

УДК 544.723

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИОМАССЫ И ОТХОДОВ ОТ ПЕРЕРАБОТКИ ФАСОЛИ (*PHASEOLUS VULGARIS*) И ГОРОХА (*PISUM SATIVUM*) В КАЧЕСТВЕ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ПОЛЛЮТАНТОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

© *К.И. Шайхиева**, *С.В. Фридланд*, *С.В. Свергузова*

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. Карла Маркса, 68, Казань, 420015 (Россия),
e-mail: shaykhievak@gmail.com*

Обобщены литературные данные отечественных и зарубежных работ по использованию компонентов биомассы (листья, солома, стручки и семена) и отходов от переработки фасоли обыкновенной (*Phaseolus vulgaris*) и гороха посевного (*Pisum sativum*) (оболочки стручков) в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов (ионы различных металлов, красители) из водных сред. Приведены краткие литературные сведения о строении растений фасоли обыкновенной и гороха посевного, объемах их выращивания и химическом составе некоторых компонентов биомассы. Выявлено, что в составе стручков фасоли и гороха содержится большое количество белков, что способствует удалению ионов различных металлов (Cd(II), Co(II), Cr(III) и Cr(VI), Cu(II), Fe(III), Mo(VI), Ni(II), Pb(II), Sb(III) и Sb(V), Zn(II)) из водных сред. Показана возможность увеличения сорбционных характеристик по загрязняющим веществам путем обработки биомассы *Phaseolus vulgaris* и *Pisum sativum* различными химическими реагентами. Выявлено, что изотермы адсорбции поллютантов на биомассе и отходах рассматриваемых бобовых культур наиболее часто более точно описываются моделью Ленгмюра, реже – моделью Фрейндлиха. Кинетика процесса в подавляющем большинстве соответствует модели псевдоторгового порядка. Показано, что для удаления ионов тяжелых металлов и взвешенных веществ перспективно использование экстрактов из семян и оболочек стручков описываемых бобовых растений. Предложено использовать для удаления поллютантов карбонизатов, полученных из стручков растений.

Ключевые слова: биомасса и отходы от переработки фасоли и гороха, сорбционные материалы, ионы металлов, красители, экстракты.

Введение

В настоящее время в мировом сообществе стремительно развивается инновационное направление в области охраны окружающей среды – использование отходов от переработки сельскохозяйственного сырья и древесной биомассы в качестве реагентов для удаления загрязняющих веществ из водных сред. Преимуществами таких реагентов являются многотоннажность, дешевизна, ежегодность образования и зачастую высокая эффективность по сравнению с коммерческими образцами. Многочисленные обзоры показывают возможность использования биомассы сельскохозяйственных отходов для удаления ионов тяжелых металлов [1–10], красителей [9, 11–15], нефти и продуктов ее переработки [16–19], пестицидов [20] и других поллютантов.

Объемы исследований настолько велики, что в последнее время регулярно выходят обзорные статьи

Шайхиева Карина Ильдаровна – аспирант кафедры инженерной экологии, e-mail: shaykhievak@gmail.com
Фридланд Сергей Владимирович – доктор технических наук, профессор кафедры инженерной экологии, e-mail: fridland@kstu.ru
Свергузова Светлана Васильевна – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой промышленной экологии, e-mail: pe@intbel.ru

по использованию в качестве сорбционных материалов (СМ) различных отходов от переработки сельскохозяйственных культур. В частности, обобщены сведения по использованию отходов от переработки пшеницы [21], ячменя [22], овса [23], кожуры банана [24] и других фруктов [25–27]. Сообщается о применимости использования в качестве

* Автор, с которым следует вести переписку.

эффективных СМ отходов от переработки фиников [28] и кокосов [29], сахарного тростника [30] и других сельскохозяйственных культур.

В мировой литературе имеются сведения об использовании в качестве СМ отходов от переработки сельскохозяйственных культур семейства бобовые (*Fabaceae*) – двудольных растений порядка Бобовоцветные. Одно из крупнейших семейств цветковых растений – травянистые представители семейства, которые способны фиксировать атмосферный азот, являются основными растениями, используемыми при рекультивации земель. Они играют особую роль в круговороте азота биосферы. Некоторые растения этого семейства являются важными продуктами питания [31].

В средней полосе и южных регионах Европейской части Российской Федерации для производства продуктов питания для человека выращиваются фасоль обыкновенная и горох посевной. После переработки биомассы названных растений отходы в лучшем случае скармливаются сельскохозяйственным животным, в худшем – сгнивают в буртах, ухудшая экологическую обстановку в местах переработки. Ниже приводятся обобщенные сведения об использовании биомассы названных растений в качестве СМ.

Обсуждение результатов

Фасоль обыкновенная (Phaseolus vulgaris) – вид растений из рода Фасоль семейства Бобовые (*Fabaceae*). Самый распространенный в культуре вид своего рода, широко возделываемый как пищевое растение. Имеет многочисленные сорта и разновидности. Сорта отличаются между собой по форме и цвету листьев, цветов и плодов. В пищу используются как семена, так и стручки. Однолетнее травянистое растение 0.5–3 м высотой. Стебель у некоторых сортов вьющийся, у других – прямой, сильноветвистый, покрыт редкими волосками. Листья тройчатосложные парноперистые, расположены на длинных черешках. Цветки – по 2–6 шт. различных цветов (от белого до темно-пурпурного) располагаются на длинных цветоножках. Плоды – висячие бобы длиной 5–20 см, шириной 1–1.5 см, различных форм (прямые или изогнутые, сплюснутые или цилиндрические) и различной цветовой окраски (от желтого до темно-фиолетовых в период технической спелости), имеют от 2 до 8 семян. Семена длиной от 5 до 15 мм, как правило, эллиптической формы различной цветовой гаммы [31].

Phaseolus vulgaris – ценная продовольственная и кормовая культура. В плодах фасоли содержатся до 31% белков, 50–60% углеводов, до 3.6% жиров, каротин, калий, фосфор, значительное количество меди и цинка, азотистые вещества, флавоноиды, лейкоантоцианин и антоцианы, стерины и органические кислоты, некоторые витамины [31].

Среди бобовых продовольственных культур фасоль по популярности занимает второе место после сои. Ведущим производителем зеленой фасоли является Китай, в нем в 2016 г. было произведено 18679 тыс. т бобов, в Индонезии, Индии и Турции – по 934.5, 661.8 и 638.5 тыс. т соответственно. В Российской Федерации в 2018 г. произведено 5.432 тыс. т бобов фасоли [32].

Указывается, что из биомассы *Phaseolus vulgaris* возможно получать различные соединения, химический синтез которых гораздо дороже выделения из натуральных продуктов. Так, из биомассы фасоли возможно извлекать амилазу [33], пищевые волокна [34, 35], флавоноиды [36], пептиды [37], фенольные кислоты [38] и другие ценные соединения.

Одним из отходов от переработки биомассы фасоли являются оболочки стручков. Последние после извлечения бобов, как правило, сгнивают в ямах или буртах. Однако, определено, что в оболочках стручков *Phaseolus vulgaris* содержится большое количество ценных соединений, таких как белки, фенольные кислоты, флавоноиды и проантоцианидины [38, 39], полисахариды [40, 41] и др., в которых содержатся различные функциональные группировки. В частности, приводится состав зеленых оболочек стручков фасоли огненно-красной (*Phaseolus coccineus*) (табл. 1) [42].

Как следует из состава стручков фасоли, в последних содержится большое количество белков. Последнее обстоятельство способствует возможности использования биомассы оболочек стручков фасоли в качестве СМ для извлечения ионов тяжелых металлов из водных сред [43].

В частности, исследована адсорбция ионов Pb^{2+} измельченной нативной биомассой стручков фасоли обыкновенной. Найдено, что максимальная сорбционная емкость по названным ионам составляет 42.77 мг/г и достигается при 20 °С и значениях pH=5–6 в течение 20 мин контактирования. Выявлено, что изотермы адсорбции при разных температурах наиболее точно описываются моделью Ленгмюра ($R^2=0.982–0.996$).

Определены термодинамические параметры процесса: $\Delta G^0 = -23.78, -24.84, -26.77$ и -28.53 кДж/моль при температурах 293, 303, 313 и 323 К соответственно, что указывает на протекание хемосорбции. Значения $\Delta H^0 = 23.63$ кДж/моль и $\Delta S^0 = 160.98$ Дж/моль·К указывают на протекание спонтанного эндотермического процесса [44].

Исследована адсорбция ионов Ni^{2+} высушенной нативной биомассой оболочек стручков *Phaseolus vulgaris*. Выявлено, что максимальная сорбционная емкость невысока и составляет 18 мг/г. Определено, что изотерма адсорбции наиболее точно описывается моделью Ленгмюра ($R^2 = 0.952$) [45]. Увеличение максимальной сорбционной емкости до 98 мг/г удалось достичь при иммобилизации на поверхности оболочек стручков фасоли кремнегеля [46].

В России ранее был проведен цикл работ по изучению возможности извлечения ионов Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mo(VI) , Pb^{2+} и Zn^{2+} из водных сред с использованием в качестве СМ измельченной биомассы оболочек семян и самих семян фасоли, а также оболочек стручков *Phaseolus vulgaris* [47–53].

В результате проведенных экспериментов определено, что лучшие результаты сорбции получены при использовании в качестве СМ шелухи стручков фасоли (сорбция на порядок больше, чем при использовании семядолей и плодов фасоли), особенно при щелочной обработке СМ и при нагревании. Выявлено, что адсорбционное равновесие наступает в течение 1 ч. Результаты адсорбции с использованием шелухи стручков и кожицы плодов фасоли примерно одинаковы, поэтому в дальнейшем результаты даны только для оболочек стручков фасоли (табл. 2) [47].

По данным таблицы 2 очевидно, что сорбционная емкость оболочек стручков фасоли зависит от предварительной обработки СМ, величины pH раствора, от исходной концентрации раствора и температуры. Экспериментально установлено, что ионы Fe^{3+} не сорбируются фасолью и ее составными частями. Выявлено, что предварительная обработка СМ влияет на кинетику адсорбции и слабо влияет на статическую обменную емкость (СОЕ) СМ. К тому же ионы металлов могут образовывать высокомолекулярные металлоорганические соединения, которые прочно удерживаются кожицей и не переходят обратно в раствор.

Предложен вероятный механизм рассматриваемых процессов сорбции, выявленный на основе анализа кинетических параметров процесса и определения лимитирующей стадии. Адсорбция описывается уравнением пленочной кинетики – внешне-диффузионная область (стадия диффузии в слое жидкости, окружающем частицу сорбента). Однако при повышении концентрации диффузия переходит в область гелевой кинетики – внутридиффузионная область (лимитирующая стадия – диффузия ионов в объеме зерна сорбента). Нагревание увеличивает эффективность адсорбции [47–52]. Также исследована адсорбция ионов Cr(VI) и W(VI) из водных растворов с использованием в качестве СМ нативных семян *Phaseolus vulgaris* [53]. Выявлено, что при $\text{pH} < 7$ кожица семян фасоли преимущественно сорбирует ионы Cr(VI) , а семядоли фасоли – ионы Cr(III) [53].

Проведена модификация стручков фасоли танинами, полиакриловой кислотой и сополимером последней с полиакриламидом и исследована адсорбция ионов Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} и Zn^{2+} . Выявлено, что обработка оболочек стручков *Phaseolus vulgaris* изменяет структуру поверхности [54]. Методом планирования эксперимента определены условия, при которых достигается наибольшая адсорбционная емкость и степень извлечения ионов металлов: $\text{pH} = 2, 30$ °С, начальная концентрация танинов – 0.02 моль/дм³. В случае использования в качестве модификатора полиакриловой кислоты или сополимера полиакриламида с полиакриловой кислотой на 1 г СМ при 30 °С начальные концентрации реагентов составили 3 г/дм³ и 1 г/дм³ соответственно.

Исследована адсорбция ионов Cr(III) и Cr(VI) , Sb(III) и Sb(V) высушенной биомассой микроводорослей *Spirulina platensis* и измельченной биомассой стручков *Phaseolus vulgaris*. Выявлено, что изотерма адсорбции ионов Cr(III) нативной биомассой стручков фасоли носит линейный характер, по остальным ионам изотермы имеют логарифмический вид. Определено, что максимальные сорбционные емкости по ионам Cr(VI) , Sb(III) и Sb(V) составили 11, 18 и 15 мг/г соответственно, при $\text{pH} = 11$ и времени контактирования 2 мин и дозировке СМ 10 г/дм³ [55].

В мировой литературе имеется несколько публикаций по использованию биомассы стручков фасоли для удаления красителей из водных сред [56–58].

В частности, исследована адсорбция красителя марки «Acid Red 57» биомассой отходов *Phaseolus vulgaris*. Определено, что максимальная сорбционная емкость составила 215.13 мг/г при 20 °С. Выявлено, что изотерма адсорбции хорошо описывается моделью Ленгмюра, а кинетика процесса подчиняется модели псевдвторого порядка [56].

Таблица 1. Состав оболочек стручков фасоли огненно-красной [42]

Компонент	Значение
Белки, г/100 г	51.1
Углеводы, г/100 г	31.5
Жирные кислоты, г/100 г	5.53
Содержание металлов, мг/100 г:	
– железо	10.3
– медь	0.3
– цинк	7.3
– марганец	1.0
– натрий	8.4
– калий	37.7
– магний	64.4
– кальций	59.9
– фосфор	95.0
Зольность, %	4.6
Влажность, %	1.7
Эфирный экстракт, г/100 г	6.9
Энергия, кдж/100 г	1659.65
Содержание аминокислот, г/100 г:	
– лизин	3.1
– гистидин	2.0
– аргинин	3.9
– аспарагиновая кислота	4.8
– треонин	3.2
– серин	3.1
– глутаминовая кислота	13.3
– пролин	3.0
– глицин	2.9
– аланин	3.4
– валин	3.3
– метионин	1.9
– лейцин	6.6
– изолейцин	3.8
– тирозин	3.3
– фенилаланин	4.0

Таблица 2. Лучшие результаты через сутки сорбции в зависимости от величины pH и предварительной обработки оболочек стручков фасоли в различных средах [47]

С ₀ , г/дм ³	pH	СОЕ, мг/г	Условия обработки сорбента
ионы Zn²⁺			
1.1	6	15	кислотная (H ₂ SO ₄)
		20	щелочная
		10	водная
ионы Pb²⁺			
1.1	5	79	кислотная (H ₂ SO ₄)
		103	щелочная
		79	водная
ионы Cu²⁺			
0.5	4	21	кислотная (H ₂ SO ₄)
		28	щелочная
		26	водная
ионы Mo(VI)			
1.1	2	40	кислотная (H ₂ SO ₄)
		60	щелочная
		70	водная
ионы Fe³⁺			
10	2	714	кислотная (HCl)
1.3		4	щелочная
1.3		23	водная

Также исследована адсорбция красителя марки «Acid Orange 7» оболочками стручков фасоли с варьированием параметров процесса. Определено, что максимальная сорбционная емкость составляла 0.827 мг/г при 20 °С, дозировке СМ 20 г/дм³ и начальной концентрации красителя 30 мг/дм³ [57].

Проведены исследования по адсорбции красителя марки «Red №3» оболочками стручков *Phaseolus vulgaris*. Показано, что максимальная сорбционная емкость зависит от температуры и при начальной концентрации 100 мг/дм³ составляет при 20 °С 1.7 мг/г, при 50 °С – 2.2 мг/г, когда рН = 5 и дозировка СМ составляет 20 г/дм³. Определены термодинамические параметры процесса: $\Delta G^0 = -22.97, -24.79, -26.61$ и -28.44 кДж/моль при температурах 293, 303, 313 и 323 К соответственно, что указывает на протекание хемосорбции. Значения $\Delta H^0 = 30.44$ кДж/моль и $\Delta S^0 = 182.2$ Дж/моль·К указывают на протекание спонтанного эндотермического процесса [58].

Для очистки водных сред используются не только СМ. Одним из направлений очистки водных сред от поллютантов является использование экстрактов, полученных из биомассы растений и деревьев [59–62]. Как указывалось ранее, в составе биомассы растений и, в частности, стручков фасоли находится большое количество белковых соединений, углеводов, в том числе крахмала (табл. 1). Данное обстоятельство должно способствовать проявлению экстрактами из биомассы *Phaseolus vulgaris* коагуляционно-флокуляционных свойств.

Определены условия обработки, при которых достигается наибольший выход белков и углеводов из семян фасоли [63–65]. Найдено, что экстракты из семян фасоли имеют низкое содержание сахара, фенольных и фитиновых кислот. Выявлено, что экстракт имеет нулевое значение ζ -потенциала при рН = 3.61, что свидетельствует о том, что некоторые компоненты экстракта заряжены отрицательно при рН выше изоэлектрической точки и наилучшими условиями для коагуляционной активности являются высокие значения рН среды [66]. Установлено, что водные экстракты из семян обыкновенной фасоли обладали наибольшей коагуляционной активностью при рН = 9 [67]. Определены молекулярные массы белков в составе экстрактов из семян *Phaseolus vulgaris*. Установлено, что молекулярные массы димерных белков имеют массу ~20 и ~50 кДа [68]. Сопоставимые данные получены в работе [69], где определено, что молекулярные массы белков в составе экстрактов имеют массу ~26 и ~49 кДа.

Полученные экстракты использовались для осветления воды. Выявлено, что экстракты из семян фасоли обыкновенной в дозировке 5 мг/дм³, являются хорошими коагулянтами для осветления воды с мутностью 17.5 единиц NTU [67]. Также исследовались 2 вида экстрактов – исходного и очищенного пропусканием через мембрану с массой отсекаемых частиц 30 кДа. Выявлено, что частично очищенный коагулянт при начальной мутности 35 NTU показал наибольшую эффективность коагуляционной очистки (72.3%), что почти в 22 раза выше, чем при использовании неочищенного экстракта при адекватных дозировках [70].

Проводилась экстракция химических веществ из семян фасоли 0.5–2.0 М растворами NaCl и исследование полученных экстрактов для осветления воды с мутностью 35 единиц NTU. Найдено, что наибольшая эффективность осветления раствора наблюдалась при использовании 0.5 см³/дм³ экстракта, полученного элюированием 2 М раствором NaCl [71]. Указывается, что экстракты из семян фасоли являются дешевыми и эффективными коагулянтами ввиду того, что не требуется извлечения из раствора жирных кислот ввиду их малого содержания в плодах фасоли [72]. Выявлено, что наибольший коагулирующий эффект достигнут при рН = 9.5 при использовании сырого экстракта и фракции экстракта, содержащей молекулы с молекулярным весом менее 10 кДа. Выявлено, что содержание органических веществ меньше в смесевых растворах, обработанных экстрактом после прохождения мембраны. Использование экстракта, содержащего молекулы с весом от 10 до 30 кДа, способствовало снижению значений ХПК на 9% по сравнению при использовании сырого экстракта [72].

Экстракты из семян фасоли исследовались для удаления ионов Cd²⁺ и Ni²⁺ из модельных растворов. Выявлено, что названные ионы металлов отличаются избирательностью при взаимодействии с молекулами белков различных молекулярных масс и их функциональными группировками. Так, ионы Cd²⁺ связываются белковыми структурами с молекулярными массами >30 и <0.5 кДа, а ионы Ni²⁺ более предпочтительно связывается с соединениями с молекулярными массами <5 кДа. Также определено, что ионы Cd²⁺ более избирательно реагируют с –SH группировками молекул, ионы Ni²⁺ – с другими функциональными группировками [73].

Нами исследована возможность удаления ионов Ni²⁺ из модельных растворов с концентрациями 10, 100 и 1000 мг/дм³ экстрактами из высушенных и измельченных оболочек стручков *Phaseolus vulgaris* с различными значениями рН. Изучено влияние дозирования экстрактов на изменение массы образующегося осадка, физико-химических показателей фильтрата (плотность, значение рН, остаточная концентрация ионов Ni(II), ХПК) в зависимости от начальной концентрации модельных растворов. Найдено, что наибольшая степень извлечения ионов Ni²⁺ зависит от начальной концентрации последних в модельном растворе и

вида экстракта. Найдено, что наибольшая эффективность удаления ионов Ni^{2+} при начальной концентрации 10 мг/дм^3 (74.33%) и 1000 мг/дм^3 (95.99%) достигается при использовании экстракта, полученного в нейтральной среде, а при начальной концентрации 100 мг/дм^3 (80.75%) – при добавлении щелочного экстракта при соотношении модельный раствор : экстракт в соотношении 2 : 1. Определено, что удаление ионов Ni^{2+} осуществляется за счет образования с аминокислотами и другими органическими соединениями, содержащимися в экстракте, нерастворимых в воде комплексов [74, 75].

Горóх посевной (Pisum sativum) – типовой вид рода Горох из семейства бобовых (*Fabaceae*). Самый известный и распространенный из видов гороха. Широко культивируется как пищевое и кормовое растение. Однолетнее травянистое вьющееся растение, высотой 0.5–2 м. Цветки почти всегда белые, хотя бывают розовые или даже фиолетового цвета, венчик 15–35 мм. Бобы размером $2.5\text{--}12 \times 1\text{--}2.5$ см, содержат от 2 до 10 семян. Горох посевной выращивается для получения семян – горошин, используемых в качестве источника питания для человека. Средняя горошина весит от 0.1 до 0.36 г, чаще всего зеленого цвета. Свежий, замороженный, консервированный и колотый горох содержит в своем составе белки, углеводы, минералы и витамины (табл. 3) [76].

В 2016 году суммарное мировое производство сушеного гороха составило 14.36 млн тонн. Крупнейшими производителями гороха в мире являются Канада, Россия и Китай (в сумме 56% мирового производства). В этих странах в 2016 году было собрано 4.61, 2.0 и 1.2 млн тонн семян гороха соответственно [76].

После сборки и шелушения стручков гороха оставшуюся биомассу (листья, стебли) скармливали скоту, силосовали. Кроме того, биомассу гороха возможно использовать для получения различных ценных веществ. В частности, отходы от переработки биомассы *Pisum sativum* исследовались в качестве источника биовозобновляемых химических веществ и материалов и в качестве потенциального источника биоэнергии. Отходы гороха подвергались псевдосубкритической экстракции водой. В экстрактах идентифицированы 5-гидроксифурфурол, этановая (уксусная) кислота, сахара (левoglucose, рамноза, ксилоза, фруктоза, глюкоза и сахароза) и осажденный биополимер, в котором определены пектиновые и крахмалоподобные соединения. Остатки отходов гороха после экстракции подвергались микроволновому пиролизу для получения биомасла. Указывается, что последнее богато фенольными соединениями, его калорийность составляет 26.6 МДж/кг, поэтому его можно рекомендовать в качестве потенциального источника энергии [77]. Также показана возможность получения микрофибриллированной целлюлозы из отходов гороха, включая листья, лозу, стебли микроволновой гидротермальной обработкой [78].

Отходом являются и оболочки стручков гороха. Последние после извлечения семян, как правило, сгнивают в ямах или буртах. Определено содержание в оболочках стручков гороха целлюлозы ($45.0 \pm 2.67\%$), гемицеллюлозы ($41.00 \pm 1.09\%$), лигнина ($3.00 \pm 1.41\%$) [79]. Также определено содержание различных соединений в составе оболочек стручков гороха (табл. 4) [80].

В составе оболочек стручков *Pisum sativum* идентифицированы также витамины, из которых наибольшее содержание имеют аскорбиновая кислота (С), филлохинон (К), пиридоксин (В₆), ретинол (А) и тиамин (В₁) – 28.12, 17.04, 0.237, 0.181 и 0.179 мг/100 г сухой биомассы, соответственно [80].

Оболочки стручков гороха предложено использовать для производства биобутанола [81], биоэтанола [82], для выделения целлюлолазы [83] и других ценных продуктов [84].

Наличие в составе оболочек стручков гороха химических соединений с различными функциональными группировками предполагает высокие сорбционные характеристики названного СМ, в частности, по ионам тяжелых металлов.

Изучалась адсорбция ионов Cr^{3+} нативной биомассой оболочек стручков гороха [85–87]. Определено, что максимальная сорбционная емкость по ионам Cr^{3+} составляет 3.56 мг/г. Проведены исследования по извлечению названного поллютанта с начальной концентрацией 50 мг/дм^3 из модельных растворов с варьированием параметров процесса и выявлено, что наибольшая степень удаления наблюдается при $pH=4$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, времени контактирования 30 мин и дозировке СМ 40 г/дм^3 . Определено, что изотерма адсорбции наиболее точно ($R^2 = 0.99$) описывается моделью Ленгмюра [85].

Оболочки стручков гороха и ряд других сельскохозяйственных отходов исследовались в качестве СМ для извлечения ионов $Cr(VI)$ из модельных растворов. Определено, что максимальная сорбционная емкость составляет 4.32 мг/г, а изотерма адсорбции наиболее адекватно ($R^2=0.99$) описывается моделью Ленгмюра. Вычисленные термодинамические параметры процесса ($\Delta G^0=1.316 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H^0=1.089 \text{ кДж/моль}$ и $\Delta S^0=-12,6 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$) свидетельствуют о протекании физической, эндотермической, не спонтанной адсорбции. Отрицательное значение энтропии свидетельствует о слабом прикреплении сорбата к поверхности СМ [86]. При начальной концентрации ионов $Cr(VI)$, равной 20 мг/дм^3 , наибольшая степень удаления последних при

температуре среды 28 °С наблюдается при следующих параметрах: pH=3, дозировка оболочек стручков гороха – 30 г/дм³, время контактирования – 1 ч и размер частиц СМ – 300–600 мкм [87]. Изотерма адсорбции описываются одинаково, как моделью Ленгмюра ($R^2=0.963$), так и моделью Фрейндлиха ($R^2=0.964$).

Таблица 3. Состав семян и стручков гороха [76]

Компонент	Свежие зеленые семена	Свежие стручки	Замороженные зеленые семена	Консервированные зеленые семена	Сухие колотые семена
Основные вещества (г/100 г)					
Вода	78.86	88.89	89.30	85.13	8.69
Углеводы	14.45	7.55	7.20	10.60	61.63
Сахар	5.67	4	-	3.20	3.14
Пищевые волокна	5.7	2.6	3.1	3.3	22.2
Белки	5.42	2.8	2.8	3.01	23.12
Жиры	0.4	0.20	0.30	0.48	3.89
Калории (Ккал)	81	42	42	58	364
Минералы (мг/100 г)					
Калий	244	200	192	106	852
Фосфор	108	53	51	63	334
Магний	33	24	23	19	63
Кальций	25	43	50	20	46
Натрий	5	4	4	185	5
Железо	1.47	2.08	2	1.29	4.73
Цинк	1.24	0.27	0.41	0.72	3.49
Витамины (мг/100 г)					
Витамин С	40.0	60.0	22.0	7.8	1.8
Витамин РР	2.090	0.600	0.500	0.995	3.608
Витамин В ₁	0.266	0.080	0.060	0.077	0.719
Витамин А	0.230	0.326	0.042	0.023	0.045
Витамин В ₆	0.169	0.160	0.154	0.065	0.140
Витамин В ₂	0.132	0.150	0.100	0.024	0.244
Витамин Е	0.13	0.39	-	0.02	0.12

Таблица 4. Содержание химических соединений в оболочках стручков гороха [80]

Компонент	Значение
Белки, %	17.33
Углеводы, %	54.60
Жирные кислоты, %	1.34
Содержание металлов, мг/100 г:	
Железо	31.41
Цинк	2.64
Марганец	1.90
Натрий	315.39
Магний	808.64
Кальций	1037.99
Зольность, %	6.61
Влажность, %	11.43
Этаноловый экстракт (50%), г/100 г	39.55
Содержание фенольных соединений, мг/100 г	121.43
Содержание флавоноидов, мг/кг сухой массы, из них	1181.16
Лютеолин	38.90
Нарингин	14.04
Гесперидин	838.08
Розмариник	200.29
Кверцетрин	18.75
Кверцетин	32.70
Гиспертин	14.79
Кампферол	5.09
Апигенин	18.32
7-ОН-флавоон	0.2

Высушенный порошок из оболочек стручков гороха исследовался в качестве СМ ионов Cr^{3+} и Zn^{2+} . Определено, что максимальная сорбционная емкость нативного СМ составляет по ионам Cr^{3+} 1.88 мг/г, по ионам Zn^{2+} – 1.45 мг/г. Выявлено, что при начальной концентрации названных ионов 50 ppm и дозировке оболочек стручков гороха 40 г/дм³, эффективность извлечения ионов Cr^{3+} составляет 80.92%, ионов Zn^{2+} – 75.11% [88].

Изучался механизм адсорбции ионов Ni^{2+} и Pb^{2+} измельченной биомассой оболочек стручков *Pisum sativum*. Выявлено, что максимальная сорбционная емкость по ионам Pb^{2+} составляет 140.84 мг/г, по ионам Ni^{2+} – 32.36 мг/г при значениях рН=6 и рН=7 соответственно. Изотерма адсорбции ионов свинца наиболее точно описывается моделью Темкина, ионов цинка – моделью Фрейндлиха, а кинетика процесса в обоих случаях подчиняется модели псевдоторого порядка. Термодинамические параметры процесса позволили сделать вывод, что адсорбция носит физический характер, эндотермична и спонтанна [89].

Также биомасса стручков гороха использовалась для удаления различных красителей их водных сред. В частности, изучено влияние различных параметров на адсорбцию красителя «Methylene blue» на оболочках стручков гороха. Выявлено, что время равновесного контакта для максимальной адсорбции красителя на СМ составляет 7 ч. Определено, что изотерма адсорбции наиболее точно описывается моделью Ленгмюра, максимальная адсорбционная емкость красителя составляет 163.94 мг/г при 30 °С [90].

Высушенные и измельченные стручки *Pisum sativum* исследовались в качестве СМ красителя «Reactive Blue 19». Результаты эксперимента показали, что эффективность удаления красителя увеличивалась, когда значение рН уменьшалось, а количество СМ увеличивалось. Максимальная сорбционная емкость составила 18.88 мг/г. При начальной концентрации красителя 100 мг/дм³ максимальная эффективность удаления (99.42%) наблюдалась при рН=2, температуре 35 °С и дозировке биомассы стручков 15 г/дм³. Определено, что изотерма адсорбции описывается моделью Фрейндлиха, кинетика процесса описывается моделью псевдоторого порядка [91].

Краситель «Malachite green» извлекался из модельных растворов нативными и модифицированными лимонной кислотой оболочками стручков гороха. Выявлено, что обработка лимонной кислотой способствует увеличению максимальной сорбционной емкости с 6.17 мг/г до 17.24 мг/г при 25 °С. Изотермы адсорбции наиболее точно ($R^2=0.999$) описываются моделью Фрейндлиха, а кинетика адсорбции описывается моделью псевдоторого порядка. Термодинамические параметры свидетельствуют, что процесс носит физический характер, является спонтанным и эндотермическим [92].

Модифицированные лимонной кислотой оболочки стручков *Pisum sativum* также исследовались для удаления красителей марок «Bismarck brown R» и «Crystal violet» из модельных растворов. Определены максимальные сорбционные емкости, которые составили 5.37 и 17.61 мг/г соответственно. Выявлено, что изотермы адсорбции красителей хорошо описываются моделями Фрейндлиха и Sips. Значения энергии Гиббса в интервале от -20 до 0 кДж/моль свидетельствовали в обоих случаях о протекании физической адсорбции. Определено, что кинетика адсорбции соответствует модели псевдоторого порядка, а механизм процесса контролируется как жидкопленочной, так и внутрочастичной диффузией. Термодинамические параметры показали, что адсорбция красителей на модифицированных оболочках стручков гороха была спонтанной и эндотермической [93].

Кожура картофеля и нативные оболочки стручков гороха использовались для извлечения красителя «Congo Red». Определено, что максимальная сорбционная емкость по красителю составляет 6.9 и 16.4 мг/г соответственно. Названные значения достигаются при следующих параметрах: дозировка СМ – 8 и 6 г/дм³, время контакта – 50 и 35 мин, рН=3 и рН=2 и температуре – 30 °С соответственно. Определено, что изотерма адсорбции более адекватно описывается моделью Ленгмюра. Термодинамические параметры процесса показали, что адсорбция носит физический характер, спонтанна и экзотермична [94].

Краситель «Amaranth» удалялся из модельных растворов оболочками стручков гороха и кожурой орехов арахиса в статических условиях. Определено, что максимальная адсорбционная емкость по красителю составила 144.93 и 10.53 мг/г соответственно. Приведенные значения сорбционной емкости достигаются при следующих условиях: дозировка СМ – 6 и 4 г/дм³, температура – 60 °С и 50 °С соответственно. Значение рН в обоих случаях составило рН=2. Изотермы адсорбции более точно описываются моделью Ленгмюра, а кинетика процесса подчиняется модели псевдоторого порядка [95].

Как следует из приведенных данных, сорбционные показатели оболочек стручков гороха по ионам тяжелых металлов невысоки. Данное обстоятельство объясняется взаимодействием сорбата с СМ на его относительно малой площади поверхности.

В этой связи исследовано удаление ионов Co^{2+} [96–98], Cu^{2+} [95, 96, 99, 100] и Ni^{2+} [96, 101, 102] экстрактами из оболочек стручков гороха, полученных в нейтральной (ЭШГ), кислой (ЭШГк) или щелочной (ЭШГщ) средах. Для получения экстрактов высушенные оболочки гороха заливались нагретой до 90 °С водой в соотношении 1 : 10 соответственно. Для оценки влияния pH среды на эффективность удаления ионов тяжелых металлов оболочки стручков гороха заливались водой, которую предварительно подкисляли или подщелачивали.

Полученные экстракты приливались к модельным растворам, содержащим ионы вышеперечисленных металлов в соотношении 1–10 : 10 соответственно. После приливания экстрактов смесевая жидкость перемешивалась и выдерживалась для выпадения осадка. После удаления осадка последний высушивался, а фильтрат исследовался на изменение физико-химических показателей.

В результате проведенных экспериментов по удалению ионов Co^{2+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} с начальной концентрацией 10, 100 и 1000 мг/дм³ выявлено, что приливание экстрактов приводит к увеличению массы образуемого осадка, повышению значений ХПК смесевого стока и снижению остаточной концентрации ионов исследуемых металлов. Эффективность удаления ионов металлов возрастает с увеличением количества добавляемых экстрактов, что вполне закономерно.

Сущность метода заключается в том, что белки, входящие в состав бобовых культур, с ионами металлов образуют соответствующие комплексные соединения, не растворимые в воде. Эти соединения являются внутренними комплексными солями; в них атом металла связан не только с атомами кислорода, но и с атомами азота аминогрупп, при этом возникают кольчатые структуры, состоящие из пятичленных циклов, такие комплексы характеризуются устойчивостью и, как правило, нерастворимы в водных средах.

Другим путем использования биомассы *Pisum sativum* является получение из последней угля и его применение для извлечения поллютантов из водных сред. В частности, с помощью угля, полученного путем медленного обжига стручков гороха при 450 °С, исследована адсорбция ионов Cr(VI) в статических условиях. Найдено, что максимальная сорбционная емкость, вычисленная из уравнения Ленгмюра, составляет 33.33 мг/дм³. Выявлено, что при начальной концентрации ионов Cr(VI) 10 мг/дм³ наибольшая степень извлечения достигается при pH=2, дозировке биоугля 4 г/дм³ и времени контактирования 180 мин [103].

Модифицированный цирконием уголь из оболочек стручков гороха использовался для удаления фторид-ионов из модельных растворов. Выявлено, что максимальная степень извлечения ионов F⁻ (97%) с начальной дозировкой 10 мг/дм³ достигается при pH=7, T=25 °С, времени контактирования 2 ч и дозировке реагента 0.3 г/дм³. Изотерма адсорбции наиболее точно описывается уравнением Ленгмюра, а кинетика процесса подчиняется модели псевдвторого порядка [104]. Термодинамические параметры: ΔG° от -18.35 до -24.89 кДж/моль при температурах от 10 до 50 °С, $E_a=26.982$ кДж/моль, $\Delta H^\circ=27.905$ кДж/моль и $\Delta S^\circ=0.163$ кДж/моль·К свидетельствуют о протекании хемосорбции, процесс эндотермический и спонтанный [104].

Тем не менее использование угля, полученного из стручков гороха, невыгодно из-за низких сорбционных характеристик, малых объемов образования из биомассы и энергетических издержек в процессе карбонизации сырья.

Выводы

Таким образом, обобщены литературные данные по использованию компонентов биомассы (листья, солома, стручки и семена) и отходов от переработки фасоли обыкновенной (*Phaseolus vulgaris*) и гороха посевного (*Pisum sativum*) (оболочки стручков) в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов (ионы тяжелых металлов, красители) из водных сред. Приведены краткие сведения о строении растений, объемах выращивания и химическом составе стручков. Показана возможность увеличения сорбционных характеристик путем обработки биомассы *Phaseolus vulgaris* и *Pisum sativum* различными химическими реагентами. Показана перспективность использования для удаления ионов тяжелых металлов и взвешенных веществ экстрактов из семян и оболочек стручков фасоли и гороха. Предложено использовать для удаления поллютантов угля, полученного из стручков растений.

Список литературы

1. Malik D.S., Jain C.K., Yadav A.K. Removal of heavy metals from emerging cellulosic low-cost adsorbents: a review // Applied Water Science. 2017. Vol. 7. Pp. 2113–2136. DOI: 10.1007/s13201-016-0401-8.

2. Joseph L., Jun B., Flora J.R.V., Park C.M., Yoon Y. Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review. // *Chemosphere*. 2019. Vol. 229. Pp. 142–159. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.04.198.
3. Chakraborty R., Asthana A., Singh A.K., Jain B., Susan A.B.H. Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: a review // *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*. 2020. Pp. 1–39. DOI: 10.1080/03067319.2020.1722811.
4. Ince M., Ince O.K. An overview of adsorption technique for heavy metal removal from water/wastewater: A critical review // *International Journal of Pure and Applied Science*. 2017. Vol. 3. N2. Pp. 10–19.
5. Mo J., Yang Q., Zhang N., Zhang W., Zheng Y., Zhang Z. A review on agro-industrial waste (AIW) derived adsorbents for water and wastewater treatment // *Journal of Environmental Management*. 2018. Vol. 227. Pp. 395–405. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.08.069.
6. Acharya J., Kumar U., Rafi P.M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified agricultural waste material as potential adsorbent – A review // *International Journal of Current Engineering and Technology*. 2018. Vol. 8. Pp. 526–530. DOI: 10.14741/ijcet/v.8.3.6.
7. Ngwenya S., Guyo U., Zinyama N.P., Chigondo F., Nyamunda B.C., Muchanyereyi N. Response surface methodology for optimization of Cd(II) adsorption from wastewaters by fabricated tartaric acid-maize tassel magnetic hybrid sorbent // *Biointerface Research and Applied Chemistry*. 2019. Vol. 9. Pp. 3996–4005. DOI: 10.33263/BRIAC94.996005.
8. Renu M.A., Singh K., Upadhyaya S., Dohare R.K. Removal of heavy metals from wastewater using modified agricultural adsorbents // *Materials Today: Proceeding*. 2017. Vol. 4. N9. Pp. 10534–10538. DOI: 10.1016/j.matpr.2017.06.415.
9. Afroze S., Sen T.K. A review on heavy metal ions and dye adsorption from water by agricultural solid waste adsorbents // *Water Air Soil Pollution*. 2018. Vol. 229. N7. Article 225. DOI: 10.1007/s11270-018-3869-z.
10. Krstić V., Urošević T., Pešovski B. A review on adsorbents for treatment of water and wastewaters containing copper ions // *Chemistry Engineering and Science*. 2018. Vol. 192. Pp. 273–287. DOI: 10.1016/j.ces.2018.07.022.
11. Bharathi K.S., Ramesh S.T. Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review // *Applied Water Science*. 2013. Vol. 3. Pp. 773–790. DOI: 10.1007/s13201-013-0117-y.
12. Kanthasamy S., Hadibarath T., Hidayat T., Alamri S.A., Al-Ghamdi A.A. Adsorption of azo and anthraquinone dye by using watermelon peel powder and corn peel powder: equilibrium and kinetic studies // *Biointerface Research and Applied Chemistry*. 2020. Vol. 10. Pp. 4706–4713. DOI: 10.33263/BRIAC101.706713.
13. Anastopoulos I., Kyzas G.Z. Agricultural peels for dye adsorption: A review of recent literature // *Journal of Molecular Liquids*. 2014. Vol. 200. Pp. 381–389. DOI: 10.1016/j.molliq.2014.11.006.
14. Nasar A., Shakoor S. Remediation of dyes from industrial wastewater using low-cost adsorbents // *Material Research Foundation*. 2017. Vol. 15. Pp. 1–33. DOI: 10.21741/9781945291333-1.
15. Sanghi R., Verma P. Decolorisation of aqueous dye solutions by low – cost adsorbents: a review // *Coloration Technology*. 2013. Vol. 129. N2. Pp. 85–108. DOI: 10.1111/cote.12019.
16. Zhou Y., Zhang L., Cheng Z. Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review // *Journal of Molecular Liquids*. 2015. Vol. 212. Pp. 739–762. DOI: 10.1016/j.molliq.2015.10.023.
17. Galblaub O.A., Shaikhiev I.G., Stepanova S.V., Timirbaeva G.R. Oil spill cleanup of water surface by plant-based sorbents: Russian practices // *Process Safety and Environmental Protection*. 2016. Vol. 101. Pp. 88–92. DOI: 10.1016/j.psep.2015.11.002.
18. Собгайда Н.А., Ольшанская Л.Н. Сорбенты для очистки вод от нефтепродуктов: монография. Саратов: СГТУ, 2010. 107 с.
19. Lin S.-H., Juang R.-S. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review // *Journal of Environmental Management*. 2009. Vol. 90. Pp. 1336–1349. DOI: 10.1016/j.jenvman.2008.09.003.
20. Zolgharnein J., Shahmoradi A., Ghasemi J. Pesticides removal using conventional and low-cost adsorbents: A review // *Clean – Soil, Air, Water*. 2011. Vol. 39. N12. Pp. 1105–1119. DOI: 10.1002/clen.201000306.
21. Farooq U., Kozinski J.A., Khan M.A., Athar M. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature // *Bioresource Technology*. 2010. Vol. 101. N14. Pp. 5043–5053. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.02.030.
22. Шайхиев И.Г., Гальблауб О.А., Гречина А.С. Использование отходов от переработки ячменя в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из водных сред (обзор литературы) // *Вестник Технологического университета*. 2017. Т. 20. №23. С. 110–117.
23. Шайхиев И.Г., Свергузова С.В., Гречина А.С., Шайхиева К.И. Использование отходов от переработки биомассы овса в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из водных сред (обзор литературы) // *Экономика строительства и природопользования*. 2018. №2(67). С. 51–60.
24. Ahmad T., Danish M. Prospects of banana waste utilization in wastewater treatment: A review // *Journal of Environmental Management*. 2018. Vol. 206. Pp. 330–348. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.10.061.
25. Pathak P.D., Mandavgane S.A., Kulkarni B.D. Fruit peel waste as a novel low-cost bio adsorbent // *Reviews in Chemical Engineering*. 2015. Vol. 31. N4. Pp. 361–381. DOI: 10.1515/revce-2014-0041.
26. Bhatnagar A., Sillanpää M., Witek-Krowiak A. Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification – A review // *Chemical Engineering Journal*. 2015. Vol. 270. Pp. 244–271. DOI: 10.1016/j.cej.2015.01.135.

27. Patel S. Potential of fruit and vegetable wastes as novel biosorbents: summarizing the recent studies // *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. 2012. Vol. 11. Pp. 365–380. DOI: 10.1007/s11157-012-9297-4.
28. Ahmad T., Danish M., Rafatullah M., Ghazali A., Sulaiman O., Hashim R., Ibrahim M.N.M. The use of date palm as a potential adsorbent for wastewater treatment: a review // *Environmental Science and Pollutant Research*. 2012. Vol. 19. Pp. 1464–1484. DOI: 10.1007/s11356-011-0709-8.
29. Bhatnagar A., Vilar V.J.P., Botelho C.M.S., Boaventura R.A.R. Coconut-based biosorbents for water treatment – A review of the recent literature // *Advances Colloid Interface Science*. 2010. Vol. 160. N1–2. Pp. 1–15. DOI: 10.1016/j.cis.2010.06.011.
30. Anastopoulos I., Bhatnagar A., Hameed B.H., Ok Y.S., Omirou M. A review on waste-derived adsorbents from sugar industry for pollutant removal in water and wastewater // *Journal of Molecular Liquids*. 2017. Vol. 240. Pp. 179–188. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.05.063.
31. Graham P.H., Ranalli P. Common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) // *Field Crops Res.* 1997. Vol. 53. Pp. 131–146. DOI: 10.1016/S0378-4290(97)00112-3.
32. Food and Agricultural Organization of the United Nations // FAOSTAT. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>.
33. Ajila C.M., Brar S.K., Verma M., Rao U.J.S.P. Sustainable solutions for agro processing waste management: an overview // *Environmental Protection Strategy Sustainable Development. Strategies for Sustainability*. Springer, Dordrecht, 2012. Pp. 65–109.
34. Sharma S.K., Bansal S., Mangal M., Dixit A.K., Gupta R.K., Mangal A.K. Utilization of food processing by-products as dietary, functional, and novel fiber: A review // *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2016. Vol. 56. N10. Pp. 1647–1661. DOI: 10.1080/10408398.2013.794327.
35. Dhingra D., Michael M., Rajput H., Patil R.T. Dietary fibre in foods: a review // *Journal of Food Science and Technology*. 2012. Vol. 49. N3. Pp. 255–266. DOI: 10.1007/s13197-011-0365-5.
36. Espinosa-Alonso L.G., Lygin A., Widholm J.M., Valverde M.E., Paredes-Lopez O. Polyphenols in wild and weedy mexican common beans (*Phaseolus vulgaris* L.) // *Journal of Agricultural Food and Chemistry*. 2006. Vol. 54. N120. Pp. 4436–4444. DOI: 10.1021/jf060185e.
37. Luna-Vital D.A., Mojica L., de Mejía E.G., Mendoza S., Loarca-Piña G. Biological potential of protein hydrolysates and peptides from common bean (*Phaseolus vulgaris* L.): A review // *Food Research International*. 2015. Vol. 76. Pp. 39–50. DOI: 10.1016/j.foodres.2014.11.024.
38. Yang Q-Q., Gan R-Y., Ge Y-Y., Zhang D., Corke H. Polyphenols in common beans (*Phaseolus vulgaris* L.): chemistry, analysis, and factors affecting composition // *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2018. Vol. 17. Pp. 1518–1539. DOI: 10.1111/1541-4337.12391.
39. Aquino-Bolaños E., García-Díaz Y., Chavez-Servia J., Carrillo-Rodríguez J., Vera-Guzman A., Heredia-Garcia E. Anthocyanins, polyphenols, flavonoids and antioxidant activity in common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) landraces // *Emirates Journal of Food and Agriculture*. 2017. Vol. 28. N8. Pp. 581–588. DOI: 10.9755/ejfa.2016-02-147.
40. Shiga T.M., Lajolo F.M. Cell wall polysaccharides of common beans (*Phaseolus vulgaris* L.) – composition and structure // *Carbohydrate Polymers*. 2006. Vol. 63. N1. Pp. 1–12. DOI: 10.1016/j.carbpol.2005.06.025.
41. Shiga T.M., Lajolo F.M., Filisetti T.M.C.C. Cell wall polysaccharides of common beans (*Phaseolus vulgaris* L.) // *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. 2003. Vol. 23. N2. Pp. 141–148. DOI: 10.1590/s0101-20612003000200007.
42. Aremu M.O., Olaofe O., Akintayo T.E. A comparative study on the chemical and amino acid composition of some Nigerian under-utilized legume flours // *Pakistan Journal of Nutrition*. 2006. Vol. 5. N1. Pp. 34–38.
43. Pandey P., Saini V.P. Natural husks as potential adsorbents for uptake of heavy metals. Inorganic pollutants in wastewater. Methods of analysis, removal and treatment. 2017. 23 p. DOI: 10.21741/9781945291357-5.
44. Özcan A.S., Tunali S., Akar T., Özcan A. Biosorption of lead(II) ions onto waste biomass of *Phaseolus vulgaris* L.: estimation of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters // *Desalination*. 2009. Vol. 244. Pp. 188–198. DOI: 10.1016/j.desal.2008.05.023.
45. Шайхиева К.И., Фридланд С.В. Определение модели адсорбции ионов Ni(II) оболочками стручков фасоли // *Материалы Всероссийской научной конференции «Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования»*. Белгород, 2019. С. 158–163.
46. Akar T., Kaşnak Z., Ulusoy S., Yuvaci D., Ozsari G., Akar S.T. Enhanced biosorption of nickel(II) ions by silica-gel-immobilized waste biomass: biosorption characteristics in batch and dynamic flow mode // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 163. N2–3. Pp. 1134–1141. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.07.084.
47. Воропанова Л.А., Пухова В.П. Сорбция ионов тяжелых металлов семенами бобовых культур // *Вестник Владикавказского научного центра*. 2014. Т. 14. №1. С. 57–61.
48. Воропанова Л.А., Пухова В.П., Гагиева З.А. Сорбция ионов цинка из водных растворов кожицей фасоли // *Труды Северо-Кавказского горно-металлургического института (ГТУ)*. 2009. №9. С. 108–110.
49. Воропанова Л.А. Интенсификация процессов извлечения ионов тяжелых металлов из промышленных сточных вод природными материалами. Владикавказ, 2017. 239 с.
50. Таутиева М.А., Пухова В.П. Сорбция иона Pb(II) из водных растворов шелухой фасоли // *Сборник статей 11-й международной научно-практической конференции «Состояние и перспективы развития сельскохозяйственного машиностроения»*. 2018. С. 550–552.

51. Воропанова Л.А., Пухова В.П. Сорбция ионов цветных металлов из водных растворов кожицей фасоли // Сборник тезисов докладов Международной научно-практической конференции «Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы». 2009. С. 247–248.
52. Воропанова Л.А., Пухова В.П., Гагиева З.А. Сорбция ионов молибдена (VI) из водного раствора кожицей фасоли // Труды Северо-Кавказского горно-металлургического института (ГТУ). 2010. №17. С. 49–51.
53. Воропанова Л.А., Гетоева Е.Ю., Рубановская С.Г., Пастухов А.В. Использование семян бобовых для сорбции хрома (VI), молибдена (VI) и вольфрама (VI) // Труды Северо-Кавказского горно-металлургического института (ГТУ). 1999. №6. С. 339–349.
54. Raulino G.S.C., da Silva L.S., Vidal C.B., Almeida E.S., Melo D.Q., do Nascimento R.F. Role of surface chemistry and morphology in the reactive adsorption of metal ions on acid modified dry bean pods (*Phaseolus vulgaris* L.) organic polymers // *Journal of Applied Polymer Science*. 2018. Article 45879. DOI: 10.1002/APP.45879.
55. Madrid Y., Barrio-Cordoba M.E., Cámara C. Biosorption of antimony and chromium species by *Spirulina platensis* and *Phaseolus*. Applications to bioextract antimony and chromium from natural and industrial waters // *Analytica*. 1998. Vol. 123. Pp. 1593–1598.
56. Tunali S., Ozcan A., Kaynak Z., Ozcan A.S., Akar T. Utilization of the *Phaseolus vulgaris* L. waste biomass for decolorization of the textile dye Acid Red 57: determination of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters // *Journal of Environmental Science and Health. Part A. Toxic/Hazardous Sustainable Environmental Engineering*. 2007. Vol. 42. N5. Pp. 591–600. DOI: 10.1080/10934520701244359.
57. Smaranda C., Comanita E-D., Apostol L.C., Gavrilescu M. Kinetic studies on the biosorption of Acid orange 7 onto waste biomass of *Phaseolus vulgaris* L. // *Annals of Academy Romanian Science. Series of Physics and Chemistry Science*. 2016. Vol. 1. N1. Pp. 68–97.
58. Apostol L.C. The interaction of beans hulls with food dye // *Food Environmental and Safety*. 2017. Vol. 16. N4. Pp. 202–208.
59. Choy S.Y., Prasad K.M.N., Wu T.Y., Ramanan R.N. A review on common vegetables and legumes as promising plant-based natural coagulants in water clarification // *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2015. Vol. 12. Pp. 367–390. DOI: 10.1007/s13762-013-0446-2.
60. Saleem M., Bachmann R.T. A contemporary review on plant-based coagulants for applications in water treatment // *Journal of Industrial Engineering and Chemistry*. 2019. Vol. 72. Pp. 281–297. DOI: 10.1016/j.jiec.2018.12.029.
61. Choy S.Y., Prasad K.M.N., Wu T.Y., Raghunandan M.E., Ramanan R.N. Utilization of plant-based natural coagulants as future alternatives towards sustainable water clarification // *Journal of Environmental Science*. 2014. Vol. 26. Pp. 2178–2189. DOI: 10.1016/j.jes.2014.09.024.
62. Gallardo M.A.B. Coagulantes y floculantes naturales usados en la reduccion de turbidez, solidos suspendidos, colorantes y metales pesados en aguas residuales. Estudiante Proyecto Curricular de Licenciatura en Química. Bogota D.C. 2015. 117 p.
63. de León M.J.C., Vázquez-Mata N., Torres N., Gil-Zenteno L., Bressani R. Preparation and characterization of protein concentrate from fresh and hardened beans (*Phaseolus vulgaris* L.) // *Journal of Food Science*. 2007. Vol. 72. Pp. 96–102. DOI: 10.1111/j.1750-3841.2006.00244.x.
64. Ruiz-Ruiz J.C., Dávila-Ortiz G., Chel-Guerrero L., Betancur-Ancona D. Wet fractionation of hard-to-cook bean (*Phaseolus vulgaris* L.) seeds and characterization of protein, starch and fibre fractions // *Food Bioprocess and Technology*. 2012. Vol. 5. Pp. 1531–1540. DOI: 10.1007/s11947-010-0451-0.
65. Segura-Campos M.R., Cruz-Salas J., Chel-Guerrero L., Betancur-Ancona D. Chemical and functional properties of hard-to-cook bean (*Phaseolus vulgaris*) protein concentrate // *Food Nutrition Science*. 2014. Vol. 5. Pp. 2081–2088. DOI: 10.4236/fns.2014.521220.
66. Kukić D.V., Šćiban M.B., Tepić A.N., Prodanović J.M. Influence of the composition of common bean extracts on their coagulation ability // *Acta Periodica Technologica*. 2011. Vol. 42. Pp. 71–79. DOI: 10.2298/APT1142071K.
67. Šćiban M., Klačnja M., Stojimirović J. Investigation of coagulation activity of natural coagulants from seeds of different leguminose species // *Acta Periodica Technologica*. 2005. Vol. 36. Pp. 81–87.
68. Montoya C.A., Leterme P., Beebe S., Souffrant W.B., Molle D., Lalles J.-P. Phaseolin type and heat treatment influence the biochemistry of protein digestion in the rat intestine // *British Journal of Nutrition*. 2008. Vol. 99. Pp. 531–539. DOI: 10.1017/S0007114507819179.
69. Morales-de León J.C., Vázquez-Mata N., Torres N., Gil-Zenteno L., Bressani R. Preparation and characterization of protein isolate from fresh and hardened beans (*Phaseolus vulgaris* L.) // *Journal of Food Science*. 2007. Vol. 72. N2. Pp. 96–102. DOI: 10.1111/j.1750-3841.2006.00244.x.
70. Antov M.G., Šćiban M.B., Petrović N.J. Proteins from common bean (*Phaseolus vulgaris*) seed as a natural coagulant for potential application in water turbidity removal // *Bioresource Technology*. 2010. Vol. 101. N7. Pp. 2167–2172. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.11.020.
71. Šćiban M.B., Antov M.G., Klačnja M.T. Extraction and partial purification of coagulation active components from common bean seed // *Acta Periodica Technologica*. 2006. Vol. 37. Pp. 37–43.
72. Oladoja N.A. Headway on natural polymeric coagulants in water and wastewater treatment operations // *Journal of Water Process and Engineering*. 2015. Vol. 6. Pp. 174–192. DOI: 10.1016/j.jwpe.2015.04.004.
73. Lange-Hesse K., Dunemann L., Schwedt G. Properties and binding forms of cadmium and nickel in protein extracts from bean seeds (*Phaseolus vulgaris* L.) // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 1994. Vol. 349. Pp. 460–464.

74. Шайхиев И.Г., Степанова С.В., Шайхиева К.И. Удаление из модельных растворов ионов никеля экстрактами из оболочек *Phaseolus vulgaris* // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. №8. С. 151–157.
75. Фридланд С.В., Шайхиева К.И. Удаление ионов Ni(II) из водных растворов экстрактами из отходов переработки бобовых культур // Сборник докладов Международной научно-технической конференции «Инновационные подходы в решении современных проблем рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды». Белгород, 2019. С. 341–347.
76. Xia H., Houghton J.A., Clark J.H., Matharu A.S. Potential utilization of unavoidable food supply chain wastes—valorization of pea vine wastes // ACS Sustainable and Chemical Engineering. 2016. Vol. 4. N11. Pp. 6002–6009.
77. Gao Y., Xia H., Sulaeman A., de Melo E.M., Dugmore T.I.J., Matharu A.S. Defibrillated celluloses via dual twin-screw extrusion and microwave hydrothermal treatment (MHT) of spent pea biomass // ACS Sustainable and Chemical Engineering. 2019. Pp. 1–34. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b02440.
78. Mary G.S., Sugumaran P., Niveditha S., Ramalakshmi B., Ravichandran P., Seshadri S. Production, characterization and evaluation of biochar from pod (*Pisum sativum*), leaf (Brassica oleracea) and peel (Citrus sinensis) wastes // International Journal of Recycle Organic Waste of Agriculture. 2016. Vol. 5. Pp. 43–53. DOI: 10.1007/s40093-016-0116-8.
79. Abd-Allah I.M.A., Rabie M.A., Mostfa D.M.M., Sulieman A.M., El-Badawi A.A. Nutritional evaluation, chemical composition and antioxidant activity of some food processing wastes // Zagazig Journal of Food Dairy Research. 2016. Vol. 43. Pp. 2115–2132.
80. Nimbalkar P.R., Khedkar M.A., Chavan P.V., Bankar S.B. Biobutanol production using pea pod waste as substrate: Impact of drying on saccharification and fermentation // Renewable Energy. 2018. Vol. 117. Pp. 520–529. DOI: 10.1016/j.renene.2017.10.079.
81. Rehman A., Gulfranz M., Raja G.K., Ul Haq M.I., Anwar Z. A comprehensive approach to utilize an agricultural pea peel (*Pisum sativum*) waste as a potential source for bio-ethanol production // Romanian Biotechnology Letters. 2015. Vol. 20. N3. Pp. 10422–10430.
82. Verma N., Bansal M.C., Kumar V. Pea peel waste: a lignocellulosic waste and its utility in cellulose production by *Trichoderma reesei* under solid state cultivation // BioResources. 2011. Vol. 6. N2. Pp. 1505–1519.
83. Tassoni A., Tedeschi T., Zurlini C., Cigognini I.M., Petrusan J.-I., Rodríguez Ó., Neri S., Celli A., Sisti L., Cinelli P., Signori F., Tsatsos G., Bondi M., Verstringe S., Bruggerman G., Corvini P.F.X. State-of-the-art production chains for peas, beans and chickpeas - valorization of agro-industrial residues and applications of derived extracts // Molecules. 2020. Vol. 25. Article 1383. DOI: 10.3390/molecules25061383.
84. Anwar J., Shafique U., uz-Zaman W., Salman M., Hussain Z., Saleem M., Shahid N., Mahboob S., Ghafoor S., Akram M., Rehman R., Jamil N. Removal of chromium from water using pea waste – a green approach // Green Chemistry Letters and Reviews. 2010. Vol. 3. N3. Pp. 239–243. DOI: 10.1080/17518251003730833.
85. Sharma P.K., Ayub S. The cost analysis and economic feasibility of agro wastes to adsorb chromium (VI) from wastewater // International Journal of Civil Engineering and Technology. 2019. Vol. 10. N2. Pp. 2387–2402.
86. Sharma P.K., Ayub S., Tripathi C.N. Isotherms describing physical adsorption of Cr(VI) from aqueous solution using various agricultural wastes as adsorbents // Cogent Engineering. 2016. Vol. 3. Article 1186857. DOI: 10.1080/23311916.2016.1186857.
87. Anwar J., Shafique M.U., Salman M., Waheed-uz-Zaman, Asif I. Removal of chromium(III) and Zn(II) by using pods of *Pisum sativum* (Garden peas) // Journal of Scientific Research. 2008. Vol. 38. N2. Pp. 15–21.
88. ul Haq A., Saeed M., Anjum S., Bokhari T.H., Usman M., Tubbsum S. Evaluation of sorption mechanism of Pb (II) and Ni (II) onto pea (*Pisum sativum*) peels // Journal of Oleo Science. 2017. Vol. 66. N7. Pp. 735–743. DOI: 10.5650/jos.ess17020.
89. Dod R., Banerjee G., Saini S. Adsorption of methylene blue using green pea peels (*Pisum sativum*): A cost-effective option for dye-based wastewater treatment // Biotechnological Bioprocess and Engineering. 2012. Vol. 17. Pp. 862–874.
90. Demirhan E. Response surface methodology approach for adsorptive removal of Reactive Blue 19 onto green pea pod // Water Science and Technology. 2020. Vol. 81. N6. Pp. 1137–1146.
91. Khan T.A., Rahman R., Ali I., Khan E.A., Mukhlif A.A. Removal of malachite green from aqueous solution using waste pea shells as lowcost adsorbent – adsorption isotherms and dynamics // Toxicology and Environmental Chemistry. 2014. Vol. 96. N4. Pp. 569–578. DOI: 10.1080/02772248.2014.969268.
92. Khan T.A., Rahman R., Khan E.A. Decolorization of bismarck brown R and crystal violet in liquid phase using modified pea peels: non-linear isotherm and kinetics modeling // Modeling Earth Systems and Environment. 2016. Vol. 2. Article 141. DOI: 10.1007/s40808-016-0195-6.
93. Rehman R., Manzoor I., Mitu L. Isothermal study of Congo Red dye biosorptive removal from water by *Solanum tuberosum* and *Pisum sativum* peels in economical way // Bulletin of Chemical Society of Ethiopia. 2018. Vol. 32. N2. Pp. 213–223. DOI: 10.4314/bcse.v32i2.3.
94. Rehman R., Afzal A. Batch scale removal of an organic pollutant Amaranth dye from aqueous solution using *Pisum sativum* peels and *Arachis hypogaea* shells as adsorbents // Journal of Chemical Society of Pakistan. 2015. Vol. 37. N5. Pp. 930–938.
95. Прокопенко Т.А., Степанова С.В., Шайхиев И.Г. Исследование возможности удаления ионов тяжелых металлов из водных сред отходами от переработки бобовых культур // Вестник Казанского технологического университета. 2011. №8. С. 60–64.

96. Шайхиев И.Г., Степанова С.В., Шайхиева К.И., Хасаншина Э.М. Удаление ионов Co^{2+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} из модельных растворов с использованием экстракта из стручков *Pisum sativum* // Вода: химия и экология. 2016. №6. С. 70–77.
97. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И., Степанова С.В., Панарин Д.А. Очистка модельных растворов от ионов кобальта водными экстрактами из оболочек стручков *Pisum sativum* с различными значениями pH // Вестник Технологического университета. 2016. Т. 19. №4. С. 150–153.
98. Шайхиев И.Г., Степанова С.В., Свергузова С.В. Удаление ионов кобальта высоких концентраций из модельных растворов с использованием экстрактов из отходов от переработки *Pisum sativum* // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2016. №7. С. 159–166.
99. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И., Степанова С.В., Хаертдинова А.А. Влияние pH экстрактов из оболочек стручков *Pisum sativum* на удаление ионов меди из модельных растворов // Вестник Технологического университета. 2016. Т. 19. №2. С. 98–102.
100. Шайхиев И.Г., Степанова С.В., Шайхиева К.И. Осаждение из модельного раствора ионов меди высокой концентрации с использованием сельскохозяйственных отходов (экстрактов из оболочек стручков *Pisum sativum*) // Вестник ПНИПУ. Прикладная экология. Урбанистика. 2016. №3. С. 77–88.
101. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И., Степанова С.В., Панарин Д.А. Удаление ионов никеля из модельного раствора экстрактами из оболочек стручков гороха с различными значениями pH // Вестник Технологического университета. 2016. Т. 19. №5. С. 153–157.
102. Шайхиев И.Г., Степанова С.В., Шайхиева К.И. Извлечение ионов никеля высоких концентраций из модельных растворов экстрактами из отходов переработки бобовых культур // Вестник Технологического университета. 2016. Т. 19. №14. С. 175–179.
103. Shakya A., Agarwal T. Green pea pod biochar as a low-cost adsorbent: an alternative approach for the removal of Cr (VI) from aqueous solution // International Journal of Pure and Applied Bioscience. 2018. Vol. 6. N4. Pp. 375–386. DOI: 10.18782/2320-7051.5200.
104. Swain S.K., Patel S.B., Panda A.P., Patnaik T., Dey R.K. Pea (*Pisum sativum* L.) peel waste carbon loaded with zirconium: study of kinetics, thermodynamics and mechanism of fluoride adsorption // Separation Science and Technology. 2018. Pp. 1–19. DOI: 10.1080/01496395.2018.1543320.

Поступила в редакцию 11 января 2021 г.

После переработки 3 февраля 2021 г.

Принята к публикации 15 февраля 2021 г.

Для цитирования: Шайхиева К.В., Фридланд С.В., Свергузова С.В. Использование биомассы и отходов от переработки фасоли (*Phaseolus vulgaris*) и гороха (*Pisum sativum*) в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из водных сред (обзор литературы) // Химия растительного сырья. 2021. №4. С. 47–64. DOI: 10.14258/jcrpm.2021049125.

Shaykhiyeva K.I.*, Fridland S.V., Sverguzova S.V. USING OF BIOMASS AND WASTES OF BEANS (*PHASEOLUS VULGARIS*) AND PEAS (*PISUM SATIVUM*) PROCESSING AS SORPTION MATERIAL FROM POLLUTANTS REMOVING FROM WATER ENVIRONMENTS (LITERATURE REVIEW)

Kazan National Research Technological University, ul. Karla Marxa, 68, Kazan, 420015 (Russia),
e-mail: shaykhiyevak@gmail.com

Was reported literature findings of domestic and foreign articles about using of biomass components (leaves, straw, pods, seeds) and wastes of beans (*Phaseolus vulgaris*) and peas (*Pisum sativum*) pods shells processing as sorption material for pollutants (metals ions, colorants) removing from water environments. Concise literature findings about *Pisum sativum* and *Phaseolus vulgaris* plant structure, cultivation value, and chemical composition of some biomass components are described. Was revealed that composition of beans and peas pods has big amount of proteins, that can provide removing of metals ions such as (Cd(II), Co(II), Cr(III) и Cr(VI), Cu(II), Fe(III), Mo(VI), Ni(II), Pb(II), Sb(III) и Sb(V), Zn(II)) from water environments. Was showed the possibility of sorption characteristics increase for pollutants by *Phaseolus vulgaris* and *Pisum sativum* biomass treatment with different chemical reagents. Was revealed that pollutants sorption isotherms of wastes and biomass of considered legumes are described mostly by Langmuir model than by Freundlich model. The kinetic of process mostly match to pseudo-second order model. It is shown that using of seeds and pods shells of legumes is prospectively for removing of heavy metals ions and suspended particles from water. Was proposed to use charcoal, which was gotten by peas pods carbonization for removing of heavy metals ions from water environments.

Keywords: biomass and waste from processing beans and peas, sorption materials, metal ions, dyes, extracts.

References

1. Malik D.S., Jain C.K., Yadav A.K. *Applied Water Science*, 2017, vol. 7, pp. 2113–2136. DOI: 10.1007/s13201-016-0401-8.
2. Joseph L., Jun B., Flora J.R.V., Park C.M., Yoon Y. *Chemosphere*, 2019, vol. 229, pp. 142–159. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.04.198.
3. Chakraborty R., Asthana A., Singh A.K., Jain B., Susan A.B.H. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, 2020, pp. 1–39. DOI: 10.1080/03067319.2020.1722811.
4. Ince M., Ince O.K. *International Journal of Pure and Applied Science*, 2017, vol. 3, no. 2, pp. 10–19.
5. Mo J., Yang Q., Zhang N., Zhang W., Zheng Y., Zhang Z. *Journal of Environmental Management*, 2018, vol. 227, pp. 395–405. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.08.069.
6. Acharya J., Kumar U., Rafi P.M. *International Journal of Current Engineering and Technology*, 2018, vol. 8, pp. 526–530. DOI: 10.14741/ijcet/v.8.3.6.
7. Ngwenya S., Guyo U., Zinyama N.P., Chigondo F., Nyamunda B.C., Muchanyereyi N. *Biointerface Research and Applied Chemistry*, 2019, vol. 9, pp. 3996–4005. DOI: 10.33263/BRIAC94.996005.
8. Renu M.A., Singh K., Upadhyaya S., Dohare R.K. *Materials Today: Proceeding*, 2017, vol. 4, no. 9, pp. 10534–10538. DOI: 10.1016/j.matpr.2017.06.415.
9. Afroze S., Sen T.K. *Water Air Soil Pollution*, 2018, vol. 229, no. 7. Article 225. DOI: 10.1007/s11270-018-3869-z.
10. Krstić V., Urošević T., Pešovski B. *Chemistry Engineering and Science*, 2018, vol. 192, pp. 273–287. DOI: 10.1016/j.ces.2018.07.022.
11. Bharathi K.S., Ramesh S.T. *Applied Water Science*, 2013, vol. 3, pp. 773–790. DOI: 10.1007/s13201-013-0117-y.
12. Kanthasamy S., Hadibarath T., Hidayat T., Alamri S.A., Al-Ghamdi A.A. *Biointerface Research and Applied Chemistry*, 2020, vol. 10, pp. 4706–4713. DOI: 10.33263/BRIAC101.706713.
13. Anastopoulos I., Kyzas G.Z. *Journal of Molecular Liquids*, 2014, vol. 200, pp. 381–389. DOI: 10.1016/j.molliq.2014.11.006.
14. Nasar A., Shakoor S. *Material Research Foundation*, 2017, vol. 15, pp. 1–33. DOI: 10.21741/9781945291333-1.
15. Sanghi R., Verma P. *Coloration Technology*, 2013, vol. 129, no. 2, pp. 85–108. DOI: 10.1111/cote.12019.
16. Zhou Y., Zhang L., Cheng Z. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, vol. 212, pp. 739–762. DOI: 10.1016/j.molliq.2015.10.023.
17. Galblaub O.A., Shaikhiev I.G., Stepanova S.V., Timirbaeva G.R. *Process Safety and Environmental Protection*, 2016, vol. 101, pp. 88–92. DOI: 10.1016/j.psep.2015.11.002.
18. Sobgayda N.A., Ol'shanskaya L.N. *Sorbenty dlya ochistki vod ot nefteproduktov: monografiya*. [Sorbents for water purification from oil products: monograph]. Saratov, 2010, 107 p. (in Russ.).
19. Lin S.-H., Juang R.-S. *Journal of Environmental Management*, 2009, vol. 90, pp. 1336–1349. DOI: 10.1016/j.jenvman.2008.09.003.
20. Zolgharnein J., Shahmoradi A., Ghasemi J. *Clean – Soil, Air, Water*, 2011, vol. 39, no. 12, pp. 1105–1119. DOI: 10.1002/clen.201000306.
21. Farooq U., Kozinski J.A., Khan M.A., Athar M. *Bioresource Technology*, 2010, vol. 101, no. 14, pp. 5043–5053. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.02.030.
22. Shaykhiyev I.G., Gal'blaub O.A., Grechina A.S. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta*, 2017, vol. 20, no. 23, pp. 110–117. (in Russ.).
23. Shaykhiyev I.G., Sverguzova S.V., Grechina A.S., Shaykhiyeva K.I. *Ekonomika stroitel'stva i prirodopol'zovaniya*, 2018, no. 2(67), pp. 51–60. (in Russ.).

* Corresponding author.

24. Ahmad T., Danish M. *Journal of Environmental Management*, 2018, vol. 206, pp. 330–348. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.10.061.
25. Pathak P.D., Mandavgane S.A., Kulkarni B.D. *Reviews in Chemical Engineering*, 2015, vol. 31, no. 4, pp. 361–381. DOI: 10.1515/revce-2014-0041.
26. Bhatnagar A., Sillanpää M., Witek-Krowiak A. *Chemical Engineering Journal*, 2015, vol. 270, pp. 244–271. DOI: 10.1016/j.cej.2015.01.135.
27. Patel S. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2012, vol. 11, pp. 365–380. DOI: 10.1007/s11157-012-9297-4.
28. Ahmad T., Danish M., Rafatullah M., Ghazali A., Sulaiman O., Hashim R., Ibrahim M.N.M. *Environmental Science and Pollutant Research*, 2012, vol. 19, pp. 1464–1484. DOI: 10.1007/s11356-011-0709-8.
29. Bhatnagar A., Vilar V.J.P., Botelho C.M.S., Boaventura R.A.R. *Advances Colloid Interface Science*, 2010, vol. 160, no. 1–2, pp. 1–15. DOI: 10.1016/j.cis.2010.06.011.
30. Anastopoulos I., Bhatnagar A., Hameed B.H., Ok Y.S., Omirou M. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, vol. 240, pp. 179–188. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.05.063.
31. Graham P.H., Ranalli P. *Field Crops Res.*, 1997, vol. 53, pp. 131–146. DOI: 10.1016/S0378-4290(97)00112-3.
32. *Food and Agricultural Organization of the United Nations // FAOSTAT*. URL: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>.
33. Ajila C.M., Brar S.K., Verma M., Rao U.J.S.P. *Environmental Protection Strategy Sustainable Development. Strategies for Sustainability*. Springer, Dordrecht, 2012, pp. 65–109.
34. Sharma S.K., Bansal S., Mangal M., Dixit A.K., Gupta R.K., Mangal A.K. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2016, vol. 56, no. 10, pp. 1647–1661. DOI: 10.1080/10408398.2013.794327.
35. Dhingra D., Michael M., Rajput H., Patil R.T. *Journal of Food Science and Technology*, 2012, vol. 49, no. 3, pp. 255–266. DOI: 10.1007/s13197-011-0365-5.
36. Espinosa-Alonso L.G., Lygin A., Widholm J.M., Valverde M.E., Paredes-Lopez O. *Journal of Agricultural Food and Chemistry*, 2006, vol. 54, no. 120, pp. 4436–4444. DOI: 10.1021/jf060185e.
37. Luna-Vital D.A., Mojica L., de Mejía E.G., Mendoza S., Loarca-Piña G. *Food Research International*, 2015, vol. 76, pp. 39–50. DOI: 10.1016/j.foodres.2014.11.024.
38. Yang Q-Q., Gan R-Y., Ge Y-Y., Zhang D., Corke H. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2018, vol. 17, pp. 1518–1539. DOI: 10.1111/1541-4337.12391.
39. Aquino-Bolaños E., García-Díaz Y., Chavez-Servia J., Carrillo-Rodríguez J., Vera-Guzman A., Heredia-García E. *Emirates Journal of Food and Agriculture*, 2017, vol. 28, no. 8, pp. 581–588. DOI: 10.9755/ejfa.2016-02-147.
40. Shiga T.M., Lajolo F.M. *Carbohydrate Polymers*, 2006, vol. 63, no. 1, pp. 1–12. DOI: 10.1016/j.carbpol.2005.06.025.
41. Shiga T.M., Lajolo F.M., Filisetti T.M.C.C. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 2003, vol. 23, no. 2, pp. 141–148. DOI: 10.1590/s0101-20612003000200007.
42. Aremu M.O., Olaofe O., Akintayo T.E. *Pakistan Journal of Nutrition*, 2006, vol. 5, no. 1, pp. 34–38.
43. Pandey P., Saini V.P. *Natural husks as potential adsorbents for uptake of heavy metals. Inorganic pollutants in wastewater. Methods of analysis, removal and treatment*, 2017, 23 p. DOI: 10.21741/9781945291357-5.
44. Özcan A.S., Tunali S., Akar T., Özcan A. *Desalination*, 2009, vol. 244, pp. 188–198. DOI: 10.1016/j.desal.2008.05.023.
45. Shaykhiyeva K.I., Fridland S.V. *Materialy Vserossiyskoy nauchnoy konferentsii «Bezopasnost', zashchita i okhrana okruzhayushchey prirodnoy sredy: fundamental'nyye i prikladnyye issledovaniya»*. [Proceedings of the All-Russian Scientific Conference "Safety, Protection and Protection of the Environment: Fundamental and Applied Research"]. Belgorod, 2019, pp. 158–163. (in Russ.).
46. Akar T., Kaynak Z., Ulusoy S., Yuvaci D., Ozsari G., Akar S.T. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 163, no. 2–3, pp. 1134–1141. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.07.084.
47. Voropanova L.A., Pukhova V.P. *Vestnik Vladikavkazskogo nauchnogo tsentra*, 2014, vol. 14, no. 1, pp. 57–61. (in Russ.).
48. Voropanova L.A., Pukhova V.P., Gagiyeva Z.A. *Trudy Severo-Kavkazskogo gorno-metallurgicheskogo instituta (GTU)*, 2009, no. 9, pp. 108–110. (in Russ.).
49. Voropanova L.A. *Intensifikatsiya protsessov izvlecheniya ionov tyazhelykh metallov iz promyshlennykh stochnykh vod prirodnymi materialami*. [Intensification of the processes of extraction of heavy metal ions from industrial wastewater by natural materials]. Vladikavkaz, 2017, 239 p. (in Russ.).
50. Tautiyeva M.A., Pukhova V.P. *Sbornik statey 11-y mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii «Sostoyaniye i perspektivy razvitiya sel'skokhozyaystvennogo mashinostroyeniya»*. [Collection of articles of the 11th international scientific and practical conference "State and prospects for the development of agricultural engineering"]. 2018, pp. 550–552. (in Russ.).
51. Voropanova L.A., Pukhova V.P. *Sbornik tezisov dokladov Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii «Metallurgiya tsvetnykh metallov. Problemy i perspektivy»*. [Collection of abstracts of the International scientific-practical conference "Metallurgy of non-ferrous metals. Problems and Prospects"]. 2009, pp. 247–248. (in Russ.).
52. Voropanova L.A., Pukhova V.P., Gagiyeva Z.A. *Trudy Severo-Kavkazskogo gorno-metallurgicheskogo instituta (GTU)*, 2010, no. 17, pp. 49–51. (in Russ.).
53. Voropanova L.A., Getoyeva Ye.Yu., Rubanovskaya S.G., Pastukhov A.V. *Trudy Severo-Kavkazskogo gorno-metallurgicheskogo instituta (GTU)*, 1999, no. 6, pp. 339–349. (in Russ.).

54. Raulino G.S.C., da Silva L.S., Vidal C.B., Almeida E.S., Melo D.Q., do Nascimento R.F. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, article 45879. DOI: 10.1002/APP.45879.
55. Madrid Y., Barrio-Cordoba M.E., Cámara C. *Analytica*, 1998, vol. 123, pp. 1593–1598.
56. Tunali S., Ozcan A., Kaynak Z., Ozcan A.S., Akar T. *Journal of Environmental Science and Health. Part A. Toxic/Hazardous Sustainable Environmental Engineering*, 2007, vol. 42, no. 5, pp. 591–600. DOI: 10.1080/10934520701244359.
57. Smaranda C., Comanita E-D., Apostol L.C., Gavrilescu M. *Annals of Academy Romanian Science. Series of Physics and Chemistry Science*, 2016, vol. 1, no. 1, pp. 68–97.
58. Apostol L.C. *Food Environmental and Safety*, 2017, vol. 16, no. 4, pp. 202–208.
59. Choy S.Y., Prasad K.M.N., Wu T.Y., Ramanan R.N. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015, vol. 12, pp. 367–390. DOI: 10.1007/s13762-013-0446-2.
60. Saleem M., Bachmann R.T. *Journal of Industrial Engineering and Chemistry*, 2019, vol. 72, pp. 281–297. DOI: 10.1016/j.jiec.2018.12.029.
61. Choy S.Y., Prasad K.M.N., Wu T.Y., Raghunandan M.E., Ramanan R.N. *Journal of Environmental Science*, 2014, vol. 26, pp. 2178–2189. DOI: 10.1016/j.jes.2014.09.024.
62. Gallardo M.A.B. *Coagulantes y floculantes naturales usados en la reduccion de turbidez, solidos suspendidos, colorantes y metales pesados en aguas residuales*. Estudiante Proyecto Curricular de Licenciatura en Química. Bogota D.C., 2015, 117 p.
63. de León M.J.C., Vázquez-Mata N., Torres N., Gil-Zenteno L., Bressani R. *Journal of Food Science*, 2007, vol. 72, pp. 96–102. DOI: 10.1111/j.1750-3841.2006.00244.x.
64. Ruiz-Ruiz J.C., Dávila-Ortiz G., Chel-Guerrero L., Betancur-Ancona D. *Food Bioprocess and Technology*, 2012, vol. 5, pp. 1531–1540. DOI: 10.1007/s11947-010-0451-0.
65. Segura-Campos M.R., Cruz-Salas J., Chel-Guerrero L., Betancur-Ancona D. *Food Nutrition Science*, 2014, vol. 5, pp. 2081–2088. DOI: 10.4236/fns.2014.521220.
66. Kukić D.V., Šćiban M.B., Tepić A.N., Prodanović J.M. *Acta Periodica Technologica*, 2011, vol. 42, pp. 71–79. DOI: 10.2298/APT1142071K.
67. Šćiban M., Klačnja M., Stojimirović J. *Acta Periodica Technologica*, 2005, vol. 36, pp. 81–87.
68. Montoya C.A., Leterme P., Beebe S., Souffrant W.B., Molle D., Lalles J.-P. *British Journal of Nutrition*, 2008, vol. 99, pp. 531–539. DOI: 10.1017/S0007114507819179.
69. Morales-de León J.C., Vázquez-Mata N., Torres N., Gil-Zenteno L., Bressani R. *Journal of Food Science*, 2007, vol. 72, no. 2, pp. 96–102. DOI: 10.1111/j.1750-3841.2006.00244.x.
70. Antov M.G., Šćiban M.B., Petrović N.J. *Bioresource Technology*, 2010, vol. 101, no. 7, pp. 2167–2172. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.11.020.
71. Šćiban M.B., Antov M.G., Klačnja M.T. *Acta Periodica Technologica*, 2006, vol. 37, pp. 37–43.
72. Oladoja N.A. *Journal of Water Process and Engineering*, 2015, vol. 6, pp. 174–192. DOI: 10.1016/j.jwpe.2015.04.004.
73. Lange-Hesse K., Dunemann L., Schwedt G. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1994, vol. 349, pp. 460–464.
74. Shaykhiyev I.G., Stepanova S.V., Shaykhiyeva K.I. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2016, vol. 19, no. 8, pp. 151–157. (in Russ.).
75. Fridland S.V., Shaykhiyeva K.I. *Sbornik dokladov Mezhdunarodnoy nauchno-tehnicheskoy konferentsii «Innovatsionnyye podkhody v reshenii sovremennykh problem ratsional'nogo ispol'zovaniya prirodnykh resursov i okhra-ny okruzhayushchey sredy»*. [Collection of reports of the International Scientific and Technical Conference "Innovative approaches to solving modern problems of rational use of natural resources and environmental protection"]. Belgorod, 2019, pp. 341–347. (in Russ.).
76. Xia H., Houghton J.A., Clark J.H., Matharu A.S. *ACS Sustainable and Chemical Engineering*, 2016, vol. 4, no. 11, pp. 6002–6009.
77. Gao Y., Xia H., Sulaeman A., de Melo E.M., Dugmore T.I.J., Matharu A.S. *ACS Sustainable and Chemical Engineering*, 2019, pp. 1–34. DOI: 10.1021/acsuschemeng.9b02440.
78. Mary G.S., Sugumaran P., Niveditha S., Ramalakshmi B., Ravichandran P., Seshadri S. *International Journal of Recycle Organic Waste of Agriculture*, 2016, vol. 5, pp. 43–53. DOI: 10.1007/s40093-016-0116-8.
79. Abd-Allah I.M.A., Rabie M.A., Mostfa D.M.M., Sulieman A.M., El-Badawi A.A. *Zagazig Journal of Food Dairy Research*, 2016, vol. 43, pp. 2115–2132.
80. Nimbalkar P.R., Khedkar M.A., Chavan P.V., Bankar S.B. *Renewable Energy*, 2018, vol. 117, pp. 520–529. DOI: 10.1016/j.renene.2017.10.079.
81. Rehman A., Gulfranz M., Raja G.K., Ul Haq M.I., Anwar Z. *Romanian Biotechnology Letters*, 2015, vol. 20, no. 3, pp. 10422–10430.
82. Verma N., Bansal M.C., Kumar V. *BioResources*, 2011, vol. 6, no. 2, pp. 1505–1519.
83. Tassoni A., Tedeschi T., Zurlini C., Cigognini I.M., Petrusan J.-I., Rodríguez Ó., Neri S., Celli A., Sisti L., Cinelli P., Signori F., Tsatsos G., Bondi M., Verstringe S., Bruggeman G., Corvini P.F.X. *Molecules*, 2020, vol. 25, article 1383. DOI: 10.3390/molecules25061383.
84. Anwar J., Shafique U., uz-Zaman W., Salman M., Hussain Z., Saleem M., Shahid N., Mahboob S., Ghafoor S., Akram M., Rehman R., Jamil N. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 2010, vol. 3, no. 3, pp. 239–243. DOI: 10.1080/17518251003730833.
85. Sharma P.K., Ayub S. *International Journal of Civil Engineering and Technology*, 2019, vol. 10, no. 2, pp. 2387–2402.

86. Sharma P.K., Ayub S., Tripathi C.N. *Cogent Engineering*, 2016, vol. 3, article 1186857. DOI: 10.1080/23311916.2016.1186857.
87. Anwar J., Shafique M.U., Salman M., Waheed-uz-Zaman, Asif I. *Journal of Scientific Research*, 2008, vol. 38, no. 2, pp. 15–21.
88. ul Haq A., Saeed M., Anjum S., Bokhari T.H., Usman M., Tubbsum S. *Journal of Oleo Science*, 2017, vol. 66, no. 7, pp. 735–743. DOI: 10.5650/jos.ess17020.
89. Dod R., Banerjee G., Saini S. *Biotechnological Bioprocess and Engineering*, 2012, vol. 17, pp. 862–874.
90. Demirhan E. *Water Science and Technology*, 2020, vol. 81, no. 6, pp. 1137–1146.
91. Khan T.A., Rahman R., Ali I., Khan E.A., Mukhlif A.A. *Toxicology and Environmental Chemistry*, 2014, vol. 96, no. 4, pp. 569–578. DOI: 10.1080/02772248.2014.969268.
92. Khan T.A., Rahman R., Khan E.A. *Modeling Earth Systems and Environment*, 2016, vol. 2, article 141. DOI: 10.1007/s40808-016-0195-6.
93. Rehman R., Manzoor I., Mitu L. *Bulletin of Chemical Society of Ethiopia*, 2018, vol. 32, no. 2, pp. 213–223. DOI: 10.4314/bcse.v32i2.3.
94. Rehman R., Afzal A. *Journal of Chemical Society of Pakistan*, 2015, vol. 37, no. 5, pp. 930–938.
95. Prokopenko T.A., Stepanova S.V., Shaykhiyev I.G. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2011, no. 8, pp. 60–64. (in Russ.).
96. Shaykhiyev I.G., Stepanova S.V., Shaykhiyeva K.I., Khasanshina E.M. *Voda: khimiya i ekologiya*, 2016, no. 6, pp. 70–77. (in Russ.).
97. Shaykhiyev I.G., Shaykhiyeva K.I., Stepanova S.V., Panarin D.A. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta*, 2016, vol. 19, no. 4, pp. 150–153. (in Russ.).
98. Shaykhiyev I.G., Stepanova S.V., Svergzova S.V. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova*, 2016, no. 7, pp. 159–166. (in Russ.).
99. Shaykhiyev I.G., Shaykhiyeva K.I., Stepanova S.V., Khayertdinova A.A. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta*, 2016, vol. 19, no. 2, pp. 98–102. (in Russ.).
100. Shaykhiyev I.G., Stepanova S.V., Shaykhiyeva K.I. *Vestnik PNIPU. Prikladnaya ekologiya. Urbanistika*, 2016, no. 3, pp. 77–88. (in Russ.).
101. Shaykhiyev I.G., Shaykhiyeva K.I., Stepanova S.V., Panarin D.A. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta*, 2016, vol. 19, no. 5, pp. 153–157. (in Russ.).
102. Shaykhiyev I.G., Stepanova S.V., Shaykhiyeva K.I. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta*, 2016, vol. 19, no. 14, pp. 175–179. (in Russ.).
103. Shakya A., Agarwal T. *International Journal of Pure and Applied Bioscience*, 2018, vol. 6, no. 4, pp. 375–386. DOI: 10.18782/2320-7051.5200.
104. Swain S.K., Patel S.B., Panda A.P., Patnaik T., Dey R.K. *Separation Science and Technology*, 2018, pp. 1–19. DOI: 10.1080/01496395.2018.1543320.

Received January 11, 2021

Revised February 3, 2021

Accepted February 15, 2021

For citing: Shaykhiyeva K.I., Fridland S.V., Svergzova S.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2021, no. 4, pp. 47–64. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2021049125.