

Д18-2009-17

А. В. Горбунов*, С. М. Ляпунов*, О. И. Окина*,
М. В. Фронтасьева, С. С. Павлов

ОЦЕНКА ФАКТОРОВ,
ВЛИЯЮЩИХ НА МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ
БАЗИДИАЛЬНЫХ ГРИБОВ
ЕВРОПЕЙСКОЙ ЧАСТИ РОССИИ

Направлено в журнал «The Science of the Total Environment»

*Учреждение Российской академии наук Геологический институт,
Москва

Горбунов А. В. и др.

Д18-2009-17

Оценка факторов, влияющих на микроэлементный состав
базидиальных грибов европейской части России

В работе приведены данные о микроэлементном составе 12 видов базидиальных грибов европейской части России. Показано различие микроэлементного состава дикорастущих и искусственно культивируемых грибов. Оценено воздействие техногенного загрязнения на микроэлементный состав шампиньонов. Установлено, что в условиях, приведенных в данной работе, концентрирования Ni, Cu, Zn, Cd и Pb в белых грибах (*Boletus edulis*) не наблюдается. Высокое содержание перечисленных металлов в этих грибах обусловлено высоким содержанием их подвижных форм в почве. Показано, что высокая концентрация подвижных форм металлов в почве устанавливается в процессе естественного многолетнего накопления органического материала и последующего его разложения.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка ОИЯИ и Учреждении Российской академии наук Геологический институт, Москва.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2009

Gorbunov A. V. et al.

D18-2009-17

Assessment of Factors Influencing Trace Element Content
of Mushrooms from European Part of Russia

The results on trace element content in 12 species of basidial mushrooms from the European part of Russia are presented. Difference in the elemental content of wild and cultivated mushrooms is demonstrated. Assessment of technogenic contamination impact on trace element content of champignons is given. It was revealed that in the described conditions accumulation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in *Boletus edulis* is not observed. High content of the mentioned elements in these mushrooms is caused by high content of their mobile forms in soil. It was shown that the high concentration of mobile forms of metals in soil is establishing in the process of natural many years accumulation of organic matter followed by its decomposition.

The investigation has been performed at the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR, and Institution of the Russian Academy of Sciences Geological Institute, Moscow.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2009

ВВЕДЕНИЕ

Оценка поступления микроэлементов в организм человека с продуктами питания является одной из важных составляющих частей экологического мониторинга. Считается, что одним из важных поставщиков микроэлементов в организм человека могут служить съедобные грибы. По литературным данным, среди биотических компонентов наземных экосистем именно грибы могут накапливать максимальные концентрации микроэлементов в плодовых телах [1–3]. Однако, несмотря на то, что в последнее десятилетие было опубликовано множество статей, свидетельствующих о высокой концентрации тяжелых и токсичных металлов в грибах, сведения о потенциальной способности накопления следовых элементов грибами остаются противоречивыми [4–6].

Грибы — это большая группа эукариотных гетеротрофных организмов, выделенных в отдельное сообщество (*Mycota* или *Fungi*) и занимающих промежуточное положение между сообществами животных и растений. Грибы используют готовые органические соединения субстрата (опад, гумус) в качестве источника питания и биосинтеза новых соединений. Простые соединения перемещаются непосредственно через клеточные мембранны, более сложные разлагаются на мономеры с помощью внеклеточных ферментов. Есть сведения о связывании цинка органическими соединениями в метаболизме грибов, о включении кобальта в молекулу В₁₂ при синтезе этого витамина; описываются также случаи избирательного накопления токсичных металлов (например, селена, свинца, кadmия, ртути) некоторыми видами грибов [7–10]. С учетом многочисленных литературных данных сам факт высокой концентрации различных микроэлементов в грибах не вызывает сомнения. На этом основании сложилось устойчивое мнение о грибах как накопителях или концентраторах тяжелых и токсичных металлов. Именно здесь в применении терминов «накопление» и «концентрация» кроется, по мнению авторов, существенное противоречие. Действительно ли имеет место процесс накопления, или высокая концентрация микроэлементов объясняется какими-либо другими причинами?

Целью данной работы являлась оценка факторов, влияющих на накопление микроэлементов, в том числе тяжелых и токсичных металлов, базидиальными грибами. Для достижения этой цели было необходимо решить следующие задачи:

- определить диапазон концентрации микроэлементов в основных видах съедобных базидиомицетов, наиболее распространенных в европейской части России;
- оценить различие в содержании микроэлементов в грибах, произрастающих в различных эколого-геохимических условиях;
- определить уровни концентрации валовых и подвижных форм микроэлементов в субстрате распространения мицелия;
- оценить факторы, влияющие на микроэлементный состав плодовых тел грибов.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Отбор образцов плодовых тел грибов проводился в Москве, Московской, Калужской, Тверской, Горьковской, Тульской, Воронежской областях, в Беломорском государственном заповеднике и Карелии. Отбирались образцы *Boletus edulis*, *Leccinum scabrum*, *Leccinum aurantiacum*, *Suillus luteus*, *Russula vesca*, *Lactarius torminosus*, *Paxillus involutus*, *Cantharellus cibarius*, *Armillariella mellea*, *Agaricus bisporus*, *Agaricus campestris*, *Pleurotus ostreatus*. Также был произведен отбор плодовых тел белых грибов в прибрежных районах Исландии. В Тверской области одновременно с отбором образцов плодовых тел белых грибов был произведен отбор образцов почвы до глубины 40 см.

Элементный состав образцов определялся с помощью инструментального нейтронного активационного анализа (ИНАА) (Na, Mg, Cl, K, Ca, Sc, Cr, Fe, Co, Zn, As, Se, Br, Rb, Mo, Ag, Sb, I, Cs, La, W, Au, Hg и Th) и атомно-абсорбционной спектрометрии (AAC) (Mn, Ni, Cu, Cd, Pb) в лабораториях ГИН РАН (Москва) и ОИЯИ (Дубна) [11–13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены данные о микроэлементном составе микоризных грибов, почвенных сапропитов и сапропитов, паразитирующих на древесине. Эти данные показывают значительное превышение уровня ПДК содержания некоторых токсичных металлов в грибах. Так концентрация Se в белых грибах превышает ПДК в 2 раза, Cd — в 4 раза, Hg — в 1,1 раза, в подберезовиках и маслятах концентрация Cd превышает ПДК в 2 раза.

Наиболее насыщены микроэлементами белые грибы; в них следует отметить высокие концентрации Cl, Co, Br, Sb, I, Cs, Rb, Pb. В подберезовиках

Таблица 1. Средняя концентрация, медиана и стандартное отклонение содержания микроэлементов в некоторых базидомицетах, мкг/г

Эл-т	Белый (<i>Boletus edulis</i>), n = 29			Подберезовик (<i>Leccinum scabrum</i>), n = 20			Подосиновик (<i>Leccinum aurantiacum</i>), n = 11			ПДК
	C.ср	Мед.	Ст.от.	C.ср	Мед.	Ст.от.	C.ср	Мед.	Ст.от.	
Na	41	37	28	34	37	23	28	24	13	—
Mg	70	73	26	73	70	19	71	69	23	—
Cl	188	145	141	58	48	36	90	95	39	—
K, %	0,16	0,13	0,07	0,19	0,18	0,06	0,19	0,19	0,02	—
Ca	49	45	18	69	68	16	39	38	7	—
Sc	0,0006	0,0004	0,0005	0,0032	0,0035	0,0031	0,0002	0,0002	0,0001	—
Cr	0,044	0,035	0,032	0,067	0,035	0,068	0,024	0,024	0,004	0,2
Mn	0,9	0,7	0,4	0,7	0,6	0,3	0,9	0,9	0,6	—
Fe	5,5	4,7	2,6	6,6	4,7	7,0	2,6	2,1	1,9	—
Co	0,029	0,015	0,030	0,017	0,012	0,013	0,013	0,013	0,003	—
Ni	0,13	0,11	0,07	0,04	0,03	0,01	0,05	0,06	0,01	—
Cu	1,5	1,5	0,8	1,0	0,8	0,7	2,4	2,4	0,4	—
Zn	7,4	5,1	6,9	8,4	5,8	6,9	8,6	9,1	4,2	—
As	0,007	0,006	0,003	0,029	0,016	0,022	0,006	0,005	0,003	0,5
Se	1,08	1,12	0,75	0,21	0,26	0,20	0,04	0,05	0,02	0,5
Br	1,60	1,26	1,28	0,41	0,20	0,40	0,44	0,45	0,05	—
Rb	20,4	12,6	18,5	21,3	11,9	20,7	21,5	20,5	21,6	—
Mo	0,03	0,03	0,01	< 0,01	< 0,01	—	0,02	0,02	0,01	—
Cd	0,13	0,12	0,11	0,06	0,08	0,05	0,04	0,03	0,03	0,03
Ag	0,09	0,04	0,08	0,26	0,09	0,25	0,03	0,03	0,01	—
Sb	0,06	0,03	0,05	0,004	0,003	0,002	0,003	0,003	0,001	0,3
I	0,007	0,005	0,007	0,002	0,002	0,001	0,004	0,003	0,002	—
Cs	0,19	0,16	0,12	0,10	0,07	0,09	0,07	0,04	0,06	—
La	0,004	0,003	0,003	0,009	0,003	0,006	< 0,003	< 0,003	—	—
W	< 0,01	< 0,01	—	< 0,01	< 0,01	—	< 0,01	< 0,01	—	—
Au	0,0003	0,0005	0,0003	0,0003	0,0004	0,0003	0,0002	0,0001	0,0001	—
Hg	0,063	0,052	0,056	0,039	0,024	0,036	0,010	0,009	0,004	0,05
Th	0,001	0,001	0,0005	0,003	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	—
Pb	0,04	0,03	0,02	0,03	0,03	0,004	0,03	0,02	0,006	0,5

Продолжение таблицы 1

Эл-т	Маслята (<i>Suillus luteus</i>), n = 17			Сыроежка (<i>Russula vesca</i>), n = 15			Волнушка (<i>Lactarius torminosus</i>), n = 6			ПДК
	С.ср	Мед.	Ст.от.	С.ср	Мед.	Ст.от.	С.ср	Мед.	Ст.от.	
Na	41	42	10	74	74	39	19	20	5	—
Mg	76	103	56	1734	1754	98	103	105	35	—
Cl	122	101	39	1878	1872	523	39	37	20	—
K, %	0,13	0,11	0,04	0,42	0,37	0,12	0,16	0,16	0,07	—
Ca	80	82	6	47	44	14	54	56	4,8	—
Sc	0,0003	0,0003	0,0001	0,003	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001	—
Cr	0,029	0,028	0,008	0,10	0,09	0,07	0,06	0,04	0,05	0,2
Mn	0,5	0,5	0,1	1,7	1,5	1,1	1,3	1,5	0,5	—
Fe	4,5	4,6	0,7	9,9	9,4	4,3	8,4	9,3	3,2	—
Co	0,009	0,008	0,002	0,05	0,04	0,04	0,023	0,027	0,012	—
Ni	0,06	0,06	0,01	0,19	0,22	0,13	0,15	0,11	0,05	—
Cu	0,7	0,6	0,3	2,2	2,1	0,3	1,1	1,1	0,31	—
Zn	4,8	5,0	0,8	8,0	7,6	1,1	5,6	5,9	0,8	—
As	< 0,003	< 0,003	—	0,01	0,01	0,01	0,04	0,04	0,01	0,5
Se	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,05	0,03	0,04	0,5
Br	0,05	0,05	0,02	0,20	0,22	0,08	0,07	0,06	0,05	—
Rb	16,2	15,7	2,1	2,2	2,1	0,4	47	60	36	—
Mo	< 0,01	< 0,01	—	0,007	0,007	0,003	< 0,01	< 0,01	—	—
Cd	0,06	0,05	0,02	0,023	0,021	0,009	0,02	0,02	0,01	0,03
Ag	< 0,01	< 0,01	—	0,10	0,12	0,06	0,02	0,02	0,007	—
Sb	0,002	0,002	0,001	0,010	0,007	0,010	0,007	0,008	0,004	0,3
I	0,003	0,003	0,002	0,074	0,071	0,006	0,005	0,005	0,004	—
Cs	0,21	0,22	0,03	0,01	0,01	0,004	0,97	1,23	0,78	—
La	< 0,003	< 0,003	—	0,013	0,013	0,006	0,005	0,005	0,002	—
W	< 0,01	< 0,01	—	0,031	0,022	0,03	< 0,01	< 0,01	—	—
Au	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	1E-04	0,0001	0,0001	—
Hg	0,010	0,010	0,003	0,005	0,005	0,002	0,008	0,008	0,004	0,05
Th	< 0,001	< 0,001	—	0,002	0,002	0,0006	0,001	0,001	0,001	—
Pb	< 0,02	< 0,02	—	0,05	0,06	0,005	0,09	0,10	0,03	0,5

Продолжение таблицы 1

Эл-т	Свинушка (<i>Paxillus involutus</i>), n = 22			Лисичка (<i>Cantharellus cibarius</i>), n = 17			Опята (<i>Armillariella mellea</i>), n = 13			ПДК
	С.ср	Мед.	Ст.от.	С.ср	Мед.	Ст.от.	С.ср	Мед.	Ст.от.	
Na	29	23	19	52	42	34	16	15	5,5	—
Mg	121	109	57	1431	1302	283	127	121	25	—
Cl	25	18	25	1133	1034	386	57	40	48	—
K, %	0,33	0,33	0,15	0,22	0,22	0,04	0,31	0,34	0,13	—
Ca	55	53	28	45	44	7	46	55	16	—
Sc	0,002	0,002	0,0015	0,001	0,001	0,001	0,0003	0,0003	0,0002	—
Cr	0,05	0,03	0,04	0,05	0,05	0,01	0,03	0,03	0,01	0,2
Mn	1,47	0,74	1,50	3,3	2,9	1,3	1,54	1,51	0,02	—
Fe	13	13	4,0	11,6	10,3	7,9	10	9,1	4,9	—
Co	0,032	0,039	0,023	0,03	0,02	0,01	0,005	0,005	0,002	—
Ni	0,10	0,10	0,05	0,08	0,11	0,07	0,09	0,11	0,02	—
Cu	3,2	2,9	0,95	3,7	2,6	1,4	2,1	2,0	0,04	—
Zn	10	11,7	3,6	6,8	6,1	2,9	8,0	7,9	1,7	—
As	0,04	0,04	0,03	0,02	0,01	0,02	< 0,005	< 0,005	—	0,5
Se	0,07	0,07	0,02	0,04	0,04	0,05	0,011	0,007	0,008	0,5
Br	0,37	0,21	0,35	0,14	0,12	0,07	0,04	0,04	0,02	—
Rb	14	11	15	52	53	8,1	2,8	2,8	0,9	—
Mo	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03	0,01	0,01	0,005	—
Cd	0,02	0,01	0,01	0,020	0,017	0,006	0,4	0,6	0,15	0,03
Ag	0,05	0,06	0,03	0,012	0,011	0,007	0,04	0,04	0,02	—
Sb	0,003	0,003	0,002	0,007	0,007	0,005	0,003	0,003	0,001	0,3
I	0,006	0,005	0,003	0,095	0,073	0,052	0,018	0,011	0,015	—
Cs	0,22	0,25	0,02	0,65	0,62	0,21	0,043	0,049	0,019	—
La	0,026	0,027	0,013	0,009	0,013	0,007	0,004	0,007	0,003	—
W	< 0,01	< 0,01	—	< 0,01	< 0,01	—	0,013	0,013	0,007	—
Au	0,0019	0,0030	0,0013	0,0002	0,0002	0,0001	0,0003	0,0002	0,0001	—
Hg	0,006	0,005	0,003	0,008	0,007	0,006	0,003	0,003	0,002	0,05
Th	0,006	0,007	0,005	0,002	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002	—
Pb	0,09	0,09	0,03	0,17	0,19	0,04	0,08	0,07	0,02	0,5

отмечаются высокие концентрации Zn, As, Se, Rb, Ag, Hg, в подосиновиках — Cu, Zn, Rb, Cd, в маслятах — Cl, Ca, Cs, сыройки в наибольшей степени концентрируют такие эссенциальные элементы, как Na, Mg, Cl, K, Cr, Co, Ni, I. Достаточно высокое содержание Mg, Cl и I в лисичках. Зафиксировано превышение предельно допустимой концентрации Cd в опятах в 13 раз. В остальных грибах превышение концентраций над ПДК не зафиксировано. Очевидно, что благодаря различиям в способе получения питательных веществ, а также различной глубине распространения гиф накопление следовых элементов различными грибами имеет существенные различия. В связи со слабым поглощением металлов корнями растений-хозяев сапрофитные грибы, питающиеся древесиной, и паразиты имеют самые низкие концентрации следовых элементов.

Наиболее высокие концентрации следовых элементов обнаружены у сапропфитов, образующих мицелий в самых верхних слоях гумуса. Микоризообразующие грибы занимают в этой системе некоторое промежуточное положение, причем следует отметить, что грибы одного и того же вида могут расти на корнях разных видов растений и отражать доступность элементов в различных горизонтах почвы.

Сведения, приведенные для дикорастущих грибов, очень важны для понимания уровня поступления микроэлементов в организм человека. Однако население, проживающее в больших городах, употребляет в пищу, в основном, грибы, выращенные в искусственных условиях.

В табл. 2 приведены концентрации микроэлементов в дикорастущих и окультуренных шампиньонах и вешенках. Эти данные показывают, что концентрация токсичных металлов в дикорастущих шампиньонах превышает значения ПДК по Se — в 1,3 раза, по Cd — в 60 раз, по Hg — в 12 раз. Близки также к предельно допустимым концентрациям As и Pb. Следует отметить, что содержание макроэлементов в окультуренных и дикорастущих шампиньонах примерно равное, в то время как концентрация практически всех микроэлементов в дикорастущих шампиньонах значительно выше. Так концентрация Со в дикорастущих шампиньонах превышает аналогичную концентрацию в окультуренных шампиньонах в 12 раз, Cu — в 7 раз, As — в 6 раз, Cd — в 200 раз, Ag — в 123 раза, Au — в 190 раз и Hg — в 50 раз.

В дикорастущих и окультуренных вешенках концентрации макро- и микроэлементов достаточно близки. Исключение составляет Cd, концентрация которого в дикорастущих вешенках превышает предельно допустимую в 8,6 раза. Концентрация токсичных элементов в грибах, выращенных в искусственных условиях, не превышает установленных нормативов. Следует отметить, что в вешенках общий уровень концентрации микроэлементов существенно ниже, чем в шампиньонах. Это, видимо, типично для ксилофитов, для которых субстратом распространения мицелия является древесина.

Таблица 2. Средняя концентрация, медиана и стандартное отклонение содержания микроэлементного состава культивируемых и дикорастущих грибов, мкг/г

Эл-т	Шампиньон, агрофирма (<i>Agaricus bisporus</i>), n = 11			Шампиньон дикорастущий (<i>Agaricus campestris</i>), n = 21		
	С.ср.	Мед.	Ст.откл	С.ср.	Мед.	Ст.откл
Na	56	61	22	63	41	61
Mg	143	126	38	159	130	70
Cl	189	135	140	300	242	197
K, %	0,44	0,46	0,11	0,37	0,39	0,07
Ca	43	43	18	50	47	21
Sc	0,0002	0,0003	0,0002	0,0004	0,0003	0,0003
Cr	0,02	0,02	0,01	0,05	0,04	0,03
Mn	0,54	0,60	0,05	0,67	0,73	0,09
Fe	3,7	3,7	0,7	5,6	4,2	2,9
Co	0,004	0,004	0,001	0,060	0,040	0,060
Ni	0,03	0,03	0,004	0,08	0,09	0,04
Cu	2,0	2,1	0,3	14,1	10,1	8,1
Zn	4,9	4,9	0,4	7,3	6,2	2,1
As	0,02	0,02	0,01	0,13	0,13	0,09
Se	0,19	0,15	0,14	0,65	0,52	0,55
Br	0,19	0,20	0,07	0,37	0,24	0,33
Rb	0,81	0,87	0,19	0,43	0,40	0,31
Mo	< 0,01	< 0,01	—	0,01	0,01	0,005
Cd	0,009	0,007	0,001	1,80	1,41	1,40
Ag	0,01	0,01	0,003	1,23	0,97	0,81
Sb	0,002	0,002	0,001	0,007	0,009	0,006
I	0,006	0,008	0,004	0,011	0,006	0,009
Cs	0,002	0,002	0,001	0,003	0,003	0,002
La	0,004	0,003	0,001	0,009	0,007	0,008
W	< 0,01	< 0,01	—	< 0,01	< 0,01	—
Au	0,0001	0,0002	0,0001	0,019	0,028	0,021
Hg	0,012	0,013	0,004	0,60	0,62	0,55
Th	< 0,001	< 0,001	—	0,006	0,006	0,002
Pb	< 0,05	< 0,05	—	0,10	0,08	0,05

Продолжение таблицы 2

Эл-т	Вешенка, агрофирма (Pleurotus ostreatus), n = 10			Вешенка дикорастущая (Pleurotus ostreatus), n = 11		
	C.ср	Мед.	Ст.откл	C.ср	Мед.	Ст.откл
Na	9,2	9,0	1,0	9,0	8,6	1,1
Mg	129	103	22	133	121	48
Cl	36	25	5,6	35	27	8
K, %	0,36	0,36	0,08	0,48	0,47	0,09
Ca	79	80	57	99	88	32
Sc	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0002	0,0001
Cr	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01
Mn	0,46	0,45	0,06	1,03	0,90	0,29
Fe	8,8	9,0	1,0	8,9	9,0	0,9
Co	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00
Ni	< 0,03	< 0,03	—	0,035	0,041	0,02
Cu	0,7	0,7	0,1	1,0	0,9	0,2
Zn	4,9	4,8	0,3	6,1	6,3	0,8
As	0,01	0,01	0,002	0,01	0,01	0,001
Se	0,03	0,04	0,03	0,06	0,06	0,01
Br	0,05	0,04	0,01	0,05	0,05	0,02
Rb	1,17	1,10	0,21	1,09	1,10	0,21
Mo	< 0,01	< 0,01	—	< 0,01	< 0,01	—
Cd	0,017	0,015	0,003	0,26	0,19	0,11
Ag	0,03	0,03	0,01	0,03	0,03	0,01
Sb	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
I	0,002	0,002	0,001	0,005	0,003	0,003
Cs	0,007	0,010	0,006	0,033	0,034	0,007
La	0,002	0,002	0,00	0,014	0,008	0,01
W	< 0,01	< 0,01	—	< 0,01	< 0,01	—
Au	0,0002	0,0003	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
Hg	0,030	0,028	0,008	0,019	0,021	0,008
Th	< 0,001	< 0,001	—	0,0008	0,0007	0,0003
Pb	< 0,05	< 0,05	—	< 0,05	< 0,05	—

Данные, представленные в табл. 1 и 2, показывают, что практически все исследованные нами дикорастущие грибы характеризуются высокими концентрациями микроэлементов. Причем это в равной мере относится как к эссенциальным, так и к токсичным элементам. Уровень концентрации последних может достигать в отдельных видах грибов опасных для жизни значений. Анализируя данные, представленные в табл. 1 и 2, следует отметить две особенности:

- различие концентрации одного и того же элемента в грибах одного и того же вида достигает 100–200 раз;
- набор микроэлементов, имеющих высокую концентрацию в каком-либо виде грибов, может быть достаточно велик, но превалируют элементы, обладающие наиболее высокой подвижностью в почвенных растворах.

Все это позволяет предположить, что в накоплении микроэлементов грибами основную роль играет не накопительная способность собственно грибного мицелия, а химические свойства субстрата его распространения, а именно — наличие подвижных форм микроэлементов. Это утверждение можно проверить, отобрав грибы одного и того же вида в различных экологогеохимических условиях.

В табл. 3 проведено сравнение микроэлементного состава дикорастущих шампиньонов, произрастающих в различных условиях. Отбор образцов проводился в одной климатической зоне в условиях большого города (Москва) в районах с различным уровнем техногенного воздействия и Московской области. Образцы отбирались на севере Москвы в районе Сев. Медведково (наименьший уровень техногенного загрязнения), в центре Москвы — на ул. Шаболовская (высокий уровень техногенного загрязнения), на юго-востоке Москвы — в р-не Печатники (наиболее загрязненный район), в 10 км от МКАД в лесополосе Симферопольского шоссе и на юге Московской области в 160 км от Москвы в районе с преимущественно сельскохозяйственной деятельностью.

Приведенные данные хорошо иллюстрируют зависимость концентрации микроэлементов в мицелии от эколого-геохимической обстановки в районе отбора плодовых тел грибов. Шампиньоны, произрастающие на севере Москвы, характеризуются высоким содержанием Se и Cd. Грибы, отобранные в центре Москвы, характеризуются высокой концентрацией Na, Cu, Zn, Cd (превышение ПДК в 6,7 раза); Ag, Hg (превышение ПДК в 23 раза) и Pb. Для шампиньонов, отобранных на юго-востоке Москвы, характерна высокая концентрация Mg, Cl, Mn, Co, Ni, As, Se, Cd, Ag, Sb, I и Hg. Шампиньоны, собранные в лесополосе Симферопольского шоссе, характеризуются высокой концентрацией Cl, Sc, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Cd (113 ПДК); I, Hg (17 ПДК), Pb. В сельскохозяйственном районе юга Московской

Таблица 3. Микроэлементный состав шампиньонов (*Agaricus campestris*) в зависимости от места произрастания, мкг/г

Элемент	Место отбора				
	Москва, север	Москва, центр	Москва, юго-восток	Московск. обл., юг, 10 км от МКАД	Московск. обл., юг, 160 км от МКАД
Na	34	205	41	15	17
Mg	100	87	274	130	150
Cl	350	388	644	488	81
K, %	0,28	0,31	0,40	0,40	0,38
Ca	79	46	54	34	28
Sc	0,0001	0,0001	0,0002	0,0023	0,0001
Cr	0,03	0,06	0,05	0,05	0,03
Mn	0,5	0,4	1,1	1,9	1,0
Fe	3,3	3,4	4,6	8,7	6,4
Co	0,01	0,01	0,05	0,60	0,01
Ni	0,03	0,03	0,09	0,24	0,05
Cu	4,4	23	8,7	21	4,7
Zn	7,0	9,9	6,1	12	5,7
As	0,28	0,05	0,17	0,16	0,04
Se	1,4	0,2	1,3	0,2	0,8
Br	0,1	0,2	0,3	0,3	0,7
Rb	0,1	0,1	0,5	1,0	0,3
Mo	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	0,01
Cd	0,94	0,20	0,17	3,4	0,18
Ag	0,4	33	19	3,0	0,7
Sb	0,002	< 0,01	0,007	0,011	0,001
I	0,006	0,004	0,017	0,014	0,034
Cs	0,002	< 0,001	0,003	< 0,001	0,003
La	0,01	< 0,01	0,01	0,01	0,01
W	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,04	< 0,01
Au	< 0,0001	0,017	0,081	0,0028	0,001
Hg	0,03	1,14	1,28	0,87	0,08
Th	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,003	0,001
Pb	0,10	0,18	0,05	0,19	0,05

области обнаружено превышение ПДК только для Cd — в 16 раз. Следует отметить, что при изменении эколого-геохимических условий изменяется как

концентрация отдельных микроэлементов в грибах, так и их перечень. Фактически в данном случае шампиньоны являются своеобразным индикатором эколого-геохимической обстановки района, в котором они были отобраны.

В табл. 3 показано изменение микроэлементного состава грибов, характерное для региона с весьма интенсивной техногенной нагрузкой на окружающую среду. Однако большое значение имеет также изучение изменения микроэлементного состава грибов, произрастающих в регионах, мало затронутых техногенной деятельностью человека.

В табл. 4 приведены данные о распределении содержания микроэлементов в белых грибах, собранных в Тверской области, на юге Московской области, в Беломорском заповеднике (Архангельская обл.), Карелии и Исландии. Обращает на себя внимание гораздо меньший разброс значений концентраций. Различие концентраций большинства микроэлементов в белых грибах, собранных в Московской области, Беломорском заповеднике и Карелии невелико и составляет 1,5–2,5 раза.

Превышения ПДК по Cr, As, Sb и Pb не отмечено. Содержание Se в грибах превышает ПДК почти в 3 раза на юге Московской области и в Карелии; а содержание Hg находится на уровне ПДК. Содержание Cd в белых грибах выше или равно ПДК везде, кроме Исландии. Для Беломорского заповедника характерна повышенная концентрация галогенов, видимо, связанная с фракционированием морской соли. Концентрации микроэлементов в грибах, отобранных в Исландии, минимальны; эти значения, по мнению авторов, можно считать фоновыми для данного вида грибов. Высокая концентрация Sc, обнаруженная в образцах из Исландии, отражает, по-видимому, особенности регионального геохимического фона на данной территории [14].

Грибы обладают высокой активностью метаболизма, скорость роста гифы мицелия может находиться в пределах 0,1–6 мм/ч в зависимости от скорости поступления питательных веществ. Грибные гифы распространяются на большие площади субстрата, а высокое соотношение площади распространения и объема мицелия создает условия для интенсивного обмена макро- и микроэлементами. Поскольку основным источником микроэлементов для грибов является верхний почвенный горизонт и опад, необходимы данные об их химическом составе.

В табл. 5 приведены данные о валовой концентрации, концентрации подвижных форм Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, органического вещества и кислотности в почвенном разрезе, находящемся в экологически чистом районе Тверской области (расстояние до ближайшего промышленного предприятия — 60 км). В этой же точке отобраны плодовые тела белых грибов (табл. 4, Тверская обл.).

Приведенные данные показывают, что наибольшая концентрация как валового состава, так и подвижных форм металлов наблюдается в верхнем горизонте, в т. н. подстилке (опаде), что хорошо согласуется с литературными

Таблица 4. Микроэлементный состав белых грибов (*Boletus edulis*) в зависимости от места произрастания, мкг/г

Эл-т	Место отбора				
	Московская обл., юг	Тверская обл.	Беломорский заповедник	Карелия	Исландия
Na	47	28	15	17	35
Mg	68	84	57	22	81
Cl	98	264	203	130	55
K,%	0,15	0,13	0,27	0,11	0,23
Ca	54	47	37	32	46
Sc	0,0003	0,0003	0,0002	0,0005	0,0017
Cr	0,04	0,03	0,02	0,05	0,03
Mn	0,59	0,98	0,58	0,59	0,43
Fe	4,6	3,8	3,9	6,2	9,8
Co	0,017	0,026	0,008	0,022	0,008
Ni	0,13	0,13	0,08	0,08	0,06
Cu	1,82	1,75	3,43	0,64	0,98
Zn	9,1	4,0	9,7	4,6	8,9
As	0,008	0,005	0,007	0,005	0,003
Se	1,6	0,3	0,1	1,4	0,1
Br	1,1	3,1	3,0	2,7	0,1
Rb	42	13	10	5,8	3,5
Mo	0,03	< 0,01	0,03	0,02	0,05
Cd	0,27	0,13	0,05	0,03	0,02
Ag	0,29	0,16	0,091	0,023	0,007
Sb	0,004	0,002	0,002	0,001	0,001
I	0,002	0,005	0,008	0,005	0,004
Cs	0,35	0,11	0,14	0,04	< 0,01
La	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
W	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Au	0,0002	0,0002	0,0002	0,0003	0,0002
Hg	0,07	0,07	< 0,005	0,05	0,007
Th	0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,001
Pb	< 0,05	0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05

данными [15, 16]. Однако в этой связи возникает вопрос: почему в относительно фоновом районе, где практически отсутствуют техногенные выпа-

Таблица 5. Распределение некоторых микроэлементов в почвенном разрезе

Горизонт, см	Общий состав и подвижные формы, мкг/г				
	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Опад (0-3)	4,6/0,54*(12%)**	8,2/6,8(83 %)	150/90(60 %)	0,81/0,35(43 %)	9,4/1,8(19 %)
A₀-A₁(3-10)	4,3/0,46(11 %)	4,1/2,9(71 %)	34/18(53 %)	0,45/0,18(40 %)	12,3/1,7(14 %)
B (10-40)	2,1/0,13(6,2)	1,8/1,6(89 %)	9,6/0,5(5 %)	0,07/0,02(28 %)	10/1,1(11 %)
Горизонт, см	C орг %	pH			
Опад (0-3)	3,55	4,6			
A₀-A₁(3-10)	0,99	4,7			
B (10-40)	0,1	5,32			

Примечание: * буферная вытяжка pH 4,8

** % к общему составу

дения, фиксируются такие высокие концентрации тяжелых металлов в подстилке (например, содержание Zn превышает ПДК для почвы в 1,5 раза)? Трудно объяснимо также высокое процентное отношение подвижных форм металлов и их валового состава.

Для того, чтобы ответить на эти вопросы, попытаемся теоретически рассчитать нормальную фоновую концентрацию Ni, Cu и Zn в горизонте опада. Лесной опад в нашем случае представляет собой лиственно-хвойно-травяно-древесный конгломерат мощностью в среднем 3 см, нижний слой которого постепенно преобразуется в гумус. Время полного разложения опада составляет 3–7 лет, при этом в верхнем слое происходит непрерывное накопление нового материала. Общая масса опада в смешанных лесах с учетом травяной и кустарниковой растительности составляет величину 2–5 кг/м² · год (в среднем 3,5 кг/м² · год). Нам известно содержание Ni, Cu, Zn в хвое сосны и листьях березы, которое составляет в среднем, соответственно, 20, 30 и 100 мг/кг для «фоновых» районов [13, 14]. Считая минимальным временем накопления материала 3 года, с учетом средней плотности опада (0,8 г/см³) мы получим концентрацию Ni — 8,7 мг/кг, Cu — 13,1 мг/кг и Zn — 44 мг/кг, что достаточно близко к значениям, приведенным в табл. 5. Следует отметить, что эти расчеты проведены достаточно грубо. В них, в частности, не учитывался ряд факторов, влияющих на концентрацию следовых элементов в верхнем горизонте: непосредственное выпадение атмосферных аэрозолей; непостоянство плотности подстилки; значительное изменение микроэлементного состава листвы и хвои (3–5 раз) в течение сезона [14] и т. д. Тем не менее, расчетным путем получены результаты, сопоставимые с полученными в результате эксперимента. Аналогичный подход, видимо, справедлив и для большинства остальных микроэлементов. Поэтому мы можем утверждать, что

в подстилке происходит естественный процесс многолетнего последовательного накопления микроэлементов. Даже в «фоновых» районах в течение трех лет происходит 5–10-кратное концентрирование металлов по отношению к лежащим ниже горизонтам.

Что же касается высокого процентного соотношения подвижных форм металлов и их валового состава, то это также объясняется естественными причинами. В наземных биогеоценозах основная масса грибов обитает в верхнем горизонте почвы. Как экологическая группировка грибы являются типичными редуцентами — разлагателями органических веществ. Грибы синтезируют внеклеточные гидролитические ферменты, которые разлагают такие сложные компоненты опада, как пектин, целлюлоза и лигнин. За сутки они разлагают в 2–7 раз больше органического вещества, чем потребляют. Кроме того, в этом же процессе участвуют и микроорганизмы [15]. Таким образом, сам процесс жизнедеятельности грибов способствует переводу труднодоступных органоминеральных форм микроэлементов опада в легкодоступные подвижные формы.

В районах же с интенсивным техногенным загрязнением имеет место дополнительное наложение еще нескольких факторов, способствующих увеличению концентрации микроэлементов в верхнем горизонте почвы:

- концентрация микроэлементов в вегетативных органах растительности в этих районах, как правило, значительно выше;
- в результате воздействия техногенных факторов происходит интенсификация процессов отмирания растительного органического вещества и, соответственно, увеличение массы опада;
- поэтому происходит активизация процессов биогенного кислотообразования, приводящих к возрастанию кислотности почвенных растворов;
- происходит непосредственное выпадение техногенных аэрозолей на поверхность почвы;
- выпадают кислотные дожди, что также приводит к увеличению кислотности почвы.

Все эти факторы приводят к увеличению составляющей подвижных форм металлов в верхнем горизонте почвы.

Можно сказать, что в техногенно загрязненных районах в верхнем горизонте почвы происходит многократное усиление факторов, влияющих на микроэлементный состав мицелия грибов: увеличивается концентрация микроэлементов, увеличивается масса опада, увеличивается кислотность почвенных растворов, увеличивается концентрация подвижных форм металлов.

Учитывая данные табл. 5, можно рассчитать ожидаемую концентрацию Ni, Cu, Zn, Cd и Pb в грибах, произрастающих на этих почвах. Принимая во внимание то, что в этой точке нами отбирались микоризообразующие грибы, рассчитывали среднеарифметические значения содержаний подвижных форм Ni, Cu, Zn, Cd и Pb в двух нижних слоях почвы. В результате этих расчетов получены следующие ожидаемые значения концентраций: Ni — 0,29; Cu — 1,5; Zn — 9,2; Cd — 0,1; Pb — 1,4 мкг/г. Данные, приведенные во второй колонке табл. 4 (Тверская область), относятся к белым грибам, отобранным на почве, результаты анализа которой приведены в табл. 5. При сравнении этих данных становится ясным, что теоретически рассчитанная концентрация весьма близка к данным табл. 4, а по Cu и Cd концентрации этих металлов в грибах идентичны. Это свидетельствует о том, что принятый нами тезис о тождественности концентрации следовых элементов в мицелии гриба и концентрации их подвижных форм в субстрате распространения мицелия соответствует действительности, по крайней мере, в условиях, описанных в данной работе.

ВЫВОДЫ

1. Грибы не являются активными концентраторами следовых элементов. Высокая концентрация следовых элементов, в том числе тяжелых и токсичных металлов в грибах — следствие их высокой концентрации в почве в виде доступных для грибов подвижных форм этих элементов.
2. Высокая концентрация подвижных форм металлов в верхнем горизонте почвы происходит за счет естественного многолетнего накопления опада и участия мицелия в разложении трудноразрушаемой органики (лигнин, целлюлоза) различных видов грибов, обладающих системой экзоферментного переваривания, что сопровождается переводом микроэлементов в верхних горизонтах почвы из труднодоступных органоминеральных форм в легкодоступные подвижные формы.
3. В районах с интенсивным техногенным загрязнением происходит дополнительное наложение и суммирование еще нескольких факторов, способствующих увеличению концентрации подвижных форм металлов в верхнем горизонте почвы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Burn A. R., Ravnik B., Kosta L. Trace Element Concentrations in Fungi // Sci. Total Environ. 1976. V. 6. P. 65–78.

2. Kalac P., Burda J., Staskova I. Concentrations of Lead, Cadmium, Mercury and Copper in Mushrooms in the Vicinity of a Lead Smelter // Sci. Total Environ 1991. V. 105. P. 109–119.
3. Багаль Р. Биогеохимия наземных растений. М.: Геос, 2005. 457 с.
4. Roychowdhury T., Tokunaga H., Ando M. Survey of Arsenic and other heavy Metals in Food Composites and Drinking Water and Estimation of Dietary Intake by the Villagers from an Arsenic-Affected Area of West Bengal, India // Sci. Total Environ. 2003. V. 308. P. 15–35.
5. Randa Z., Soukal L., Mizera J. Possibilities of the Short-Term Thermal and Epithermal Neutron Activation for Analysis of Macromycetes (Mushrooms) // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2005. V. 264, No. 1. P. 67–76.
6. Randa Z., Kucera J. Trace Elements in Higher Fungi (Mussrooms) Determined by Activation Analysis // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2004. V. 259, No. 1. P. 99–107.
7. Мюллер Э., Леффлер В. Микология. М.: Мир, 1995. 341 с.
8. Мицник Г. Т. Почвенная микология. М.: МГУ, 1996. 210 с.
9. Лозовская И. Н., Орлов Д. С., Садовникова Л. К. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. М., 1998. 284 с.
10. Домородский И. В., Градова Н. Б. Очерки микологии для экологов. М.: Истоки, 2007. 86 с.
11. Frontasyeva M. V., Pavlov S. S. REGATA Experimental Setup for Air Pollution Studies. In «Problems of Modern Physics». Ed.: A. N. Sissakian, D. I. Trubetskoy. Dubna, JINR, 1999. P. 152–158.
12. Gorbunov A. V., Gundorina S. F., Onischenko T. L., Frontasyeva M. V. Development of a Combined Method to Carry out a Multielement Analysis for Environment Preservation // J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles. 1989. V. 129, No. 2. P. 443–451.
13. Сборник методик по определению тяжелых металлов в почвах, тепличных грунтах и продукции растениеводства. М.: Минсельхозпрод РФ, 1998. С. 27–82.
14. Гептнер А. Р., Ивановская Т. А., Покровская Е. В., Ляпунов С. М., Окина О. И., Горбунов А. В. Гидротермально измененные гиапокластиды на поверхности земли в рифтовой зоне Исландии (проблема биохемогенной аккумуляции микроэлементов) // Литология и полезные ископаемые. 2007. №. 5. С. 503–529.
15. Лукина Н. В., Никонов В. В. Питательный режим лесов северной тайги. Апатиты, 1998. 316 с.
16. Лукина Н. В., Никонов В. В. Биогеохимические циклы в лесах севера в условиях аэробиотического загрязнения. Апатиты. 1996. Ч. 1. 216 с. Ч. 2. 194 с.
17. Горбунов А. В., Ляпунов С. М., Окина О. И., Фронтьева М. В. Сезонные изменения микроэлементного состава вегетативных органов древесной растительности. Экологическая химия. 2005. Т. 14. № 4, С. 258–266.
18. Бабьева И. П., Зенова Г. М. Биология почв. М.: МГУ, 1983. 285 с.

Получено 4 февраля 2009 г.

Редактор *М. И. Зарубина*

Подписано в печать 21.04.2009.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1,18. Уч.-изд. л. 1,39. Тираж 225 экз. Заказ № 56574.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.
E-mail: publish@jinr.ru
www.jinr.ru/publish/