

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ТОКСИКОЛОГИЯ

УДК 546.7 : 574.58

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С БИОМАССОЙ ОДНОКЛЕТОЧНЫХ ВОДОРОСЛЕЙ МЕТОДОМ ICP-MS

Т.Н. Лубкова, В.В. Пухов,
Т.В. Шестакова, И.В. Тропин,
С.В. Котелевцев,
С.А. Остроумов

Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Московский
государственный университет имени
М.В.Ломоносова», 119991, г. Москва,
Российская Федерация

Токсичные металлы входят в число загрязняющих веществ, наиболее опасных для водных экосистем. Взаимодействия меди и других тяжелых металлов с биомассой водорослей, представляют интерес для экологии и биотехнологии. В этой статье сообщается об изучении взаимодействия уникальной одноклеточной экстремофильной (термофильной, ацидофильной) водоросли *Galdieria sulphuraria* с металлами в водной среде. Этот одноклеточный эукариотный организм обнаружен в горячих (геотермальных) источниках. В настоящей работе изложены результаты экспериментов с биомассой этого организма. Для измерения концентрации тяжелых металлов использовали метод ICP-MS (масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой). Этим методом была обнаружена биосорбция некоторых токсичных металлов биомассой этого организма после инкубации в водной среде с добавленными металлами. Биосорбции свинца и никеля из водной среды не обнаружено. При изучении витрифицированной мортмассы (высушенной биомассы) этого организма было показано, что эта мортмасса не сорбирует медь, свинец или никель. Результаты представляют интерес для разработки новых биотехнологий очищения среды от токсичных металлов.

Ключевые слова: биосорбция, водоросли, *Galdieria sulphuraria*, металлы, кобальт, цинк, никель, кадмий, медь, свинец, биомасса, ICP-MS

Введение. Тяжелые металлы обладают выраженной токсичностью [1,2] и являются опасными загрязнителями водной среды [3]. Задачи химической безопасности делают необходимой разработку научных основ новых технологий снижения

загрязнения водной среды тяжелыми металлами. Одним из направлений поиска новых экологических биотехнологий является изучение способности биомассы различного происхождения сорбировать и тем самым удалять из водной среды

Лубкова Татьяна Николаевна (Lubkova Tat'yana Nikolayevna), ст.н.с. МГУ им. М.В.Ломоносова, 119991, г. Москва, Российская Федерация, ar55@yandex.ru

Пухов Валерий Викторович (Pukhov Valeriy Viktorovich), зав. отделом МГУ им. М.В.Ломоносова, 119991, г. Москва, Российская Федерация, ar55@yandex.ru

Шестакова Татьяна Владимировна (Shestakova Tat'yana Vladimirovna), кандидат химических наук, старший научный сотрудник МГУ им. М.В.Ломоносова, 119991, г. Москва, Российская Федерация, ar55@yandex.ru

Тропин Иван Владимирович (Tropin Ivan Vladimirovich), кандидат биологических наук, старший научный сотрудник МГУ им. М.В.Ломоносова, 119991, г. Москва, Российская Федерация, ar55@yandex.ru

Котелевцев Сергей Васильевич (Kotelevtsev Sergey Vasil'yevich), доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник МГУ им. М.В.Ломоносова, 119991, г. Москва, Российская Федерация, ar55@yandex.ru

Остроумов Сергей Андреевич (Ostroumov Sergey Andreyevich), доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник МГУ им. М.В.Ломоносова, 119991, г. Москва, Российская Федерация, ar55@yandex.ru

токсичные загрязняющие вещества, в том числе тяжелые металлы. Активно изучается сорбция тяжелых металлов биомассой растительного происхождения, включая биомассу водорослей [4].

Изучение взаимодействий металлов с водорослями из экстремальных местообитаний (горячих источников) представляет интерес и для познания адаптаций к неблагоприятным экологическим условиям, и с точки зрения экологической биотехнологии [4]. Данная работа представляет собой развитие этих исследований. Для изучения возможности сорбции металлов биомассой был использован ранее недостаточно изученный биологический объект – красная экстремофильная водоросль *Galdieria sulphuraria* (Galdieri) Merola.

Этот уникальный вид водных организмов обнаружен в экосистемах горячих источников (hot springs and geothermal habitats) с низкими значениями pH водной среды. Особенности этого вида водорослей охарактеризованы [5-9].

В предыдущих работах нами исследовались вопросы биосорбции химических элементов образцами биомассы других водных организмов, а именно высших водных растений [10,11].

Целью проведенной работы было расширить круг изучаемых видов водных организмов (источников получения биомассы) и проверить, возможна ли биосорбция некоторых тяжелых металлов биомассой водорослей *Galdieria sulphuraria*, используя высокочувствительный метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) (ICP-MS) [12].

Материалы и методы исследования.

1.1. Выращивание водорослей с целью получения биомассы.

Культуру клеток красных водорослей *Galdieria sulphuraria* выращивали в среде Аллена (M. Allen) [9], в качалке (90 об/мин) при температуре 34°C при освещении белым светом (60 мкЕ/м², фотопериод 10 ч свет: 14 ч темнота). Среда Аллена перед стерилизацией подкисляли серной кислотой до pH 2.6. Исходная концентрация клеток водорослей в водной среде составляла 1 миллион на 1 мл. Клетки водорослей осаждали из суспензии центрифугированием при 4 тыс. об/мин 15 минут.

Инкубация в водной среде с повышенным содержанием металлов.

Инкубацию проводили 90 мин в водной среде с добавками металлов при 24°C. Для приготовления многоэлементного раствора для инкубации использовали бидистиллированную воду и аттестованные стандартные образцы металлов. Окончательный pH раствора 2,4. Расчетные концентрации металлов в растворе:

медь, цинк – 2 мг/л; кобальт, никель – 0,2 мг/л; кадмий, свинец – 0,1 мг/л.

В полученном растворе содержание металлов анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Результаты анализа: Cu 1,854 ppm; Zn 2,174 ppm; Co 0,186 ppm; Ni 0,192 ppm; Cd 0,092 ppm; Pb 0,102 ppm.

Концентрации металлов были выбраны с учетом степени относительной токсичности металлов и возможного наличия этих металлов в загрязненной воде водных экосистем.

Пробоподготовка образцов для дальнейших измерений концентрации химических элементов.

В ходе проведения экспериментов получено четыре образца биомассы, которые были высушены до постоянного веса при 80°C в сушильном шкафу, а затем проведено озоление с добавкой двух капель концентрированной азотной кислоты сначала на плитке, а затем в муфеле (muffle) при 450°C в течение двух часов. Полученная после озоления зола твердых образцов была переведена в раствор методом кислотного выщелачивания (acid leaching) (концентрированная HCl, концентрированная HNO₃ и 1:1 H₂SO₄). Пробы после их разложения были перенесены в стерильные центрифужные мерные пробирки и доведены бидистиллированной водой до фиксированного объема.

Использованы образцы мортмассы, полученные из биомассы путем высушивания до постоянного веса (температура 90°C, 4 ч). Перед высушиванием образцы хранились около 1,5 мес. в холодильнике при -15°C. Высушенные образцы имели вид темно-коричневой витрифицированной (стекловидной) массы. Ее растирали пестиком в фарфоровой ступке в порошок перед проведением инкубации.

Измерения методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС, ICP-MS).

Применявшийся в экспериментах метод измерения – метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС, ICP-MS) – описан ранее [12]. Растворы были подготовлены для анализа методом ИСП-МС. Проведено разбавление по массе 3% азотной кислотой о.с.ч. и добавлен раствор индия (Indium ICP Standard CertiPUR 1002 мг/л +/-0,4%) в качестве внутреннего стандарта (концентрация индия в каждой пробе составила 10 ppb). Измерения проводились с использованием масс-спектрометра высокого разрешения с индуктивно-связанной плазмой ELEMENT-2 фирмы Thermo Finnigan (Германия). Для калибровки прибора использовался мультиэлементный стандарт для ICP-MS (набор ICP-MS-68A, «High-Purity Standards», США). Относительное стандартное отклонение (по результатам 9 анализов каждой пробы прибором ELEMENT2) составило в среднем для Cu – 1,16%,

Pb – 1,31%, Zn – 0,87%, Cd – 7,83%, Co – 1,68%, Ni – 5,64%.

Результаты и обсуждение. В результате проведенной работы были измерены концентрации нескольких тяжелых металлов – цинка, меди, кобальта, кадмия, свинца и никеля – в образцах биомассы изученных водорослей *Galdieria sulphuraria*. Результаты измерений химических элементов в этих образцах водорослей, полученные с помощью метода ICP-MS, представлены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что после инкубации концентрация меди, цинка и кобальта в биомассе значительно увеличилась. Прироста концентрации этих элементов (иммобилизации) в мортмассе не наблюдалось. Прироста концентрации других элементов – свинца, кадмия, никеля – в биомассе или мортмассе не выявлено. Содержание меди в образцах биомассы было также измерено другим методом (инверсионная вольтамперометрия), который подтвердил увеличение концентрации этого металла в биомассе после инкубации в водном растворе металлов.

Прирост концентрации некоторых металлов (меди, цинка, кобальта) в биомассе свидетельствует о способности биомассы к биосорбции этих металлов из водной среды, что означает соответствующее уменьшение содержания этих химических элементов в водной среде. Именно это представляет особый интерес для разработки научных основ экологических биотехнологий очищения водной среды от загрязняющих ее химических веществ [4,6,8].

Полученные результаты измерений дополняют и детализируют представления о мно-

гофункциональном (multifunctional) участии живых организмов в детоксицирующей системе биосферы [13-16], конкретизируют положения теории биотического самоочищения воды в экосистемах [17].

Полученные результаты интересно сопоставить с данными экспериментов других авторов, проведенных на других биологических объектах с целью выявления способности биомассы к биосорбции металлов из водной среды [18-24]. Так, сорбция меди биомассой водорослей была показана на нескольких видах [18-21], в том числе при изучении следующих водорослей: *Sargassum* sp. [18, 19, 21], *Padina* sp. [18], *Fucus spiralis* [20], *Ascophyllum nodosum* [20]. Показана сорбция свинца биомассой ряда видов водорослей, в том числе: *Sargassum* sp. [18], *Padina* sp. [18], *Fucus vesiculosus* [24] и др. Способность сорбировать цинк показана для биомассы следующих видов водорослей: *Sargassum* sp. [18]; *Padina* sp. [18]; *Fucus spiralis* [20]; *Ascophyllum nodosum* [20]; *Sargassum lipendula* [22]; *Macrocystis pyrifera* [23];

Установлена биосорбция металлов биогенным материалом и других видов организмов (например [10, 11, 15], а также [25-28]).

Результаты измерения содержания химических элементов в биомассе водоросли *Galdieria sulphuraria* показывают следующий важный факт. Выявилось, что в условиях проведенной инкубации не было универсальной, тотальной биосорбции всех металлов, которые присутствовали в среде инкубации в повышенной концентрации (так, биосорбции никеля, свинца и кадмия в условиях опыта не наблюдали). Выявленные

Таблица 1

Среднее содержание химических элементов в сухом веществе образцов *Galdieria sulphuraria* после и без инкубации, по результатам измерений методом ICP-MS .

№	Образцы материала (водоросли <i>Galdieria sulphuraria</i>), в которых измеряли содержание химических элементов	Zn	Cu	Co	Ni	Pb	Cd
1	Биомасса водорослей <i>Galdieria sulphuraria</i> после инкубации	12	7,0	7,4	0,49	0,54	< 0,01
2	Биомасса водорослей <i>Galdieria sulphuraria</i> без инкубации (контроль)	6	0,8	1,4	1,2	0,55	0,071
3	Мортмасса водорослей <i>Galdieria sulphuraria</i> после инкубации	23	5	0,32	0,28	< 0,04	< 0,01
4	Мортмасса водорослей <i>Galdieria sulphuraria</i> без инкубации (контроль)	12	10	0,32	0,45	< 0,04	< 0,01

Примечание: Измерения химических элементов проводили девять раз, в таблице приведены средние значения. Относительное стандартное отклонение указано в методической части статьи. Единицы измерений концентраций элементов: ppm (мкг/г)

авторами отличия в поведении металлов и их совершенно различная подверженность биосорбции указывают на то, что существуют индивидуальные особенности химических элементов в их взаимодействии с биомассой и мортмассой растительных организмов (на примере водоросли *Galdieria sulphuraria*).

Выводы. Проведенная работа позволяет заключить следующее.

1. Впервые с помощью метода ICP MS выявлена и охарактеризована возможность биосорбции таких токсичных металлов, как медь, цинк и кобальт (Cu, Zn, Co) биомассой одноклеточной термофильной красной водоросли *Galdieria sulphuraria*. Установлено, что биомасса водорослей этого вида иммобилизует эти элементы после инкубации в водной среде с добавленными тяжелыми металлами. В водную среду инкубации биомассы добавляли также никель, кадмий и свинец, но биосорбции этих элементов из водной среды в условиях опыта не обнаружено.

2. При изучении витрифицированной мортмассы водоросли *Galdieria sulphuraria* методом ICP-

MS было показано, что в условиях эксперимента не наблюдалось сорбции на этой мортмассе изучавшихся элементов.

3. Полученные результаты измерений дополняют и детализируют теорию полифункционального участия живых организмов в детоксицирующей системе биосферы [16] и водных экосистем [17].

4. Новые факты об биосорбции металлов (на примере цинка, кобальта, меди) биомассой водорослей (в том числе на примере водоросли *Galdieria sulphuraria*) вносят вклад в разработку вопросов химико-биотических взаимодействий в биосфере [3,11,14-17], а также вопросов биотехнологии очищения водной среды [4], экологической и химической безопасности [2].

Благодарность. Авторы благодарят коллег за советы и рекомендации. Авторы благодарят сотрудника Российской академии наук (РАН) за культуру красной водоросли *Galdieria sulphuraria*. Благодарим сотрудников Института геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН за обсуждение затронутых вопросов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курляндский Б. А., Филов В. А. Общая токсикология. – М.: Медицина. 2002. – 307 с.
2. Трахтенберг И. М., Тычинин В. А., Галакин Ю. Н. Экспериментальные данные к анализу воздействий на организм тяжелых металлов. // Токсикологический вестник. – 1994. – №4. – С. 27-31.
3. Моисеев Т. И. Водная экотоксикология. – М.: Наука. 2009. – 400 с.
4. He J., Chen J. P. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. // Bioresource Technology. – 2014. – V.160. – P. 67-78.
5. Schönknecht G., Chen W. H., Ternes C. M., Barbier G. G., Shrestha R. P., Stanke M., Bräutigam A., Baker B.J., Banfield J.F., Garavito R.M., Carr K., Wilkerson C., Rensing S.A., Gagneul D., Dickenson N.E., Oesterhelt C., Lercher M.J., Weber A. P. Gene transfer from bacteria and archaea facilitated evolution of an extremophilic eukaryote. // Science. – 2013. – V. 339 (6124). – P. 1207-1210.
6. Minoda A., Sawada H., Suzuki S., Miyashita S. I., Inagaki K., Yamamoto T., Tsuzuki M. Recovery of rare earth elements from the sulfothermophilic red alga *Galdieria sulphuraria* using aqueous acid. // Appl. Microbiol. Biotechnol. – 2015. – V.99(3). – P. 1513-15
7. Selvaratnam T., Pegallapati A. K., Reddy H., Kanapathipillai N., Nirmalakhandan N., Deng S., Lammers P. J. Algal biofuels from urban wastewaters: Maximizing biomass yield using nutrients recycled from hydrothermal processing of biomass. // Bioresource Technology. – 2015. – V.182. – P. 232-238.
8. Selvaratnam T., Pegallapati A. K., Montelya F., Rodriguez G., Nirmalakhandan N., Van Voorhies W., Lammers P. J. Evaluation of a thermotolerant acidophilic alga, *Galdieria sulphuraria*, for nutrient removal from urban wastewaters. // Bioresource Technology. – 2014. – V. 156. – P. 395-399.
9. Allen M. B. Studies with *Cyanidium caldarium*, an anomalously pigmented chlorophyte. // Arch. Mikrobiol. – 1959. – V.32. – P. 270-277.
10. Ostroumov S. A., Kolesov G. M. The aquatic macrophyte *Ceratophyllum demersum* immobilizes Au nanoparticles after their addition to water. // Doklady Biological Sciences. – 2010. – V.431. – P. 124-127.
11. Johnson M.E., Ostroumov S.A., Tyson J.F., Xing B. Study of the interactions between *Elodea canadensis* and CuO nanoparticles. // Russian Journal of General Chemistry. – 2011. – V.№ 13. – P. 2688-26
12. Лубкова Т. Н., Яблонская Д. А., Шестакова Т. В., Пухов В. В. Геохимические особенности состава поверхностных вод Находкинского медно-порфирирового рудного поля, Чукотка // Вода: химия и экология. – 2013. – № 12. – С. 29-34.
13. Ostroumov S.A., Shestakova T.V. Decreasing the measurable concentrations of Cu, Zn, Cd, and Pb in the water of the experimental systems containing *Ceratophyllum demersum*: The phytoremediation potential. // Doklady Biological Sciences. – 2009. – V.428. – P. 444-4
14. Ostroumov S.A. Studying the fate of pollutants in the environment: binding and immobilization of nanoparticles and chemical elements. // Ecologica. – 2011. – V.18, No. 62. – P. 129-1
15. Остроумов С. А., Колесов Г. М., Котелевцев С. В., Моисеева Ю. А., Казakov Г. Ю. К изучению тяжелых металлов (включая хром и кобальт) в модельной водной экосистеме с использованием нейтронно-активационного анализа // Токсикологический вестник. – 2010. – № 6. – С. 53-56.
16. Остроумов С. А. Обезвреживание токсичных элементов в биосфере и совершенствование экологического мониторинга. // Экология промышленного производства. – 2012. – № 1. – С. 26-32.
17. Ostroumov S.A. On the Biotic Self-purification of Aquatic Ecosystems: Elements of the Theory. // Doklady Biological Sciences. – 2004. – V.396. – P. 206-2
18. Sheng P.X., Ting Y.-P., Chen J.P., Hong L. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. // J. Colloid Interface Sci. – 2004. – V.275. – P. 131-141.
19. Sheng P.X., Ting Y.-P., Chen J.P. Biosorption of heavy metal ions (Pb, Cu, and Cd) from aqueous solutions by the marine alga *Sargassum* sp. in single- and multiple-metal systems // Ind. Eng. Chem. Res. – 2007. – V.46. – P. 2438-2444.
20. Romera E., González F., Ballester A., Blázquez M.L., Muñoz J.A. Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae // Bioresour. Technol. – 2007. – V.98. – P. 3344-3353.
21. Kleinübing S.J., da Silva E.A., da Silva M.G.C., Guibal E. Equilibrium of Cu(II) and Ni(II) biosorption by marine alga *Sargassum filipendula* in a dynamic system: competitiveness and selectivity // Bioresour. Technol. – 2011. – V.102. – P. 4610-4617.
22. Luna A.S., Costa A.L.H., da Costa A.C.A., Henriques C.A. Competitive biosorption of cadmium(II) and zinc(II) ions from binary systems by *Sargassum filipendula*. // Bioresour. Technol. – 2010. – V.101 (14). – P. 5104-5111.
23. Plaza Cazón J., Bernardelli C., Viera M., Donati E., Guibal E. Zinc and cadmium biosorption by untreated and calcium-treated *Macrocystis pyrifera* in a batch system // Bioresour. Technol. – 2012. – V.116. – P. 195-203.
24. Mata Y.N., Blázquez M.L., Ballester A., González F., Muñoz J.A. Characterization of the biosorption of cadmium, lead and copper with the brown alga *Fucus vesiculosus*. // J. Hazard. Mater. – 2008. – V.158. – P. 316-323.
25. Fomina M., Gadd G.M. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application // Bioresource Technology. – 2014. – V.160. – P. 3-14.
26. Park D., Yun Y.S., Park J.M. The past, present, and future trends of biosorption. // Biotechnology and Bioengineering. – 2010. – V. 15. – P. 86-102.
27. Gadd G.M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 2009. – V.84. – P. 13-28.
28. Wang J., Chen C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. // Biotechnology Advances. – 2009. – V.27. – P.195-226.
29. Хамидулина Х. Х., Курляндский Б. А. 20-летний опыт информационно-аналитической деятельности ФБУЗ «Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ» Роспотребнадзора. // Токсикологический вестник. – 2012. – № 6. – С.2-5.

REFERENCES:

1. Kurlyandskiy B. A., Filov V.A. General toxicology [Obshchaya toksikologiya]. – Moscow: Meditsina. 2002. – 307 s. (in Russian).
2. Trakhtenberg I. M., Tychinin V. A., Galakin Yu. N. Experimental data for the analysis of effects heavy metals on the organism [Eksperimental'nye dannye k analizu vozdeystviy na organizm tyazhelykh metallov]. // Toksikologicheskiy vestnik. – 1994. – № 4. – S. 27-31. (in Russian).
3. Moiseenko T.I. Aquatic Ecotoxicology [Vodnaya ekotoksikologiya]. – Moscow: Nauka. 2009. – 400 pages. (in Russian).
4. He J., Chen J. P. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. // Bioresource Technology. – 2014. – V.160. – P. 67-78.
5. Schönknecht G., Chen W. H., Temes C. M., Barbier G. G., Shrestha R. P., Stanke M., Bräutigam A., Baker B.J., Banfield J.F., Garavito R.M., Carr K., Wilkerson C., Rensing S.A., Gagneul D., Dickenson N.E., Oesterhelt C., Lercher M.J., Weber A. P. Gene transfer from bacteria and archaea facilitated evolution of an extremophilic eukaryote. // Science. – 2013. – V. 339 (6124). – P. 1207-1210.
6. Minoda A., Sawada H., Suzuki S., Miyashita S. I., Inagaki K., Yamamoto T., Tsuzuki M. Recovery of rare earth elements from the sulfotermophilic red alga *Galdieria sulphuraria* using aqueous acid. // Appl. Microbiol. Biotechnol. – 2015. – V.99(3). – P. 1513-15.
7. Selvaratnam T., Pegallapati A. K., Reddy H., Kanapathipillai N., Nirmalakhandan N., Deng S., Lammers P. J. Algal biofuels from urban wastewaters: Maximizing biomass yield using nutrients recycled from hydrothermal processing of biomass. // Bioresource Technology. – 2015. – V.182. – P. 232-238.
8. Selvaratnam T., Pegallapati A. K., Montelya F., Rodríguez G., Nirmalakhandan N., Van Voorhies W., Lammers P. J. Evaluation of a thermo-tolerant acidophilic alga, *Galdieria sulphuraria*, for nutrient removal from urban wastewaters. // Bioresource Technology. – 2014. – V. 156. – P. 395-399.
9. Allen M. B. Studies with Cyanidium caldarium, an anomalously pigmented chlorophyte. // Arch. Mikrobiol. – 1959. – V.32. – P. 270-277.
10. Ostroumov S. A., Kolesov G. M. The aquatic macrophyte *Ceratophyllum demersum* immobilizes Au nanoparticles after their addition to water. // Doklady Biological Sciences. – 2010. – V.431. – P. 124-127.
11. Johnson M.E., Ostroumov S.A., Tyson J.F., Xing B. Study of the interactions between *Elodea canadensis* and CuO nanoparticles. // Russian Journal of General Chemistry. – 2011. – V.№ 13. – P. 2688-26
12. Lubkova T.N., Yablonskaya D.A., Shestakova T.V., Pukhov V.V. Geochemical characteristics of surface waters of the Nakhodka copper-porphyr ore field, Chukotka Peninsula [Geokhimicheskie osobennosti sostava poverkhnostnykh vod Nakhodkinskogo medno-porirovogo rudnogo polya, Chukotka] // Voda: khimiya i ekologiya. – 2013. – № 12. – S. 29-34. (in Russian).
13. Ostroumov S.A., Shestakova T.V. Decreasing the measurable concentrations of Cu, Zn, Cd, and Pb in the water of the experimental systems containing *Ceratophyllum demersum*: The phytoremediation potential. // Doklady Biological Sciences. – 2009. – V.428. – P. 444-4
14. Ostroumov S.A. Studying the fate of pollutants in the environment: binding and immobilization of nanoparticles and chemical elements. // Ecologica. – 2011. – V.18, No. 62. – P. 129-1
15. Ostroumov S.A., Kolesov G.M., Kotelevtsev S.V., Moiseeva Yu.A., Kazakov G.Yu. On studying heavy metals (including chromium and cobalt) in a model aquatic ecosystem using neutron activation analysis [K izucheniyu tyazhelykh metallov (vkluychaya khrom i kobalt') v model'noy vodnoy ekosisteme s ispol'zovaniem neytronnno-aktivatsionnogo analiza] // Toksikologicheskiy vestnik. – 2010. – № 6. – S. 53-56. (in Russian).
16. Ostroumov S. A. Detoxification of toxic elements in the biosphere and improving environmental monitoring. [Obvezrezhivanie toksichnykh elementov v biosfere i sovershenstvovanie ekologicheskogo monitoringa]. // Ekologiya promyshlennogo proizvodstva. – 2012. – № 1. – S. 26-32. (in Russian).
17. Ostroumov S.A. On the Biotic Self-purification of Aquatic Ecosystems: Elements of the Theory. // Doklady Biological Sciences. – 2004. – V.396. – P. 206-2
18. Sheng P.X., Ting Y.-P., Chen J.P., Hong L. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. // J. Colloid Interface Sci. – 2004. – V.275. – P. 131-141.
19. Sheng P.X., Ting Y.-P., Chen J.P. Biosorption of heavy metal ions (Pb, Cu, and Cd) from aqueous solutions by the marine alga *Sargassum* sp. in single- and multiple-metal systems // Ind. Eng. Chem. Res. – 2007. – V.46. – P. 2438-2444.
20. Romera E., González F., Ballester A., Blázquez M.L., Muñoz J.A. Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae // Bioresour. Technol. – 2007. – V.98. – P. 3344-3353.
21. Kleinübing S.J., da Silva E.A., da Silva M.G.C., Guibal E. Equilibrium of Cu(II) and Ni(II) biosorption by marine alga *Sargassum filipendula* in a dynamic system: competitiveness and selectivity // Bioresour. Technol. – 2011. – V.102. – P. 4610-4617.
22. Luna A.S., Costa A.L.H., da Costa A.C.A., Henriques C.A. Competitive biosorption of cadmium(II) and zinc(II) ions from binary systems by *Sargassum filipendula*. // Bioresour. Technol. – 2010. – V.101 (14). – P. 5104-5111.
23. Plaza Cazón J., Bernardelli C., Viera M., Donati E., Guibal E. Zinc and cadmium biosorption by untreated and calcium-treated *Macrocystis pyrifera* in a batch system // Bioresour. Technol. – 2012. – V.116. – P. 195-203.
24. Mata Y.N., Blázquez M.L., Ballester A., González F., Muñoz J.A. Characterization of the biosorption of cadmium, lead and copper with the brown alga *Fucus vesiculosus*. // J. Hazard. Mater. – 2008. – V.158. – P. 316-323.
25. Fomina M., Gadd G.M. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application // Bioresource Technology. – 2014. – V.160. – P. 3-14.
26. Park D., Yun Y.S., Park J.M. The past, present, and future trends of biosorption. // Biotechnology and Bioprocess Engineering. – 2010. – V. 15. – P. 86-102.
27. Gadd G.M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 2009. – V.84. – P. 13-28.
28. Wang J., Chen C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. // Biotechnology Advances. – 2009. – V.27. – P.195-226.
29. Khamidulina Kh.Kh., Kurlyandskiy B.A. 20 years of experience in information-analytical activity of the FBUZ "Russian Register of Potentially Hazardous Chemical and Biological Substances" of Rosпотребнадзор. [20-letniy opyt informatsionno-analiticheskoy deyatel'nosti FBUZ «Rossiyskiy registr potentsial'no opasnykh khimicheskikh i biologicheskikh veshchestv» Rosпотребнадzora]. // Toksikologicheskiy vestnik. – 2012. – № 6. – P.2-5. (in Russian).

T.N. Lubkova, V.V. Pukhov, T.V. Shestakova, I.V. Tropin, S.V. Kotelevtsev, S.A. Ostroumov

STUDY OF INTERACTIONS OF TOXIC METALS WITH BIOMASS OF UNICELLULAR ALGAE USING THE METHOD OF ICP-MS

M.V.Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Russian Federation

Toxic metals are among the most important chemical pollutants of aquatic environments. Interaction of copper and other toxic metals with biomass of algae is of interest to modern ecology and biotechnology. In this paper, interactions of the biomass of a unique extremophilic (acidophilic, thermophilic) algae *Galdieria sulphuraria* with copper and other metals in the aquatic environment were studied. This unicellular extremophilic, acidophilic eukaryotic organism is found in hot springs and geothermal habitats. In this paper, results of experiments with the biomass and mortmass of this organism are reported. Measurements were made using the method of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Biosorption of copper and some other metals by the biomass of this organism was discovered after incubation in an aquatic medium mingled with these metals. Biosorption (immobilization) of lead and nickel from the aquatic environment was not found out. In experiments with the mortmass of *Galdieria sulphuraria* no sorption of copper and lead was revealed. The results obtained are useful to develop a new biotechnology for removal of toxic metals from water.

Keywords: biosorption, algae, *Galdieria sulphuraria*, metals, cobalt, zinc, nickel, cadmium, copper, lead, biomass, ICP-MS.

Материал поступил в редакцию 28.04.2015 г.