

Использование математических моделей для оценки сорбционных способностей высших грибов и активированного угля по отношению к ионам меди (II)

© 2020. С. Г. Скугорева^{1,2}, к. б. н., доцент, н. с.,
Г. Я. Кантор^{1,2}, к. т. н., н. с., А. В. Жукова¹, студент,

¹Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,

²Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
167982, Россия, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,
e-mail: skugoreva@mail.ru, grigory_kantor@mail.ru, azhukova98@gmail.com

Целью работы было оценить сорбционные способности высших грибов шампиньона двуспорового *Agaricus bisporus* и сыроежки волнистой *Russula atropurpurea*, а также традиционного сорбента – активированного угля (АУ) по отношению к Cu^{2+} с использованием математических моделей: моделей кинетики сорбции и изотермы сорбции.

Модель псевдо-второго порядка хорошо описывает кинетику сорбции ионов Cu^{2+} препаратами из плодовых тел высших грибов и АУ. Данная модель основана на том, что процесс сорбции лимитирует химическая реакция между сорбатом и сорбентом. По параметрам кинетической модели построен ряд сорбентов по снижению сорбционной активности по отношению к Cu^{2+} : *A. bisporus* > *R. atropurpurea* > АУ. Различия в скорости сорбции меди исследуемыми сорбентами были более существенны, чем ёмкости сорбции. С ростом начальной концентрации ионов Cu^{2+} в растворе ёмкость сорбции линейно увеличивалась, а скорость – снижалась. В ходе сорбции Cu^{2+} всеми исследованными сорбентами возрастал рН раствора, который хорошо коррелировал с показателем концентрации ионов меди (II), что может косвенно свидетельствовать об ионообменном механизме сорбции. Экспериментальная изотерма сорбции Cu^{2+} высшими грибами и АУ хорошо описывается уравнением Фрейндлиха. Ряд сорбентов по сорбционным способностям, построенный исходя из параметров данной модели, полностью совпал с рядом по кинетической модели.

Ключевые слова: высшие грибы, препарат из плодового тела, ионы меди(II), сорбция, кинетика сорбции, изотерма сорбции, рН.

The use of mathematical models to assess the sorption abilities of higher mushrooms and activated carbon in relation to copper(II) ions

© 2020. S. G. Skugoreva^{1,2} ORCID: 0000-0002-5902-5187²

G. Ya. Kantor^{1,2} ORCID: 0000-0002-6462-6702²

A. V. Zhukova¹ ORCID: 0000-0002-2596-1989²

¹Vyatka State University,

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

²Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Division RAS,

28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Komi Republic, Russia, 167982,
e-mail: skugoreva@mail.ru, grigory_kantor@mail.ru, azhukova98@gmail.com

The aim of the work was to evaluate the sorption abilities of the higher mushrooms (*Agaricus bisporus* and *Russula atropurpurea*), as well as the traditional sorbent – activated carbon (AC) with respect to copper(II) ions using mathematical models: sorption kinetics models and sorption isotherms.

The pseudo-second order model describes well the kinetics of sorption of copper(II) ions by preparations both from the fruiting bodies of higher mushrooms and AC. This model is based on the fact that the sorption process is limited by the chemical reaction between the sorbate and the sorbent. According to the parameters of the kinetic model, a series of sorbents was constructed ranked by decrease of sorption activity with respect to copper(II) ions: *A. bisporus* > *R. atropurpurea* > AC. Differences in the rate of sorption of copper by the sorbents studied were more significant than in the capacity of sorption. With an increase in the initial concentration of copper(II) ions in the solution, the sorption capacity linearly increased, and the rate decreased. During the sorption of copper(II) ions by all the sorbents studied, the pH of

the solution increased, which correlated well with the concentration of copper(II) ions, which may indirectly indicate an ion-exchange mechanism of sorption. The experimental isotherm of sorption of copper(II) ions by higher mushrooms and AC is well described by the Freundlich equation. The series of sorbents according to sorption capabilities, built on the basis of the parameters of this model, completely coincided with a series according to the kinetic model.

Keywords: higher mushrooms, fruit body preparation, copper(II) ions, sorption, sorption kinetics, sorption isotherm, pH.

Тяжёлые металлы (ТМ) оказывают токсическое действие на биоту, легко накапливаются и практически не выводятся из организма. Особое положение среди них занимает медь и её соединения. В небольших концентрациях медь является микроэлементом, в высоких дозах она токсична. Извлечение соединений меди из загрязнённых сред часто проводят сорбционными методами с использованием минеральных, синтетических и природных сорбентов.

Особое место среди природных сорбентов занимает полисахарид хитин, который является основным структурным компонентом клеточных стенок грибов [1]. Он обладает высокой сорбционной способностью к соединениям ТМ и радионуклидам [2]. В настоящее время большое распространение получили исследования по модификации хитина. Так, в работе [3] показано, что адсорбционная способность 5% покрытого хитозаном песка (10,87 мг/г) по отношению к Cu^{2+} была выше, чем хитозана (7,55 мг/г).

Известно, что высшие грибы способны аккумулировать ТМ в количествах, превышающих их содержание в окружающей среде [4]. В работе [5] исследованы хитин-глюкановые комплексы, выделенные из плодовых тел грибов рода *Russula*, показана их высокая селективность (100%) в отношении сорбции ионов Cu^{2+} .

Среди минеральных сорбентов наиболее распространённым является активированный уголь (АУ), он хорошо поглощает различные газы, токсины и некоторые ТМ [6].

Ранее нами было показано, что потенциометрический метод измерения потенциала ионоселективного электрода позволяет детально в режиме реального времени прописать кинетическую кривую сорбции [7]. Результаты, полученные данным методом (изменение потенциала ионоселективного электрода в зависимости от времени) можно обработать математическими моделями сорбции, чтобы оценить сорбционные способности различных сорбентов, установить механизм и характеристики процесса сорбции.

Целью данной работы было, используя модели кинетики сорбции и изотермы сорбции,

оценить сорбционные способности высших грибов шампиньона двуспорового *Agaricus bisporus* и сыроежки волнистой *Russula atropurpurea*, а также активированного угля по отношению к ионам меди(II).

Объекты и методы исследования

Из плодовых тел (шляпки) шампиньона двуспорового и сыроежки волнистой готовили препараты для сорбции: высушивали до постоянной массы, измельчали и растирали в фарфоровой ступке, просеивали через сито с диаметром ячеек 0,25 мм. Измерение содержания ионов Cu^{2+} в растворе проводили потенциометрическим методом на иономере «Эксперт-001» с ионоселективным электродом, чувствительными к концентрации Cu^{2+} в растворе [7] (рис. 1, см. цветную вкладку). Опыт проводили с использованием магнитной мешалки при температуре 23 ± 1 °С.

Для проведения опытов использовали растворы нитрата меди(II) с концентрациями такими же, которые использовали в ранее проведённом исследовании по сорбции ионов кадмия [8], а именно: 0,2; 0,6; 1; 2; 6; 8; 10 и $100 \cdot 10^{-5}$ моль/л (М). В стакан наливали 50 мл раствора нитрата меди определённой концентрации, погружали в раствор магнит, ионоселективный электрод, двухключевой электрод сравнения, включали мешалку. Запускали программу приёма и обработки данных EXP2PR (ООО «ЭКОНИКС-ЭКСПЕРТ»).

Пробы сухих сорбентов взвешивали, быстро вносили в стакан с раствором нитрата меди(II). Одной из важнейших характеристик процесса сорбции ТМ является зависимость скорости сорбции от параметров процесса, которая описывается кинетическим уравнением сорбции [9]. Кинетику сорбции ионов Cu^{2+} описывали моделями псевдо-первого и псевдо-второго порядков и моделью Еловица [7, 10, 11].

Параметры, полученные из разных моделей изотерм сорбции, дают важную информацию о свойствах поверхности сорбента, средстве адсорбента и механизмах адсорбции. При описании изотерм сорбции использовали наиболее распространённые модели изотермы

Таблица 1 / Table 1

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

Начальная концентрация Cu^{2+} в растворе, $\cdot 10^{-5}\text{M}$ The initial concentration of Cu^{2+} in solution, $\cdot 10^{-5}\text{M}$	Сорбент Sorbent	Модель псевдо-первого порядка Pseudo-first order model	Модель псевдо-второго порядка Pseudo-second order model	Модель Еловича Elovich's model
0,2	<i>A. bisporus</i>	0,87	0,97*	0,69
	<i>R. atropurpurea</i>	0,990	0,990*	0,78
	AУ / AC	0,98*	0,94	0,70
0,6	<i>A. bisporus</i>	0,97	0,9996*	0,79
	<i>R. atropurpurea</i>	0,94*	0,84	0,82
	AУ / AC	0,95	0,996*	0,73
1	<i>A. bisporus</i>	0,97	0,98*	0,66
	<i>R. atropurpurea</i>	0,991*	0,94	0,68
	AУ / AC	0,96	0,98*	0,77
2	<i>A. bisporus</i>	0,88	0,98*	0,58
	<i>R. atropurpurea</i>	0,80	0,93*	0,43
	AУ / AC	0,97	0,991*	0,92
6	<i>A. bisporus</i>	0,97	0,986*	0,64
	<i>R. atropurpurea</i>	0,95	0,996*	0,22
	AУ / AC	0,94	0,98	0,98*
8	<i>A. bisporus</i>	0,97	0,98*	0,62
	<i>R. atropurpurea</i>	0,93	0,990*	0,65
	AУ / AC	0,93	0,97*	0,15
10	<i>A. bisporus</i>	0,87	0,987*	0,61
	<i>R. atropurpurea</i>	0,83	0,98*	0,77
	AУ / AC	0,92	0,97	0,990*
100	<i>A. bisporus</i>	0,96	0,990*	0,82
	<i>R. atropurpurea</i>	0,91	0,994*	0,74
	AУ / AC	0,86	0,94	0,98*

Примечание: АУ – активированный уголь; * – наибольшие значения.
Note: AC – activated carbon; * – the highest values.

поверхностной адсорбции для систем с одним растворённым веществом: модель мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, модель многослойной адсорбции Фрейндлиха и модель Дубинина-Радушкевича.

Значения параметров кинетических моделей и изотермы сорбции, усреднённые за полное время каждого измерения, были найдены методом наименьших квадратов при помощи надстройки «Поиск решения» программного пакета Excel. При подборе уравнения модели кинетики и уравнения изотермы сорбции рассчитывали коэффициент детерминации r^2 по формуле:

$$r^2 = 1 - \frac{D_1}{D_2}, \quad (1)$$

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

Результаты и обсуждение

Кинетика сорбции. По значениям коэффициента детерминации r^2 подбирали математическую модель, которая оптимально описывала бы кинетику сорбции высших грибов и АУ (табл. 1). Максимальные и высокие значения r^2 (0,84–0,9996) при всех концентрациях Cu^{2+} в растворе установлены для модели псевдо-второго порядка, несколько ниже значения – для модели псевдо-первого порядка (0,80–0,991) и самые низкие – для модели Еловича (0,15–0,990).

Таким образом, сорбция ионов Cu^{2+} также, как и Cd^{2+} [11], хорошо описывается уравнением псевдо-второго порядка:

$$a_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 \cdot a_e^2} + \frac{t}{a_e}}, \quad (2)$$

где a_t – зависящая от времени удельная масса сорбата (отношение массы сорбированного вещества к массе сорбента) (мг/г); a_e – равновесная (предельная) удельная масса сорбата (мг/г); k_2 – константа скорости сорбции модели псевдо-второго порядка (г/(мг·с)). Модель псевдо-второго порядка основана на предположении, что скорость сорбции лимитирует химическая реакция с участием валентных сил за счёт обмена или обмена электронами между адсорбентом и адсорбатом [12].

Сравним параметры кинетической модели псевдо-второго порядка для различных сорбентов (табл. 2). Кинетический коэффициент (k_2) характеризует скорость сорбции Cu^{2+} . Значения данного параметра для высших грибов в 19–101 раз выше, чем для АУ. Различия в скорости сорбции для *R. atropurpurea* и *A. bisporus* были не столь велики и составили от 1,04 до 3,00 раз в зависимости от начальной концентрации Cu^{2+} в растворе и вида гриба. Для большинства использованных концентраций скорость сорбции была выше для *A. bisporus*. Отмечали, что с увеличением начальной концентрации Cu^{2+} в растворе скорость сорбции снижалась ($r = -(0,53–0,75)$).

Второй важнейший показатель модели кинетики сорбции – это равновесная (предельная) удельная масса сорбата (a_e), по которой можно судить о сорбционной ёмкости. По значениям a_e исследуемые сорбенты различались

в меньшей степени (0,1–21,6%), чем по k_2 . При относительно высоких значениях начальной концентрации Cu^{2+} в растворе ($(8–100) \cdot 10^{-5}$ М) данный показатель для *A. bisporus* был выше по сравнению с *R. atropurpurea* и АУ на 4,6–21,6%. Между ёмкостью сорбции и начальной концентрацией Cu^{2+} в растворе установлена высокая положительная корреляционная связь ($r = 0,9976–0,9988$).

Скорость и ёмкость сорбции Cu^{2+} для высших грибов выше, чем для микромицетов рода *Fusarium*, цианобактерии *N. paludosum*, торфа и цеолита, однако растения ячменя обладают большей скоростью [7, 13]. Для исследуемых видов грибов скорости сорбции выше в 2,1–13,4 раза для ионов Cu^{2+} , чем для Cd^{2+} ; ёмкости почти не различаются (в пределах 6,6%) [11].

Изменение pH в ходе сорбции. В ходе сорбции Cu^{2+} возрастал водородный показатель раствора (табл. 3). Наибольшее увеличение pH отмечали для АУ: оно составило 0,48–2,59 ед. Для высших грибов водородный показатель изменялся не так сильно (до 1,08 ед.). При этом с увеличением начальной концентрации Cu^{2+} в растворе рост pH снижался ($r = -(0,87–0,91)$). Между изменением pH и показателем концентрации Cu^{2+} в растворе существует достаточно высокая корреляционная связь ($r = 0,68–0,996$). Вероятно, что механизм сорбции – ионообменный, вследствие

Таблица 2 / Table 2

Параметры модели сорбции псевдо-второго порядка для сорбентов при разных начальных концентрациях Cu^{2+} в растворе
Parameters of the pseudo-second order sorption model for sorbents at different initial concentrations of Cu^{2+} in solution

Начальная концентрация Cu^{2+} в растворе, $\cdot 10^{-5}$ М The initial concentration of Cu^{2+} in solution, $\cdot 10^{-5}$ М	Кинетический коэффициент, г/(мг·с) Kinetic coefficient, g/(mg·s)			Равновесная масса сорбата, мг Cu^{2+} /г сорбента The equilibrium mass of the sorbate, mg Cu^{2+} /g sorbent		
	<i>A. bisporus</i>	<i>R. atropurpurea</i>	АУ АС	<i>A. bisporus</i>	<i>R. atropurpurea</i>	АУ АС
0,2	10,209	4,742	0,245	0,223	0,224	0,225
0,6	3,767	2,119	0,053	0,672	0,657	0,696
1	0,733	2,236	0,028	1,095	1,117	1,162
2	0,401	0,306	0,008	2,193	2,196	2,340
6	0,126	0,131	0,0013	6,526	6,713	6,587
8	0,057	0,032	0,0009	8,969	8,575	7,832
10	0,031	0,029	0,0009	10,947	10,286	9,528
100	0,0005	0,0015	–	68,925	56,669	–
<i>r</i>	-0,53	-0,60	-0,75	0,9988	0,9976	0,9985

Примечание: АУ – активированный уголь; *r* – коэффициент корреляции между параметром кинетической модели и начальной концентрацией Cu^{2+} ; прочерк обозначает отсутствие данных.

Note: AC – activated carbon; *r* is the correlation coefficient between the kinetic model parameter and the initial concentration of Cu^{2+} ; a dash indicates a lack of data.

этого процесса прямо пропорционально увеличивается рН раствора, т. е. снижается концентрация протонов. Данный факт был установлен нами ранее [13]. При самой высокой начальной концентрации Cu^{2+} в растворе (10^{-3}M) для грибов отмечали даже незначительное снижение рН (на 0,28–0,65 ед.), подобный эффект, но вначале сорбции, отмечали и для сухой биомассы микромицетов рода *Fusarium* [13].

Изотермы сорбции. В ходе выполнения работы по экспериментальным данным были построены изотермы сорбции и подобрана наиболее оптимальная теоретическая модель (рис. 2, см. цветную вкладку; табл. 4).

Как видно из данных таблицы 4, максимальные значения коэффициента детерминации для сорбентов установлены для уравнения Фрейндлиха ($r^2 = 0,996–0,998$). Согласно данной модели, в первую очередь заполняются сорбционные центры с более сильной связывающей способностью [14]. Поверхность сорбента непрерывно заполняется до тех пор,

пока не будут заняты положения с наименьшей энергией [15]. Изотерма сорбции Фрейндлиха не имеет зоны насыщения и используется для описания сорбции из растворов с малыми и средними концентрациями.

Уравнение Фрейндлиха имеет вид:

$$A = \beta \cdot \left(\frac{c}{c_0} \right)^{1/n}, \quad (3)$$

где A – масса сорбированных Cu^{2+} на 1 г сорбента (мг/г); c – равновесная концентрация адсорбата в растворе (мг/л); c_0 – стандартная концентрация, равная 1 мг/л; β и $1/n$ – константы, определяемые экспериментальным путём.

Основным параметром уравнения является константа β , которая характеризует ёмкость сорбции. Наибольшее значение β установлено для *A. bisporus* (13,1), ниже значение для *R. atropurpurea* (9,93) и АУ (4,70 л/мг). По сравнению с ионами кадмия, для ионов Cu^{2+} β высших грибов в 1,2–2 раза выше [8]. Коэффициент неоднородности $1/n$ указывает

Таблица 3 / Table 3

Кислотность раствора (рН) при сорбции Cu^{2+} : изменение и корреляционная связь с $\text{pK}(\text{Cu}^{2+})$ (r)
The acidity of the solution (pH) of the solution during sorption of Cu^{2+} : change and correlation with $\text{pK}(\text{Cu}^{2+})$ (r)

Начальная концентрация Cu^{2+} в растворе, $\cdot 10^{-5}\text{M}$ The initial concentration of Cu^{2+} in solution, $\cdot 10^{-5}\text{M}$	Сорбент Sorbent	рН в процессе сорбции pH during sorption			r
		в начале initially	в конце in the end	рН	
0,2	<i>R. atropurpurea</i>	5,38	6,46	+1,08	0,96
	<i>A. bisporus</i>	5,52	6,41	+0,89	0,82
	АУ / АС	6,23	8,42	+2,19	0,98
0,6	<i>R. atropurpurea</i>	5,18	6,42	+1,24	0,94
	<i>A. bisporus</i>	5,39	6,40	+1,01	0,68
	АУ / АС	6,35	8,94	+2,59	0,992
1	<i>R. atropurpurea</i>	5,55	5,84	+0,29	0,986
	<i>A. bisporus</i>	5,31	5,74	+0,43	0,98
	АУ / АС	5,73	6,82	+1,09	0,98
2	<i>R. atropurpurea</i>	5,42	6,38	+0,96	0,97
	<i>A. bisporus</i>	5,49	6,32	+0,83	0,85
	АУ / АС	6,05	8,12	+2,07	0,996
6	<i>R. atropurpurea</i>	5,69	6,10	+0,41	0,991
	<i>A. bisporus</i>	5,39	6,04	+0,65	0,96
	АУ / АС	5,92	7,16	+1,24	0,98
8	<i>R. atropurpurea</i>	5,56	6,00	+0,44	0,995
	<i>A. bisporus</i>	5,33	5,91	+0,58	0,97
	АУ / АС	6,06	6,97	+0,91	0,97
10	<i>R. atropurpurea</i>	5,56	4,91	-0,65	-0,93
	<i>A. bisporus</i>	4,85	4,57	-0,28	-0,90
	АУ / АС	5,97	6,45	+0,48	0,98

Примечание: АУ – активированный уголь; «+» – увеличение, «-» – снижение.
Note: АС – activated carbon; “+” – increase; “-” – decrease.

С. Г. Скугорева, Г. Я. Кантор, А. В. Жукова
 «Использование математических моделей
 для оценки сорбционных способностей высших грибов
 и активированного угля по отношению к ионам меди(II)». С. 44



Рис. 1. Внешний вид установки по изучению сорбции тяжёлых металлов
 Fig. 1. The appearance of the installation for the study of sorption of heavy metals

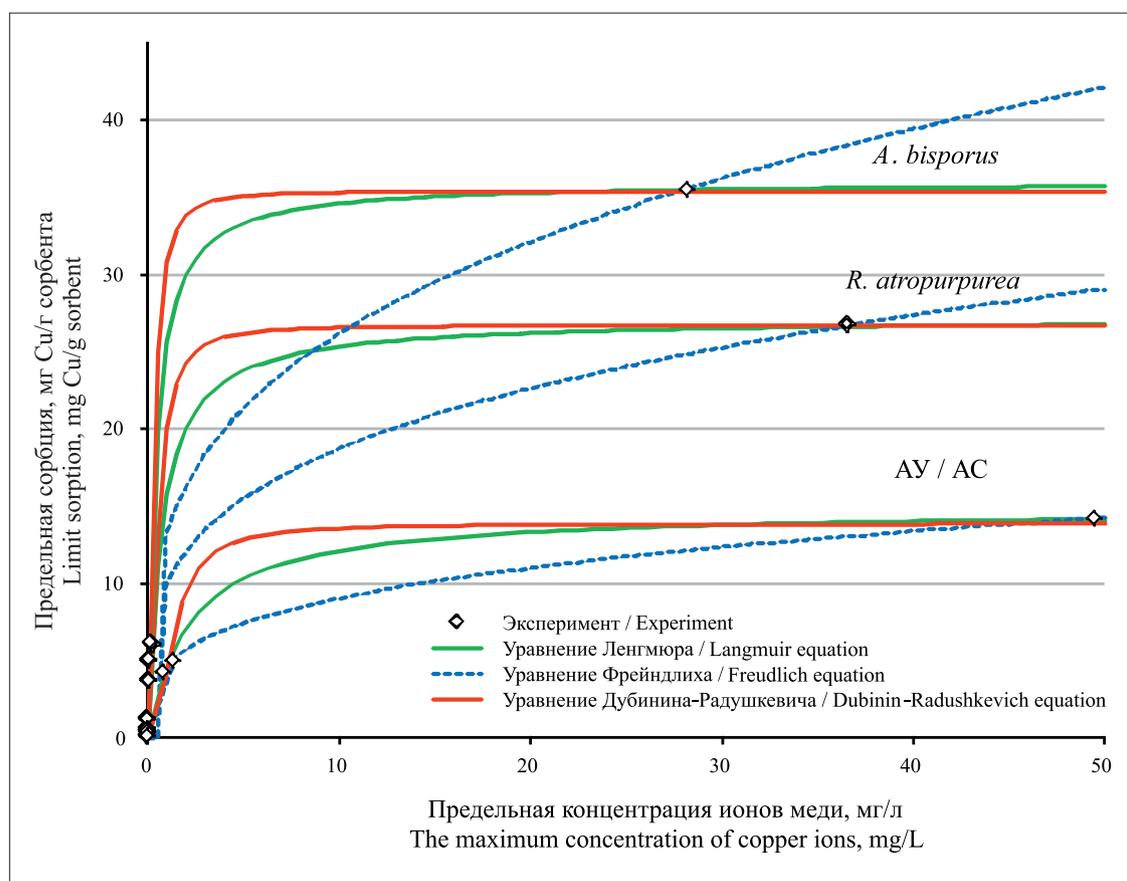


Рис. 2. Изотермы сорбции Cu²⁺ высшими грибами и активированным углём (AY)
 Fig. 2. Sorption isotherms of Cu²⁺ by higher mushrooms and activated carbon (AC)

Таблица 4 / Table 4

Результаты обработки изотерм сорбции Cu^{2+} уравнениями Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича / Results of processing the sorption isotherms of Cu^{2+} by the Langmuir, Freundlich, and Dubinin-Radushkevich equations

Уравнение изотермы сорбции Sorption isotherm equation		<i>A. bisporus</i>		<i>R. atropurpurea</i>		АУ AC	
Ленгмюра by Langmuir	A_{\max} , мг/г / mg/g	36,01*	$r^2 = 0,98$	27,17	$r^2 = 0,97$	14,82	$r^2 = 0,990$
	K_L , л/мг / L/mg	2,45*		1,38		0,45	
Фрейндлиха by Freundlich	β , л/мг / L/mg	13,21*	$r^2 = 0,998*$	9,93	$r^2 = 0,996*$	4,70	$r^2 = 0,998*$
	$1/n$	0,297*		0,275		0,283	
Дубинина- Радушкевича by Dubinin- Radushkevich	A_{\max} , мг/г / mg/g	35,42*	$r^2 = 0,97$	26,72	$r^2 = 0,95$	13,88	$r^2 = 0,97$
	k , мг ² /кДж мг ² /kJ	0,048		0,100		0,359*	

Примечание: АУ – активированный уголь; * – наибольшие значения.
Note: AC – activated carbon; * – the highest values.

на интенсивность взаимодействия адсорбент–адсорбат. Для высших грибов и АУ значения $1/n$ варьируют от 0,275 до 0,297, что характеризует процесс адсорбции как благоприятный [16, 17].

По сравнению с уравнением Фрейндлиха несколько ниже были значения коэффициента детерминации для уравнения Ленгмюра. В соответствии с уравнением Ленгмюра, лучшим сорбентом является вещество или материал с большей ёмкостью монослоя A_{\max} и коэффициентом K_L . Лучший сорбент Cu^{2+} – *A. bisporus*, ему уступают по параметрам сорбции *R. atropurpurea* (параметры ниже в 1,3–1,8 раза) и АУ (в 2,4–5,4 раза). По сравнению с грибом Роджерса *Lepiota hystrix* (семейство Шампиньоновые), исследуемые виды грибов имеют большую до 4,2 раза ёмкость монослоя [18].

В меньшей степени для описания изотермы сорбции подходит уравнение Дубинина-Радушкевича. Константа k в данном уравнении характеризует энергию связи сорбента с ионами меди, A_{\max} – максимальную сорбцию. Константа k имеет наибольшее значение у АУ ($k = 0,359$ мг²/кДж). *A. bisporus* характеризуется большей максимальной сорбцией ($A_{\max} = 35,42$ мг/г).

Сорбция ТМ, вероятно, является видоспецифичной. Так, расчёт по изотермам сорбции показал, что ионы кадмия лучше сорбирует *R. atropurpurea* [11], однако по результатам данной работы данный вид сорбирует Cu^{2+} хуже, чем *A. bisporus*.

Выводы

1. Кинетика сорбции ионов Cu^{2+} из раствора с начальными концентрациями

(0,2–100) • 10⁻⁵ М препаратами из плодовых тел высших грибов *A. bisporus*, *R. atropurpurea*, а также АУ хорошо описывается уравнением псевдо-второго порядка, согласно которому процесс сорбции лимитирует химическая реакция.

2. По параметрам кинетической модели псевдо-второго порядка можно построить ряд сорбентов по снижению сорбционной активности по отношению к Cu^{2+} : *A. bisporus* > *R. atropurpurea* > АУ. Различия в скорости сорбции меди сорбентами были более существенны (до 101 раза), чем в ёмкости сорбции (до 1,2 раза). С ростом начальной концентрации Cu^{2+} в растворе ёмкость сорбции линейно увеличивалась, а скорость сорбции снижалась.

4. В процессе сорбции Cu^{2+} при (0,2–10) • 10⁻⁵ М возрастал рН раствора, особенно сильно для АУ (до 2,59 ед.). Между изменением концентрации протонов и ионов меди(II) в растворе существует достаточно высокая корреляционная связь, что может косвенно свидетельствовать об ионообменном механизме сорбции.

5. Изотермы сорбции ионов Cu^{2+} хорошо описывает уравнение Фрейндлиха. Расчёт параметров данной модели показал, что ряд сорбентов по сорбционной способности к Cu^{2+} совпадает с рядом по параметрам кинетической модели сорбции.

Таким образом, использование моделей кинетики и изотерм сорбции позволило установить, что сухая биомасса плодовых тел высших грибов, особенно *A. bisporus*, является лучшим сорбентом ионов Cu^{2+} по сравнению с традиционным сорбентом – активированным углём. Данные математические модели

могут быть использованы для сравнительной оценки сорбционных способностей и других сорбентов.

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. Chitin and chitosan: Preparation, properties and application / Eds. K.G. Scriabin, G.A. Vikhoreva, V.P. Varlamova. Moskva: Nauka, 2002. 368 p. (in Russian).
2. Chitosan / Eds. K.G. Scriabin, S.N. Mikhailova, V.P. Varlamova. Moskva: Center "Bioengineering" RAS, 2013. 593 p. (in Russian).
3. Wan W., Kan C.-C., Lin C.-H., Rogel B.D., Wu C.-H. Adsorption of copper(II) by chitosan immobilized on sand // Chia-Nan Annual Bulletin. 2007. V. 33. P. 96–106.
4. Zhu F., Qu L., Fan W., Qiao M., Hao H., Wang X. Assessment of heavy metals in some wild edible mushrooms collected From Yunnan Province, China // Environ Monit Assess. 2011. V. 179. No. 14. P. 191–199. doi: 10.1007/s10664-010-1728-5
5. Pestov A.V., Drachuk S.V., Koryakova O.V., Yatluk Yu.G. Isolation and characterization of chitin-glucan complexes from the mycothallus of fungi belonging to *Russula* genus // Chemistry for Sustainable Development. 2009. V. 17. P. 281–287.
6. Nikolaev V.G., Mikhalovsky S.V., Gurina N.M. Modern enterosorbents and mechanisms of their action // Efferentnaya terapiya. 2005. V. II. No. 4. P. 3–17 (in Russian).
7. Skugoreva S.G., Kantor G.Ya., Domracheva L.I., Kut'yavina 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 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2018-3-012-018
8. Skugoreva S.G., Kantor G.Ya., Zhukova A.V., Ashikhmina T.Ya. Mushrooms as sorbents of cadmium ions // Butlerov Communications. 2019. V. 60. No. 12. P. 140–145 (in Russian). ROI: jbc-02/19-60-12-140
9. Skugoreva S.G., Kantor G.Ya., Domracheva L.I. Biosorption of heavy metals by micromycetes: specificity of the process, mechanisms, kinetics // Theoretical and Applied Ecology. 2019. No. 2. P. 14–31 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2019-2-014-031
10. 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. doi: 10.1018/SPM-100100009
11. 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. doi: 10.1002/jctb.836
12. Yakout S.M., Elsherif E. Batch kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of strontium from aqueous solutions onto low-cost rice straw based carbons // Carbon Sci. Technol. 2010. V. 1. P. 144–153.
13. Skugoreva S.G., Kantor G.Ya., Domracheva L.I., Sheshhegova T.K. Assessment of sorption abilities of various species of *Fusarium* micromycetes in relation to heavy metal // Theoretical and Applied Ecology. 2019. No. 4. P. 102–109. doi: 10.25750/1995-4301-2019-4-103-109
14. Freundlich H.M.F. Over the adsorption in solution // J. Phys. Chem. 1906. V. 57. P. 385–471.
15. McKay G., Blair H.S., Gardener J.R. Adsorption of dyes on chitin I. Equilibrium studies // J. Appl. Polym. Sci. 1982. V. 27. P. 3043–3057. doi: 10.1002/app.1982.070270827
16. Weber T.W., Chakraborty R.K. Pore and solid diffusion models for fixed bed adsorbents // J. Am. Inst. Chem. Eng. 1974. V. 20. P. 228–238.
17. Mouni L., Merabet D., Bouzaza A., Lazhar B. Adsorption of Pb(II) from aqueous solutions using activated carbon developed from Apricot stone // Desalination. 2011. V. 276. P. 148–153. doi: 10.1016/j.desal.2011.03.038
18. Kariuki Z.A., Kiptoo Ja., Onyanchar D. Biosorption studies of lead and copper using rogers mushroom biomass *Lepiota hystrix* // South African Journal of Chemical Engineering. 2017. V. 23. P. 62–70. doi: 10.1016/j.sajce.2017.02.001