

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И КИНЕТИКА СОРБЦИОННЫХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ АНТИБИОТИКИ-ПРИРОДНЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ****Л.И. Соколова, Д.С. Гальченко**

Лариса Ивановна Соколова (ORCID 0000-0003-3028-8976), Дарья Сергеевна Гальченко (ORCID 0009-0001-3283-0274)*

Дальневосточный федеральный университет, п. Аякс, 10, о. Русский, Владивосток, Российская Федерация, 690922

E-mail: sokolova.li@dvmfu.ru, raffleziya93@mail.ru*

Представлены результаты исследования адсорбционных взаимодействий антибиотиков различных классов: цефалоспоринового (цефазолин), фторхинолонового (ципрофлоксацин), фениколового (левомицетин), тетрациклинового (тетрациклин) с сорбентами на основе природных алюмосиликатов (вермикулит, монтмориллонитовая глина, каолинит). Для установления равновесия сорбент-сорбат антибиотиков левомицетина, тетрациклина и ципрофлоксацина с исследуемыми сорбентами достаточно 10 мин адсорбции. Тетрациклин и ципрофлоксацин сорбируются количественно. Левомицетин сорбируется всеми исследованными сорбентами только на 30-40%. Для цефазолина время установления равновесия сорбент-сорбат увеличивается до 60 мин. При этом антибиотик сорбируется количественно только вермикулитом, для остальных исследованных сорбентов степени поглощения антибиотиков лежат в интервале от 40 до 60%. Экспериментальные данные по адсорбции левомицетина, тетрациклина, цефазолина и ципрофлоксацина на сорбентах на основе вермикулита, монтмориллонитовой глины, модифицированной хитозаном и обожженного и необожженного каолинита использованы для расчета кинетики процесса адсорбции антибиотиков исследуемыми сорбентами. Для моделирования кинетики процесса адсорбции лекарственных средств на сорбентах использовали диффузионные модели Морриса-Вебера и Бойда, модели псевдо-первого порядка Лагергрена и псевдо-второго порядка Хо и Маккея. Зависимости в уравнении Бойда и Морриса-Вебера, описывающей адсорбцию лекарственных средств на исследуемых сорбентах, не являются линейными, что свидетельствует о смешанно диффузионной кинетике процесса адсорбции и не позволяет однозначно выявить лимитирующую стадию. Уравнение псевдопервого порядка принимает линейный вид на начальных этапах (до 5 мин) адсорбционного процесса, что свидетельствует о значительном влиянии на процесс явления пленочной диффузии. Кинетика адсорбции антибиотиков (тетрациклина, левомицетина, ципрофлоксацина, цефазолина) сорбентами на основе природных алюмосиликатов отражается наиболее полно моделью псевдотортого порядка.

Ключевые слова: антибиотики, левомицетин, тетрациклин, цефазолин, ципрофлоксацин, адсорбция, сорбенты, кинетика

Для цитирования:

Соколова Л.И., Гальченко Д.С. Физико-химические особенности и кинетика сорбционных взаимодействий антибиотиков-природные алюмосиликаты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 9. С. 134–140. DOI: 10.6060/ivkkt.20246709.7022.

For citation:

Sokolova L.I., Galchenko D.S. Physical-chemical features and kinetics of sorption interactions antibiotics-natural aluminosilicates. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 9. P. 134–140. DOI: 10.6060/ivkkt.20246709.7022.

PHYSICAL-CHEMICAL FEATURES AND KINETICS OF SORPTION INTERACTIONS ANTIBIOTICS-NATURAL ALUMINOSILICATES

L.I. Sokolova, D.S. Galchenko

Larisa I. Sokolova (ORCID 0000-0003-3028-8976), Daria S. Galchenko (ORCID 0009-0001-3283-0274)*

Far Eastern Federal University, Ajax vlg., 10, Russky isl., Vladivostok, 690922, Russia

E-mail: sokolova.li@dvfu.ru, raffleziya93@mail.ru*

The results of a study of sorption interactions of antibiotics of various classes: cephalosporin (cefazolin), fluoroquinolone (ciprofloxacin), phenicol (chloramphenicol), tetracycline (tetracycline) with sorbents based on natural aluminosilicates (vermiculite, montmorillonite clay, kaolinite) are presented. To establish the sorbent-sorbate equilibrium of the antibiotics chloramphenicol, tetracycline and ciprofloxacin with the sorbents under study, 10 min of sorption is sufficient. Tetracycline and ciprofloxacin are sorbed quantitatively. Levomycetin is sorbed by all the studied sorbents only by 30-40%. For cefazolin, the time to establish sorbent-sorbate equilibrium increases to 60 min. In this case, the antibiotic is sorbed quantitatively only by vermiculite. For the other sorbents studied, the degree of absorption of antibiotics lies in the range from 40 to 60%. Experimental data on the adsorption of chloramphenicol, tetracycline, cefazolin and ciprofloxacin on sorbents based on vermiculite, montmorillonite clay, modified with chitosan and calcined and unburnt kaolinite were used to calculate the kinetics of the sorption process of antibiotics by the studied sorbents. To model the kinetics of the sorption process of drugs on sorbents, diffusion models of Morris-Weber and Boyd, pseudo-first order Lagergren and pseudo-second order Ho and Mackay models were used. The dependences in the Boyd and Morris-Weber equation describing the adsorption of drugs on the sorbents under study are not linear, which indicates mixed diffusion kinetics of the sorption process and does not allow one to unambiguously identify the limiting stage. The pseudo-first order equation takes a linear form at the initial stages (up to 5 min) of the adsorption process, which indicates a significant influence of the film diffusion phenomenon on the process. The sorption kinetics of antibiotics (tetracycline, chloramphenicol, ciprofloxacin, cefazolin) by sorbents based on natural aluminosilicates is most fully reflected by the pseudo-second-order model.

Key words: antibiotics, chloramphenicol, tetracycline, cefazolin, ciprofloxacin, sorption, sorbents, kinetics

ВВЕДЕНИЕ

Антибиотики – биологически активные соединения, используемые в качестве лекарственных средств для лечения различных заболеваний человека и животных. Присутствие их в объектах экосистем вызвано несколькими причинами:

- сброс со сточными водами фармацевтических, мясоперерабатывающих предприятий, предприятий аквакультуры;
- применение в сельском хозяйстве;
- отходы жизнедеятельности людей и животных, принимающих антибиотики.

Это приводит к загрязнению почвы, поверхностных и грунтовых вод и может стать причиной появления антибиотико-резистентных бактерий и генов, которые обнаружены в сточных водах некоторых стран [1-2].

Антибиотико-резистентные бактерии и антибиотико-резистентные гены обнаружены в раз-

личных средах, таких как питьевая вода, поверхностные воды и почва. Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) классифицировала распространение антибиотиков как одну из трех наиболее серьезных угроз общественного здравоохранения в 21 в. [3-6].

Содержание антибиотиков в воде питьевой систем централизованного, в том числе горячего, и нецентрализованного водоснабжения, воде подземных и поверхностных водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, воде плавательных бассейнов и аквапарков нормируется с 1 марта 2021 г. Однако нормы содержания представлены не для всех групп антибиотиков (отсутствуют антибиотики группы фениколов, тетрациклинов и цефалоспоринов, ПДК для ципрофлоксацина составляет 0,000089 мг/дм³) [7].

В настоящее время в России активно рассматриваются возможности очистки сточных вод

пищевых предприятий и убойных цехов. Для проведения очистки предлагаются и используются различные методы, такие как флотационная, коагуляционная и сорбционная очистка. Но при этом основными параметрами контроля являются: взвешенные вещества, БПК-5, жиры, аммонийный азот, нитриты, нитраты и рН [8-14].

Одним из путей очистки сточных вод от антибиотиков является их сорбционная очистка [15,16]. Для этих целей применяются сорбенты различных классов. Сорбционная очистка сточных вод с применением активированного угля [17-18] и сорбентов на основе природных глин [19-20] происходит за счет обмена катионов межслоевого пространства глины

При использовании сорбентов для очистки сточных вод от загрязняющих веществ одним из ключевых факторов проведения процесса является время, необходимое для установления равновесия сорбент – сорбат.

Целью работы является исследование адсорбционного равновесия и кинетики адсорбции антибиотиков различных классов для установления оптимального времени адсорбции на сорбентах, полученных на основе природных алюмосиликатов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования выбраны антибиотики различных классов: левомицетин, тетрациклин, ципрофлоксацин и цефазолин и сорбенты:

– вермикулит Кокшаровского месторождения Приморского края, модифицированный соляной кислотой;

Общая формула: $(OH)_4(Mg, Ca)(Si_{8-2x}; Al_{20x})(Mg, Fe)_6O_{20} \cdot yH_2O$ (где x равен от 1 до 1,4 а y – примерно 8)

– монтмориллонитовая глина месторождения о. Русский, г. Владивосток, модифицированная соляной кислотой;

– монтмориллонитовая глина месторождения о. Русский, г. Владивосток, модифицированная хитозаном;

Общая формула монтмориллонита: $(Ca, Na)(Mg, Al, Fe)_2(OH)_2[Si, Al_4O_{10}] \cdot nH_2O$

– каолинит обожженный Сухоложского месторождения, модифицированный соляной кислотой;

– каолинит необожженный Сухоложского месторождения, модифицированный соляной кислотой.

Общая формула каолинита: $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$

Сорбенты перед использованием промывали дистиллированной водой до получения смывов, не поглощающих в УФ-области спектра (200-400 нм).

Исследование скорости установления адсорбционного равновесия антибиотик-сорбент: 1 г воздушно-сухого сорбента смешали с водным раствором антибиотика с концентрацией 0,05 мг/см³ перемешивали при скорости вращения 175 об/мин в течение 0,5 мин, 1 мин, 2 мин, 3 мин, 4 мин, 5 мин, 10 мин, 20 мин, 30 мин, 45 мин и 60 мин. Для получения образца сравнения 1 г воздушно-сухого сорбента смешали с водным раствором антибиотика с концентрацией 0,05 мг/см³, перемешивали при скорости вращения 175 об/мин 60 мин. Далее колбы оставили на 24 ч для более полного поглощения антибиотиков. Концентрацию антибиотика в фильтрате определяли спектрофотометрическим методом на УФ-спектрофотометре «UV-mini 1240» «Shimadzu».

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ АНТИБИОТИКОВ

Полученные данные использованы для расчета кинетики процесса адсорбции антибиотиков исследуемыми сорбентами.

Для моделирования кинетики адсорбции лекарственных средств на сорбентах использовали диффузионные модели Морриса-Вебера и Бойда, модели псевдопервого порядка Лагергрена и псевдо-второго порядка Хо и Маккея [21-23].

Диффузионное уравнение Бойда используется для описания случаев внутридиффузионного лимитирования кинетики адсорбции и расчета эффективных коэффициентов диффузии.

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \exp(-Bt n^2)$$

где F – степень приближения адсорбции к равновесию, $F = \frac{a}{a_e}$; a – величина адсорбции в момент времени t , мг/г; a_e – величина адсорбции при достижении адсорбционного равновесия, мг/г; B – кинетический коэффициент, $B = \frac{D\pi^2}{r_0^2}$, мин⁻¹; D – эффективный коэффициент диффузии, см²/мин; r_0 – средний радиус зерна сорбента, см; t – время контакта сорбента с раствором адсорбата, мин; n – целые числа 1, 2, 3...

Расчет эффективных коэффициентов диффузии с использованием табличных значений $Bt = f(F)$ [24], проводится по формуле:

$$D = \frac{Bt \cdot r_0^2}{\pi^2 \cdot t}$$

Уравнение модели Морриса-Вебера, описывающее внутрипористую диффузию, имеет следующий вид:

$$a = K_{id} \cdot t^{\frac{1}{2}} + C$$

где K_{id} – константа скорости диффузии, $\text{мг г}^{-1}\text{мин}^{-1/2}$; C – параметр, связанный с толщиной пограничного слоя, мг/г .

Для выявления вклада химического взаимодействия в общую скорость процесса использовали кинетические модели псевдопервого и псевдотортого порядка.

Уравнение псевдопервого порядка Лагер-грена описывает адсорбцию из жидкой среды твердыми сорбентами. В линейной форме это уравнение выглядит следующим образом:

$$\ln(a_e - a) = \ln a_e - k_1 t$$

где k_1 – константа скорости псевдопервого порядка, мин^{-1} .

Уравнение описывает случаи пленочной диффузии, контролирующей скорость адсорбции в течение нескольких первых минут в экспериментах с перемешиванием.

Уравнение псевдотортого порядка Хо и Маккея широко используется для описания кинетических закономерностей адсорбции. В интегрированной форме это уравнение может быть представлено следующим образом:

$$\frac{t}{a} = \frac{1}{k_2 \cdot a_e^2} + \frac{t}{a_e}$$

где k_2 – константа скорости псевдотортого порядка, $\text{г мг}^{-1}\text{мин}^{-1/2}$.

Пригодность использования кинетических моделей определяли методом линеаризации данных в координатах их интегральных уравнений с определением коэффициентов аппроксимации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что система обожженный каолинит/антибиотик (левомицетин, тетрациклин, цiproфлорксацин) достигает равновесия «сорбент – сорбат» через 10 мин после начала адсорбции. Тетрациклин за это время сорбируется алюмосиликатом полностью. Для цiproфлорксацина и левомицетина значения степени поглощения составляют 80% и 35% соответственно. Равновесие сорбент – сорбат для цефазолина устанавливается через 60 мин. Степень поглощения при этом составляет 45%. Для сорбента на основе необожженного каолинита установление адсорбционного равновесия наступает через 10 мин для левомицетина, тетрациклина и цiproфлорксацина и через 60 мин для цефазолина. Тетрациклин сорбируется алюмосиликатом полностью. Для цiproфлорксацина, левомицетина и цефазолина степень поглощения составляет 80%, 30% и 60% соответственно.

Время установления равновесия сорбент-сорбат для антибиотиков левомицетина, тетрациклина и цiproфлорксацина и сорбента на основе монтмориллонитовой глины, модифицированной хитозаном, составляет 10 мин. Для цефазолина и монтмориллонитовой глины, модифицированной хитозаном, время установления адсорбционного равновесия составило более 60 мин, что связано, по-видимому, с размером молекулы цефазолина. Максимальная степень поглощения для цiproфлорксацина и тетрациклина составили 100%, а для цефазолина и левомицетина – 35% и 70% соответственно.

При использовании сорбента на основе вермикулита, установление адсорбционного равновесия для цiproфлорксацина и тетрациклина наступает с первых минут адсорбции, при этом оба антибиотика сорбируются на 100%. Это связано, вероятно, с высокой адсорбционной способностью сорбента. Для установления равновесия вермикулит: цефазолин требуется не менее 60 мин, при этом наблюдается полная сорбция этого антибиотика сорбентом. Для левомицетина время установления адсорбционного равновесия с сорбентом на основе вермикулита составляет 10 мин. Максимальная степень поглощения для антибиотика составляет 40%.

Таким образом, для установления равновесия сорбент – сорбат антибиотиков левомицетина, тетрациклина и цiproфлорксацина с исследуемыми сорбентами достаточно 10 мин адсорбции. Тетрациклин и цiproфлорксацин сорбируются количественно. Левомицетин сорбируется всеми исследованными сорбентами только на 30-40%, из-за небольшого размера молекулы, что не позволяет ему закрепиться в порах сорбента. Для цефазолина время установления равновесия сорбент – сорбат увеличивается до 60 мин. При этом антибиотик сорбируется количественно только вермикулитом, остальные исследованные сорбенты демонстрируют степени поглощения от 40 до 60%, что, по-видимому, объясняется большим размером молекулы цефазолина, которая не способна достаточно быстро принять конформацию, необходимую для попадания в поры сорбента.

Погрешности всех полученных значений степеней поглощения составляют 30% при доверительной вероятности 0,95.

Экспериментально полученные данные адсорбции левомицетина, тетрациклина, цефазолина и цiproфлорксацина на сорбентах на основе вермикулита, монтмориллонитовой глины, модифициро-

ванной хитозаном и обожженного и необожженного каолинита использованы для расчета кинетики процесса адсорбции антибиотиков исследуемыми сорбентами.

Для моделирования кинетики адсорбции лекарственных средств на сорбентах использовали

диффузионные модели Морриса-Вебера и Бойда, модели псевдопервого порядка Лагергрена и псевдо-второго порядка Хо и Маккея. Коэффициенты аппроксимации и константы кинетических уравнений псевдо-первого и псевдовторого порядка приведены в таблице.

Таблица

Коэффициенты аппроксимации и константы кинетических уравнений псевдопервого и псевдовторого порядка

Table. Approximation coefficients and constants of kinetic equations of pseudo-first and pseudo-second order

Параметр	Сорбент	Левомецетин	Тетрациклин	Цефазолин	Ципрофлоксацин
Модель псевдопервого порядка Лагергрена					
K ₁ , мин ⁻¹	Вермикулит	0,264	-	0,231	-
	Монтмориллонитовая глина, модифицированная хитозаном	0,422	0,813	0,096	0,726
	Каолинит обожженный	-	0,344	0,531	0,549
	Каолинит необожженный	1,223	0,174	0,134	0,486
R ²	Вермикулит	0,850	-	0,905	-
	Монтмориллонитовая глина, модифицированная хитозаном	0,957	0,994	0,926	0,954
	Каолинит обожженный	-	0,970	0,893	0,931
	Каолинит необожженный	0,889	0,770	0,754	0,618
Модель псевдовторого порядка Хо и Маккея					
K ₂ , г/(мг·мин)	Вермикулит	4,11	-	2,93	-
	Монтмориллонитовая глина, модифицированная хитозаном	6,17	14,15	1,36	47,48
	Каолинит обожженный	21,16	2,58	14,54	-
	Каолинит необожженный	23,04	2,48	3,1	-
R ²	Вермикулит	0,977	1,000	0,993	1,000
	Монтмориллонитовая глина, модифицированная хитозаном	0,990	0,999	0,896	1,000
	Каолинит обожженный	0,993	0,991	0,985	0,998
	Каолинит необожженный	0,994	0,992	0,979	0,999

В диффузионных моделях Бойда и Морриса-Вебера используют количественный подход для первичного разграничения внутри- и внешне-диффузионного лимитирования адсорбции, предполагающий анализ кинетических данных в координатах $-\ln(1 - F) - t$ и $F - t^{1/2}$ соответственно.

Зависимости $-\ln(1 - F) - t$ и $F - t^{1/2}$ в координатах уравнения Бойда и Морриса-Вебера для адсорбции лекарственных средств на исследуемых сорбентах не являются линейными, что свидетельствует в пользу смешанно диффузионной кинетики процесса адсорбции и не позволяет однозначно выявить лимитирующую стадию.

Уравнение псевдо-первого порядка принимает линейный вид и, соответственно, верно описывает закономерности адсорбции на начальных этапах (до 5 мин) адсорбционного процесса. В это время значительное влияние на процесс оказывает явление пленочной диффузии.

При этом невозможно провести лианеризацию для антибиотиков тетрациклина и ципрофлоксацина и сорбента на основе вермикулита поскольку полная адсорбция антибиотиков происходит уже на первых 30 с взаимодействия. Затруднена лианеризация данных для антибиотика ципрофлоксацина и сорбента на основе необожженного каолинита. Для данного антибиотика коэффициент аппроксимации $R^2 = 0,618$ для первых трех точек на прямой, из чего следует, что адсорбция даже на начальных участках процесса протекает не по псевдо-первому порядку.

Показано, что все экспериментальные данные при лианеризации в координатах уравнения псевдо-второго порядка в течение всего исследуемого времени описываются с высокой точностью.

Уравнение позволяет учитывать не только взаимодействия сорбат-сорбент, но и межмолекулярные взаимодействия адсорбируемых веществ,

что и определяет высокую адекватность использования кинетической модели Хо и Маккея.

Таким образом, если кинетика процесса описывается моделью псевдопервого порядка, адсорбции предшествует диффузия. Как и модель псевдопервого порядка, модель псевдвторого порядка предполагает, что химическая реакция обмена лимитирует процесс адсорбции.

ВЫВОДЫ

Исследовано адсорбционное равновесие для антибиотиков, представителей различных классов (цефалоспоринового, фторхинолонового, ряда фениколов и тетрациклинов) и сорбентов на основе природных алюмосиликатов (монмориллоновой глины, вермикулита, каолинита). Показано, что время установления равновесия сорбент – сорбат составляет 10 мин для левомицетина, тетрациклина и ципрофлоксацина и 60 мин для цефазолина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhang M., Zuo J., Yu X., Shi X., Chen L., Li Z. // *J. Environ. Sci.* 2018. V. 72. P. 53-63. DOI: 10.1016/j.jes.2017.12.011.
2. Kurasam J., Sihag P., Mandal P.K., Sarkar S. // *Chemosphere.* 2018. V. 211. P. 817-825. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.08.011.
3. Inyinbor A.A., Bello O.S., Fadiji A.E., Inyinbor H.E. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. V. 6. P. 784-793. DOI: 10.1016/j.jece.2017.12.056.
4. Manaia C.M., Rocha J., Scaccia N., Marano R., Radu E., Biancullo F., Cerqueira F., Fortunato G., Iakovides I.C., Zammit I., Kampouris I., Vaz-Moreira I., Nunes O.C. // *Environ. Int.* 2018. V. 115. P. 312-324. DOI: 10.1016/j.envint.2018.03.044.
5. Мухутдинова А.Н., Рычкова М.И., Тюмина Е.А., Вихарева Е.В. // *Вестн. Перм. ун-та. Сер.: Биология.* 2015. № 1. С. 65-76.
6. Гетьман М.А., Наркевич И.А. // *Ремедиум. Журн. о рос. рынке лекарств и мед. технике.* 2013. № 2. С. 50-54. DOI: 10.21518/1561-5936-2013-2-50-54.
7. СанПиН 1.2.3685-21 Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. Консорциум КОДЕКС: Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/573500115?marker=6560Ю.html> (дата обращения: 19.04.2023).
8. Чижев С.Г. // *Россия в окр. мире.* 2008. № 11. С. 97-119.
9. Зуева С.Б., Ильина Н.М., Семенихин О.А., Епифанова А.А., Петухова Л.Г. // *Вестн. Воронеж. гос. техн. ун-та.* 2009. Т. 5. № 1. С. 51-53.
10. Давыдов А.С., Аleshina Н.И., Шепталов В.Б. // *Вестн. Алтай. Гос. аграр. ун-та.* 2010. Т. 65. № 3. С. 44-48.
11. Хлынина Н.Г. // *Вестн. Краснояр. Гос. аграр. ун-та.* 2007. № 3. С. 99-102.
12. Шапкин Н.П., Папынов Е.К., Хальченко И.Г., Жамская Н.Н., Каткова С.А., Апанасенко О.А., Шкуратов А.Л. // *Биотехносфера.* 2010. Т. 11-12. № 5-6. С. 12-14.

Установлено, что при описании кинетики адсорбции антибиотиков (тетрациклина, левомицетина, ципрофлоксацина, цефазолина) сорбентами на основе природных алюмосиликатов (Монтмориллоновой глины, каолинита, вермикулита) общую картину адсорбции наиболее полно отражает модель псевдвторого порядка.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ Института наукоемких технологий и передовых материалов ДВФУ.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The research was carried out in accordance with the research work plan of the Institute of High-Tech Technologies and Advanced Materials of FEFU.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

REFERENCES

1. Zhang M., Zuo J., Yu X., Shi X., Chen L., Li Z. // *J. Environ. Sci.* 2018. V. 72. P. 53-63. DOI: 10.1016/j.jes.2017.12.011.
2. Kurasam J., Sihag P., Mandal P.K., Sarkar S. // *Chemosphere.* 2018. V. 211. P. 817-825. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.08.011.
3. Inyinbor A.A., Bello O.S., Fadiji A.E., Inyinbor H.E. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. V. 6. P. 784-793. DOI: 10.1016/j.jece.2017.12.056.
4. Manaia C.M., Rocha J., Scaccia N., Marano R., Radu E., Biancullo F., Cerqueira F., Fortunato G., Iakovides I.C., Zammit I., Kampouris I., Vaz-Moreira I., Nunes O.C. // *Environ. Int.* 2018. V. 115. P. 312-324. DOI: 10.1016/j.envint.2018.03.044.
5. Mukhutdinova A.N., Rychkova M.I., Tyumina E.A., Vihareva E.V. // *Vest. Perm Univer. Ser.: Biol.* 2015. N 1. P. 65-76 (in Russian).
6. Getman M.A., Narkevich I.A. // *Remedium. Zhurn. Rus. Rynka Lekarstv Med. Tekh.* 2013. N 2. P. 50-54 (in Russian). DOI: 10.21518/1561-5936-2013-2-50-54.
7. SanPiN 1.2.3685-21 Hygienic standards and requirements for ensuring the safety and (or) harmlessness of environmental factors to humans. Consortium CODE: Electronic fund of legal, regulatory and technical documents. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/573500115?marker=6560Ю.html> (access date: 04/19/2023).
8. Chizhov S.G. // *Rossiya Okr. Mire.* 2008. N 11. P. 97-119 (in Russian).
9. Zueva S.B., Pyina N.M., Semenixhin O.A., Epifanova A.A., Petukhova L.G. // *Vest. Voronezh Gos. Tekh. Univ.* 2009. V. 5. N 1. P. 51-53 (in Russian).
10. Davydov A.S., Aleshina N.I., Sheptalov V.B. // *Vest. Altai Gos. Agrar. Univ.* 2010. V. 65. N 3. P. 44-48 (in Russian).
11. Khlynina N.G. // *Vest. Krasnoyarsk Gos. Agrar. Univ.* 2007. N 3. P. 99-102 (in Russian).
12. Shapkin N.P., Papunov E.K., Khalchenko I.G., Zhamaskaya N.N., Katkova S.A., Apanasenko O.A., Shkuratov A.L. // *Biotechmosfera.* 2010. V. 11-12. N 5-6. P. 12-14 (in Russian).

13. Собгайда Н.А., Данилова Е.А. // *Экология и пром-сть России*. 2005. № 2. С. 18-20.
14. Кручинина Н.Е., Шибеша А.К., Валигун И.С. // *Экология и пром-сть России*. 2006. № 9. С. 19-21.
15. Медведева И.В., Медведева О.М., Студенок А.Г., Студенок Г.А., Цейтлин Е.М. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 1. С. 6-27. DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6538.
16. Зубкова О.С., Алексеев А.И., Залилова М.М. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 4. С. 86-91. DOI: 10.6060/ivkkt.20206304.6131.
17. Mansour F., Al-Hindi M., Yahfoufi R., Ayoub G.M. Ahmad M.N. // *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 2018. V. 17. P. 109–145. DOI: 10.1007/s11157-017-9456-8.
18. Шанова О.А., Веренцова Л.Г., Григорьев Л.Н. // Сб. тр. V Всеросс. науч.-практ. конф. с междунар. уч. «Источник: инновации в здоровье нации». СПб. 2017. С. 456-460.
19. Кормош Е.В. Алябьева Т.М., Погорелова А.Г. // *Фунд. Иссл.: техн. науки*. 2011. № 8. С. 131-135.
20. Павлюченко Ю.А., Соколова Л.И., Шапкин Н.П. // *Нац. Ассоц. ученых*. 2015. Т. 7. № 2-2. С. 160-161.
21. Маслова М.В., Иваненко В.И., Герасимова Л.Г. // *Журн. физ. химии*. 2019. Т. 93. № 7. С. 1002–1008. DOI: 10.1134/S0036024419060219.
22. Крижановская О.О., Синяева Л.А., Карпов С.И., Семенов В.Ф., Бородина Е.В., Ресснер Ф. // *Сорбц. и хроматограф. проц.* 2014. Т. 14. № 5. С. 784–794.
23. Корж Е.А., Клименко Н.А. // *Пробл. совр. науки и образования*. 2017. Т. 5. № 87. С. 7–13.
24. Reichenberg D. // *J. Am. Chem. Soc.* 1953. № 75. P. 589–597. DOI: 10.1021/ja01099a022.
13. Sobgaida N.A., Danilova E.A. // *Ekolog. Promysh. Rossii*. 2005. N 2. P. 18–20 (in Russian).
14. Kruchinina N.E., Shibeshi A.K., Valigun I.S. // *Ekolog. Promysh. Rossii*. 2006. N 9. P. 19–21 (in Russian).
15. Medvedeva I.V., Medvedeva O.M., Studenok A.G., Studenok G.A., Tseytlin E.M. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 1. P. 6–27 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6538.
16. Zubkova O.S., Alekseev A.I., Zalilova M.M. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 4. P. 86–91 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206304.6131.
17. Mansour F., Al-Hindi M., Yahfoufi R., Ayoub G.M. Ahmad M.N. // *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 2018. V. 17. P. 109–145. DOI: 10.1007/s11157-017-9456-8.
18. Shanova O.A., Verentsova L.G., Grigoriev L.N. // Sat. tr. V All-Russian scientific and practical conference with international participation “Source: innovations in the health of the nation.” St. Petersburg 2017. P. 456–460 (in Russian).
19. Kormosh E.V. Alyabyeva T.M., Pogorelova A.G. // *Fund. Issl. : Tekh. Nauki*. 2011. N 8. P. 131–135 (in Russian).
20. Pavlyuchenko Yu.A., Sokolova L.I., Shapkin N.P. // *Nats. Ass. Uchenykh*. 2015. V. 7. N 2-2. P. 160–161 (in Russian).
21. Maslova M.V., Ivanenko V.I., Gerasimova L.G. // *Zhurn. Fiz. Khim.* 2019. V. 93. N 7. P. 1002–1008 (in Russian). DOI: 10.1134/S0036024419060219.
22. Krizhanovskaya O.O., Siniaeva L.A., Karpov S.I., Seменов V.F., Borodina E. V., Roessner F. // *Sorpt. Khromatogr. Prots.* 2014. V. 14. N 5. P. 784–794 (in Russian).
23. Korzh E.A., Klimenko N.A. // *Probl. Sovrem. Nauki Obraz.* 2017. V. 5. N 87. P. 7–13 (in Russian).
24. Reichenberg D. // *J. Am. Chem. Soc.* 1953. N 75. P. 589–597. DOI: 10.1021/ja01099a022.

Поступила в редакцию 05.12.2023

Принята к опубликованию 13.02.2024

Received 05.12.2023

Accepted 13.02.2024