

**ФИЗИОЛОГИЯ, БИОХИМИЯ, БИОТЕХНОЛОГИЯ**

УДК 614.31 : 635 : 546.8

© А. И. Иванов,<sup>1</sup> А. Г. Горохова,<sup>2</sup> М. И. Андреева,<sup>2</sup> Р. К. Мухамедшин<sup>3</sup>**БИОЛОГИЧЕСКАЯ АККУМУЛЯЦИЯ КАДМИЯ ПЛОДОВЫМИ ТЕЛАМИ АГАРИКОМИЦЕТОВ (*AGARICOMYCETES*)**IVANOV A. I., GOROKHOVA A. G., ANDREYEVA M. I., MUKHAMEDSHIN R. K.  
BIOLOGICAL ACCUMULATION OF CADMIUM IN FRUITING BODIES  
OF *AGARICOMYCETES*<sup>1</sup> Пензенская государственная сельскохозяйственная академия, Россия<sup>2</sup> Филиал Федерального управления по безопасному хранению и уничтожению химического оружия при Министерстве промышленности и торговли РФ, Москва, Россия<sup>3</sup> Общество с ограниченной ответственностью «Экопродукт», Москва, Россия<sup>1</sup> Penza State Agricultural Academy, Penza, Russia<sup>2</sup> Branch of Federal Management on safe storage and elimination of chemical weapon at Ministry of industry and trading of Russian Federation, Moscow, Russia<sup>3</sup> «Ecoproduct» Ltd, Moscow, Russia

rcgkim@mail.ru

Изучено содержание Cd в плодовых телах 60 агарикомицетов и их субстратов, собранных в 2010—2015 гг. на территориях Кировской, Костромской, Пензенской областей и Республики Коми. В результате проведенных измерений было установлено, что грибы различных трофических групп накапливают Cd неодинаково. Наиболее активными концентраторами этого элемента являются симбиотрофы. В несколько меньших количествах его накапливают почвенные сапротрофы и ксилотрофы. По содержанию Cd плодовые тела отдельных видов агарикомицетов существенно отличаются друг от друга. Наиболее активными накопителями изучаемого элемента являются *Amanita muscaria*, *Xerocomellus chrysenteron*, *Gymnopus peronatus*, *Mycetinis scorodoni* и *Lycoperdon perlatum*. Широко заготавливаемые виды съедобных грибов не являются накопителями рассматриваемого химического элемента. При переработке содержание Cd в грибах изменяется. В маринованных и соленых грибах после варки или вымачивания оно снижается, при сушке, напротив, возрастает. Содержание Cd в плодовых телах грибов увеличивается даже при незначительном, в 4—5 раз превышающем фон загрязнении почвы, что объясняется очень высокой подвижностью рассматриваемого элемента. Проведенное исследование позволяет предположить, что в России применяемое для экспертизы грибного сырья значение ПДК является не совсем объективным. Это связано с тем, что фоновое содержание Cd для ряда ценных видов съедобных грибов на незагрязненных почвах выражается близкими к ПДК значениями. Между фоновыми концентрациями и ПДК должен быть значительно больший интервал.

Ключевые слова: биологическая аккумуляция, съедобные грибы, трофические группы, тяжелые металлы, фоновые концентрации.

From 2010 till 2015 we investigated the content of Cd in samples of 60 species of *Agaricomycetes* fruiting bodies and their feeding substrates taken in the territories of Kirov, Kostroma and Penza cities, and in the Komi Republic. The results of the investigations carried out showed that mushrooms belonging to various trophic groups accumulated Cd at different ways. The most active concentrators of this element are symbiotrophs. They are followed by ground layer saprotrophs and xylophages which concentrated Cd, but in less amounts. Cd content in fruiting bodies of some agaricomycete species differ essentially from each other. The most active accumulators of this element were *Amanita muscaria*, [0]*Xerocomellus chrysenteron*, *Gymnopus peronatus*, *Mycetinis scorodoni*, *Lycoperdon perlatum*. Widely harvested species of edible mushrooms are not established as concentrators of considered chemical element. The content of Cd in mushrooms varies during the processing. It decreases after cooking or soaking in pickled and salted mushrooms, and on the contrary, increases during the drying process. The content of Cd in mushroom fruiting bodies increases even at the negligible soil contamination (4—5 times exceeding the background), due to the very high mobility of the considered element. The experiment carried out allows proposing that in Rus-

sia the value of maximum permissible concentration used for mushroom raw material now is not exactly objective. It results from the fact that Cd background content for a number of valuable edible mushrooms species on the uncontaminated ground is expressed close to the maximum permissible concentration values. The interval between the background concentration and the maximum permissible should be much more considerable.

Key words: biological accumulation, edible mushrooms, trophic groups, heavy metals, background concentrations.

Кадмий (Cd) является одним из наиболее опасных для здоровья человека токсичных элементов. Его соединения относятся к числу приоритетных загрязняющих веществ и в соответствии с ГОСТ 17.4.1.02—83 имеют первый класс опасности. Его биологическая аккумуляция в плодовых телах агарикомицетов на территории России изучена недостаточно. Имеющиеся публикации относятся к отдельным административным регионам без привязки к геохимическим провинциям и природным зонам (Bakaitis, Che, 2012; Otnyukova et al., 2012; Koroleva et al., 2014; Ivanov et al., 2015). Это делает невозможным выявление каких-либо закономерностей. В связи с этим возникает необходимость в накоплении фактического материала о содержании Cd в плодовых телах агарикомицетов на территории страны, что делает актуальным выбранное направление исследований.

Биологическая аккумуляция химических элементов в плодовых телах агарикомицетов имеет избирательный характер (Ivanov, Kostychev, 2007). Выявление концентраторов Cd среди агарикомицетов имеет большое научное и прикладное значение. Хотя имеется довольно большое количество работ, посвященных изучению этой проблемы в разных районах мира: в Европе (Svoboda et al., 2000; Kalac et al., 2004; Mleczek et al., 2013), Азии (Demirbas, 2001; Konuk et al., 2007; Sen et al., 2012), Африке (Ita et al., 2006) и Америке (Maihara et al., 2008), на основе литературных данных сложно делать какие-либо выводы и обобщения. Это связано с тем, что имеющиеся публикации касаются преимущественно содержания этого элемента в плодовых телах очень ограниченного круга видов, произрастающих в регионах, где проводились исследования. В большинстве случаев, это — случайные выборки, в составе которых присутствуют представители различных эколого-трофических групп, плодоношение которых было зафиксировано во время исследований.

Целью данной работы было изучение закономерностей биологической аккумуляции Cd агарикомицетами. В ходе ее выполнения решались следующие научные задачи:

- 1) изучение характера накопления Cd грибами различных трофических групп;
- 2) установление зависимости характера накопления Cd в грибах от его содержания в субстратах, на которых они произрастают, и выявление видов-концентраторов этого химического элемента;
- 3) определение характера накопления Cd в плодовых телах важнейших видов дикорастущих и культивируемых съедобных грибов;
- 4) анализ проблемы нормирования содержания Cd в плодовых телах съедобных грибов.

## Материалы и методы

Материалом для данной работы послужили пробы плодовых тел 60 видов агарикомицетов и их субстратов, отобравшихся с 2010 по 2015 г. в регионах, где производятся массовые заготовки съедобных грибов населением и коммерческими организациями Кировской, Костромской, Пензенской областей и Республики Коми (см. рисунок).

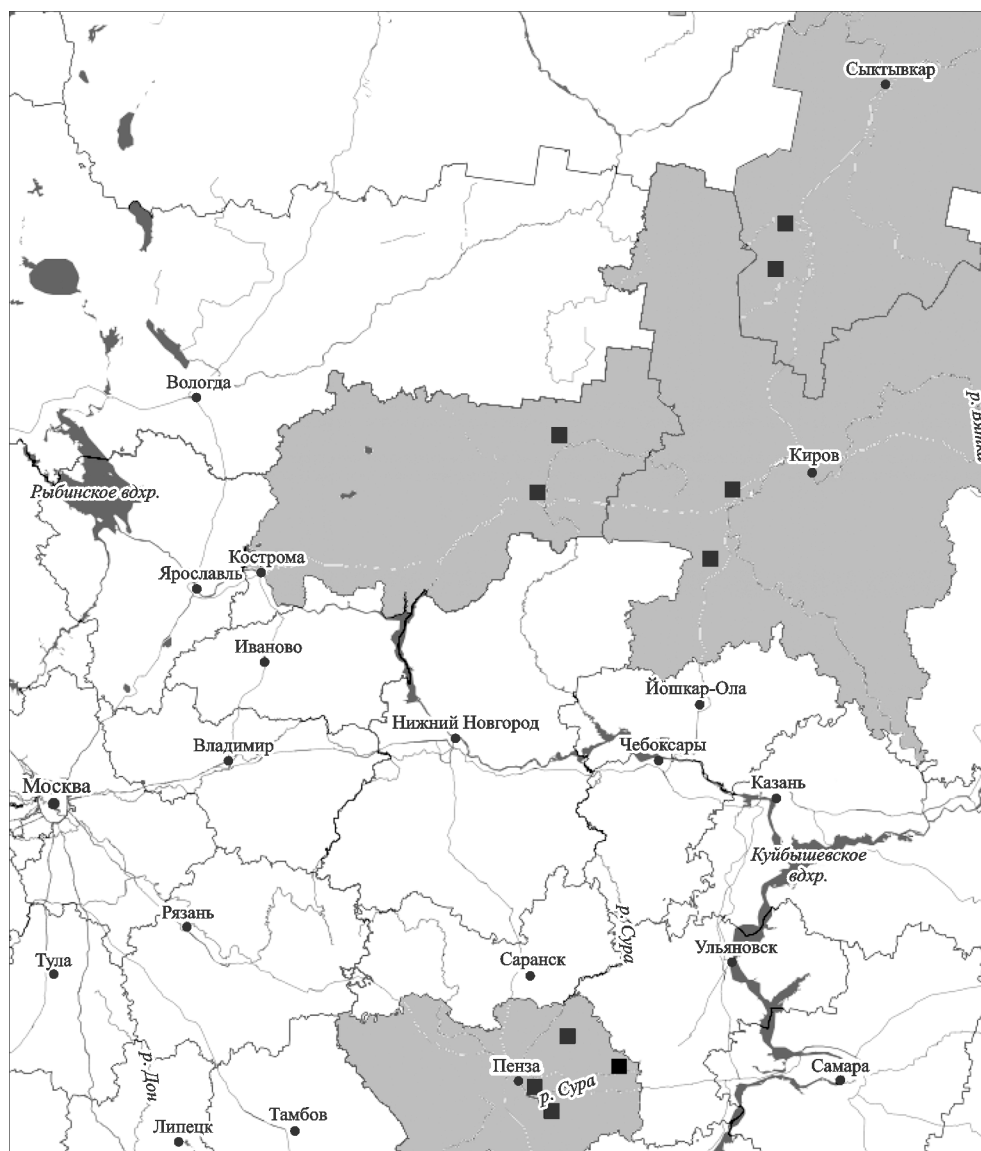
Плодовые тела культивируемых грибов и их субстраты отбирали на грибоводческих предприятиях Пензенской обл. (*Agaricus bisporus*, *Pleurotus ostreatus*), а также выращивали в Лаборатории микологии Пензенской государственной сельскохозяйственной академии (*Flammulina velutipes*, *Ganoderma lucidum*, *Lentinula edodes*). Кроме того, анализировали партии грибов (*L. edodes*, *Pholiota glutinosa*), закупленные ООО «Экопродукт» в Китае. Гербаризацию и определение собранных коллекций проводили общепринятыми методами, используемыми при полевых микологических исследованиях (Bondartsev, Singer, 1950; Moser, 1978; Knudsen, Vesterholt, 2008).

Актуальность видовых названий грибов выверяли с помощью номенклатурной базы данных MucBank (2016).

Анализ образцов грибов и субстратов, на которых они произрастали, выполнен на атомно-адсорбционном спектрометре МГА-915 МД. Метод атомно-адсорбционной спектрометрии основан на измерении поглощения излучения резонансной длины атомным паром определяемого элемента, образующегося в результате атомизации раствора анализируемой пробы.

Подготовку проб и их анализ проводили по следующей методике. Навеску высушенной пробы минерализовали в муфельной печи в течение 5 ч, постепенно повышая температуру от 250 до 450 °С (до получения серой золы). Полученный минеральный остаток растворяли в растворе азотной кислоты, нагревая его на водяной бане до растворения солей; затем упаривали до влажных солей; добавляли фоновый раствор и количественно переносили в мерную колбу, доводя до определенного объема фоновым раствором азотной кислоты. Пробы дозировали в графитовую кювету не менее 3 раз, измеряя массовую концентрацию элемента. При помощи программного обеспечения AA Spectrometer MGA находили среднее арифметическое значение полученной концентрации и его относительное среднее квадратическое отклонение (оно не превышало 6 %). Затем производили пересчет на массу свежих грибов.

Лабораторные исследования осуществлялись на базе Научно-исследовательской лаборатории Филиа-



Районы проведенных исследований.

Темным прямоугольником обозначены места отбора проб.

ла Федерального управления по безопасному хранению и уничтожению химического оружия при Министерстве промышленности и торговли РФ и в производственных лабораториях ООО «Экопродукт».

Для количественной оценки способности накапливать химические элементы биологическими объектами, в частности грибами, использовали показатель — коэффициент накопления (КН) — отношение содержания элемента в плодовом теле к его содержанию в субстрате (Ivanov et al., 2008).

Для оценки изменения содержания Cd в плодовых телах при переработке — варке, мариновании и засоле нами использовался коэффициент уменьшения, представляющий собой отношение содержания Cd в свежих грибах к его содержанию в грибах переработанных.

## Результаты

Для изучения закономерностей накопления Cd агарикомицетами было взято по десять наиболее распространенных видов, относящихся к трофическим группам симбиотрофов, ксилотрофов и напочвенных сапротрофов (табл. 1). В результате было установлено, что наиболее активными накопителями Cd являются симбиотрофы, которым свойственны максимальные концентрации содержания Cd в плодовых телах. Напочвенные сапротрофы и ксилотрофы накапливают изучаемый элемент в несколько меньших количествах.

По содержанию Cd плодовые тела отдельных видов симбиотрофов существенно отличаются друг от друга. Среди представителей всех изученных трофических групп выделяются виды, у которых КН рассматриваемого элемента превышает 1, т. е. они являются

Таблица 1

## Содержание Cd в плодовых телах грибов, субстратах и значения КН

Названия видов и трофических групп	Содержание в плодовом теле, мг/кг	Содержание в субстрате, мг/кг	КН
Симбиотрофы			
<i>Amanita muscaria</i> (L.) Lam.	1.350 ± 0.401	0.136 ± 0.049	9.926
<i>Royoporus badius</i> (Pers.) A. B. De	0.031 ± 0.009	0.084 ± 0.019	0.369
<i>Xerocomellus chrysenteron</i> (Bull.) Sutara	0.410 ± 0.230	0.136 ± 0.031	3.014
<i>Xerocomus subtomentosus</i> (L.) Quél.	0.018 ± 0.006	0.130 ± 0.031	0.138
<i>Lactarius pubescens</i> Fr.	0.008 ± 0.002	0.130 ± 0.031	0.061
<i>Leccinum aurantiacum</i> (Bull.) Gray	0.009 ± 0.002	0.136 ± 0.031	0.066
<i>Paxillus involutus</i> (Batsch) Fr.	0.006 ± 0.003	0.136 ± 0.031	0.044
<i>Russula foetens</i> Pers.	0.180 ± 0.054	0.130 ± 0.031	1.384
<i>Suillus granulatus</i> (L.) Roussel	0.021 ± 0.006	0.136 ± 0.31	0.154
<i>S. bovinus</i> (L.) Roussel	0.003 ± 0.009	0.084 ± 0.019	0.035
Средний показатель	0.204	0.124	0.881
Ксилотрофы			
<i>Fistulina hepatica</i> (Schaeff.) With.	0.005 ± 0.002	0.042 ± 0.012	0.119
<i>Flammulina velutipes</i> (Curtis) Singer	0.084 ± 0.023	0.035 ± 0.105	2.400
<i>Fomes fomentarius</i> (L.) Fr.	0.086 ± 0.037	0.037 ± 0.113	2.324
<i>Ganoderma applanatum</i> (Pers.) Pat.	0.052 ± 0.016	0.042 ± 0.012	1.238
<i>Hypholoma lateritium</i> (Schaeff.) P. Kumm.	0.017 ± 0.005	0.058 ± 0.017	0.293
<i>Inonotus obliquus</i> (Pers.) Pilát	0.009 ± 0.002	0.056 ± 0.015	0.161
<i>Neolentinus lepideus</i> (Fr.) Redhead et Ginns	0.002 ± 0.004	0.015 ± 0.046	0.133
<i>Piptoporus betulinus</i> (Bull.) P. Karst.	0.002 ± 0.001	0.091 ± 0.022	0.022
<i>Pleurotus ostreatus</i> (Jacq.) P. Kumm.	0.041 ± 0.007	0.028 ± 0.012	1.464
<i>Trichaptum abietinum</i> (Dicks.) Ryvarden	0.046 ± 0.013	0.026 ± 0.007	1.779
Средний показатель	0.034	0.037	0.992
Напочвенные сапротрофы			
<i>Agaricus arvensis</i> Schaeff.	0.029 ± 0.008	0.165 ± 0.049	0.176
<i>A. bitorquis</i> (Quél.) Sacc.	0.036 ± 0.011	0.165 ± 0.049	0.218
<i>A. campestris</i> L.	0.081 ± 0.055	0.250 ± 0.060	0.324
<i>Agrocybe praecox</i> (Pers.) Fayod	0.158 ± 0.014	0.250 ± 0.060	0.632
<i>Clitocybe gibba</i> (Pers.) P. Kumm.	0.125 ± 0.033	0.058 ± 0.002	2.155
<i>Gymnopus peronatus</i> (Bolton) Gray	0.315 ± 0.094	0.058 ± 0.001	5.431
<i>Macrolepiota procera</i> Singer	0.090 ± 0.027	0.058 ± 0.001	1.552
<i>Marasmius oreades</i> (Bolton) Fr.	0.044 ± 0.013	0.250 ± 0.060	0.176
<i>M. scorodoni</i> (Fr.) Fr.	0.420 ± 0.126	0.045 ± 0.001	9.333
<i>Lycoperdon perlatum</i> Pers.	0.145 ± 0.342	0.045 ± 0.001	3.222
Средний показатель	0.144	0.134	2.149
ПДК (SanPin 42-123-4089-86)	0.1	—	—

биоаккумуляторами Cd. К ним относятся *Amanita muscaria*, *Russula foetens* и *Xerocomellus chrysenteron*. Среди названных видов особо выделяется *A. muscaria*, у которого содержание Cd превышало средний для симбиотрофов показатель в 6.5 раз, а КН — выше среднего в 6.3 раза.

Среди напочвенных сапротрофов биоаккумуляторами Cd являются *Clitocybe gibba*, *Gymnopus peronatus*, *Macrolepiota procera*, *Marasmius scorodoni* и *Lycoperdon perlatum*, т. е. виды, развивающиеся чаще всего на лесной подстилке. Однако, несмотря на большие значения КН, содержание Cd в плодовых телах пе-

речисленных видов по сравнению с симбиотрофами невысоко. Это объясняется тем, что лесная подстилка (горизонт A<sub>0</sub>) содержит значительно меньше Cd, чем почвенный горизонт A<sub>1</sub>, где развивается мицелий симбиотрофов. Среди гумусовых сапротрофов (*Agaricus arvensis*, *A. bitorquis*, *A. campestris*, *Agrocybe praecox* и *Marasmius oreades*) видов, имеющих КН более 1, обнаружено не было.

Среди видов ксилотрофов — накопителей Cd, имеющих КН больше 1, представлены грибы *Fomes fomentarius*, *Ganoderma applanatum* с многолетними деревянистыми плодовыми телами, в том числе обладающие

Таблица 2

## Содержание Cd в плодовых телах важнейших видов съедобных грибов, субстратах и значения КН

Названия видов	Содержание в плодовом теле, мг/кг	Содержание в питающем субстрате, мг/кг	КН
<i>Armillaria ostoyae</i> (Romagn.) Herink	0.052 ± 0.015	0.087 ± 0.026	0.074
<i>Boletus edulis</i> Bull.	0.087 ± 0.034	0.136 ± 0.031	0.580
<i>B. pinophilus</i> Pilát	0.063 ± 0.002	0.165 ± 0.049	0.639
<i>B. reticulatus</i> Schaeff.	0.077 ± 0.002	0.130 ± 0.031	0.181
<i>Cantharellus cibarius</i> Fr.	0.031 ± 0.007	0.130 ± 0.031	0.484
<i>Lactarius citriolens</i> Pouzar	0.017 ± 0.001	0.136 ± 0.031	0.066
<i>L. deliciosus</i> (L.) Gray	0.054 ± 0.016	0.130 ± 0.031	0.615
<i>L. resimus</i> (Fr.) Fr.	0.021 ± 0.006	0.165 ± 0.049	0.078
<i>L. torminosus</i> Gray	0.024 ± 0.070	0.136 ± 0.031	0.044
<i>Leccinum albostipitatum</i> den Bakken et Noordel.	0.012 ± 0.036	0.130 ± 0.031	0.161
<i>L. scabrum</i> (Bull.) Gray	0.016 ± 0.005	0.130 ± 0.031	0.184
<i>L. versipelle</i> (Fr. et Hök) Snell	0.007 ± 0.002	0.105 ± 0.005	0.523
<i>Suillus luteus</i> (L.) Rousell	0.024 ± 0.007	0.084 ± 0.019	0.369
<i>Russula delica</i> Fr.	0.022 ± 0.006	0.130 ± 0.031	0.138
Средний показатель	0.036	0.118	0.288
ПДК	0.1	—	—

лекарственными свойствами, с однолетними кожистыми (*Trichaptum abietinum*) и с сочными короткоживущими съедобными плодовыми телами агарикоидного типа (*Flammulina velutipes*, *Pleurotus ostreatus*). Какой-либо зависимости накопления Cd от консистенции плодовых тел в ходе исследований выявлено не было.

В связи с тем что Cd является одним из самых опасных для здоровья человека токсичных элементов, были проведены специальные исследования его содержания в плодовых телах наиболее распространенных заготавливаемых населением и коммерческими организациями съедобных грибов (табл. 2). Установлено, что все изученные виды имеют КН менее 1, т. е. не являются накопителями рассматриваемого химического элемента, а средние показатели содержания Cd для них не превышают значения ПДК.

Среднее содержание Cd в съедобных грибах, собранных на незагрязненных почвах Пензенской обл., составляет 0.036 мг/кг. Как показывает анализ литературных данных по другим регионам нашей страны и на территории зарубежных стран, средние показатели выражаются близкими значениями (Ita et al., 2006; Konuk et al., 2007; Otnyucova et al., 2012). Как показывает сравнение, содержание рассматриваемого элемента в продукции растениеводства в условиях районов исследований выражается близкими величинами. Для зерна пшеницы оно составляет 0.025, для яблок — 0.024, для картофеля — 0.012 мг/кг. В продуктах животного происхождения, особенно в морской рыбе и моллюсках, Cd содержится в значительно больших количествах (Andronnikov et al., 2002; Pasuycova, 2005). Это дает основание считать, что наиболее распространенные виды дикорастущих съедобных грибов не следует относить к категории продуктов с повышенным содержанием Cd.

По содержанию Cd разные виды съедобных грибов отличаются друг от друга. Наибольшее количество этого элемента содержат представляющие собой ценное грибное сырье виды *Boletus edulis*, *B. pinophilus*, *B. reticulatus*, объединяемые под общим названием «белый гриб». Среднее фоновое содержания Cd в этих грибах на незагрязненных почвах приближается к значению ПДК (табл. 2). На данную закономерность указывают и другие авторы (Sen et al., 2012; Koroleva et al., 2014; Širić et al., 2014). Для выяснения, является ли высокое содержания Cd особенностью всех видов рода *Boletus* s. l. или оно свойственно только перечисленным выше видам, были проведены дополнительные исследования, в ходе которых анализировались плодовые тела еще девяти видов, относящихся к рассматриваемому роду (табл. 3). В результате анализов было установлено, что среднее содержание Cd, более высокое по сравнению с другими видами рода, свойственно только *B. edulis* и *B. pinophilus*. Остальные виды этого рода, изученные нами, накапливали рассматриваемый элемент в значительно меньших количествах.

Проблема содержания Cd возникает и при оценке качества искусственно выращенных съедобных грибов. Как показали результаты исследований, содержание Cd в плодовых телах всех изученных видов было ниже ПДК (табл. 4). Однако все виды, кроме *Agaricus bisporus*, имели КН выше 1. Особенно выделялись *Ganoderma lucidum* и *Lentinula edodes*. Источником Cd в них может быть суперфосфат, который входит в состав некоторых рецептов приготовления субстратов. В связи этим за содержанием Cd в искусственно выращенных съедобных грибах необходим такой же жесткий контроль, как и в дикорастущих (Ivanov, Koryagin, 2014). В партиях импортируемого из Китая сушеного *L. edodes* содержание Cd в среднем составляло

Таблица 3

Содержание Cd в плодовых телах грибов рода *Boletus* s. l., субстратах и значения КН

Названия видов	Содержание в плодовом теле, мг/кг	Содержание в питающем субстрате, мг/кг	КН
<i>Boletus calopus</i> Pers.	0.019 ± 0.005	0.165 ± 0.049	0.115
<i>B. erythropus</i> Pers.	0.004 ± 0.001	0.165 ± 0.049	0.024
<i>B. impolitus</i> Fr.	0.013 ± 0.004	0.165 ± 0.049	0.078
<i>B. fechtneri</i> Velen.	0.007 ± 0.002	0.165 ± 0.049	0.042
<i>B. pulverulentus</i> Opat.	0.018 ± 0.005	0.250 ± 0.060	0.072
<i>B. radicans</i> Pers.	0.028 ± 0.008	0.165 ± 0.049	0.169
<i>B. rhodopurpureus</i> Smotl.	0.004 ± 0.001	0.165 ± 0.049	0.024
<i>B. rhodoxanthus</i> (Krombh.) Kallenb	0.008 ± 0.002	0.165 ± 0.049	0.048
<i>B. satanas</i> Lentz	0.008 ± 0.002	0.165 ± 0.049	0.048
Средний показатель	0.012	0.174	0.068

Таблица 4

## Содержание Cd в плодовых телах культивируемых грибов, субстратах и значения КН

Названия видов	Содержание в плодовом теле, мг/кг	Содержание в питающем субстрате, мг/кг	КН
<i>Agaricus bisporus</i> (J. E. Lange) Imbach	0.007 ± 0.002	0.026 ± 0.005	0.269
<i>Flammulina velutipes</i> (Curtis) Singer	0.098 ± 0.029	0.088 ± 0.026	1.114
<i>Ganoderma lucidum</i> (Curtis) P. Karst.	0.021 ± 0.006	0.003 ± 0.001	7.000
<i>Lentinula edodes</i> (Berk.) Pegler	0.031 ± 0.006	0.006 ± 0.002	5.167
<i>Pleurotus ostreatus</i>	0.025 ± 0.008	0.016 ± 0.004	1.563
Средний показатель	0.036	0.028	3.022

0.519 мг/кг, что значительно выше, чем в сушеных грибах отечественного производства. Однако это значение соответствует ПДК Cd в грибах, принятому в Китае. Высокое содержание изучаемого элемента было зафиксировано и для сушеных плодовых тел *Pholiota glutinosa* того же происхождения.

Средний показатель для девяти исследованных образцов составил 0.116 мг/кг.

Среднее содержание Cd в исследованных образцах плодовых тел искусственно выращенных грибов,

согласно табл. 4, составляет 0.036 мг/кг и является аналогичным величине в дикорастущих съедобных грибах.

Проблема накопления Cd в плодовых телах съедобных грибов изучалась нами и в географическом аспекте (табл. 5).

Как показали результаты измерений, средние значения содержания Cd в съедобных грибах во всех изученных регионах выражались близкими показателями и не выходили за пределы ПДК. Все виды широко

Таблица 5

## Содержание Cd в плодовых телах важнейших видов съедобных грибов, собранных в различных регионах европейской части России

Виды грибов	Республика Коми	Кировская обл.	Костромская обл.	Пензенская обл.
<i>Armillaria ostoyae</i>	0.081 ± 0.024	0.029 ± 0.002	0.052 ± 0.015	0.087 ± 0.026
<i>Boletus edulis</i>	0.048 ± 0.048	0.069 ± 0.003	0.033 ± 0.002	0.063 ± 0.002
<i>B. pinophilus</i>	0.091 ± 0.027	0.077 ± 0.026	0.086 ± 0.026	0.081 ± 0.022
<i>Cantharellus cibarius</i>	0.055 ± 0.016	0.027 ± 0.003	0.031 ± 0.009	0.031 ± 0.007
<i>Lactarius resimus</i>	0.018 ± 0.001	0.015 ± 0.001	0.017 ± 0.001	0.017 ± 0.001
<i>L. torminosus</i>	0.007 ± 0.002	0.011 ± 0.012	0.005 ± 0.002	0.024 ± 0.070
<i>Leccinum scabrum</i>	0.026 ± 0.008	0.014 ± 0.002	0.011 ± 0.003	0.016 ± 0.005
<i>L. versipelle</i>	0.014 ± 0.004	0.017 ± 0.006	0.014 ± 0.004	0.007 ± 0.002
<i>Suillus luteus</i>	0.044 ± 0.001	0.042 ± 0.017	0.031 ± 0.005	0.024 ± 0.007
Средний показатель	0.038	0.033	0.031	0.038

Таблица 6

## Содержание Cd в свежих, соленых и маринованных грибах и КУ

Виды грибов	Содержание Cd		КУ
	в свежих грибах, мг/кг	в соленых и маринованных грибах, мг/кг	
<i>Armillaria ostoyae</i>	0.062 ± 0.019	0.023 ± 0.007	2.696
<i>Boletus pinophilus</i>	0.083 ± 0.025	0.016 ± 0.008	5.188
<i>Cantharellus cibarius</i>	0.036 ± 0.011	0.005 ± 0.002	7.200
<i>Lactarius citriolens</i>	0.018 ± 0.005	0.010 ± 0.003	1.800
<i>L. deliciosus</i>	0.054 ± 0.016	0.007 ± 0.002	7.714
<i>L. necator</i> (Bull.) Pers.	0.021 ± 0.006	0.006 ± 0.002	3.500
<i>L. resimus</i>	0.016 ± 0.005	0.011 ± 0.003	1.455
<i>L. torminosus</i>	0.013 ± 0.004	0.009 ± 0.003	1.444
<i>L. trivialis</i> (Fr.) Fr.	0.007 ± 0.002	0.004 ± 0.001	1.750
<i>Leccinum versipelle</i>	0.013 ± 0.004	0.010 ± 0.003	1.300
<i>Suillus luteus</i>	0.035 ± 0.011	0.005 ± 0.002	7.000
<i>S. variegatus</i> (Sw.) Kuntze	0.025 ± 0.008	0.006 ± 0.002	4.167
Средний показатель	0.032	0.009	3.768

заготавливаемых съедобных грибов имеют КН Cd менее 1, т. е. они не являются его накопителями (табл. 5). Однако по содержанию Cd в плодовых телах они отличаются друг от друга. Наиболее высокое содержание рассматриваемого элемента во всех регионах, где производился отбор проб, установлено для *Boletus pinophilus*. Минимальное содержание Cd было зафиксировано для *Leccinum versipelle*.

Соединения Cd очень подвижны и легко извлекаются водой (Bakaitis, Che, 2012), поэтому при переработке содержание Cd в грибах изменяется (табл. 6). Количественно это изменение может быть выражено коэффициентом уменьшения (КУ). В среднем для всех изученных видов этот показатель составляет 3.3. Однако у разных видов его значения имеют большие отличия. Минимальные значения (менее 2) характерны для видов *Lactarius citriolens*, *L. resimus*, *L. torminosus*, *L. trivialis*, *Leccinum versipelle*; максимальные (более 6) — для *Cantharellus cibarius*, *Lactarius deliciosus*, *Suillus luteus*. Вероятно, это зависит от того, в составе каких соединений находится Cd. Чем прочнее его связи с органическими молекулами, тем слабее он экстрагируется водой при переработке. Полученные данные позволяют предположить, что у разных видов агарикомицетов Cd присутствует в плодовых телах в различных формах.

Основными видами съедобных грибов, которые используются для сушки в промышленных масштабах, являются *Boletus pinophilus* и *Leccinum versipelle*. В ходе изучения архивных данных ООО «Экопродукт» за 2005—2014 гг. были рассмотрены результаты измерений содержания Cd в 80 пробах заготовленного грибного сырья (по 40 для каждого вида). В результате было установлено, что содержание Cd при их сушке увеличивается в 8—12 раз в зависимости от содержания влаги в плодовом теле. Для *Boletus pinophilus* оно в среднем составило 0.30 мг/кг сушеного гриба, для *Leccinum versipelle* — 0.25 мг/кг.

В ходе исследований нами было установлено, что содержание Cd увеличивается по мере развития плодовых тел. В процессе созревания спор у старых грибов этот элемент накапливается в гименофоре. Его содержание в трубочках болетоидных грибов может быть выше, чем в траме ножки и шляпки в 10—20 раз. У молодых плодовых тел с незрелым гименофором такой разницы не наблюдается, поэтому средние показатели содержания Cd в пробах грибов оказываются в несколько раз ниже. Кроме того, в траме шляпки содержание Cd также оказывается в 3—5 раз выше, чем в ножке. В связи с этим для получения объективных результатов измерений необходимо делать смешанные пробы, включающие в себя все части плодовых тел.

На накопление Cd в плодовых телах агарикомицетов может оказывать влияние загрязнение почвы. Этот процесс изучался в условиях Пензенской обл. в лесном массиве, прилежащем к полигону, на котором в 50-х годах прошлого века проводилось сжигание тары от авиационных бомб с содержащим Cd лакокрасочным покрытием. Это вызвало сильное загрязнение почвы рассматриваемым элементом. Оно составляло 4.5—7.5 мг/кг. В этих условиях было отмечено восемь видов грибов изучаемой группы. Как показали измерения, в их плодовых телах концентрации Cd возрастали в соответствии со свойственными им коэффициентами накопления. Максимальная концентрация — 28.74 мг/кг выявлена у *Amanita muscaria*. У других видов содержание Cd было значительно меньшим, но во всех случаях существенно превышало ПДК; например, у *Armillaria ostoyae* оно составляло 6.18, у *Lactarius necator* — 2.33, у *Suillus luteus* — 2.25 мг/кг, у *Clitocybe gibba* — 1.84, у *Lycoperdon perlatum* — 1.81, у *Paxillus involutus* — 1.45, у *Lactarius pubescens* — 1.3 мг/кг.

В регионах, где производился отбор проб плодовых тел агарикомицетов, распространены дерново-подзолистые и светло-серые лесные почвы различ-

ного гранулометрического состава (Zaydfudim et al., 2012). Как показал анализ образцов, отобранных из перечисленных выше разновидностей почв, содержание в них Cd находится в пределах ориентировочно допустимых концентраций (ОДК) химических веществ в почве (2009 г.). В группе почв легкого механического состава четко прослеживается тенденция уменьшения содержания Cd в зависимости от содержания физического песка и мощности почвенного горизонта. Оно колеблется от 0.07 до 0.14 мг/кг при ОДК — 0.50 мг/кг. В суглинистых почвах содержание изучаемого элемента несколько выше, чем в супесях. Максимального показателя, 0.25 мг/кг, оно достигает в серой лесной тяжелосуглинистой почве, имеющей наибольшую плотностную способность (Ivanov et al., 2015).

В ходе исследований, проводившихся на территории Пензенской обл., было установлено, что содержание Cd в плодовых телах грибов увеличивается и при незначительном, в 4—5 раз превышающем фон, но не выходящем за пределы ОДК загрязнении почвы. За время исследования такой высокой чувствительности к изменению концентраций не наблюдалось ни по одному металлу (Ivanov et al., 2007, 2008). Вероятно, это объясняется очень высокой подвижностью соединений рассматриваемого элемента. Одним из важнейших факторов загрязнения сельскохозяйственных земель Cd является широкое применение фосфорных удобрений, полученных из Кольских апатитов (Potatueva, 1994). Как показали проведенные исследования, на залежных землях, зарастающих лесом, сохраняется несколько повышенное содержание этого элемента по сравнению с фоном. Например, на светло-серой лесной среднемошной супесчаной почве, содержащей Cd в количестве 0.34—0.48 мг/кг, т. е. в 3—4 раза больше, чем на незагрязненной почве, его содержание увеличивается и в грибах: в плодовых телах *Lactarius deliciosus* — до 0.12, *Leccinum scabrum* — до 0.18, *L. versipelle* — до 0.09 мг/кг. Таким образом, если содержание Cd в почве лишь приближается к ОДК, то для первых двух видов съедобных грибов оно уже превышает его. Поэтому значение ПДК, применяемое для экспертизы грибного сырья, в настоящее время является не совсем объективным. Фоновое содержание Cd и для таких ценных видов съедобных грибов, как *Boletus edulis* и *Russula delica*, выражается близкими к ПДК значениями. Между фоновыми значениями и ПДК должен быть значительно больший интервал.

Как показывает анализ зарубежного опыта, в ряде стран, в частности в Китае, ПДК Cd для грибной продукции составляет 0.5 мг/кг (China., 2012). Это в 5 раз больше, чем разрешено в России (SanPin 42-123-4089-86). Данная цифра является более объективной. Из 46 исследованных проб сушеных плодовых тел *Boletus pinophilus*, для которого характерно максимальное содержание Cd по сравнению с другими съедобными грибами, ни в одной не было зафиксировано содержание Cd выше этого показателя. Кроме того, максимальный уровень содержания Cd 0.5 мг/кг предлагался Продовольственной сельскохозяйственной организацией и Всемирной организацией здравоохранения Объединенных Наций (ФАО/ВОЗ) в 1987 г.

В связи с тем что микроэлементы в составе грибов находятся в связанном состоянии, как, например, в морепродуктах, содержание Cd следовало бы нормировать по аналогии с ними, а не с продукцией растениеводства (Dudka, Wasser, 1987). Если для моллюсков и ракообразных устанавливается величина ПДК 2 мг/кг, как концентрация безопасная для здоровья человека, то и для грибов, на наш взгляд, она должна выражаться близким значением.

## Обсуждение

Среди представителей трофических групп агарикомицетов наиболее активными накопителями Cd являются симбиотрофы. Напочвенные сапротрофы и ксилотрофы накапливают изучаемый элемент в несколько меньших количествах.

По содержанию Cd плодовые тела отдельных видов существенно отличаются друг от друга. Наиболее активными накопителями исследуемого элемента среди симбиотрофов являются *Amanita muscaria*, *Xerocommellus chrysenteron* и *Russula foetens*; среди напочвенных сапротрофов — *Clitocybe gibba*, *Gymnopus peronatus*, *Macrolepiota procera*, *Marasmius scorodoni* и *Lycoperdon perlatum*; среди ксилотрофов — *Flammulina velutipes*, *Fomes fomentarius*, *Ganoderma applanatum*, *Pleurotus ostreatus*, *Trichaptum abietinum*.

Все виды широко заготавливаемых съедобных грибов имеют КН Cd менее 1, т. е. они не являются его накопителями. Однако по содержанию Cd в плодовых телах они отличаются друг от друга. Наиболее высоким содержанием рассматриваемого элемента во всех регионах, где осуществлялся отбор образцов, характеризовался *Boletus pinophilus*. Минимальное содержание Cd было зафиксировано для *Leccinum versipelle*.

При переработке содержание Cd в грибах изменяется. В маринованных и соленых грибах после варки или вымачивания оно снижается в среднем в 3.3 раза. При сушке, напротив, увеличивается в среднем в 8—12 раз.

Все изученные виды культивируемых грибов, кроме *Agaricus bisporus*, имели КН Cd выше 1. Особенно выделялись *Ganoderma lucidum* и *Lentinula edodes*. В связи с этим за содержанием Cd в субстратах для выращивания грибов необходимо проводить строгий контроль.

Содержание Cd в плодовых телах грибов увеличивается даже при незначительном, в 4—5 раз превышающем фон, но не выходящем за пределы ОДК загрязнении почвы. Такой высокой чувствительности к изменению концентраций не наблюдалось ни по одному металлу. Возможно, это объясняется очень высокой подвижностью рассматриваемого элемента.

Применяемое в России для экспертизы грибного сырья значение ПДК является не совсем объективным. Между фоновыми значениями и ПДК должен быть значительно больший интервал. В связи с тем что микроэлементы в составе грибов находятся в связанном состоянии, как, например, в морепродуктах, содержание Cd следовало бы нормировать по аналогии с ними,



а не с овощами. Если для моллюсков и ракообразных устанавливается величина ПДК 2 мг/кг, как концентрация безопасная для здоровья человека, то и для грибов, очевидно, она должна выражаться близким значением.

## REFERENCES

- Andronnikov VB, Korotneva NV, Pashkova IM (2002) Heavy metals content in various tissues of *Illex illecebrosus calmar*. *Ecologicheskaya khimiya* 11(1):40—44 (in Russ.)
- Bakaitis VI, Che SR (2012) Steeping influence on the content of heavy metals in mushrooms. *Tekhnika i tekhnologiya pishchevykh proizvodstv* 4:453—457 (in Russ.)
- Bondartsev AS, Singer RA (1950) Recommendations on collection of higher basidial mushrooms for their scientific study. *Trudy Botanicheskogo Instituta AN SSSR. Sporye rasteniya* 2:499—543 (in Russ.)
- China. Food safety standard of 2012 (2012) Pekin
- Demirbas A (2001) Concentration of 21 metals in 18 species of mushroom growing in the East Black Sea Region. *Food Chem* 75:453—457
- Dudka IA, Wasser SP (1987) Reference book of mycologist and mushroom hunter. *Naukova Dumka, Kiev* (in Russ.)
- Ita BN, Essien JP, Ebong GA (2006) Heavy metal levels in fruiting bodies of edible and non-edible mushrooms from the Delta Region of Nigeria. *J Agriculture Soc Sci* 2:84—87
- Ivanov AI, Gorokhova AG, Andreyeva MI (2015) Monitoring of cadmium content in forest ecosystems of Volga Highland. XXI: Itogi proshlogo i problemi nastoyashchego. *Nauchno-metodicheskiy zhurnal* 5(27):15—20 (in Russ.)
- Ivanov AI, Koryagin YuV (2014) Technology of shiitake growing. *Shkola gribovodstva* 2(86):12—15 (in Russ.)
- Ivanov AI, Kostychev AA (2007) Nature of some heavy metals and arsenic accumulation in *Boletales* mushrooms. *Mikologiya i fitopatologiya* 6(41):500—505 (in Russ.)
- Ivanov AI, Kostychev AA, Skobanov AV (2008) Accumulation of heavy metals and arsenic by basidiomes of macromycetes of different trophic and taxonomical groups. *Povolzhskiy ekologicheskiy zhurnal* 3:190—199 (in Russ.)
- Kalac P, Svoboda L, Havlickova B (2004) Contents of cadmium and mercury in edible mushroom. *J Appl Biomed* 2:15—20
- Knudsen H, Vesterholt J (2008) *Funga Nordica. Agaricoid, boletoid and cyphelloid genera*. Nordvamp, Copenhagen
- Konuk M, Afjon A, Yagiz D (2007) Minor element and heavy metal contents of wild and edible mushrooms from Western Black Sea Region of Turkey. *Fresen Env Bull* 16(11):1359—1362
- Koroleva YuV, Stegantsev VV, Vikhraneva OP, Chibisova NV (2014) Heavy metals accumulation by forest mushrooms in Kaliningrad Region. *Vestnik Baltiyskogo federal'nogo universiteta imeni Kanta* pp 78—85 (in Russ.)
- Maihara VA, Castro LP, Cahtarino MG, Figueira RCL (2008) Arsenic and cadmium content in edible mushroom from San Paulo, Brazil determined by YNAA and GF AAS. *J Radioanal Nucl Chem* 2:395—397
- Mleczeck M, Magdziak Z, Goliński P, Siwulski M, Stuper-Szablewska K (2013) Concentrations of minerals in selected edible mushroom species growing in Poland and their effect on human health. *Acta Sci Pol Technol Aliment* 12(2):203—214
- Moser M (1978) *Die Rohrlinge und Blatterpilze. Kleine Kryptogamenflora, lib/2*. Studgart, Gustav Fisher Verlag, NY
- Mycobank (2016) <http://www.mycobank.org/quickarch.aspx>. Accessed 22 07 2016
- Otnyukova TN, Zhizhayev AM, Kutafyeva NP, Dutbaeva AT (2012) Macromycetes as the environmental pollution bioindicators in Krasnoyarsk territory and its vitinites. *Vestnik KrasGAU* 2:101—112
- Pasyukova NG (2005) Content of heavy metals in Avacha Gulf flatfish tissues. *Vestnik Kamchatskogo filiala MUPK* 3:29—32 (in Russ.)
- Potatueva YuA (1994) The impact of long-term phosphoric fertilizer employment on accumulation of heavy metals in soil. *Agrokhimiya* 11:98—113 (in Russ.)
- SanPin 42-123-4089-86. Maximum permissible concentrations of heavy metals and arsenic in food raw materials and food products (approved by USSR Chief state health inspector 31.03.1986 N 4089-86), 17 pp (in Russ.)
- Sen I, Alli H, Celikkollu M, Balci A (2012) Trace metal contents of some wild-growing mushrooms in Bigadic (Balikesir), Turkey. *Turkish J Bot* 36:519—528
- Širić I, Kos I, Bedeković D, Aić AK, Kasap A (2014) Heavy metals in edible mushroom *Boletus reticulatus* Schaeff. collected from Zrin mountain, Croatia. *Periodicum Biologorum* 116(3):319—322
- Svoboda L, Zimmermannova K, Kalac P (2000) Concentrations of mercury, cadmium, lead and copper in fruiting bodies of edible mushrooms in an emission area of a copper smelter and a mercury smelter. *Sci Total Env* 246:61—67
- Zaydfudim PKh, Ivanov AI, Chupis VN (2012) Strategy and mechanism of innovative development of valley of the river of Sura (convergence planning). *Rita, Moskva* (in Russ.)
- Андронников В. Б., Коротнева Н. В., Пашкова И. М. (Andronnikov et al.) Содержание тяжелых металлов в различных тканях кальмара *Illex illecebrosus* // Экол. химия. 2002. № 11(1). С. 40—44.
- Бакайтис В. И., Че С. Р. (Bakaitis, Che) Влияние замачивания на содержания тяжелых металлов в грибах // Техника и технология пищевых производств. 2012. № 4.
- Бондарцев А. С., Зингер Р. А. Руководство по сбору высших базидиальных грибов для научного их изучения // Тр. Ботанического ин-та АН СССР. 1950. Сер. 2, вып. 6. С. 499—543.
- Дудка И. А., Вассер С. П. (Dudka, Wasser) Справочник миколога и грибника. Киев: Наук. думка, 1987. 534 с.
- Зайдфудим П. Х., Иванов А. И., Чупис В. Н. (Zaydfudim et al.) Стратегия и механизм инновационного развития долины реки Суры. (Конвергентное проектирование). Т. 1. М.; Торопец: Изд-во Рита, 2011. 184 с.
- Иванов А. И., Костычев А. А., Скобанов А. В. (Ivanov et al.) Аккумуляция тяжелых металлов и мышьяка базидиомами макромицетов различных трофических и таксономических групп // Поволж. экол. журн. 2008. № 3. С. 190—199.
- Иванов А. И., Горохова А. Г., Андреева М. И. (Ivanov et al.) Мониторинг содержания кадмия в лесных экосистемах Приволжской возвышенности // Итоги прошлого и проблемы настоящего: Науч.-метод. журн. 2015. № 5(27). С. 15—20.
- Иванов А. И., Корягин Ю. В. (Ivanov, Koryagin) Технология выращивания шиитаке // Школа грибоводства. 2014. № 2(86). С. 12—15.
- Иванов А. И., Костычев А. В. (Ivanov, Kostychev) Характер накопления некоторых металлов и мышьяка в базидиомах грибов порядка *Boletales* // Микология и фитопатология. 2007. Т. 41, вып. 6. С. 500—505.

Китай. Стандарт пищевой безопасности 2012 г. (China) Пекин, 2012. 14 с.

Королева Ю. В., Стеганцев В. В., Вихранева О. П., Чибисова Н. В. (Koroleva et al.) Аккумуляция тяжелых металлов лесными грибами в Калининградской области // Вест. Балтийского федерального ун-та им. И. Канта. 2014. С. 78—85.

Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве: ГН 2.1.7.2511-09. Утв. Главным санитарным врачом РФ 18 05 2009. Изд. офиц. М.: ИИЦ Минздрава России, 2009. 3 с.

Отнюкова Т. Н., Жижаяев А. М., Кутафьева Н. П., Думбаева А. Т. Макромицеты как биоиндикаторы загрязнения окружающей среды территории г. Красноярска и его окрестностей // Вест. КрасГАУ. 2012. № 11. С. 101—112.

Пасюкова Н. Г. (Pasyukova) Содержание тяжелых металлов в тканях камбаловых рыб Авачинского залива // Вест. Камчатского филиала МУПК. 2005. № 3. С. 29—32.

Попова М. Г. Содержание тяжелых металлов в съедобных грибах Центральной Якутии // Пища, экология, качество / Тр. V Международной науч.-практ. конф. РАСХН. Сиб. отд. ГНУ СибНИПТИП, Новосибирск, 2008. С. 319—321.

Потатуева Ю. А. (Potatueva) Влияние длительного применения фосфорных удобрений на накопление в почве тяжелых металлов // Агрохимия. 1994. № 11. С. 98—113.

Самохвалов С. Г., Чеботарев Н. А. Методические указания по атомно-адсорбционному определению микроэлементов в вытяжках из почв и растворах золы кормов и растений. ЦИНАО. М., 1977. 34 с.

Сан ПиН 42-123-4089-86. Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов и мышьяка в продовольственном сырье и пищевых продуктах. Утв. Главным санитарным врачом СССР 31.03.1986 № 4089-86. М., 1986. 17 с.

Поступила 18 02 2016