

Биосорбция Pb(II), Zn(II) и Cu(II) из водных растворов мицелием *Trametes versicolor*

© 2017. А. А. Широких^{1,2}, д. б. н., профессор, в. н. с.,
Д. В. Попыванов¹, аспирант,
И. Г. Широких^{1,2,3} д. б. н., профессор, зав. лабораторией,

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

²Институт биологии Коми НЦ УрО РАН,
167982, Россия, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 28,

³Зональный научно-исследовательский институт сельского хозяйства
Северо-Востока имени Н. В. Рудницкого,
610007, Россия, г. Киров, ул. Ленина, 166 а,
e-mail: aleshirokikh@eandex.ru

В работе изучали способность к биосорбции тяжёлых металлов (ТМ) вызывающего белую гниль древесины гриба *Trametes versicolor*, который в настоящее время все шире используется в производстве разнообразных лекарственных препаратов и БАДов. Чтобы минимизировать затраты, отходы грибной биомассы фармацевтической промышленности предлагается использовать в процессах биоремедиации промышленных стоков. В модельном эксперименте проведено количественное определение биосорбции мицелием *T. versicolor* Cu(II), Zn(II) и Pb(II). Рост гриба в погружённой качалочной культуре происходил в форме мицелиальных агрегатов (пеллет), которые, благодаря хорошим механическим свойствам, обеспечивают грибу технологическое преимущество при сепарации. Накопление мицелиальной биомассы было существенно ниже по сравнению с контролем, в присутствии 40–200 мг/л Pb²⁺; 40 мг/л Cu²⁺ и 50 мг/л Zn²⁺. Сорбционная способность *T. versicolor* изменялась также в зависимости от природы металла. Показано, что *T. versicolor* наиболее эффективен в удалении из водных растворов Pb(II), максимальная биосорбция для которого составила 21 мг/г сухой биомассы. Степень извлечения из растворов для Zn(II) и Cu(II) составила 14 и 10% соответственно. Зависимости между количеством сорбированных грибом ионов металлов и величиной накопления мицелиальной биомассы не выявлено. В качестве общей тенденции установлено, что в исследованном диапазоне концентраций эффективность удаления грибом *T. versicolor* металлов возрастала с увеличением их исходного содержания в растворе. Полученные результаты представляют интерес для совершенствования или развития новых биотехнологических процессов, основанных на применении грибного мицелия для селективного удаления металлов из промышленных и бытовых стоков.

Ключевые слова: сточные воды, тяжёлые металлы, биоремедиация, *Trametes versicolor*, погружённая культура, биомасса мицелия, сорбция, пеллеты.

Biosorption of Pb(II), Zn(II) and Cu(II) from aqueous solutions by *Trametes versicolor* mycelium

A. A. Shirokikh^{1,2}, D. V. Popivanov¹, I. G. Shirokikh^{1,2,3},
¹Vyatka State University,

36 Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,

²Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Division RAS,
28 Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,

³N.V. Rudnitski Zonal North-East Agricultural Research Institute,
166a Lenina St., Kirov, Russia, 610007,
e-mail: aleshirokikh@eandex.ru

White-rot fungi *Trametes versicolor* is currently increasingly used in the manufacture of various medicines and dietary supplements. To minimize costs, we propose to use waste fungal biomass of the pharmaceutical industry in the processes of bioremediation of industrial effluents. In this study, heavy metal biosorption potentials of *T. versicolor* were determined. Biosorption studies were performed for Cu(II), Zn(II) and Pb(II) at the same operational conditions and the effectiveness of fungi at removing these heavy metals was compared. It was found that *T. versicolor* were the most effec-

tive in removing Pb(II) from aqueous solutions with maximum biosorption capacities of 23 mg Pb(II)/g of dry biomass. With *T. versicolor*, the adsorptive capacity order was determined to be Pb(II) > Zn(II) > Cu(II). As a general trend, metal removal efficiency with these fungi increased as the initial metal ion concentration increased. The obtained results are of interest for improvement or development of new biotechnological processes based on the use of fungal mycelium for the selective removal of metals from industrial and domestic wastewater.

Keywords: waste water, heavy metals, bioremediation, *Trametes versicolor*, submerged culture, biomass of mycelium, sorption, pellets.

Извлечение металлов из промышленных и бытовых стоков представляет собой проблему огромной экологической и экономической значимости. Соли свинца, цинка, меди и других тяжёлых металлов (ТМ) снижают качество очистки сточных вод, угнетая культуры микроорганизмов активного ила водоочистных сооружений, нарушают водные и наземные экосистемы, создают угрозу для здоровья человека.

Широко известна способность высших грибов к поглощению из почвы и атмосферы ТМ и накоплению их значительных количеств в плодовых телах [1–3]. Если накопление ТМ съедобными грибами может ограничить их пищевое использование, то у грибов, вызывающих белую и бурую гниль древесины, способность сорбировать и накапливать ТМ даёт возможность применять их для селективного удаления металлов из промышленных и бытовых стоков [4]. Перспектива практического использования обитающих на древесине базидиомицетов в экобиотехнологиях определяет в настоящее время повышенный интерес к физиологии их роста в присутствии ТМ.

К числу перспективных грибов-биосорбентов ТМ относится вид *Trametes versicolor*, вызывающий белую гниль древесины. Грибы рода *Trametes* нашли широкое применение в различных отраслях промышленности: на их основе разрабатываются технологии получения лекарственных препаратов различного назначения, стимуляторов роста животных, пищевых добавок, а также современных способов утилизации отходов деревоперерабатывающей, текстильной и сельскохозяйственной промышленности. В связи с разносторонним практическим использованием разработаны технологии выращивания *T. versicolor* в погружённой культуре, обеспечивающие высокий урожай мицелия для получения биологически активных субстанций [5–7]. Кроме того, химический состав клеточных стенок и спектр метаболитов *T. versicolor*, так же, как и у других грибов белой гнили, имеет хороший потенциал для связывания ТМ [4]. Поэтому использование отходов мицелиальной биомассы гриба, получаемой в интересах фармацевтической

и пищевой промышленности, может явиться одним из способов сокращения затрат на процессы ремедиации промышленных сточных вод, загрязнённых ТМ, поскольку позволит избежать дополнительных затрат, связанных с наработкой биомассы грибного мицелия.

В литературе имеются сообщения о способности *T. versicolor* удалять из растворов токсичные ионы кадмия [8–10], никеля [11, 12], хрома, меди и свинца [11]. Несмотря на то, что большинство из этих исследований не вышли за рамки лабораторного эксперимента, изучение особенностей поглощения ТМ грибом *T. versicolor* из растворов является перспективным и может представлять интерес для разработки методов биоремедиации промышленных сточных вод.

В задачи данной работы входило изучение влияния меди, цинка и свинца на характер роста *Trametes versicolor* в погружённой культуре, накопление мицелиальной биомассы и тестирование способности гриба сорбировать ионы металлов из водных растворов.

Объекты и методы

Объектом исследований служил штамм *T. versicolor* 2263, полученный из коллекции Ботанического института им. В.Л. Комарова (г. Санкт-Петербург). Мицелий гриба выращивали в погруженной культуре на пивном сусле, разведённом до 4 ° Баллинга. В жидкую среду добавляли, в зависимости от варианта, различные концентрации солей меди (13–40 мг/л), цинка (10–70 мг/л) или свинца (20–200 мг/л) в пересчёте на катионы металла. Контролем служил вариант без добавления ионов металлов. В качестве посевого материала использовали культуру гриба, выращенного при 28 °С на суслоагаре. Из зоны роста семисуточной культуры гриба вырезали для инокуляции блоки 10 × 10 мм и вносили их в плоскодонные стеклянные колбы объёмом 1 л с жидкой питательной средой того же состава. Каждый вариант закладывали в трёх повторениях. Культивировали гриб на качалке (120 об./мин) в течение 7 сут при комнатной температуре. Биомассу гриба отде-

ляли фильтрованием, трёхкратно промывали дистиллированной водой, высушивали при 70 °С и измеряли гравиметрическим методом. Содержание металлов в мицелии определяли на атомно-адсорбционном спектрофотометре Shimadzu-AA-6800 после озоления в муфельной печи с последующим растворением зольного остатка в 1М HCl [13].

Статистическую обработку результатов проводили стандартными методами с использованием программы EXCEL.

Результаты и их обсуждение

В условиях погружённой качалочной культуры у *T. versicolor* наблюдали формирование иного морфотипа мицелия, чем при росте на плотных средах. Культура, в отличие от гомогенной волокнистой формы роста на сулоагаре, в жидкой среде того же состава образовывала обильно опушённые округлые или продолговатые структуры – пеллеты, представляющие собой скопления мицелиальной биомассы, в которой гифы гриба плотно соприкасаются друг с другом. Образование пеллет при глубинном культивировании в колбах на качалке и в ферментёрах особенно характерно

для грибов с димитической и тримитической гифальными системами [14], каким и является *T. versicolor* [15]. Рост мицелия в жидкой среде в виде пеллет, благодаря их хорошим механическим свойствам, обеспечивает грибу преимущество при сепарации [16]. Известно, что морфология пеллет может быть разнообразной и зависит от ряда факторов среды и условий культивирования. Важное значение имеют способ перемешивания и режим аэрации, кислотность (рН) и состав питательной среды.

Изучение образования пеллет в зависимости от наличия в среде ионов меди, цинка и свинца, позволило выявить следующие закономерности. В контроле, без добавления в среду ТМ, в первые трое суток формировались крупные (размером до 5 мм) пушистые и рыхлые пеллеты с компактным центром. По мере дальнейшего роста культуры и истощения питательных веществ на поверхности пеллет образовывались тяжёлые поискового мицелия, который разрастался во все стороны в поисках свежего питательного субстрата (рис. 1, А).

В присутствии свинца, цинка и меди морфология пеллет изменялась различным образом. При добавлении в среду Pb(II) об-

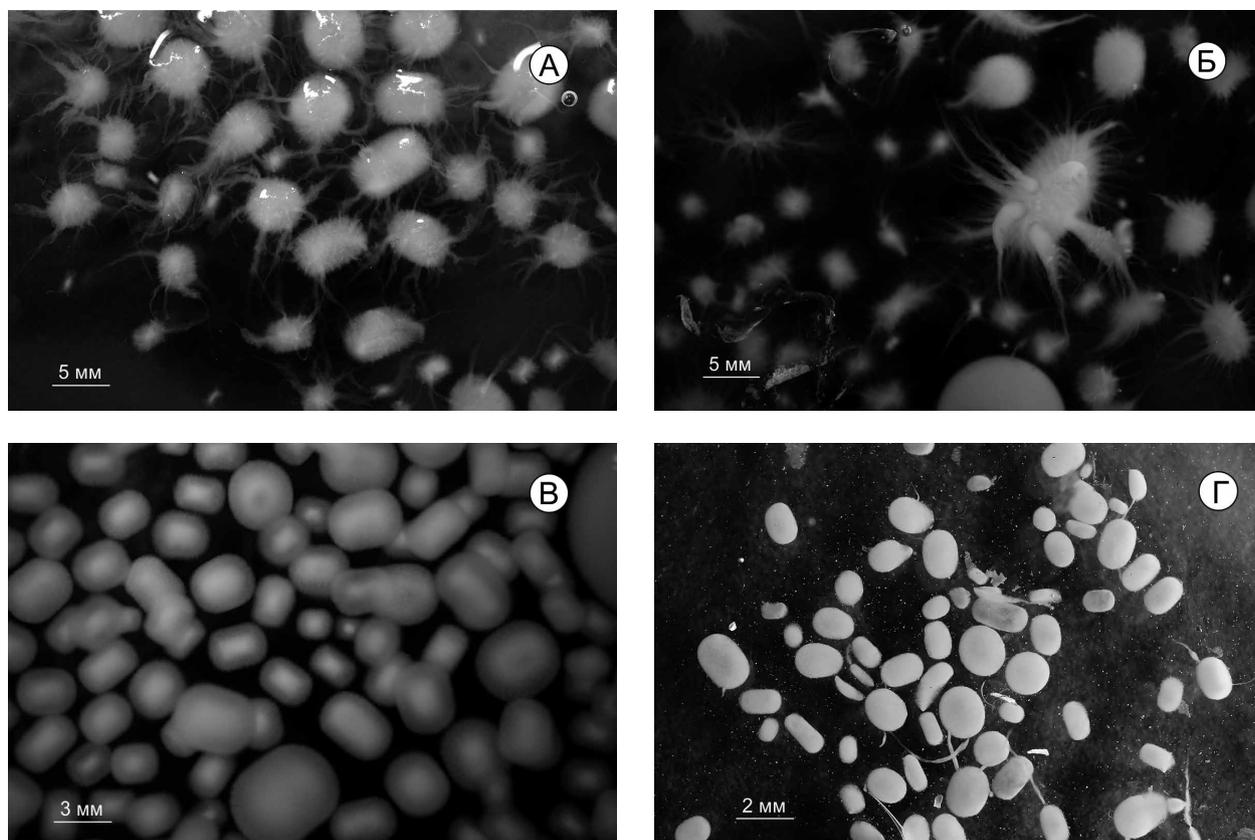


Рис. 1. Морфология мицелия *T. versicolor* в погружённой культуре в зависимости от наличия в среде ионов металлов: А – контроль, Б – Pb(II), В – Cu(II), Г – Zn(II)

разовывались пеллеты двух морфологических типов: сферические или яйцевидные, диаметр которых мог достигать 4–7 мм, и более крупные пеллеты сложного строения, состоящие из 5–8 субъединиц, заканчивающихся длинными периферическими отростками (рис. 1, Б). В присутствии Cu(II) и Zn(II) пеллеты становились гладкими с более плотной структурой и меньшими размерами (до 2–3 мм в вариантах с медью, до 1–2 мм в вариантах с цинком) и были достаточно однородны по своему объёму (рис. 1, В и Г). В отдельных случаях пеллеты в среде с добавлением Zn(II) имели единственный периферический отросток. Морфологические изменения, вызванные ТМ, являются, по-видимому, общими для всех групп грибов. Так, сообщалось, что пеллеты в Cd-содержащей культуре *Daedalea quercina* также имели гладкую поверхность [17]. Авторы объясняют это увеличением плотности гиф из-за увеличения числа ответвлений в точке ветвления и уменьшения расстояния между точками ветвления мицелия при добавлении в среду ТМ.

Кроме процессов морфогенеза пеллет, в погруженной культуре *T. versicolor* под влиянием ТМ изменялись также темпы роста гриба. В качестве критерия роста *T. versicolor* был использован выход воздушно-сухой биомассы. Количество формируемой грибом биомассы зависело от природы добавленного в питательную среду металла и его концентрации. Наибольшее количество биомассы гриба было получено при добавлении в среду 20 мг/л Cu(II) , наименьшее – при введении в среду 70 мг/л Zn(II) (рис. 2). В значительной степени рост гриба угнетал свинец. Достоверное снижение в накоплении биомассы отмечено при добавлении в среду 40 мг/л Pb^{2+} , а в присутствии 80 мг/л Pb^{2+} накопление биомассы снизилось по сравнению с контролем на 42%. Дальнейшее увеличение концентрации не усиливало ингибирующего действия ионов свинца на рост *T. versicolor*.

Более значительным оказалось влияние на накопление мицелиальной биомассы гриба ионов цинка. В результате добавления в среду 70 мг/л Zn^{2+} выход сухой биомассы снизился по сравнению с контролем почти на 70%. Однако в меньших концентрациях (20–40 мг/л) цинк оказывал на рост биомассы, напротив, стимулирующее влияние. Изменение характера действия цинка со стимулирующего на ингибирующий рост *T. versicolor* произошло в интервале концентраций 40–50 мг/л Zn^{2+} .

Угнетение мицелиального роста гриба медью отмечали при добавлении в среду 40 мг/л

Cu^{2+} . Биомасса *T. versicolor* при этом снизилась по сравнению с контролем на 28%. При добавлении в среду невысоких концентраций меди, как и в случае с цинком, наблюдали стимулирующее действие металла, но значительно более выраженное, чем действие цинка. Так, биомасса гриба в присутствии 20 мг/л Cu^{2+} возросла в 2,6 раза по сравнению с контролем (рис. 2). Цинк и медь в малых концентрациях жизненно необходимы для роста и развития гриба, но они являются токсичными, когда присутствуют в избытке.

Механизмы активной защиты грибов от токсичных металлов расшифрованы лишь частично. Как правило, защита основывается на иммобилизации ТМ с использованием внеклеточных и внутриклеточных хелатных соединений. К числу типичных внеклеточных хелаторов относится щавелевая кислота. Производство щавелевой кислоты грибами обеспечивает их средством для иммобилизации растворимых ионов металлов в виде нерастворимых оксалатов, уменьшая, таким образом, биодоступность металлов [18]. Есть сведения, что гриб *T. versicolor* продуцирует большое количество оксалатов [19, 20]. Как и другие грибы белой гнили, *T. versicolor* формирует внеклеточные гифальные оболочки – слизистый матрикс, состоящий, в основном, из полисахаридов. В этом внеклеточном слизистом матриксе были найдены у различных видов, включая *T. versicolor*, игольчатые кристаллы оксалата кальция, при этом они были связаны с наиболее старыми, более зрелыми гифами [21, 22]. Благодаря специфической структуре, внеклеточный полисахаридный матрикс и сам по себе может значительно способствовать иммобилизации ТМ.

Из изученных металлов *T. versicolor* наиболее эффективно удалял из раствора Pb(II) , максимальная биосорбция для которого составила 21,3 мг/г сухой биомассы. Количество сорбированного мицелием цинка (до 2 мг/г сухого мицелия) на порядок уступало количеству сорбированного свинца. Количество меди, сорбированной грибным мицелием, было минимальным и не превышало 0,82 мг/г сухой биомассы гриба. Таким образом, степень извлечения металлов из растворов была различной, в зависимости от природы металла, и снижалась в порядке $\text{Pb(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Cu(II)}$, составив для свинца 42%, для цинка и меди – 14 и 10% соответственно. Это согласуется с представлениями о высокой избирательности грибов в связывании различных металлов. Между количеством сорбированных грибом

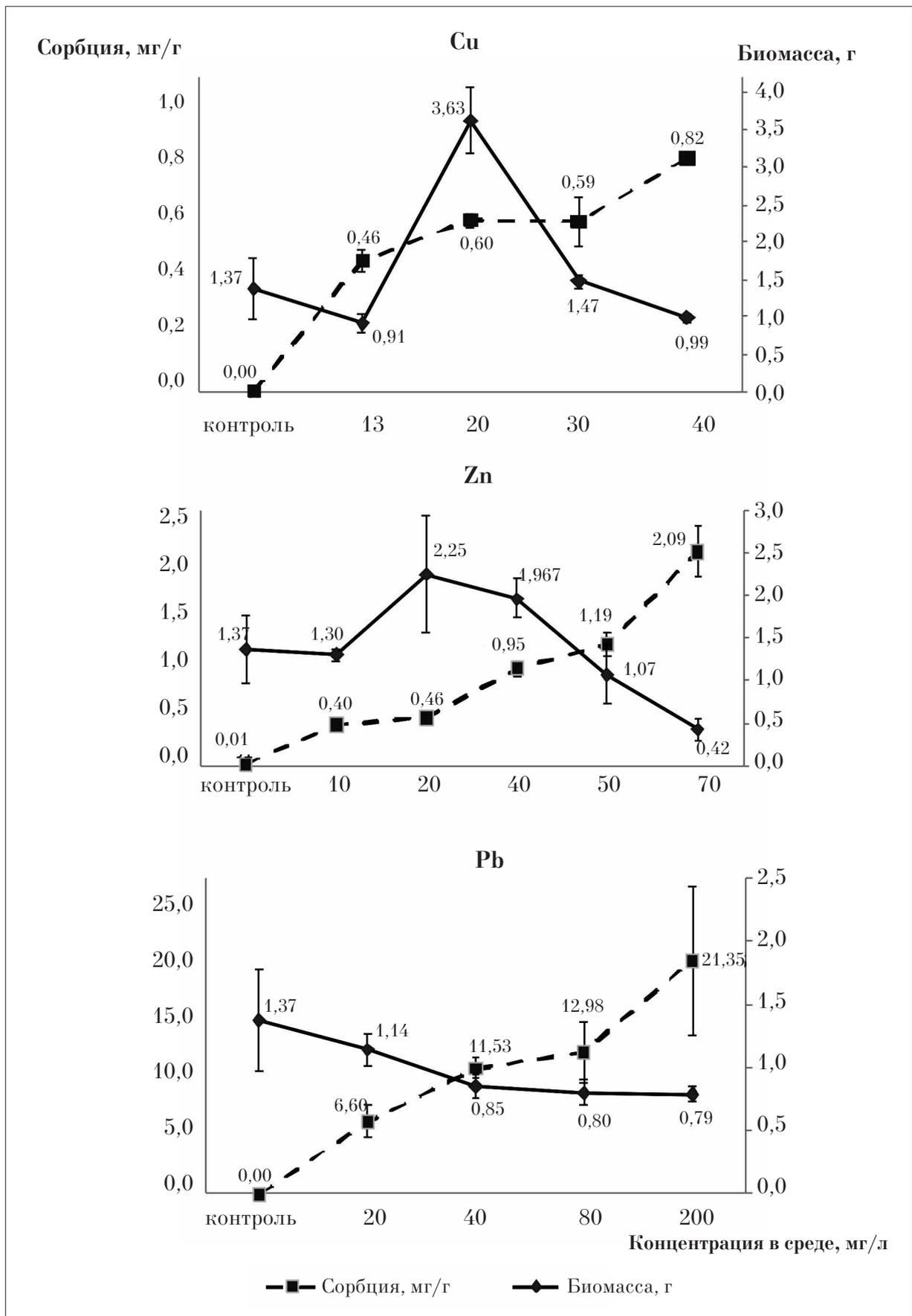


Рис. 2. Накопление биомассы и количество сорбированного металла грибом *T. versicolor* 2263 при выращивании в погружённой культуре с добавлением ионов Cu(II), Zn и Pb(II)

Литература

металлов и величиной накопления мицелиальной биомассы зависимости не установлено. Для всех исследованных в опыте ТМ сорбция грибным мицелием токсичных ионов увеличивалась параллельно увеличению исходной концентрации ионов металлов в жидкой среде.

Сопоставление полученных результатов с ранее известными из литературы показало, что порядок снижения биосорбционной ёмкости в ряду металлов и количество свинца, сорбированного мицелием *T. versicolor*, сопоставимы с приведёнными в работе, посвящённой тестированию грибов белой гнили на их сорбционную ёмкость [23]. Связывающая способность для свинца колебалась в диапазоне десятков миллиграммов на 1 грамм сухого веса. В отношении извлечения из растворов цинка и меди исследованный штамм проявил гораздо меньшую эффективность, чем в работах других авторов. Это может быть связано с использованием в экспериментах различных методических подходов, что сильно затрудняет количественное сопоставление результатов. Кроме того, способность к связыванию ТМ зависит от возраста мицелия и состава культуральной среды, используемой для выращивания [4]. В условиях единообразия методических подходов различия в устойчивости к ТМ могут присутствовать также в пределах штаммов одного вида [23].

Заключение

Изучено влияние ТМ на рост гриба *T. versicolor* 2263 в погружённой качалочной культуре и проведено его тестирование на способность связывать ионы свинца, меди и цинка. Полученные результаты дают основание рассматривать штамм *T. versicolor* 2263 в качестве перспективного кандидата на роль сорбента для селективного удаления ионов металлов (свинца в первую очередь) из загрязнённых ими растворов. Склонность данного гриба к росту в погружённой культуре в форме пеллет обеспечивает ему дополнительные преимущества при сепарации мицелия, как перспективному биотехнологическому агенту.

Ремедиация сточных вод с использованием отходов грибной биомассы от предприятий фармацевтической и пищевой промышленности может быть экономически выгодной, поскольку позволит осуществлять не только утилизацию этих отходов, но и обеспечит безотходность производства, создав на их основе высокотехнологичный продукт – биосорбент для извлечения ТМ из природных и сточных вод.

1. Иванов А.И., Костычев А.А., Скобанев А.В. Аккумуляция тяжёлых металлов и мышьяка базидиомами макромицетов различных эколого-трофических и таксономических групп // Поволжский экологический журнал. 2008. № 3. С. 190–199.

2. Костычев А.А. Накопление свинца и мышьяка плодовыми телами дикорастущих грибов в условиях Пензенской области // Современная микология в России. М.: Национальная академия микологии, 2012. Т. 3. С. 187.

3. Пельгунов А.Н., Пельгунова Л.А. Аккумуляция тяжёлых металлов грибами на территории национального парка «Плещеево озеро» // Поволжский экологический журнал. 2015. № 2. С. 215–219.

4. Baldrian P. Interactions of heavy metals with white-rot fungi // Enzyme and Microbial Technology. 2003. V. 32. P. 78–91.

5. Горшина Е. С., Скворцова М. М., Бирюков В. В. Технология получения биологически активной субстанции лекарственного гриба кориола опушёного // Биотехнология. 2003. № 2. С. 45–53.

6. Tišma M., Sudar M., Vasic-Rački D., Zelić B. Mathematical model for *Trametes versicolor* growth in submerged cultivation // Bioprocess Biosyst. Eng. 2010. 33. P. 749–758.

7. Bolla K., Gopinath B.V., Shaheen S.Z., Singara Charya M.A. Optimization of carbon and nitrogen sources of submerged cultur process for the production of mycelial biomass and exopolysaccharides by *Trametes versicolor* // International Journal for Biotechnology and Molecular Biology Research. May 2010. V. 1 (2). P. 15–21.

8. Gabriel J., Vosáhlo J., Baldrian P. Biosorption of cadmium to mycelial pellets of wood-rotting fungi // Biotechnol Tech. 1996. № 10. P. 345–348.

9. Arica M.Y., Kacar Y., Genc Ö. Entrapment of white-rot fungus *Trametes versicolor* in Ca-alginate beads: preparation and biosorption kinetic analysis for cadmium removal from aqueous solutions // Biores Technol. 2001. V. 80. P. 121–129.

10. Yalcinkaya Y., Soysal L., Denizli A., Arica M.Y., Bektas S., Genc Ö. Biosorption of cadmium from aquatic systems by arboxymethylcellulose and immobilized *Trametes versicolor* // Hydrometallurgy. 2002. V. 63. P. 31–40.

11. Yetis U., Özcengiz G., Dilek F.B., Ergen N., Dölek A. Heavy metal biosorption by white-rot fungi // Water Sci Technol. 1998. V. 38. P. 323–330.

12. Dilek F.B., Erbay A., Yetis U. Ni(II) biosorption by *Polyporus versicolor* // Process Biochem. 2002. V. 37. P. 723–726.

13. Отмахов В.И., Петрова Е.В., Пушкарева Т.Н., Островерхова Г.П. Атомно-эмиссионная методика анализа грибов на содержание тяжёлых металлов и исполь-

зование её для целей экомониторинга // Изв. Томского политех. унив. 2004. Т. 307. № 6. С. 44–46.

14. Широких А.А., Зарипова Г.Ф., Устюжанин И.А., Злобин А.А., Широких И.Г. Влияние компонентов питательной среды и условий культивирования на рост *Trametes versicolor* в мицелиальной культуре // Теоретическая и прикладная экология. 2014. № 3. С. 86–93.

15. Ильина Г.В., Ильин Д.Ю. Ксилотрофные базидиомицеты в чистой культуре. Пенза: РИО ПГСХА, 2013. 222 с.

16. Высшие съедобные базидиомицеты. Под общ. ред. И.А. Дудки Киев: Наук. думка, 1983. 312 с.

17. Gabriel J., Kofronova O., Rychlovský P., Krenželok M. Accumulation and effect of cadmium in the wood-rotting basidiomycete *Daedalea quercina* // Bull Environ Contam Toxicol. 1996. V. 57. P. 383–390.

18. Sayer J., Gadd G.M. Solubilization and transformation of insoluble inorganic metal compounds to insoluble metal oxalates by *Aspergillus niger* // Mycol. Res. 1997. V. 106. P. 653–661.

19. Shimada M., Akamitsu Y., Tokimatsu T., Mii K., Hattori T. Possible biochemical roles of oxalic acid as a low molecular weight compound involved in brown-rot and white-rot wood decays // J. Biotechnol. 1997. V. 53. P. 101–113.

20. Machuca A., Napoleao D., Milagres A.M.F. Detection of metalchelating compounds from wood-rotting fungi *Trametes versicolor* and *Wolfiporia cocos* // World J. Microbiol. Biotechnol. 2001. V. 17. P. 687–690.

21. Green F., Larsen M., Highley T. Ultrastructural morphology of the hyphal sheath of wood-rotting fungi modified by preparation for SEM // Biodeterior Res. 1990. V. 3. P. 311–325.

22. Dutton M.V., Evans C.S., Atkey P.T., Wood D.A. Oxalate production of basidiomycetes including the white-rot species *Coriolus versicolor* and *Phanerochaete chrysosporium* // Appl. Microbiol. Biotechnol. 1993. V. 39. P. 5–10.

23. Yetis Ü., Özcengiz G., Dilek F. B., Ergen N., Erbay A., Dölek A. Heavy metal biosorption by white-rot fungi // Water Science and Technology. 1998. T. 38. № 4–5. С. 323–330.

References

1. Ivanov A.I., Kostychev A.A., Skobanev A.V. Accumulation of heavy metals and arsenic basidiome of macromycetes of various ecologo-trophic and taxonomic groups // Povolzhskiy ekologicheskiy Zhurnal. 2008. № 3. P. 190–199 (in Russian).

2. Kostychev A.A. Accumulation of lead and arsenic in fruiting bodies of wild mushrooms in the conditions of the Penza region // Modern Mycology in Russia. M: National Academy of Mycology. 2012. T. 3. P. 187 (in Russian).

3. Pelygunov A.N., Pelygunova L.A. Accumulation of heavy metals by fungi in the national Park “Plescheevo

lake” // Povolzhskiy ekologicheskiy Zhurnal. 2015. № 2. P. 215–219 (in Russian).

4. Baldrian P. Interactions of heavy metals with white-rot fungi // Enzyme and Microbial Technology. 2003. V. 32. P. 78–91.

5. Gorshina E.S., Skvorchova M.M., Biryukov V.V. The technology of obtaining biologically active substances of the medicinal mushroom *cariola* Apostolo // Biotechnol. 2003. № 2. P. 45–53 (in Russian).

6. Tišma M., Sudar M., Vasic-Rački D., Zelić B. Mathematical model for *Trametes versicolor* growth in submerged cultivation // Bioprocess Biosyst. Eng. 2010. 33. P. 749–758.

7. Bolla K., Gopinath B.V., Shaheen S.Z., Singara Charya M.A. Optimization of carbon and nitrogen sources of submerged cultur process for the production of mycelial biomass and exopolysaccharides by *Trametes versicolor* // International Journal for Biotechnology and Molecular Biology Research. May 2010. V. 1 (2). P. 15–21.

8. Gabriel J., Vosáhlo J., Baldrian P. Biosorption of cadmium to mycelial pellets of wood-rotting fungi // Biotechnol Tech. 1996. № 10. P. 345–348.

9. Arica M.Y., Kacar Y., Genc Ö. Entrapment of white-rot fungus *Trametes versicolor* in Ca-alginate beads: preparation and biosorption kinetic analysis for cadmium removal from aqueous solutions // Biores Technol. 2001. V. 80. P. 121–129.

10. Yalcinkaya Y., Soysal L., Denizli A., Arica M.Y., Bektas S., Genc Ö. Biosorption of cadmium from aquatic systems by arboxymethylcellulose and immobilized *Trametes versicolor* // Hydrometallurgy. 2002. V. 63. P. 31–40.

11. Yetis U., Özcengiz G., Dilek F.B., Ergen N., Dölek A. Heavy metal biosorption by white-rot fungi // Water Sci. Technol. 1998. V. 38. P. 323–330.

12. Dilek F.B., Erbay A., Yetis U. Ni(II) biosorption by *Polyporus versicolor* // Process Biochem. 2002. V. 37. P. 723–726.

13. Otmachov V.I., Petrova E.V., Pushkareva T.N., Ostroverchova G.P. Atomic emission method of analysis of mushrooms on the content of heavy metals and its use for the purposes of environmental monitoring // Izv. Tomsk Polytechnic Univ. 2004. T. 307. № 6. P. 44–46 (in Russian).

14. Shirokikh A.A., Zaripova G.F., Ustyuzhanin I.A., Zlobin A.A., Shirokikh I.G. Effect of nutrient medium components and cultivation conditions on the growth of *Trametes versicolor* in mycelial culture // Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya. 2014. № 3. P. 86–93 (in Russian).

15. Ilyina G.V., Ilyin D.Yu. Xylotrophic basidiomycetes in pure culture. Penza: RIO PGSKHA, 2013. 222 p. (in Russian).

16. Higher edible basidiomycetes / Ed. I.A. Dudka. Kiev: Nauk. Dumka, 1983. 312 p. (in Russian).

17. Gabriel J., Kofronova O., Rychlovský P., Krenželok M. Accumulation and effect of cadmium in the wood-rotting basidiomycete *Daedalea quercina* // Bull Environ Contam Toxicol. 1996. V. 57. P. 383–390.
18. Sayer J., Gadd G.M. Solubilization and transformation of insoluble inorganic metal compounds to insoluble metal oxalates by *Aspergillus niger* // Mycol. Res. 1997. V. 106. P. 653–661.
19. Shimada M., Akamitsu Y., Tokimatsu T., Mii K., Hattori T. Possible biochemical roles of oxalic acid as a low molecular weight compound involved in brown-rot and white-rot wood decays // J. Biotechnol. 1997. V. 53. P. 101–113.
20. Machuca A., Napoleao D., Milagres A.M.F. Detection of metalchelating compounds from wood-rotting fungi *Trametes versicolor* and *Wolfiporia cocos* // World J. Microbiol. Biotechnol. 2001. V. 17. P. 687–690.
21. Green F., Larsen M., Highley T. Ultrastructural morphology of the hyphal sheath of wood-rotting fungi modified by preparation for SEM // Biodeterior Res. 1990. V. 3. P. 311–325.
22. Dutton M.V., Evans C.S., Atkey P.T., Wood D.A. Oxalate production of basidiomycetes including the white-rot species *Coriolus versicolor* and *Phanerochaete chrysosporium* // Appl. Microbiol. Biotechnol. 1993. V. 39. P. 5–10.
23. Yetis Ü., Özcengiz G., Dilek F. B., Ergen N., Erbay A., Dölek A. Heavy metal biosorption by white-rot fungi // Water Science and Technology. 1998. T. 38. № 4–5. C. 323–330.

УДК 581.192;549.67;546.47;546.732

Влияние цеолита и гидрофосфата натрия на биоаккумуляцию цинка и кобальта(II) растениями ячменя

© 2017. С. Г. Скугорева^{1,2,3}, к. б. н., магистрант, н. с., доцент,
Т. Я. Ашихмина^{2,3}, д. т. н., профессор, зав. лабораторией, зав. кафедрой,
А. К. Эсаулова³, студент, А. И. Фокина³, к. б. н., доцент,

¹Вятская государственная сельскохозяйственная академия,
610017, Россия, г. Киров, Октябрьский проспект, д. 133,

²Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
167982, Россия, Республика Коми, г. Сыктывкар,
ул. Коммунистическая, д. 28,

³Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,

e-mail: skugoreva@mail.ru, esaulova.a.k@gmail.com

В ходе модельного эксперимента изучено влияние цеолита (Ц) и гидрофосфата натрия (ГФН) на биоаккумуляцию цинка и кобальта(II) растениями ячменя *Hordeum distichum* L., выращенного на почвенном субстрате. Искусственное загрязнение субстрата создавали однократным внесением растворов солей тяжёлых металлов (ТМ) из расчёта 154,8 мг $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 662,4 мг $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ на сосуд, что соответствовало 10 ПДК подвижных форм кобальта и цинка.

В результате эксперимента выявлены особенности аккумуляции цинка и кобальта растениями ячменя. При внесении ТМ в субстрат максимальные количества кобальта и цинка накапливали корни, играя роль защитного барьера на пути проникновения избыточных количеств элементов в побеги. В присутствии Ц и ГФН биоаккумуляция цинка снижалась в 2–4,5 раза и кобальта – в 2–32 раза. При совместном внесении солей кобальта и цинка Ц и ГФН снижали в большей мере поступление в растение цинка, не влияя на концентрацию кобальта.

Снижение аккумуляции цинка и кобальта в присутствии Ц и ГФН обусловлено сорбционной способностью цеолита и связыванием ТМ в нерастворимые фосфаты. В связи с этим можно рекомендовать внесение данных мелиорантов в загрязнённые соединениями цинка и кобальта почвы для снижения их биоаккумуляции растениями.

Ключевые слова: цеолит, гидрофосфат натрия, тяжёлые металлы, цинк, кобальт(II), ячмень, аккумуляция.