геометрическая площадь поверхности микрофибрилл достигает 1000 м²/г клеточных стенок. Небольшое расстояние между микрофибриллами (5–10 нм) гарантирует высокую вероятность захвата ионов ТМ, проходящих в растворе через клеточную стенку [88].

Одним из путей практического использования грибного хитина является получение хитозан-глюканового комплекса на основе *A. niger* и *M. rouxii* [89, 90]. Обработка грибной мицелиальной массы концентрированными растворами щелочей при высоких температурах приводит к образованию комплекса биополимеров, превосходящего по сорбционным свойствам хитозан животного происхождения.

Кроме хитина, в составе внутреннего слоя клеточной стенки могут присутствовать целлюлоза, иногда нецеллюлозный β-глюкан (например, у *Saccharomyces*) [86]. Наружный слой состоит в основном из глюканов, но также

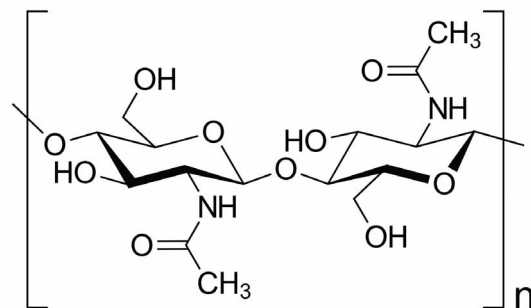


Рис. 2. Структурная формула хитина
Fig. 2. Structural formula of chitin

может содержать маннан, галактаны, хитозан (например, у *Mucor*, *Rhizopus*), гликоген и фосфатированные полисахариды [91].

Ещё одна группа соединений, которые вырабатываются грибами в ответ на действие ТМ, – это меланины, фенольные молекулы, связанные с клеточной стенкой. Некоторые меланины микромицетов являются эффективными биосорбентами меди [91–93]. Обнаружено, что меланизированный ризоморфный мицелий *Armillaria* spp. концентрировал ионы Al, Zn, Fe и Cu в 50–100 раз выше уровня, обнаруженного в окружающей почве [94].

Модификация клеточной стенки и грибной биомассы путём физического (автоклавирование) или химического (минеральные кислоты, щёлочи, хелатирующие агенты) воздействия способствует усилению сорбционной активности [59, 70, 95, 96]. Так, после предварительной обработки биомассы *A. niger* минеральными кислотами и автоклавированием уровень биосорбции Cr(VI) увеличился с 2,16% до 86,88% [97].

Взаимодействие металла с клеточной стенкой грибов предполагает сложный механизм, который включает в себя ионный обмен, комплексообразование, адсорбцию и осаждение [80]. Полисахариды и гликопротеины клеточной стенки участвуют в связывании ТМ за счёт функциональных групп.

Фосфатные и карбоксильные группы глюкуроновой кислоты ответственны за отрицательный заряд на клеточной стенке микромицетов, аминогруппы хитозана – за положительный заряд [86, 98]. Помимо электростатического притяжения к этим заряженным группам может возникнуть комплексообразование с донорами N или O (например, хитина) [98]. Высвобожденные метаболиты могут приводить к микроосаждению (оксалаты из-за щавелевой кислоты, сульфиды из-за

H₂S) или хелатирование (лимонная кислота, сидерофоры).

Сайты связывания. Способность к биосорбции ТМ микромицетами является следствием ионного взаимодействия и формирования комплексных соединений между ионами металлов и функциональными группами полимеров клеточной стенки: гидроксильных, карбонильных, карбоксильных, сульфгидрильных, тиоэфирных, сульфонатных, аминных, иминных, амидных, имидазольных и др. [70, 99, 100]. Вклад функциональных групп в биосорбцию ионов Cu²⁺, Cd²⁺ и Pb²⁺ дрожжами *S. cerevisiae* различен, он убывает в ряду: карбоксильные группы > аминокислоты > фосфорильные группы > сульфгидрильные группы > липиды [44]. Химические группы биополимеров содержат сайты связывания, которые обеспечивают атомы лиганда, образуя комплексы с ионами металлов [101].

Биосорбция ТМ зависит от количества сайтов в материале биосорбента, химического состояния сайта и его доступности, сродства между сайтом и ТМ, т. е. силы сцепления. Теоретически доступно ковалентное связывание ТМ даже уже со связанным сайтом. Считается, что для электростатического связывания сайт доступен только при его ионизации [7].

Сродство различных ТМ к биомолекулам зависит от их природы и биомолекулярного лиганда. Согласно теории мягких и жёстких кислот и оснований Г. Н. Льюиса, все ионы ТМ являются кислотами (акцепторами пары электронов). Их можно разделить на три группы: жёсткие кислоты, класс а (Co³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Sr²⁺); мягкие, класс b (Ag⁺, Cu⁺, Hg⁺, Hg²⁺, CH₃Hg⁺, Tl⁺); промежуточные [102, 103]. Катионы, относящиеся к группе жёстких кислот, обычно невелики, обладают высокой электроотрицательностью и низкой поляризуемостью [104].

Различия между промежуточными и жёсткими кислотами достаточно велико, однако различия между промежуточными и мягкими кислотами не столь значительно. «Мягкость» возрастает в следующем ряду: Mn²⁺ < Zn²⁺ < Ni²⁺ < Fe²⁺ ≈ Co²⁺ < Cd²⁺ < Cu²⁺ < Pb²⁺. Ионы металлов конкурируют с H⁺ за сайты в лигандах, а H⁺ фактически может рассматриваться как промежуточный ион [105]. Следовательно, повышение кислотности приводит к протонированию лиганда-аниона и к увеличению концентрации свободного иона металла [103].

Характер связи при биосорбции частично объясняется принципом жёстких и мягких кислот и оснований Пирсона [102, 106]. Мягкие кислоты реагируют с мягкими основания-

ми, содержащими тиоэфирные, имидазольные и SH-группы. Жёсткие кислоты реагируют с жёсткими основаниями, содержащими кислород гидроксильной, сульфонатной, карбоксильной, карбонильной группами. Промежуточные кислоты вступают в реакции с промежуточными основаниями, в состав которых входят аминные, амидные и иминные группы [52]. Таким образом, существует определённое сродство ионов ТМ к серо-, азот- и кислородсодержащим функциональным группам биомолекул. «Жёсткие» ионы в основном демонстрируют ионное связывание, в то время как «мягкие» – проявляют ковалентный характер связи [86].

Классификация механизмов биосорбции. Для биосорбции может быть использована как «живая», так и «мёртвая» биомасса, а также предварительно химически обработанная биомасса. Использование живых МО более трудоёмкий процесс: необходимо предусмотреть систему их жизнеобеспечения, размножения и десорбции ТМ. В связи с этим применение неживых МО в технологических процессах более рентабельно и менее затратно [45].

Уровень сорбции живой биомассой во многих случаях оказывается выше, чем у неживой. Показано, что сухие пекарские дрожжи сорбируют только 22–27% ТМ из загрязнённых вод, в то время как при использовании живых клеток уровень сорбции составляет от 65–99% [63]. Механизм сорбции ТМ живыми дрожжами отличается динамичностью за счёт образования различных веществ, участвующих в детоксикации (глутатион, металлотионеины, фитохелатины и др.).

На основе клеточного метаболизма механизмы биосорбции можно классифицировать на независимые и зависимые от него [5, 9, 99, 107–109].

Механизмы, независимые от метаболизма, характерны как для живых, так и для неживых клеток, они включают неспецифическое связывание металла с клеточными поверхностями МО, слоями слизи, внеклеточными матрицами и т. д. (пассивное поглощение) и осаждение на поверхности микробной клетки [110]. Данный процесс протекает достаточно быстро, обратимо и не зависит от температуры [111, 112].

Механизмы, зависимые от метаболизма, характерны только для живых МО, в их основе лежит перенос ионов ТМ через клеточную мембрану, внутриклеточное поглощение и накопление (биоаккумуляция) [109, 110]. Как

правило, биоаккумуляция происходит с более низкой скоростью, чем биосорбция «мёртвой» биомассой [113].

Согласно классификации на основе местоположения биосорбции выделяют следующие механизмы: 1) внутриклеточное накопление; 2) внеклеточное накопление и осаждение; 3) сорбция и осаждение на поверхности клеток. Механизмы, относящиеся к первым двум группам, являются зависимыми от метаболизма и обусловлены процессами комплексообразования, осаждения, ионного обмена; а последняя группа механизмов – также и адсорбцией. На рисунках 3 и 4 представлена блок-схема и схематическая иллюстрация механизмов биосорбции по

[4]; на рисунке 5 – схемы, иллюстрирующие сущность ионного обмена (а), адсорбции (b) и осаждения (с).

Механизм удаления меди *A. niger* в основном обусловлен активным метаболическим процессом, приводящим к внутреннему поглощению металла [114]. Накопление металлов внутри клетки может быть результатом биоаккумуляции, медленного метаболически зависимого механизма удаления [115].

Ртуть, кадмий, серебро, уран сорбируются грибами в основном на поверхности клеток, лишь частично проникая внутрь. Ионы меди, цинка, никеля, кобальта, марганца чаще транспортируются в клетку [116]. В работе [83] для удаления ТМ из раствора, содержа-

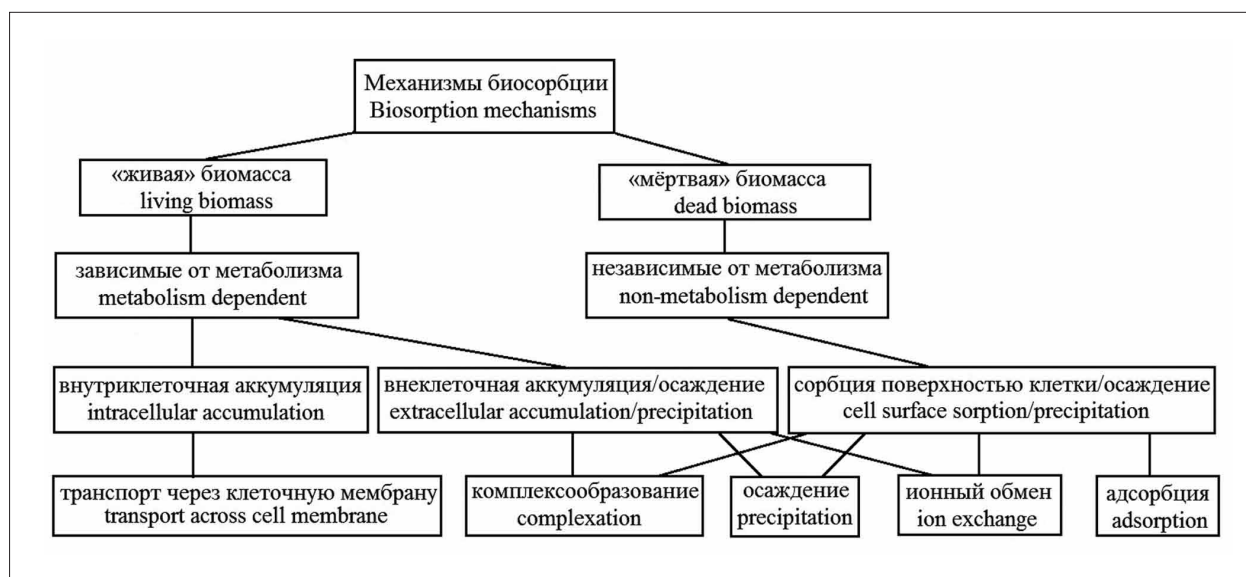


Рис. 3. Блок-схема механизмов биосорбции [4]
Fig. 3. Block-diagram of biosorption mechanisms [4]

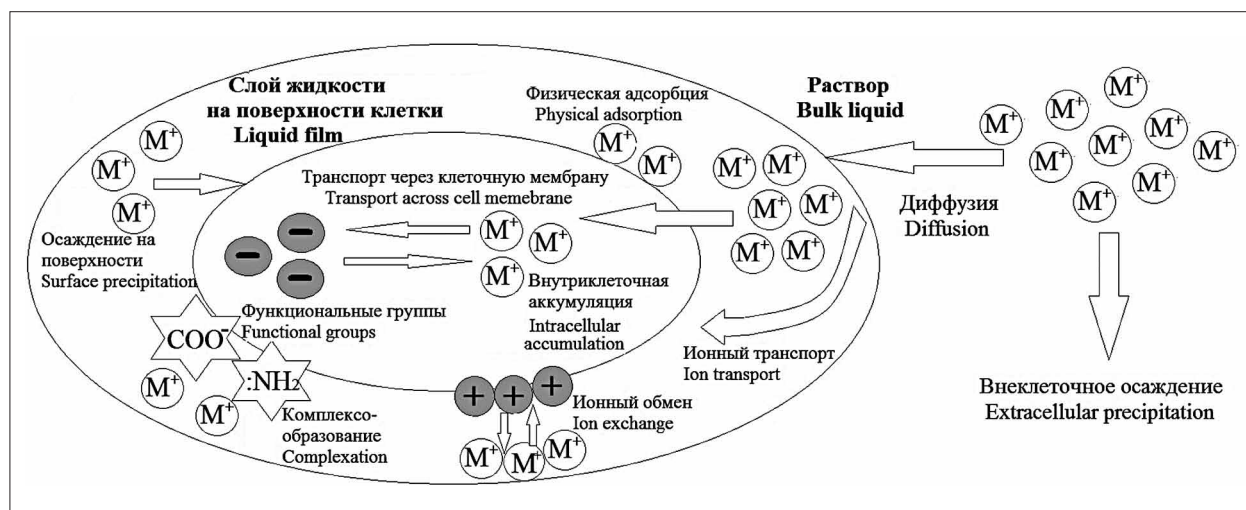


Рис. 4. Схематическая иллюстрация основных механизмов биосорбции [4]
Fig. 4. Schematic illustration of the main mechanisms of biosorption [4]

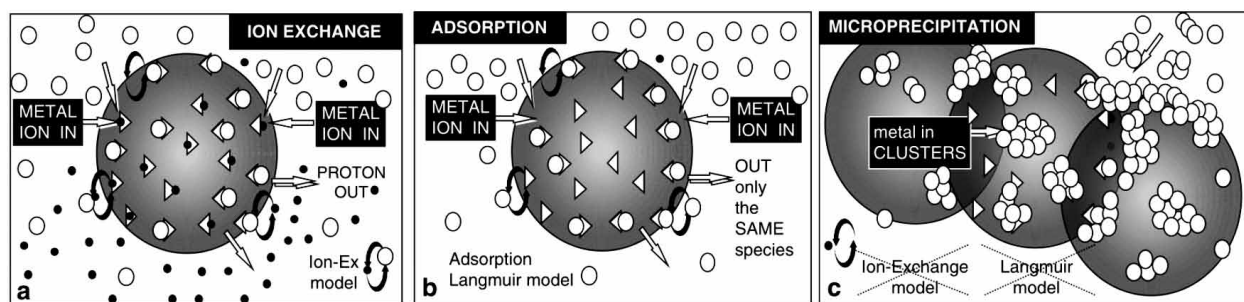


Рис. 5. Сущность механизмов биосорбции: а) ионного обмена; б) адсорбции; в) осаждения [52]
 Fig. 5. The essence of the biosorption mechanisms: a) ion exchange; b) adsorption; c) microprecipitation [52]

щих сразу несколько ионов (Zn(II), Cu(II), Cd(II), Cr(VI) и Ni(II)), использован микробицет *Beauveria bassiana*. Было отмечено, что значительная часть ионов Zn (до 41,8%) и Cr(VI) (до 37,9%) удаляется за счёт биосорбции. Поглощение Cd, Ni и Cu в основном определяется биоаккумуляцией (73–88%).

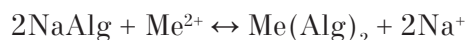
Транспорт ТМ через клеточную мембрану. Катионы ТМ могут поступать в клетки путём диффузии через клеточную стенку [117]. На поглощение ионов ТМ сильно влияет проницаемость клеточной мембраны [118]. Как правило, проникновение ионов ТМ внутрь клеток живых организмов происходит по механизму активного транспорта, который используется для передачи метаболически важных ионов (Na⁺, K⁺, Mg²⁺). У микромицетов этой системой является система транспорта Mg²⁺, а иногда Mn²⁺ и Ca²⁺ [116]. Транспортные системы этих металлов могут «ошибаться» в присутствии ионов ТМ того же заряда и ионного радиуса и участвовать в транспорте ТМ. Кроме того, имеются данные, что отдельные ионы ТМ индуцируют свои системы транспорта [107]. Переносчики могут состоять из всех транспортных систем с метаболической связью и H⁺-градиентом [80].

Механизмы связывания тяжёлых металлов

Ионный обмен. Ионный обмен заключается в замене ионов (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ и др.) в сорбенте, контактирующем с раствором, на ионы ТМ. Главной движущей силой данного механизма является притяжение иона металла к биосорбенту. В ходе ионного обмена ТМ заряд ионов, поглощённых биосорбентом, равен заряду высвобождаемых ионов. Это приводит к поддержанию нейтрального заряда биосорбента. Термин «ионный обмен» явно не идентифицирует механизм связывания ТМ с биомассой, поскольку точный механизм может

заключаться в образовании химических связей или электростатическом взаимодействии [117].

Полисахариды клеточной стенки МО участвуют в процессе обмена ионов двухвалентных металлов с противоионами из активных групп полисахаридов таких, например, как альгиновая кислота (Alg) [119]:



Полагают, что большой вклад во взаимодействия между металлом и микромицетами как сорбентами приходится на ионный обмен, поскольку в процессе сорбции уменьшается величина рН из-за выхода протонов, например, из карбоксильных групп [120].

Показано, что на клеточной стенке *M. rouxii* происходит замена K⁺ и Ca²⁺ на Pb²⁺, это позволяет предположить, что ионный обмен является одним из доминирующих механизмов биосорбции металлов. Отмечается увеличение высвобождения H⁺, Mg²⁺ и Ca²⁺ с соответствующим увеличением биосорбции *Ag S. cerevisiae* [121]. Данные о выходе одновалентных и двухвалентных ионов во время биосорбции подтверждаются инструментальным анализом [122]. Отмечается, что в основе биосорбции Cu²⁺ грибами *Ganoderma lucidum* и *A. niger* лежит механизм ионного обмена [123].

Актуальность электростатического притяжения для биосорбции зависит от того, являются ли сайты связывания ионизированными, занятыми протонами или другими ионами. Это, в свою очередь, зависит от рН и рK_a соответствующей группы. Аминные группы положительно заряжены в своей протонированной форме и нейтральны при депротонировании. Карбоксильные, сульфатные и фосфатные группы являются нейтральными при протонировании и имеют отрицательный заряд при депротонировании [52].

В целом, электростатически связанные ионы не могут вытеснять ковалентно свя-

занные ионы. Как наблюдалось в некоторых случаях, выход протонов происходил только при поглощении ТМ, а не при поглощении лёгких металлов. Поскольку протоны связаны ковалентно, ионы ТМ должны связываться более ковалентно, чем ионы лёгких металлов [117].

Физическая и химическая адсорбция (хемосорбция). Существуют два пути, по которым происходит сорбция на поверхности: 1) физическая адсорбция, быстрая, обратимая, обусловленная неспецифическими силами притяжения (например, силами Ван-дер-Ваальса); 2) электростатическая адсорбция из-за кулоновских сил притяжения между заряженными растворенными веществами и адсорбирующей фазой, обычно быстрая и в значительной степени обратимая [52, 117, 124].

Физическая адсорбция неспецифична. Силы Ван-дер-Ваальса, притягивающие молекулы к поверхности твёрдого тела, относительно слабы. По своей природе она аналогична процессам конденсации паров адсорбата. Поэтому теплота её близка к теплоте конденсации и составляет 5–40 кДж/моль. Физическая адсорбция быстро уменьшается при повышении температуры.

Высказано предположение, что биосорбция U, Cd, Zn, Cu и Co неживой биомассой грибов происходит благодаря электростатическому взаимодействию ионов ТМ с клеточными стенками микробных клеток [125]. В основе биосорбции *Sr* грибами *G. lucidum* и *A. niger* лежат электростатические взаимодействия [107].

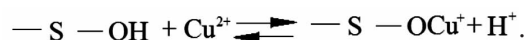
Хемосорбция специфична и обусловлена силами, значительно более сильными, чем при физической адсорбции. Адсорбированные молекулы удерживаются на поверхности валентными силами, сходными с теми, которые возникают между атомами в молекулах. Теплота хемосорбции соизмерима с теплотой химической реакции и составляет обычно 80–400 кДж/моль. Однако хемосорбция из растворов может сопровождаться выделением теплоты, близкой к теплоте физической адсорбции.

Адсорбция катионов металлов на поверхности клеток связана с присутствием отрицательно заряженных ионов: PO_4^{3-} , COO^- , HS^- , OH^- . Адсорбция происходит быстро, обратимо, не зависит от температуры и энергетического метаболизма. Грибы, включая дрожжи, адсорбируют U из сточных вод в таком количестве, что он может составлять 10–15% и 18,5% от веса сухой биомассы соответственно, что в

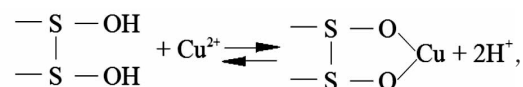
2 раза больше, чем поглощение урана ионно-обменными смолами в промышленности [126].

Комплексообразование и хелатирование. Удаление металла из раствора может происходить путём комплексообразования и хелатирования на поверхности клетки в результате взаимодействия металла и активных групп клеточной стенки [117]. К таким группам относят карбоксильные, аминные, тиольные, гидроксильные, фосфатные и др.

Образование поверхностных комплексов катионов может включать координацию ионов металла с донорными атомами, например, кислородом, при этом высвобождается протон:



При этом могут образовываться бидентатные поверхностные комплексы:



где S представляет собой участок поверхности (S-S представляет собой взаимосвязанные участки поверхности).

Комплексное соединение – многоатомная молекула, которая состоит из одного или нескольких центральных атомов (обычно катионов металлов), окруженных лигандами и присоединённых к ним [52].

Хелаты металлов – комплексы металлов, в которых органическое соединение (лиганд) связано с металлом, по меньшей мере, двумя доступными центрами. Синтез органических кислот (лимонной, щавелевой, фумаровой, молочной и яблочной) МО приводит к хелатированию токсичных металлов и образованию металлоорганических молекул [107].

Микроосаждение (преципитация). Явления адсорбции и микроосаждения описывают накопление электрически нейтральных ионов ТМ без выделения какого-либо другого связанного иона [5]. Но если явление адсорбции обусловлено сродством между сорбатом и сорбентом, то причиной микроосаждения является ограниченная растворимость вещества в растворителе, т. е. взаимодействие между растворённым веществом и растворителем [127, 128].

Менее гидрофильная молекула имеет более низкое сродство к жидкой фазе и, вследствие этого легче адсорбируется. В микроосаждении катионы ТМ и анионы (сульфид-, оксалат-, фосфат-ионы и др.), которые часто являются продуктами метаболизма определённых типов биомассы, образуют нерастворимые агрегаты

(соли, комплексы), такие как сульфиды, карбонаты, оксиды, оксалаты [86].

Микроосаждение не обязательно вызвано связыванием ТМ биомассой. Этот процесс может инициироваться металлом, первоначально связанным с активными сайтами в биомассе [119]. При этом происходит двухстадийный процесс: связывание с конкретными сайтами сопровождается микроосаждением [129].

Осаждение может зависеть от клеточного метаболизма или не зависеть от него. В первом случае удаление металла из раствора часто связано с активной защитной системой МО. В присутствии токсичного металла микромицеты продуцируют соединения, способствующие процессу осаждения [107]. Например, одним из продуктов метаболизма грибов является щавелевая кислота, которая образует с ионами металлов нерастворимые оксалаты [80].

Осаждение соединений ТМ подтверждается методом электронной микроскопии. Установлено, что для *Rhizopus oligosporus* основным механизмом биосорбции Рb является осаждение на поверхности клеточной стенки [122]. Осаждение ртути в электронно-плотных телах было отмечено в гифах гриба *Chlyso sporum pannorum*. Электронно-плотные тела, предположительно содержащие цинк, наблюдались у гриба *Neocosmospora vasinfecta* после роста в среде, содержащей цинк. Кристаллы сульфида меди были обнаружены в мицелии гриба *Poria vaillantii* [110]. В случае осаждения, не зависящего от клеточного метаболизма, оно может быть следствием химического взаимодействия между ТМ и поверхностью клетки. Это явление является конечной стадией биосорбции U *R. arrhizus*: образование сложного уранохитина сопровождается комплексным гидролизом и осаждением продукта гидролиза (гидроксида уранила) в клеточной стенке [130].

Различные механизмы биосорбции, рассмотренные выше, могут осуществляться одновременно.

Кинетические модели биосорбции

Одной из важнейших характеристик процесса сорбции ТМ биологическими объектами является зависимость скорости сорбции от параметров процесса (температура, концентрация сорбата, степень насыщения сорбента), которая описывается кинетическим уравнением сорбции. Исследователями предложено более 25 различных вариантов такого уравнения [109], однако на практике в большинстве работ используются лишь несколько из них.

Кинетическая модель псевдо-первого порядка. Исторически первое кинетическое уравнение адсорбции Лагергрена [131] до сих пор широко используется для описания процессов сорбции ТМ сорбентами биологической природы. В дифференциальной форме уравнение имеет вид:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q), \quad (1)$$

где $q = q(t)$ – зависящая от времени удельная масса сорбированного вещества (обычно измеряется в миллиграммах сорбата на грамм сорбента); k_1 – кинетический коэффициент модели первого порядка (размерность 1/с); q_e – равновесная удельная масса сорбата.

Решение уравнения (1) с начальным условием $q(0) = 0$ даёт интегральную форму уравнения Лагергрена [134]:

$$q(t) = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 t}). \quad (2)$$

Уравнение (2) можно переписать в линеаризованном виде:

$$\lg(q_e - q) = \lg q_e - \frac{k_1 t}{2,303}. \quad (3)$$

При известной величине адсорбционной ёмкости q_e константу скорости реакции псевдо-первого порядка k_1 можно определить по экспериментальным данным методом наименьших квадратов как коэффициент линейной регрессии зависимости $q_e - q$ от t .

Кинетическая модель псевдо-второго порядка. Дифференциальное уравнение кинетической модели псевдо-второго порядка имеет вид:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2, \quad (4)$$

где k_2 – константа скорости адсорбции второго порядка (размерность г/(мг · с)).

Уравнение (4) решается методом разделения переменных:

$$\frac{dq}{(q_e - q)^2} = k_2 dt. \quad (5)$$

При начальном условии $q(0) = 0$ уравнение (5) имеет решение:

$$\frac{1}{q_e - q} = \frac{1}{q_e} + k_2 t. \quad (6)$$

В явном виде зависимость удельной массы сорбата от времени описывается выражением:

$$q(t) = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}}, \quad (7)$$

или в линеаризованной форме [132, 133]:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}. \quad (8)$$

Коэффициенты линейной регрессии экспериментальной зависимости $\frac{t}{q}$ от времени

позволяют определить оба параметра модели псевдо-второго порядка – равновесную удельную массу сорбата q_e и константу скорости реакции второго порядка k_2 .

В работе [134] отмечается, что процесс сорбции ионов меди (II) мицелием *Fusarium culmorum* (W.G. Sm.) Sacc., биомассой цианобактерии *Nostoc paludosum* Kütz., растениями ярового ячменя *Hordeum distichum* L. хорошо описывается моделью псевдо-второго порядка.

Уравнение Еловича. Уравнение, известное как уравнение Еловича [135, 136], было предложено в 1934 г. Я.Б. Зельдовичем для описания адсорбции газов на поверхности твёрдых тел. В дифференциальной форме оно имеет вид:

$$\frac{dq}{dt} = a e^{-bq}, \quad (9)$$

где a и b – эмпирические параметры модели. Параметр a имеет смысл начальной

скорости сорбции, т. е. он равен $\frac{dq}{dt}$ при $t = 0$

и $q(0) = 0$. Параметр b зависит от площади поверхности сорбента и энергии активации хемосорбции [137].

Интегрирование уравнения (9) со стандартными начальными условиями даёт решение вида

$$q(t) = \frac{1}{b} \ln(1 + abt). \quad (10)$$

Уравнение Еловича во многих случаях адекватно описывает результаты эксперимента по биосорбции, в том числе сорбции ТМ микромицетами.

Кинетическая модель параболической диффузии. Вебер и Моррис предложили

модель диффузии внутри частиц сорбента, которая может быть записана как [137, 138]:

$$q(t) = k_d \sqrt{t} + C, \quad (11)$$

где k_d – константа скорости внутричастичной диффузии (размерность мг/(г • с^{1/2})), C – аддитивная константа, дающая представление о толщине пограничного слоя на поверхности частиц сорбента. Нулевое значение аддитивной константы на линейном графике зависимости q от $t^{1/2}$ указывает на то, что общая скорость адсорбции определяется только диффузией внутри частиц сорбента. В противном случае внутричастичная диффузия не является единственным определяющим механизмом процесса. Кроме неё, в разной степени могут работать и другие механизмы, такие как электростатическое взаимодействие или ионный обмен.

Заключение

Исследования по биосорбции начали активно проводиться с 90-х гг. XX века. В последнее десятилетие отмечается резкий подъём числа публикаций по биосорбции в международных наукометрических базах данных Scopus и Web of Science Core Collection. Большинство исследований по биосорбции проводится на микроорганизмах, среди которых лидирующие позиции занимают микромицеты. Они обладают высокой степенью адаптации и устойчивости к действию ТМ, способны аккумулировать и трансформировать соединения ТМ, проявляют по отношению к ним высокую сорбционную активность.

Особенностью строения клеточной стенки микромицетов является преобладание полисахаридов и присутствие меланинов, которые участвуют в сорбции ТМ. Биомолекулы грибов имеют в своем составе различные функциональные группы, донорные атомы которых (сайты связывания) обуславливают связывание с ионами ТМ. При этом характер связи можно объяснить с позиций принципа жёстких и мягких кислот и оснований Пирсона. Микромицеты разных классов, родов и видов имеют различия по сорбционным способностям к ионам различных ТМ.

Основополагающими для понимания процесса биосорбции являются знания о механизме процесса. На основе клеточного метаболизма механизмы биосорбции можно классифицировать на независимые и зави-

симые от него. На основе местоположения биосорбции выделяют: 1) внутриклеточное накопление; 2) внеклеточное накопление и осаждение; 3) сорбцию и осаждение на поверхности клеток. Механизмы, относящиеся к первым двум группам, зависят от метаболизма и обусловлены процессами комплексобразования, осаждения, ионного обмена; а последняя группа механизмов – также и адсорбцией (физическая и хемосорбция). В статье рассмотрены сущность механизмов биосорбции, их особенности, примеры микроорганизмов, у которых они исследованы.

Одной из важнейших характеристик процесса сорбции ТМ биологическими объектами является зависимость скорости сорбции от параметров процесса, которая описывается кинетическим уравнением сорбции. Для описания биосорбции в научной литературе наибольшее распространение получили модель псевдопервого, псевдо-второго порядков, модель Еловича и модель параболической диффузии.

В настоящее время биосорбция ТМ микроорганизмами является многообещающей альтернативной технологией очистки сточных вод и биоремедиации загрязнённых почв.

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.

References

1. Shubakov A.A., Mikhaylova E.A., Ovodov Yu.S. Use of microorganisms for the extraction of manganese from aqueous media // *Izvestiya Komi nauchnogo tsentra UrO RAN*. 2014. No. 1 (17). P. 16–18 (in Russian).
2. Skugoreva S.G., Ashikhmina T.Ya., Fokina A.I., Lyalina E.I. Chemical groups of toxic effect of heavy metals (review) // *Theoretical and Applied Ecology*. 2016. No. 1. P. 4–13 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2016-1-014-019
3. Fu F., Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review // *J. Environ. Manag.* 2011. V. 92. P. 407–418. doi: 10.1016/j.jenvman.2010.11.011
4. Papirio S., Frunzo L., Mattei M.R., Ferraro A., Race M., D'Acunto B., Pirozzi F., Esposito G. Heavy metal removal from wastewaters by biosorption: mechanisms and modeling // *Sustainable heavy metal remediation*. V. 1: Principles and processes. P. 25–64 / Eds. E.R. Rene, E. Sahinkaya, A. Lewis, P.N.L. Lens // *Environmental chemistry for a sustainable world*. Springer International Publishing AG. 2017. V. 8. doi: 10.1007/978-3-319-58622-9
5. Gadd G.M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2009. V. 84. P. 13–28. doi: 10.1002/jctb.1999
6. Tyupa D.V., Kalenov S.V., Suyasov N.A. Biosorbents of heavy metals based on micromycetes of active sludge // *Butlerovskie soobshcheniya*. 2017. V. 50. No. 5. P. 57–64 (in Russian).
7. Vieira R.H.S.F., Volesky B. Biosorption: a solution to pollution? // *Internatl Microbiol.* 2000. V. 3. P. 17–24. doi: 10.2436/im.v3i1.9237
8. Volesky B., Holan Z.R. Biosorption of heavy metals // *Biotechnol. Prog.* 1995. V. 11. P. 235–250. doi: 10.1021/bp00033a001
9. Veglio F., Beolchini F. Removal of metals by biosorption: a review // *Hydrometallurgy*. 1997. V. 44. P. 301–316. doi: 10.1016/S0304-386X(96)00059-X
10. 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. doi: 10.1016/0960-8524(95)00072-1
11. Zhou J.I. Zn biosorption by *Rhizopus arrhizus* and other fungi // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1999. V. 51. P. 686–693. doi: 10.1007/s002530051453
12. Purvis O.W., Halls C. A review of lichens in metal-enriched environments // *Lichenologist*. 1996. V. 28. P. 571–601. doi: 10.1006/lich.1996.0052
13. Cantrell S.A., Dianese J.C., Fell J., Gunde-Cimerman N., Zalar P. Unusual fungal niches // *Mycologia*. 2011. V. 103. No. 6. P. 1161–1174. doi: 10.3852/11-108
14. Yashiro T., Matsuura K., Tanaka C. Genetic diversity of termite-egg mimicking fungi “termit balls” within the nests of termites // *Insect. Soc.* 2011. V. 58. No. 1. P. 57–64. doi: 10.1007/s00040-010-0116-z
15. Chernov I.Yu., Marfenina O.E. Adaptive strategies of mushrooms with the development of terrestrial habitats // *Palaeopochvi and indicators of continental weathering in the history of the biosphere*. Seriya “Geobiologicheskie sistemy v proshlom”. Moskva: PIN RAN, 2010. P. 95–111 (in Russian).
16. Marfenina O.E. Anthropogenic ecology of soil mushrooms. Moskva: Meditsina dlya vsekh, 2005. 156 p. (in Russian).
17. Terekhova V.A. Micromycetes in the ecological assessment of aquatic and terrestrial ecosystems. Moskva: Nauka, 2007. 215 p. (in Russian).
18. Shirokh A.A. Mushrooms in urboecosystems // *Features of urboecosystems of the subzone of the southern taiga of the European North-East*. Kirov: VyatGGU, 2012. P. 104–120 (in Russian).
19. Domracheva L.I., Kondakova L.V., Fokina A.I., Ogorodnikova S.Yu., Kantor G.Ya. Biomonitoring and biotesting of soils // *Bioindicators and biotest systems in the assessment of the environment of technogenic territories*. Kirov: O-Kratkoe, 2008. P. 68–105 (in Russian).

20. Korneykova M.V., Evdokimova G.A., Lebedeva E.V. The complexes of potentially pathogenic microscopic fungi in anthropogenic polluted soils of Kola North // *Mycol. and Phytop.* 2012. V. 46. No. 5. P. 322–328. doi: 10.1080/10934529.2013.744615
21. Pariaud B., Ravigné V., Halkett F., Goyeau H., Carier J., Lannou C. Aggressiveness and its role in the adaptation of plant pathogens // *Plant Pathol.* 2009. V. 58. No. 3. P. 409–424. doi: 10.1111/j.1365-3059.2009.02039.x
22. Arwidsson Z., Johansson E., von Kronhelm T., Allard B., van Hees P. Remediation of metal contaminated soil by organic metabolites from fungi. I. Production of organic acids // *Water, Air, and Soil Pollut.* 2010. V. 205. No. 1–4. P. 58–67. doi: 10.1007/s11270-009-0067-z
23. Wei Z., Liang X., Pendrowski H., Hillier S., Suntomvongsagut K., Sihanonth P., Gadd G.M. Fungal biotransformation of zinc silicate and sulfide mineral ores // *Environ. Microbiol.* 2013. V. 15. No. 8. P. 2173–2186. doi: 10.1111/1462-2920.12089
24. Pozdnyakova I.N., Nikitinina V.E., Turkovskaya O.V. Bioremediation of oil-contaminated soil with the complex of fungus *Pleurotus ostreatus* – soil microflora // *Prikladnaya biokhimiya i mikrobiologiya.* 2008. V. 44. No. 1. P. 69–75 (in Russian).
25. Ganesh S., Satish R., Sanjyot B., Sanjay G. Biodegradation of kerosene by *Aspergillus ochraceus* NCIM-1146 // *J. Basic Microbiol.* 2007. V. 47. No. 5. P. 400–405. doi: 10.1002/jobm.200710337
26. Kolupaev A.V., Shirokh A.A., Shirokh I.G. Kinetic and morphobiological characteristics of *Trichoderma viride* fungus at biodegradation of simazine // *Problems of regional ecology in conditions of sustainable development: Materialy Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii. Kirov, 2009.* V. 2. P. 35–37 (in Russian).
27. Dmitriev V.V., Zvonarev A.N. Structural-functional rearrangements of microorganisms in adaptation to extreme environmental factors // *I Rossiyskiy mikrobiologicheskii kongress: Materialy kongressa. Moskva: Voda, khimiya i ekologiya, 2017.* P. 38–39 (in Russian).
28. Cobas M., Ferreira L., Tavares T., Sanroman M.A., Pazos M. Development of permeable reactive biobarrier for the removal of PAHs by *Trichoderma longibrachiatum* // *Chemosphere.* 2013. V. 91. No. 5. P. 711–716. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.01.028
29. Podzorova M.V., Tertyshnaya Yu.V., Antyukhov P.V., Popov A.A. Biodegradation of polyethylene polyhydroxybutyrate polymer compositions by soil micromycetes // *Modern mycology in Russia.* V. 4. Materialy III Mezhdunarodnogo mikologicheskogo foruma. No. 1–3. Moskva, 2015. P. 39 (in Russian).
30. Evdokimova G.A., Gershenkop A.Sh., Voronina N.V. Microbiological processes in the system of extraction and processing of apatitenephrite ores using circulating water supply. Sankt-Peterburg: Nauka, 2008. 102 p. (in Russian).
31. Levinskaitė L., Smirnov A., Lukšienė B., Druteikienė R., Remeikis V., Baltrūnas D. Pu(IV) and Fe(III) accumulation ability of heavy metal-tolerant soil fungi // *Nukleonika.* 2009. V. 54 (4). P. 285–290.
32. Bepalova A.Yu., Marfenina O.E., Motuzova G.V. the effect of microscopic fungi on the mobility of copper, nickel, and zinc in polluted Al-Fe-humus podzols of the kola peninsula // *Eurasian Soil Science.* 2002. V. 35. No. 9. P. 945–950.
33. Olishvskaya S.V., Zhdanova N.N. Chemotropism of soil filamentous fungi towards copper ions // *Micologia and Phytopathology.* 2009. V. 43. No. 1. P. 58–67.
34. Domracheva L., Trefilova L., Fokina A. *Fusarium: biological control, sorption possibilities.* Lap Lambert Academic Publishing, 2013. 183 p. (in Russian).
35. Artamonova V.C. Microbiological features of anthropogenically transformed soils of Western Siberia. Novosibirsk: Izd-vo SO RAN, 2002. 225 p. (in Russian).
36. Slaba M., Dlugonski J. Selective recovery of Zn²⁺ from waste slag from a metal-processing plant by the microscopic fungus *Verticillium marquandii* // *Biotechnol. Lett.* 2000. V. 22. No. 21. P. 1699–1704. doi: 10.1023/A:1005679930387
37. Zahira S.B.E., Khalid A.N. Role of some micromycetes in biosorption of heavy metals in different polluted water samples // *Journal of Yeast and Fungal Research.* 2013. V. 4 (7). P. 84–91. doi: 10.5897/JYFR2013.0122
38. Sugasini A., Rajagopal K., Banu N. A study on biosorption potential of *Aspergillus* sp. of tannery effluent // *Advances in Bioscience and Biotechnology.* 2014. V. 5. P. 853–860. doi: 10.4236/abb.2014.510100
39. Bag H., Turker A.R., Tunceli A., Lale M. Determination of Fe(II) and Fe(III) in water by flame atomic absorption spectrophotometry after their separation with *Aspergillus niger* immobilized on sepiolite // *Anal. Sci.* 2001. V. 17. P. 901–904. doi: 10.2116/analsci.17.901
40. Magyarosy A., Laidlaw R.D., Kilaas R., Echer C., Clark D.S., Keasling J.D. Nickel accumulation and nickel oxalate precipitation by *Aspergillus niger* // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2002. V. 59. P. 382–388. doi: 10.1007/s00253-002-1020-x
41. Fokina A.I., Zlobin S.S., Domracheva L.I., Trefilova L.V. Properties of some types of fungi of the genus *Fusarium* – the basis for the creation of biosorbent of heavy metals // *Vestnik Altayskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta.* 2012. No. 2. P. 49–52 (in Russian).
42. Skuroreva S.G., Domracheva L.I. Investigation of sorption of lead ions by fungus mycelium *Fusarium culmorum* from lead nitrate solution // *Biodegradation of natural and natural-technogenic systems: Materialy XV Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem. Kirov: VyatGU, 2017.* V. 2. P. 122–126 (in Russian).
43. Skugoreva S.G., Kantor G.Ya., Domracheva L.I. Kinetics of sorption of lead ions by mycelium *Fusarium culmorum* // *Biodegradation of natural and natural-technogenic systems: Materialy XV Vserossiyskoy nauchno-*

prakticheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem. Kirov: VyatGGU, 2017. V. 2. P. 126–130 (in Russian).

44. Aronbaev S.D. Biosorption concentration of heavy metals and radionuclides by microorganisms and sorbents on their basis: review // *Molodoy uchenyy*. 2015. No. 24. P. 31–50 [Internet resource] <https://moluch.ru/archive/104/24228/> (Accessed: 30.05.2018) (in Russian).

45. Microbiological sorption and concentration of heavy metals and radionuclides [Internet resource] <http://www.irb.basnet.by/en/mikrobiologicheskaya-sorbciya-i-koncentrirovaniye-tyazhelyx-metallov-i-radionuklidov/> (Accessed: 23.03.2018) (in Russian).

46. Wang J.L., Chen C. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review // *Biotechnol. Adv.* 2006. V. 24. P. 427–451. doi: 10.1016/j.biotechadv.2006.03.001

47. Yusef H.H. Bioaccumulation of metal cations by free and immobilized cells of *Kluyveromyces marxianus* // *Adv. Food Sci.* 1997. V. 19. No. 3. P. 120–123.

48. Cho D.H., Kim E.Y. Characterization of Pb²⁺ biosorption from aqueous solution by *Rhodotorula glutinis* // *Bioprocess and Biosyst. Eng.* 2003. V. 25. No. 5. P. 271–277. doi: 10.1007/s00449-002-0315-8

49. Wang J.L. Biosorption of copper(II) by chemically modified biomass of *Saccharomyces cerevisiae* // *Process Biochem.* 2002. V. 37. P. 847–850. doi: 10.1016/S0032-9592(01)00284-9

50. Podgorskii V.S., Kasatkina T.P., Lozovaia O.G. Yeasts-biosorbents of heavy metals // *Mikrobiol. Z.* 2004. V. 66. P. 91–103. PMID: 15104060

51. Popa K., Cecal A., Drochioiu G., Humelnicu D. *Saccharomyces cerevisiae* as uranium bioaccumulating material: the influence of contact time, pH and anion nature // *Nukleonika*. 2003. V. 48. P. 121–125.

52. Naja G., Volesky B. The mechanism of metal cation and anion biosorption // *Microbial biosorption of metals* / Eds. P. Kotrba, M. Mackova, T. Macek. London, New York: Springer Dordrecht Heidelberg, 2011. P. 19–58. doi: 10.1007/978-94-007-0443-5_3

53. Tyupa D.V. Biosorption of heavy metals and bioforming of nanoparticles of silver for metals resistant to microorganisms: A dissertation for the degree of a candidate of biological sciences. Moskva, 2015. 197 p. (in Russian).

54. Karavayko G.I., Zakharova V.I., Avakyan Z.A., Strizhko L.S. Selective extraction of noble metals from solutions by microorganisms // *Prikladnaya biokhimiya i mikrobiologiya*. 1996. V. 32. No. 5. P. 562–566 (in Russian).

55. Bhattacharya S., Pal T.K., Basumajumdar A., Banik A.K. Biosorption of heavy metals by *Rhizopus arrhizus* and *Aspergillus niger* // *J. Indian Chem Soc.* 2002. V. 79. No. 9. P. 747–750.

56. Sag Y., Akcael B., Kutsal T. Ternary biosorption equilibria of chromium(VI), copper(II), and cadmium(II) on *Rhizopus arrhizus* // *Sep. Sci. Technol.* 2002. V. 37. P. 279–309. doi: 10.1081/SS-120000789

57. Usiu G., Dursun A.Y., Ekiz H.I., Aksu Z., The effect of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) ions on the growth and

bioaccumulation properties of *Rhizopus arrhizus* // *Process Biochem.* 2003. V. 39. P. 105–110.

58. Açıcel Ü., Alp T. A study on the inhibition kinetics of bioaccumulation of Cu(II) and Ni(II) ions using *Rhizopus delemar* // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 168. P. 1449–1458. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.03.040

59. Bai R.S., Abraham T.E. Studies on enhancement of Cr(VI) biosorption by chemically modified biomass of *Rhizopus nigricans* // *Water Res.* 2002. V. 36. P. 1224–1236. doi: 10.1016/S0043-1354(01)00330-X

60. Abdoun-Ouallouche K., Djefal-Kerrar A., Amrani S., Zerrouk S. Removal of lead and mercury from aqueous solutions by pretreated *Rhizopus stolonifer* // *Inter. Proceeding of Chemical, Biological and Environmental Engineering*. 2014. V. 65. P. 1. doi: 10.7763/IPCBE

61. Podgorsky V.C., Kasatkina T.P., Lozovaya O.G. Yeast – biosorbents of heavy metals // *Mikrobiologicheskii zhurnal*. 2004. V. 66. No. 1. P. 91–103 (in Russian).

62. Szende T., Indolean C., Burcă S., Măicaneanu A., Bela K., Majdik C. Biosorption of Cd²⁺ ions by immobilized cells of *Saccaromyces cerevisiae* // *Stud. Univ. Babeş-Bolyai. Chem.* 2010. V. 55. No. 3. P. 129–137.

63. Garanin Z.A., Lykov I.N. Use of yeast *Saccharomyces cerevisiae* as biosorbent and bioaccumulator of heavy metal cations // *AgroXXI*. 2008. No. 4–6. P. 73–74 (in Russian).

64. Dönmez G., Aksu Z. Bioaccumulation of copper(II) and nickel(II) by the nonadapted and adapted growing *Candida* sp. // *Water Res.* 2001. V. 35. P. 1425–1434. doi: 10.1016/S0043-1354(00)00394-8

65. Haeng C.D., Yong K.E. Characterization of Pb²⁺ biosorption from aqueous solution by *Rhodotorula glutinis* // *Bioprocess and Biosyst. Eng.* 2003. No. 5. P. 271–277.

66. Suazo-Madrid A., Morales-Barrera L., Aranda-Garcia E., Cristiani-Urbina E. Nickel(II) biosorption by *Rhodotorula glutinis* // *J. Ind. Microbiol. and Biotechnol.* 2011. V. 38. No. 1. P. 51–64. doi: 10.1007/s10295-010-0828-0

67. Goncharova I.A., Arashkova A.A., Trigubovich A.M., Sosnovskaya N.E. Binding of heavy metal ions by mycelium of mold fungi // *Modern mycology in Russia*. V. 4. Materialy III Mezhdunar. mikologicheskogo foruma. Moskva, 2015. No. 1–3. P. 26–27 (in Russian).

68. Kuimova N.G., Zhilin O.V., Pavlova L.M. Accumulation and biomineralization of noble metals by microfungi // *Mikologiya i fitopatologiya*. 2008. V. 42. No. 4. P. 342–353 (in Russian).

69. Ahmad I., Ansari M.I., Aqil F. Biosorption of Ni, Cr and Cd by metal tolerant *Aspergillus niger* and *Penicillium* sp. Using single and multi-metal solution // *Indian J. Exp. Biol.* 2006. V. 44. P. 73–76. PMID: 16430095

70. Awofolu O.R., Okonkwo J.O., Merwe R.R.D., Badenhorst J., Jordaan E. A new approach to chemical modification of *Aspergillus niger* and sorption of lead ion by fungal species // *Electronic J. Biotechnol.* 2006. V. 9. No. 4. P. 340–348. doi: 10.2225/vol9-issue4-fulltext-1

71. Cabuk A., Ilhan S., Filik C., Caliskan F. Pb²⁺ biosorption by pretreated fungal biomass // Turk. J. Biol. 2005. V. 29. P. 23–28.
72. Vahabi K., Karimi S., Khodadadi S., Ahmadi H. Arsenic bioremediation by *Penicillium canescens* // Plant Pathol. 2008. V. 90. No. 3. P. 603–604.
73. Su S., Zeng X., Bai L., Li L., Duan R. Arsenic biotransformation by arsenic-resistant fungi *Trichoderma asperellum* SM-14F4, *Penicillium janthinellum* SM-12F4, and *Fusarium oxysporum* CZ-8F1 // Sci. Total Environ. 2011. V. 409. No. 23. P. 5057–5062. doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.08.039
74. Bahobil A., Bayoumi R.A., Atta H.M., El-Sehrawey M.M. Fungal biosorption for cadmium and mercury heavy metal ions isolated from some polluted localities in KSA // International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences. 2017. V. 6. No. 6. P. 2138–2154. doi: 10.20546/ijcmas.2017.606.253
75. Dursun A.Y., Uslu G., Cuci Y., Aksu Z. Bioaccumulation of copper(II), lead(II) and chromium(VI) by growing *Aspergillus niger* // Process Biochem. 2003. V. 38. P. 1647–1651.
76. Srivastava S., Thakur I.S. Biosorption potency of *Aspergillus niger* for removal of Cr(VI) // Current Microbiology. 2006. V. 53. P. 232–237.
77. Sun Y.M., Horng C.Y., Chang F.L., Cheng L.C., Tian W.X. Biosorption of lead, mercury and cadmium ions by *Aspergillus terreus* immobilized in a natural matrix // Polish J. of Biotechnology. 2010. V. 59. P. 37–44. PMID: 20568528
78. Shahmaeva I.I., Bondar O.V., Tazetdinova D.I., Gazizov I.S., Alimova F.K., Morozov M.V., Gilmutdinov A.H., Abdullin T.I. Investigation of copper accumulation with *Trichoderma viride* micromycetes // Uchenye zapiski Kazanskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya Estestvennye nauki. 2010. V. 152. No. 2. P. 172–177 (in Russian).
79. Anand P., Isar J., Saran S., Saxena R.K. Bioaccumulation of copper by *Trichoderma viride* // Bioresour. 2006. V. 97. P. 1018–1025. doi: 10.1016/j.biortech.2005.04.046
80. Siddiquee S., Rovina K., Azad S.A., Naher L., Suryani S., Chaikaew P. Heavy metal contaminants removal from wastewater using the potential filamentous fungi biomass: a review // J. Microb Biochem Technol. 2015. V. 7. P. 384–393. doi: 10.4172/1948-5948.1000243
81. Olishevskaya S.V., Vasilevskaya A.I., Fomina M.O., Manichev V.I. Sorption of copper ions by soil micrometers // Mikrobiologicheskij zhurnal. 2006. V. 68. No. 4. P. 60–70 (in Ukrainian).
82. Slaba M., Dlugonski J. Selective recovery of Zn²⁺ from waste slag from a metal-processing plant by the microscopic fungus *Verticillium marquandii* // Biotechnol. Lett. 2000. V. 22. No. 21. P. 1699–1704.
83. Gola D., Dey P., Bhattacharya A., Mishra A., Malik A., Namburath M., Ahammad S.Z. Multiple heavy metal removal using an entomopathogenic fungi *Beauveria bassiana* // Bioresource Technology. 2016. V. 218. P. 388–396. doi: 10.1016/j.biortech.2016.06.096
84. Hussein K.A., Jin H.J., Hassan S. Potential capacity of *Beauveria bassiana* and *Metarrhizium anisopliae* in the biosorption of Cd²⁺ and Pb²⁺ // J. Gen. Appl. Microbiol. 2011. V. 57 (6). P. 347–355. doi: 10.2323/jgam.57.347
85. Akar T., Tunali S. Biosorption performance of *Botrytis cinerea* fungal byproducts for removal of Cd(II) and Cu(II) ions from aqueous solution // Niner. Eng. 2005. V. 18. 1099–1109. doi: 10.1016/j.mineng.2005.03.002
86. Remeacle J. The cell wall and metal binding // Biosorption of heavy metals / Ed. B. Volesky. USA, Florida: CRC Press, Boca Raton, 1990. P. 83–92.
87. Yan G., Viraraghavan T. Effect of pretreatment on the bioadsorption of heavy metals on *Mucor rouxii* // Water SA. 2000. V. 26. P. 119–123. doi: 10.1002/elsc.200820237
88. Gorovoy L.F., Kosyakov V.N. The cell wall of fungi is the optimal structure for biosorption // Biopolimery i kletka. 1996. V. 12. No. 4. P. 49–60 (in Russian).
89. Muzzarelli R.A.A., Tanfani F., Scarpini G., Tucci E. Removal and recovery of cupric and mercuric ions from solutions using chitosan-glucan from *Aspergillus niger* // J. Appl. Biochem. 1980. V. 2. P. 54–59.
90. Muzzarelli R.A.A., Tanfani F., Emanuelli M. The chelating ability of chitinous materials from *Streptomyces*, *Mucor rouxii*, *Phycomyces blakesleeanus* and *Cfioanephora cucurbitarum* // Ibid. 1981. V. 3. No. 4. P. 322–327.
91. Gadd G.M., Gray D.J., Newby P.J. Role of melanin in fungal biosorption of tributyltin chloride // Appl Microbiol Biotechnol. 1990. V. 34. P. 116–121. doi: 10.1007/2FBF00170934
92. Gadd G.M., De Rome L. Biosorption of copper by fungal melanins // Appl. Microbiol. Biotechnol. 1988. V. 29. P. 610–617. doi: 10.1007/2FBF00260993
93. Caesar-Tonthat T.C., Kloeke F.V., Geesey G.G., Henson J.M. Melanin production by a filamentous soil fungus in response to copper and localization of copper sulfide by sulfide-silver staining // Appl. Environ. Microbiol. 1995. V. 61. P. 1968–1975. PMID: PMC1388449
94. Rizzo D.M., Blanchette R.A., Palmer M.A. Biosorption of metal ions by *Armillaria* rhizomorphs // Can. J. Bot. 1992. V. 70. P. 1515–1520. doi: 10.1139/b92-190
95. Galun M., Galun E., Siegel B.Z., Keller P., Lehr H., Siegel S.M. Removal of metal ions from aqueous solutions by *Penicillium* biomass: Kinetic and uptake parameters // Wat. Air Soil Poll. 1987. V. 33. P. 359–371. doi: 10.1007/2FBF00294204
96. Park D., Yun Y., Park J.M. Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically-treated biomass of *Ecklonia* sp. // Chemosphere. 2005. V. 60. P. 1356–1364. doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.02.020
97. Narvekar S., Vaidya K. Removal of chromium(VI) from aqueous solution by chemically modified biomass of *Aspergillus niger* // Jr. of Industrial Pollution Control. 2008. V. 24. No. 2. P. 133–137.

98. Naja G., Mustin C., Volesky B., Berthelin J. A high resolution titrator: a new approach to studying binding sites of microbial biosorbents // *Water Res.* 2005. V. 39. P. 579–586. doi: 10.1016/j.watres.2004.11.008
99. Gupta R., Mohapatra H. Microbial biomass: an economical alternative for removal of heavy metals from waste water // *Indian J. Exp. Biol.* 2003 Sep. V. 41. No. 9. P. 945–966. PMID: 15242288
100. Alluri H.K., Srinivasa R.S.R., Settalluri V.S., Singh J., Suryanarayana V., Venkateshwar P. Biosorption: An eco-friendly alternative for heavy metal removal // *Afr. J. Biotechnol.* 2007. V. 6. No. 25. P. 2924–2931. doi: 10.5897/AJB2007.000-2461
101. Hunt S. Diversity of biopolymer structure and its potential for ion binding applications // *Immobilisation of ions by biosorption* / Eds. H. Eccles, S. Hunt. Chichester, U.K: Ellis Horwood Ltd, 1986. P. 15–46.
102. Pearson R.G. Hard and soft acids and bases // *Journal of the American Chemical Societ.* 1963. V. 85. No. 22. P. 3533–3539. doi: 10.1021/ja00905a001
103. Hughes M.N., Poole R.K. Metal speciation and microbial growth – the hard (and soft) facts // *J. Gen. Microbiol.* 1991. V. 137. P. 725–734. doi: 10.1099/00221287-137-4-725
104. Gadd G.M. Tansley review No. 47 Interactions of fungi with toxic metals // *New Phytol.* 1993. V. 124. P. 25–60. doi: 10.1111/j.1469-8137.1993.tb03796.x
105. Nieboer E., Richardson D.H.S. The replacement of the nondescript term “heavy metals” by a biologically and chemically significant classification of metal ions // *Environmental Pollution.* 1980. V. 1. P. 3–26. doi: 10.1016/0143-148X(80)90017-8
106. Pearson R.D. Hard and soft acids and bases // *Uspekhi khimii.* 1971. V. 40. No. 7. P. 1259–1282 (in Russian).
107. Ahalya N., Ramachandra T.V., Kanamadi R.D. Biosorption of heavy metals // *Res. J. Chem. Environ.* 2003. V. 7. P. 71–79. doi: 10.1021/bp00033a001
108. Hussein H., Farag S., Moawad H. Isolation and characterisation of *Pseudomonas* resistant to heavy metals contaminants // *Arab J. Biotechnol.* 2003. V. 7. P. 13–22.
109. Abbas S.H., Ismail I.M., Mostafa T.M., Sulaymon A.H. Biosorption of heavy metals: a review // *Journal of Chemical Science and Technology* Oct. 2014. V. 3. No.4. P. 74–102.
110. Gadd G.M., Griffiths A.J. Microorganisms and heavy metal toxicity // *Microbial Ecology.* 1978. V. 4. P. 303–317. doi: 10.1007/BF02013274
111. Paton W.H.N., Budd K. Zinc uptake in *Neocosmospora vasinfecta* // *J. Gen. Microbiol.* 1972. V. 72. P. 173–184. doi: 10.1099/00221287-72-1-173
112. Venkateswerlu G., Sastry K.S. The mechanism of uptake of cobalt ions by *Neurospora crassa* // *Biochem. J.* 1970. V. 118. P. 497–503. doi: 10.1042/bj1180497
113. Goyal N., Jain S., Banerjee U. Comparative studies on the microbial adsorption of heavy metals // *Adv. Environ. Res.* 2003. V. 7. P. 311–319. doi: 10.1016/S1093-0191(02)00004-7
114. Price M.S., Classen J.J., Payne G.A. *Aspergillus niger* absorbs copper and zinc from swine wastewater // *Bioresource Technology.* 2001. V. 77. P. 41–49. doi: 10.1016/S0960-8524(00)00135-8
115. Hamza S.M., Ahmed H.F., Mohammad E.A.M. Optimization of cadmium, zinc and copper biosorption in an aqueous solution by *Saccharomyces cerevisiae* // *Journal of American Science.* 2010. V. 6. P. 597–604.
116. Bagaeva T.V., Ionova N.E., Nadeeva G.V. Microbiological remediation of natural systems from heavy metals. Kazan: Kazanskiy universitet, 2013. 56 p. (in Russian).
117. Javanbakht V., Alavi S.A., Zilouei H. Mechanisms of heavy metal removal using microorganisms as biosorbent // *Water Science & Technology.* May 2014. P. 1775–1787. doi: 10.2166/wst.2013.718
118. Mane P.C., Bhosle A.B., Kulkarni P.A. Biosorption and biochemical study on water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) with reference to selenium // *Archives of Applied Science Research.* 2011. V. 3. P. 222–229.
119. Naja G., Volesky B. Multi-metal biosorption in a fixed-bed flow-through column // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2006. V. 281. P. 194–201. doi: 10.1016/j.watres.2004.11.008
120. Svecova L., Spanelova M., Kubal M., Guibal E. Cadmium, lead and mercury biosorption on waste fungal biomass issued from fermentation industry. I. Equilibrium studies // *Separation and Purification Technology.* 2006. V. 52. No. 1. P. 142–153. doi: 10.1016/j.seppur.2006.03.024
121. Singleton I., Simmons P. Factors affecting silver biosorption by an industrial strain of *Saccharomyces cerevisiae* // *Journal of chemical technology and biotechnology.* 1996. V. 65. No. 1. P. 24–28. doi: 10.1002/(SICI)1097-4660(199601)65:1<21::AID-JCTB382>3.0.CO;2-E
122. Ariff A.B., Mel M., Hasan M.A., Karim M.I.A. The kinetics and mechanism of lead(II) biosorption by powdered *Rhizopus oligosporus* // *World Journal of Microbiology and Biotechnology.* 1999. V. 15. No. 2. P. 291–298. doi: 10.1023/A:1008995026987
123. Muraleedharan T.R., Venkobachar C. Mechanism of biosorption of copper(II) by *Ganoderma lucidum* // *Biotechnology and Bioengineering.* 1990. V. 35. No. 3. P. 320–325. doi: 10.1002/bit.260350314
124. Allard B., Håkansson K., Karlsson S. The importance of sorption phenomena in relation to trace element speciation and mobility // *Lecture Notes in Earth Sciences.* 1987. V. 11. P. 99–112. doi: 10.1007/BFb0019696
125. Kuyucak N., Volesky B. Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions // *Biotechnol. Lett.* 1988. V. 10. P. 137–142. doi: 10.1007/BF01024641
126. Burakaeva A.D., Rusanov A.M., Lantukh V.P. The role of microorganisms in the treatment of waste water from heavy metals. Orenburg: Orenburgskiy gosudarstvennyy universitet, 1999. 53 p. (in Russian).

127. Naja G., Mustin C., Berthelin J., Volesky B. Lead biosorption study with *Rhizopus arrhizus* using a metal-based titration technique // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 292. P. 537–543. doi: 10.1016/j.jcis.2005.05.09
128. Raize O., Argaman Y., Yannai S. Mechanisms of biosorption of different heavy metals by brown marine macroalgae // *Biotechnol Bioeng.* 2004. V. 87. P. 451–458. doi: 10.1002/bit.20136
129. Macaskie L.E., Empson R.M., Cheetham A.K., Grey C.P., Skarnulis A.J. Uranium bioaccumulation by a *Citrobacter* sp. as a result of an enzymatically mediated growth of polycrystalline $\text{H}_2\text{UO}_2\text{PO}_4$ // *Science.* 1992. V. 257. P. 782–784. doi: 10.1126/science.1496397
130. Tsezos M., Volesky B. Biosorption of uranium and thorium // *Biotechnol. Bioeng.* 1981. V. 23. P. 583–604. doi: 10.1002/bit.260230309
131. Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances // *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar.* 1898. V. 24. P. 1–39.
132. Ho Y.S., McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes // *Process Biochem.* 1999. V. 34. P. 451–465. doi: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5
133. Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review // *Sep. Purif. Methods.* 2000. V. 29. P. 189–232. doi: 10.1081/SPM-100100009
134. Skugoreva S.G., Kantor G.Ya., Domracheva L.I., Kutuyavina T.I. Comparative analysis of the effectiveness of the use of sorbents of different nature with respect to copper(II) ions // *Theoretical and Applied Ecology.* 2018. No. 3. P. 12–18. doi: 10.25750/1995-4301-2018-3-012-018
135. Taylor H.A., Thon N. Kinetics of chemisorption // *Journal of the American Chemical Society.* 1952. V. 74. No. 16. P. 4169–4173. doi: 10.1021/ja01136a063
136. Juang R.-S., Chen M.-L. Application of the Elovich equation to the kinetics of metal sorption with solvent-impregnated resins // *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 1997. V. 36. No. 3. P. 813–820. doi: 10.1021/ie960351f
137. 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. P. 562–571. doi: 10.1002/jctb.836
138. Sirvastava S.K., Tyagi R., Pant N. Adsorption of heavy metals on carbonaceous material developed from the waste slurry generated in local fertilizer plants // *Water Res.* 1989. V. 45. P. 654–664. doi: 10.1016/0043-1354(89)90160-7