

ВМІСТ МІНЕРАЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ У БОЛЕТАЛЬНИХ ГРИБАХ

До раціону слов'янських народів традиційно входить чимало загальновідомих дикорослих їстівних грибів, серед яких білі та польські, підберезники, підосичники, масляки, моховики. Усі вони належать до порядку болетальних (*Boletales*). Їм властиві високий вміст білка, ліпідів, полісахаридів, мікроелементів, вітамінів, ферментів, інших біологічно активних речовин, що визначає їхню харчову цінність і лікарські властивості.

Здатність цих грибів до накопичення металів, зокрема сполук свинцю, ртуті, кадмію, миш'яку, міді, срібла тощо, на антропогенно забруднених територіях змусила вчених спеціально їх дослідити. Вивчення вмісту мінеральних елементів у плодових тілах грибів родин *Boletaceae* і *Suillaceae* становить інтерес як із погляду уточнення їхніх поживних характеристик і лікарських властивостей, так і оцінювання їхньої ролі в геохімічних міграційних процесах.

Методом мас-спектрометрії з індукційно зв'язаною плазмою (ICP-MS) науковці академічних установ минулого року дослідили вміст 11 мінеральних елементів у плодових тілах 7 видів грибів – польського (*Boletus badius* (Fr.) Fr. [= *Xerocomus badius* (Fr.) Kühner]), моховика тріщинуватого (*B. chrysenteron* Bull. [= *X. chrysenteron* (Bull.) Qué.]], білого гриба (*B. edulis* Bull. Fr.), дубовика, або синяка (*B. luridus* Schaef.), підосичника (*Leccinum aurantiacum* (Bull.) Gray), підберезника (*L. scabrum* (Bull.) Gray) і масляка звичайного (*Suillus luteus* (L.) Russel) [4]. Зразки збирали в лісових екосистемах на ділянках із збереженим рослинним покривом і слабким антропогенним навантаженням на території Київської, Житомирської і Чернігівської областей України.

Плодові тіла грибів ретельно очищали від решток ґрунту чи субстрату, висушували при температурі 80° С, подрібнювали і знову сушили при температурі ≥100° С упродовж 24 год. Для аналізів брали середні проби з 3–5 плодових тіл кожного збору.

Застосовувані розчини і реактиви (лужні плавкі Na₂O₂, LiBO₂ (ч.д.а.), концентровані HF, HCL, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄ (ос. ч.)) додатково очищували, використовуючи систему SUBBOILING. Воду з опором 18,2 Мом/см отримували за допомогою системи DIRECT-03 фірми «MILLIPORE». Проби розчинювали в МХ-печі «ETHOS» фірми «MILESTONE» (Італія). Робоча частота МХ-випромінення – 2450 МГц, максимальна потужність – 1600 Вт. Вміст мінеральних елементів визначали за до-

© ГРОДЗИНСЬКА Ганна Андріївна. Кандидат біологічних наук. Старший науковий співробітник відділу фікології Інституту ботаніки ім. М.Г. Холодного НАН України.

САМЧУК Анатолій Іванович. Доктор хімічних наук. Головний науковий співробітник відділу геохімії техногенних металів та аналітичної хімії Інституту геохімії, мінералогії і рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України.

СИРЧІН Сергій Олександрович. Кандидат біологічних наук. Старший науковий співробітник відділу екологічного моніторингу Наукового центру екомоніторингу та біорізноманіття мегаполісу НАН України (Київ). 2010.

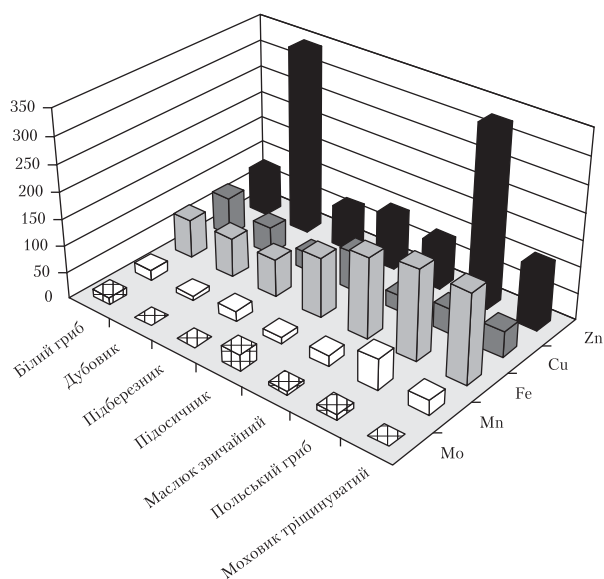


Рис. 1. Вміст металів у болетальних грибах (мг/кг сухої ваги)

помогою ICP-MS аналізатора ELEMENT-2 (Німеччина). Як внутрішній стандарт використовували індій ^{115}I , а зовнішній – стандартні зразки габро-есекситового (СГД-1А; СГД-2) і хвостів золотоносної руди (СЗХ-3) (Інститут геохімії ім. О.П. Виноградова СВ РАН).

Дослідження мінерального складу видів родин *Boletaceae* і *Suillaceae* показало високий рівень вмісту в плодових тілах грибів фізіологічно важливих, незамінних для людини металів: заліза (Fe), цинку (Zn), міді (Cu), марганцю (Mn) і молібдену (Mo) (табл. 1, рис. 1).

За вмістом мінеральні елементи в досліджуваних зразках можна представити у вигляді таких низхідних послідовностей:

білий гриб (1)¹ – Fe>Zn>Cu>Se>Mn>Ag>Mo>Cd>Sr>Hg>As;

білий гриб (2) – Cu>Fe>Zn>Se>Mo>Mn>Ag>Cd>Sr>As>Hg;

¹ Нумерація зразків за табл. 1.

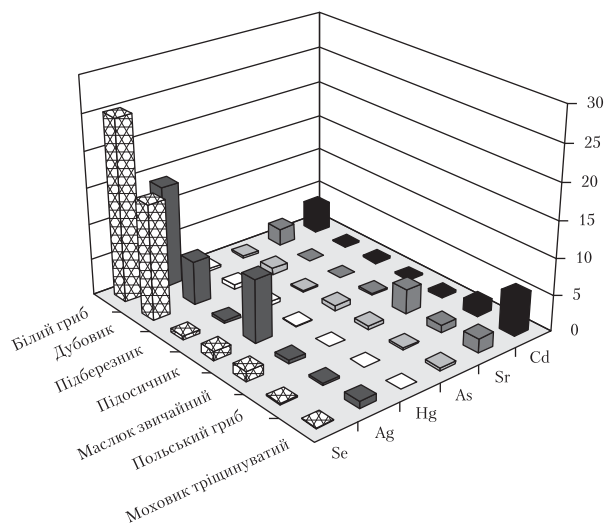


Рис. 2. Вміст мікроелементів у плодових тілах болетальних грибів (мг/кг сухої ваги)

білий гриб (3) – Zn>Fe>Cu>Mn>Ag>Se>Cd>Mo>Sr>As>Hg;

дубовик – Zn>Fe>Cu>Se>Ag>Mn>As>Hg>Mo>Cd;

польський гриб (5) – Zn>Fe>Cu>Mn>Mo>Ag>Cd>As>Se>Hg;

польський гриб (6) – Fe>Zn>Mn>Cu>Mo>Cd>Sr>Ag>Se>As>Hg;

моховик тріщинуватий – Zn>Fe>Cu>Mn>Cd>Sr>Ag>As>Mo>Se>Hg;

підосичник – Fe>Zn>Cu>Mo>Mn>Ag>Se>As>Sr>Cd>Hg;

підберезник – Zn>Fe>Cu>Mn>Mo>Se>Ag>Cd>As>Hg;

маслюк звичайний – Fe>Zn>Cu>Mn>Mo>Sr>Se>As>Ag>Cd>Hg.

У зразках тих самих видів, зібраних у різних місцях зростання, спостережено деякі відмінності в цих послідовностях. Це свідчить про значні коливання вмісту окремих елементів, що, очевидно, пов'язано з умовами зростання (типом, кислотністю і складом ґрунту, наявністю промислових токсикантів, вологістю), метаболічними процесами, віком плодових

Таблиця 1. Вміст мінеральних елементів у плодкових тілах представників порядку Boletales.

Вид, дата і місце збору	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Se	Sr	Mo	Ag	Cd	Hg
1. Білий гриб Чернігівська обл., Козелецький р-н, окол.с.Смолин, жовтень 2008 р.	24,2	77,7625	57,984	71,876	0,15	32,485	0,62	2,775	12,047	1,449	0,23
2. Білий гриб Київська обл., Бориспільський р-н, окол.с. Бортничі, вересень 2007 р.	9,896	56,9985	101,37	35,417	0,35	25,228	3,12	15,48	6,0455	3,659	0,35
3. Білий гриб Житомирська обл., окол.м. Лугини, вересень 2008 р.	24,7	83,7205	64,473	138,88	0,45	17,949	3,22	4,83	23,926	6,116	0,41
4. Дубовик Київська обл., Вишгородський р-н, с. Вища Дубечня, вересень 1989 р.	9,332	74,201	51,312	345,52	0,96	15,878	не обн.	0,486	10,896	0,208	0,65
5. Польський гриб Чернігівська обл., Козелецький р-н, окол. с. Смолин, жовтень 2008 р.	22,85	98,3775	44,929	559,16	0,17	0,0505	не обн.	0,657	0,2405	0,211	0,01
6. Польський гриб Київська обл., Іванківський р-н, окол.с. Феневичі, вересень 2008 р.	91,17	241,797	36,032	102,38	0,2	0,2675	2,2	19,78	0,3975	3,091	0,02
7. Моховик тріщинуватий Житомирська обл., Радомишльський р-н, с. Кочерів, вересень 2008 р.	27,37	168,042	47,523	115,28	0,39	0,0925	1,96	0,21	0,958	5,433	0,03
8. Маслюк звичайний Чернігівська обл., Козелецький р-н, окол.с. Смолин, жовтень 2008 р.	19,69	151,903	29,348	84,38	0,53	1,371	3,35	6,274	0,488	0,365	0,02
9. Підосичник Житомирська обл., окол.м. Лугини, вересень 2008 р.	11,61	111,551	74,395	99,38	0,71	1,2365	0,28	30,16	8,699	0,219	0,12
10. Підберезник Київська обл., Бориспільський р-н, с. Старе, вересень 2006 р.	19,97	70,791	33,967	74,501	0,21	0,527	не обн.	0,626	0,3555	0,28	0,05

Таблиця 2. Вміст кадмію в дикорослих грибах (мг/кг с.в.).

Порядок, родина, вид	<0,5	0,5-1	1-5	5-10	10-20	20-50	>50	Публікація
<i>Порядок болетальні, родина болетові</i>								
білий гриб			■	■				*
-“-								[12]
дубовик	■							*
-“-			■					[13]
боровик сосновий					■			[12]
боровик літній					■			[12]
підосичник	■							*
підберезовик	■							*
-“-			■					[12,17]
польський гриб	■	■	■					*
-“-								[17]
моховик тріщинуватий				■				*
-“-			■					[17]
<i>Порядок болетальні, родина маслокові</i>								
маслюк звичайний	■							*
-“-		■						[12]
<i>Порядок агарикальні, родина печерицеві (шампіньйонові)</i>								
Вид							■	[16]
р. печериця							■	[12,14]
печериця польова				■	■			[13]
печериця двоспорова			■					[13]
печериця двокільцева				■	■			[14]
печериця лучна				■	■	■		[14]
печериця лісова				■	■	■		[14]
-“-							■	[17]
печериця переліскова				■	■	■	■	[14]
-“-				■	■	■	■	[12]
гриб-зонтик строкатий				■	■	■	■	[12]
-“-			■					[19]
гриб-зонтик червоніючий			■					[12]
<i>Порядок агарикальні, родина мухоморові</i>								
мухомор Цезарів			■					[19]
мухомор червоніючий				■				[17]
<i>Порядок агарикальні, родина рядовкові (трихоломові)</i>								
рядовка фіолетова				■				[17]
опеньок луговий			■					[12,17]

* — результати авторів пропонованої публікації.

тіл. Селен (Se), срібло (Ag), кадмій (Cd), миш'як (As), ртуть (Hg) представлені значно меншими концентраціями, у трьох із досліджуваних зразків зовсім не виявлено стронцію (Sr) (табл. 1, рис. 2).

За середнім вмістом у верхніх горизонтах лісових ґрунтів Українського Полісся метали розташовані у вигляді низхідного ряду: Ti>P>Mn>Zr>Ba>Cu>Zn>Cr>Ni>Li, V>Y, Pb>Nb>Co>Sn>Be>Yb>Sc>Mo, а в зразках золи трав'янистих рослин цього регіону — Mn>Ti>Sr>Ba>Zr>Cu>La>Pb>Cr>V>Ni>Sn>Mo>Co [7].

Узагальнена послідовність для досліджених зразків болетальних грибів виглядає так: Zn>Fe>Cu>Mn>Se>Mo>Ag>Cd>Sr>Hg>As. Порівняння її з попередніми рядами свідчить про вибіркоче накопичення досліджуваними видами грибів окремих елементів, зокрема заліза, міді, цинку і марганцю.

Добре відома фізіологічна роль металів². Цинк як кофермент бере участь у десятках ферментативних реакцій організму, впливає на синтез інсуліну, виявляє імуностимулювальну і антиоксидантну активність, поліпшує зір, пам'ять, знижує дратівливість, регулює рівень тестостерону. Мідь бере участь у ферментативних реакціях, процесах кровотворення, дихання, обміну речовин. Нестача цих металів у харчуванні людини призводить до розвитку анемії, порушення серцевої діяльності. Антиоксидантні і протиракові властивості має марганець, тому він необхідний для розвитку сполучної та кісткової тканин, репродуктивної функції, діяльності центральної нервової системи [2,5]. Цих металів багато в плодівих тілах болетальних грибів.

² Ферумовмісні білки виконують специфічні життєві функції: гемоглобін забезпечує транспортування кисню з кров'ю до всіх органів і тканин, міоглобін запасає кисень у зв'язаному стані, білки-цитохроми відповідають за клітинне дихання.

Так, плодові тіла білого гриба і дубовика містили в 25 разів більше срібла, ніж польські гриби і моховики (від 6,0455 до 23,9255, сер. — 13,228 мг/кг с. в.). До речі, навіть у малих концентраціях срібло — сильний антисептик. Його середньодобове надходження в організм людини має становити 20 мкг [5].

Біологічна роль молібдену — участь в обмінних процесах, антиоксидантній дії, здатності прискорювати розпад пуринів і виводити з організму сечову кислоту (профілактика подагри). Цей метал входить до ряду ферментів, бере участь у тканинному диханні, синтезі аскорбінової кислоти, посилює дію гормонів гіпофізу, інсуліну, протидіє відкладенню холестерину в судинних стінках [5]. Ми вже зазначали, що молібден наявний не в усіх грибах і в малих кількостях [6]. Тому концентрація цього мікроелемента в плодкових тілах досліджуваних видів (при достатньо високому рівні варіабельності — від 30,159 у підосичника (*Leccinum aurantiacum*) до 0,21 в моховика тріщинуватого (*B. chrysenteron*), сер. — 8,13 мг/кг с. в.) може свідчити про специфіку його накопичення видами родин болетових і маслюкових.

Отримані дані вказують на досить високий рівень накопичення токсичних елементів: кадмію (максимальні значення в білого гриба — до 6,12 мг/кг с. в., моховика — 5,4325, (табл. 1., рис. 2) та ртуті (максимальне значення в дубовика — 0,646 мг/кг с. в.). Проте порівняння вмісту кадмію в досліджуваних видах болетальних грибів із науковими даними щодо інших видів показало, що найнебезпечнішими є представники родин печерицевих (*Agaricaceae*), мухоморових (*Amanitaceae*) та рядовкових (*Tricholomataceae*) (табл. 2). Вживання в їжу 100 г сухих чи близько 1 кг свіжих болетальних грибів упродовж тижня безпечно з погляду вмісту в них кадмію (згідно зі стандар-

Таблиця 3. Вміст Se в дикорослих грибах (мг/кг с.в.).

Порядок, родина, вид	<0,5	0,5-1	1-5	5-10	10-20	20-50	>50	Публікація
<i>Порядок болетальні, родина болетові</i>								
Білий гриб								*
“-								[9]
“-								[1]
“-								[15]
“-								[18]
Дубовик								*
“-								[15]
Боровик сосновий								[11]
Боровик літній								[11]
“-								[15]
Підосичник								*
“-								[1]
Підберезник								*
“-								[1]
Польський гриб								*
“-								[1]
“-								[11]
Моховик тріщинуватий								*
<i>Порядок болетальні, родина маслюкові</i>								
Маслюк звичайний								*
“-								[15]
“-								[1]
<i>Порядок агарикальні, родина печерицеві (шампіньйонови)</i>								
Печериця двоспорова								[1]
Гриб-зонтик строкатий								[6]
“-								[9]
<i>Порядок агарикальні, родина мухоморові</i>								
Мухомор червоний								[6]
“-								[1]
Мухомор шишковидний								[9]

* — результати авторів запропонованої публікації.

тами ВООЗ, допустима тижнева доза кадмію — до 0,49 мг [20]).

Серед проаналізованих зразків білий гриб і дубовик містили значно більше ртуті, ніж інші досліджувані види (сер. — 0,41 мг/кг

с. в.), тобто для них характерна певна видо-специфіка. Високий вміст ртуті зафіксовано в головача мішковидного (*Calvatia excipuliformis*), їжовика черепичастого (*Sarcodon imbricatus*), білого та польського грибів, які у своїх шапинках містили відповідно 4,4, 2,3, 2,3 і 2 мг/кг с. в. Hg [8, 10]. Найвищий рівень цього елемента в плодкових тілах печериці польової (*Agaricus arvensis* — 2–20 мг/кг с. в.), печериці лучної (*Agaricus campestris* — 1–10 мг/кг с. в.), рядовки травневої (*Calocybe gambosa* — 5–20 мг/кг с. в.) та рядовки фіолетової (*Lepista nuda* — 2–20 мг/кг с. в.) [14]. У зв'язку з тим що представники виду *Boletales* мають здатність до накопичення ртуті, вміст цього елемента в їхніх плодкових тілах доцільно контролювати на антропогенно забруднених територіях.

У досліджуваних зразках уміст миш'яку (As) перебував у межах від 0,148 (білий гриб) до 0,958 мг/кг с. в. (дубовик). Підвищений уміст As у плодкових тілах дикорослих грибів раніше виявлено у виду родини гебелома (*Hebeloma sp.*) — 17,93, рижика смачного (*Lactarius deliciosus*) — 12,31 і заячого гриба (*Gyroporus castaneus*) — 6,01 мг/кг с. в. [3].

В останні роки особливий інтерес в учених викликає селен (Se), який має сильні протипухлинні та антиоксидантні властивості. Отже, це один із найважливіших мікроелементів у складі харчових продуктів і біологічно активних добавок. Сьогодні, зокрема, розробляють грибні біотехнології, спрямовані на отримання міцеліальної біомаси культивованих видів, насамперед дереворуйнівних, збагаченої селеном, який, до речі, належить до високотоксичних мікроелементів, тому дуже важливо точно розрахувати його дозу. Серед дикорослих і культивованих грибів максимальні концентрації Se виявлено в плодкових тілах білого гриба, мухомора червоного (*Amanita muscaria*), гриба-зонтика строкатого (*Macrolepiota procera*), кільцевика (*Stropharia rugosoannulata*), опенька лугового (*Marasmius*

oreades) [1, 6, 7, 9, 15]. Аналіз отриманих даних свідчить, що частка селену в плодкових тілах білого гриба (у межах від 17,9485 до 32,485; сер. — 25,219 мг/кг с. в.) і дубовика (15,9 мг/кг с. в.) суттєво перевищувала його вміст не лише в плодкових тілах дикорослих і культивованих грибів, але й в інших досліджуваних болетальних видів (табл. 3).

Отже, активне застосування в народній медицині білого гриба і червоного мухомора як протипухлинних засобів пов'язане не лише зі специфічною дією грибних полісахаридів, але й із високим умістом у них селену. Проте форми сполук цього мікроелемента в плодкових тілах грибів і ступінь їх засвоєння організмом людини потрібно додатково вивчати.

ВИСНОВКИ

1. Мас-спектрометричний аналіз представників порядку *Boletales* показав, що вони є колективними сорбентами Fe, Cu, Zn, Mn і селективними — Mo та Se.

2. Установлено видоспецифічність накопичення Se, Ag і Hg білим грибом та дубовиком.

3. Отримані дані свідчать, що дикорослі їстівні гриби порядку *Boletales* — джерело життєво важливих мікроелементів, а підвищений у них уміст Se підтверджує додаткову цінність цих видів як біологічної харчової добавки.

1. Иванов А.И., Блинохватов А.Ф. О роли базидиальных макромицетов в трансформации ультрамикрорезультатов в экосистемах. I. Биоабсорбция селена // Микология и фитопатология. — 2003. — Вып. 37. — №1. — С. 70–75.
2. Кольман Я., Рем К.-Г. Наглядная биохимия. — М.: Мир, 2000. — 469 с.
3. Костычев А.А. Возможность использования базидиальных макромицетов в качестве биоиндикаторов загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами и мышьяком // Вестник ОГУ. — 2009. — №1. — С. 108–112.

4. Пономаренко О.М., Самчук А.І., Красюк О.П., Макаренко Т.І., Антоненко О.Г. Аналітичні схеми пробопідготовки гірських порід та мінералів і визначення в них мікроелементів методом мас-спектрометрії з індукційно зв'язаною плазмою (ISP-MS) // Мінералогічний журнал. — 2008. — №4. — С. 97–103.
5. Перепелиця О.П. Екохімія та ендоекологія елементів: Довідник з екологічного захисту. — К.: НУХТ, Екохім, 2004. — 736 с.
6. Соломко Э.Ф., Гродзинская А.А., Пащенко Л.А., Пчелинцева Р.К. Минеральный состав некоторых видов культивируемых и дикорастущих грибов класса Basidiomycetes // Микология и фитопатология. — 1986. — №6. — С. 474–478.
7. Самчук А.І., Кураєва І.В., Єгоров О.С., Манічев В.І., Стадник В.О., Строй А.М., Красюк О.П., Худайкулова О.О., Огар Т.В., Білик В.В., Батієвський Б.О. Важкі метали у ґрунтах Українського Полісся та Київського мегаполісу. — К.: Наукова думка, 2006. — 108 с.
8. Chudzynski K., Bielawski L., Falandysz J. Mercury Bio-Concentration Potential of Larch Bolete, *Suillus grevillei*, Mushroom // Bull. Environ. Contam. Toxicol. — 2009. — Vol. 83. — P. 275–279.
9. Falandysz J. Selenium in edible mushrooms // J. Environ. Sci. Health C Environ Carcinog Ecotoxicol Rev. — 2008. — Vol. 26. — №3. — P. 256–299.
10. Falandysz J., Bielawski L. Mercury content of wild edible mushrooms collected near the town of Augustow // Polish J. Environm Studies. — 2001. — Vol. 10. — №1. — P. 67–71.
11. Kalač P. Chemical composition and nutritional value of European species of wild growing mushrooms: a review // Food Chemistry. — 2009. — Vol. 113. — P. 9–16.
12. Kalač P., Svoboda L. A review of trace element concentrations in edible mushrooms // Food Chemistry. — 2000. — Vol. 69. — P. 273–281.
13. Kalač P., Svoboda L., Havličková B. Contents of detrimental metals mercury, cadmium and lead in wild growing edible mushrooms: a review // Energy Education Science and Technology. — 2004. — Vol. 13. — №1. — P. 31–38.
14. Kalač P., Svoboda L., Havličková B. Content of cadmium and mercury in edible mushrooms // Journ. Appl. Biomedicine. — 2004. — Vol. 2. — P. 15–20.
15. Petrini O., Cocchi L., Vescovi L., Petrini L. Chemical elements in mushrooms: their potential taxonomic significance // Mycol. Progress. — 2009. — Vol. 8. — №3. — P. 171–180.
16. Seeger R. Toxic heavy metals in mushrooms // Deutsch. Apoth. Z. — 1982. — Vol. 122. — P. 1835–1844 (in German).
17. Svoboda L., Havličková B., Kalač P. Content of cadmium, mercury and lead in edible mushrooms growing in a historical silver-mining area // Food chemistry. — 2006. — Vol. 96. — P. 580–585.
18. Wuilloud R.G., Kannamkumarath S.S., Caruso J.A. Multielemental Speciation Analysis of Fungi *Porcini* (*Boletus edulis*) Mushroom by Size Exclusion Liquid Chromatography with Sequential On-line UV-ICP-MS Detection // J. Agric. Food Chem. — 2004. — Vol. 52. — P. 1315–1322.
19. Yamaç M., Yildiz D., Sarikürkçü C. et al. Heavy metals in some edible mushrooms from the Central Anatolia, Turkey // Food Chemistry. — 2007. — Vol. 103. — P. 263–267.
20. Yılmaz F., Isiloglu M., Merdivan M. Heavy metal levels in some macrofungi // Turk. J. Bot. — 2003. — Vol. 27. — P. 45–56.

Г. Гродзинська, А. Самчук, С. Сирчін

ВМІСТ МІНЕРАЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ У БОЛЕТАЛЬНИХ ГРИБАХ

Резюме

У статті наведено дані щодо вмісту Fe, Cu, Zn, Mn, Mo, Se, Ag, Cd, Hg, Sr, As у плодкових тілах 7 цінних їстівних грибів порядку Boletales. Виявлено видоспецифічність накопичення Se, Ag і Hg білим грибом і дубовиком. Акцентовано увагу на перспективності вивчення цих грибів, що традиційно входять до раціону слов'янських народів, для подальшого застосування їх у фармакології та розроблення біологічно активних харчових добавок.

Ключові слова: гриби-сорбенти, антиоксидантні властивості, антропогенно забруднені території.

Н. Гродзинська, А. Самчук, С. Сирчін

MINERAL ELEMENTS CONTENT IN BOLETALES MUSHROOMS

Summary

Article contains data about Fe, Cu, Zn, Mn, Mo, Se, Ag, Cd, Hg, Sr, As content in the fruiting bodies of 7 wild-growing edible mushrooms of Boletales species. Species-specificity of Se, Ag and Hg uptake in *Boletus edulis* and *B. luridus* is noted. Article emphasizes exploitability the study of these mushrooms, traditionally including in Slavic ration, for their further medicinal application and creation of new mushrooms food supplements.

Keywords: mushrooms-sorbents, antioxidant properties, antropogenic polluted areas.