

Изменения концентрации тяжелых металлов в плодовых телах *Boletu sedulis* и *Russula vesca* при различных способах кулинарной обработки

Т.И. КОЖЕДУБ, Д.Н. ДРОЗДОВ

В статье проводится анализ изменения концентрации тяжелых металлов в плодовых телах базидиальных макромицетов при различных способах кулинарной обработки. Представленные результаты свидетельствуют о высокой эффективности такого способа обработки, как вываривание грибов в 1Н растворе NaCl. В результате кипячения в 1Н растворе NaCl происходит снижение концентрации цинка, меди и кадмия от 5 до 97 раз. В работе показано, что данный способ обработки не является эффективным для свинца, снижение его концентрации не превышает 10%.

Ключевые слова: базидиальные макромицеты, *Boletus edulis*, *Russula vesca*.

The article analyzes the changes in the concentration of heavy metals in the fruit bodies of basidiomycete macromycetes at various ways of cooking. The presented results show the high efficiency of this method of treatment, as digestion of fungi in 1N NaCl. As a result of boiling in 1 N NaCl there is observed lowering in concentrations of zinc, copper and cadmium from 5 to 97 times. It is shown that this method of treatment is not effective for lead, reducing its concentration does not exceed 10%.

Keywords: basidiomycete macromycetes, *Boletus edulis*, *Russula vesca*.

Введение. Традиционными продуктами в рационе населения Республики Беларусь являются дикорастущие съедобные базидиальные макромицеты (класс *Basidiomycetes*). Среди грибов этого класса можно выделить представителей родов *Boletus* (гриб белый – *Boletus sedulis*) и *Russula* (сыроежка пищевая – *Russula vesca*). Грибы родов *Boletus* и *Russula* отличаются широким ареалом произрастания, который включает в себя светлый сосновый бор, ельник, березовую рощу и дубраву [1]. Белый гриб образует эктотрофную микоризу более чем с пятьюдесятью породами деревьев, представляет наибольшую пищевую ценность и относится к первой категории съедобных грибов (34 ккал/100 грамм). Сыроежки имеют меньшее хозяйственное значение, их относят (по Б.П. Василькову) к третьей категории съедобных грибов (19 ккал/100 грамм). Однако они составляют около 45 % от массы всех грибов, встречающихся в наших лесах [2].

Грибы как пищевой компонент рациона отличаются специфическими вкусовыми качествами и содержанием таких функциональных ингредиентов как пищевые волокна, макро- и микроэлементы. Вместе с тем многие микологи утверждают, что именно грибы, несмотря на короткий вегетативный период, отличаются значительным накоплением тяжелых металлов [3]. В работе [4] для грибов *Boletus sedulis* приведен следующий ряд содержания микроэлементов в сухой массе (таблица 1).

Таблица 1 - Содержание металлов в сухой биомассе грибов *Boletus sedulis*

Металл, мг/(кг сорбента)											
Zn	Cs	Se	Mn	Cu	Sr	Se	Cr	Pb	V	Cd	Sn
120,0	60,0	30,0	25,0	2,8	2,0	1,5	1,4	0,5	0,4	0,4	0,3

Из таблицы 1 видно, что для грибов, составивших материал для анализа, характерно шести кратное превышение ПДК по цинку и четырехкратное превышение по кадмию, значения для меди и свинца не превысили верхней границы нормы [5]. Следует отметить, что выделенный комплекс тяжелых металлов составляет основную группу загрязнителей почвы, и, как правило, поступление одного из них сопровождается поступлением остальных металлов этой группы [6]. Высокое содержание тяжелых металлов в грибах связывают также с наличием в почвах подвижных форм этих элементов, которое мало зависит от их валового содержания.

Высокая способность к биоабсорбции связана с широким распространением мицелия грибов в поверхностных почвенных горизонтах [7], она также зависит от экологических и климатических условий среды, почвенного субстрата, времени года, а также возраст и морфологических данных плодовых тел. Выявлено, что концентрация тяжелых металлов выше в грибах среднего возраста. В шляпках содержится больше меди, цинка, свинца и кадмия, по сравнению с ножками [8].

В этой связи целесообразно оценить способы выведения тяжелых металлов при использовании их в пище. Ряд способов предварительной кулинарной обработки позволяет в значительной степени снизить концентрацию металлов. Среди них такой способ, как предварительная варка грибов в воде и различных растворах, позволяет снизить содержание металлов до 80-90 раз. Вместе с тем, известно, что с варкой уменьшается содержание в грибах не только тяжелых металлов, но и полезных веществ, например, витаминов. Чем больше используется воды по отношению к грибам, тем меньше витаминов останется в готовом блюде. В результате этого грибы теряют свои полезные свойства.

Цель работы состояла в том, чтобы оценить изменение концентрации тяжелых металлов (цинка, меди, кадмия и свинца) в плодовых телах грибов *Boletu sedulis* и *Russula vesca* при различных способах предварительной кулинарной обработки.

Материал и методы исследования. Объектом исследования являются хозяйственно-значимые макромицеты сосновых и сосново-березовых насаждений Гомельского лесхоза. Для анализа содержания тяжелых металлов были выбраны два вида съедобных грибов, наиболее часто собираемых местным населением.

Исследование включало в себя несколько этапов. Этап выбора пробной площади. Для исследования требовались грибы, произраставшие в одинаковых почвенно-климатических и экологических условиях. В Терюхском лесничестве были заложены пробные площади, размер которых составил 10×100 м, площадью 0,1 га. Стационары располагались на супесчаных почвах, в экологически чистой зоне с низким уровнем техногенной нагрузки, вдали от антропогенных источников поступления тяжелых металлов и урбанизированных зон. Сбор материала проводили в конце вегетационного периода в августе–сентябре в 2012 г.

Этап пробоподготовки. Для анализа были отобраны по три пробы каждого вида грибов одного размера. Первую пробу грибов очистили, высушили в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре 105 °С, затем озолили в муфельной печи. Вторую пробу перед высушиванием и озолением подвергали термической обработке в дистиллированной воде 20 минут. Третью пробу перед высушиванием и озолением отварили в 1Н растворе NaCl, также 20 минут.

Этап масс-спектрометрического определения тяжелых металлов. Зола грибов переносили в стеклянную чашку Петри с диаметром 12 см и распределяли по всей поверхности тонким однородным слоем. Для формирования анализируемой пробы с разных участков в шахматном порядке отбиралось 8 порций с массой 10–15 мг, которые последовательно переносили микрошпателем из нержавеющей стали в пластиковую подложку на лабораторных аналитических весах AnaluticalPlusAP-210 фирмы «Ohaus» с системой обнуления массы подложки. Для всех анализируемых проб масса навески составляла (100 ± 0,2) мг.

Для разложения проб проводили подготовку кислот и воды. Особо чистую азотную (HNO₃), фтороводородную (HF) и хлороводородную (HCl) кислоты получали с использованием системы для некипящей перегонки кислот BSB-939-IR фирмы «Berghof» на основе вышечисленных реактивов с начальной квалификацией «х.ч.»; хлорную (HClO₄) кислоту с квалификацией «х.ч.» использовали без перегонки.

Навески проб золы переносили в отдельные резервуары револьверного стакана, который помещали на электроплитку в вытяжном шкафу. Выполняли следующую последовательность операций введения кислот в резервуары, которая была установлена в процессе нескольких серий экспериментов разложения проб, при строгом соблюдении температурных условий в зоне разложения проб (t < 230 °С).

Введение кислот осуществляли аттестованными вариационными дозаторами со сменными пластиковыми наконечниками.

1 этап: введение 0,5 мл HNO_3 → упаривание досуха. На данном этапе происходит перевод в раствор щелочных, щелочноземельных металлов, РЗЭ и их кристаллизация в виде растворимых нитратов.

2 этап: введение 0,5 мл HNO_3 + 1,5 мл HF → упаривание досуха. Разложение силикатов путем отгонки SiF_4 , дополнительное растворение и кристаллизация нитратов и фторидов.

3 этап: введение 0,5 мл HNO_3 + 1,5 мл HF → упаривание досуха.

4 этап: введение 1,5 мл HF → упаривание досуха. Окончательное разложение силикатной матрицы, отгонка избыточного фтороводорода.

5 этап: введение 0,5 мл HNO_3 + 1,5 мл HClO_4 → упаривание до влажных солей. Разложение малорастворимых фторидов РЗЭ и отгонка HF , растворение соединений циркония.

6 этап: введение 0,5 мл HNO_3 + 1,5 мл HClO_4 → упаривание до влажных солей. Разложение малорастворимых фторидов РЗЭ и отгонка HF .

7 этап: введение 1,5 мл HClO_4 → упаривание до влажных солей. Окончательное разложение малорастворимых фторидов РЗЭ и отгонка HF .

8 этап: введение 0,5 мл HNO_3 + 1,5 мл HCl → упаривание до влажных солей. Обработка «царской водкой» для перевода в раствор соединений семейства железа.

9 этап: введение 0,5 мл HNO_3 + 1,5 мл HCl → упаривание до объема ≈ 1 мл. Полный перевод в раствор ионов изучаемых элементов.

10 этап: введение 5 мл 7,5 моль/л HNO_3 охлаждение в течение 30 мин до $t \leq 50$ °С;

11 этап: перенос растворов в градуированные пластиковые пробирки фирмы «Perkin-Elmer» с помощью объемного дозатора с пластиковым наконечником; трехкратная промывка всей площади резервуаров 7,5 моль/л HNO_3 , перенос промывочных растворов в пластиковые пробирки с доведением общего объема до 15 мл.

Общее время разложения проб составляло 6,5–7 часов.

Использование данной методики позволило получить совершенно прозрачные растворы всех разложенных проб, которые не давали каких-либо визуально наблюдаемых осадков в течение трех недель после процедуры разложения.

Фоновые растворы готовили по вышеописанной методике без внесения навесок зола грибов.

Для предотвращения гидролиза некоторых ионов, измеряемые и калибровочные растворы готовили непосредственно в день масс-спектрометрических исследований. Приготовление растворов проводили путем перенесения аликвот растворов объемом 2,25 мл после разложения проб в градуированные пластиковые пробирки фирмы «Perkin-Elmer», доведения объема раствора до 15 мл с использованием ультрачистой воды. Перед добавлением воды в каждую пробирку вносили по 50 мкл калибровочного раствора ^{115}In , который использовали в качестве внутреннего стандарта.

Калибровочные растворы изучаемых элементов готовили по аттестованным стандартным растворам № 2, 4 и 5 фирмы «Perkin-Elmer» с использованием фонового раствора в качестве разбавителя.

Мультиэлементный анализ проводили на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Elan-9000, внесенном в Государственный реестр средств измерений Республики Беларусь № 1516, сертификат № 3934 от 30.05.2006 г. Последний периодический контроль фирмой-изготовителем проведен в сентябре 2011 г. Погрешность метода составляет 3-5%.

Результаты исследования и их обсуждение. Полученные результаты масс-спектрометрического анализа показали, что предварительная кулинарная обработка грибов *Boletu sedulis* позволяет снизить содержание тяжелых металлов в пробах в среднем в 2,4–5,2 раза. В таблице 2 приведено соотношение содержания металлов в разных пробах для грибов *Boletu sedulis*. Приведенные соотношения позволяют оценить динамику перехода металла из пробы в раствор.

Из таблицы 2 видно, что наиболее эффективно происходит переход металлов в раствор поваренной соли, где наблюдается четырехкратное снижение содержания меди, пятикратное снижение содержания цинка и девятикратное снижение содержания кадмия. В то же время мы видим, что подобный способ предварительной кулинарной обработки практически не влияет на изменение содержания свинца в пробах грибов *Boletu sedulis*.

Таблица 2 - Соотношение тяжелых металлов в пробах *Boletu sedulis* с разным способом предварительной кулинарной обработки

Металл	Нативная проба	Вываривание в дистиллированной воде	Вываривание в 1Н растворе NaCl
Cu	4	3	1
Zn	5	3	1
Pb	1	1	1
Cd	97	16	1

Кратность снижения содержания тяжелых металлов в пробах грибов *Russula vesca* можно оценить с помощью таблицы 3. Здесь нужно отметить, что переход металлов в раствор происходит более эффективно по сравнению с пробами грибов *Boletu sedulis* для меди, значение концентрации этих металлов уменьшилось в 8, а для кадмия в - 85 раз.

Таблица 3 - Соотношение тяжелых металлов в пробах *Russula vesca* с разным способом предварительной кулинарной обработки

Металл	Нативная проба	Вываривание в дистиллированной воде	Вываривание в 1Н растворе NaCl
Cu	8	4	1
Zn	5	3	1
Pb	1	1	1
Cd	85	15	1

Изменение концентрации цинка в грибах разных видов имеет схожий характер: в обоих случаях наблюдается трех- и пятикратное снижение содержания цинка в пробах. Как и в случае с грибами *Boletu sedulis*, выведение в раствор свинца в пробах грибов *Russula vesca* с помощью выбранных способов предварительной кулинарной обработки также неэффективно. Поэтому можно говорить об отсутствии практического значения этих способов в отношении данного металла.

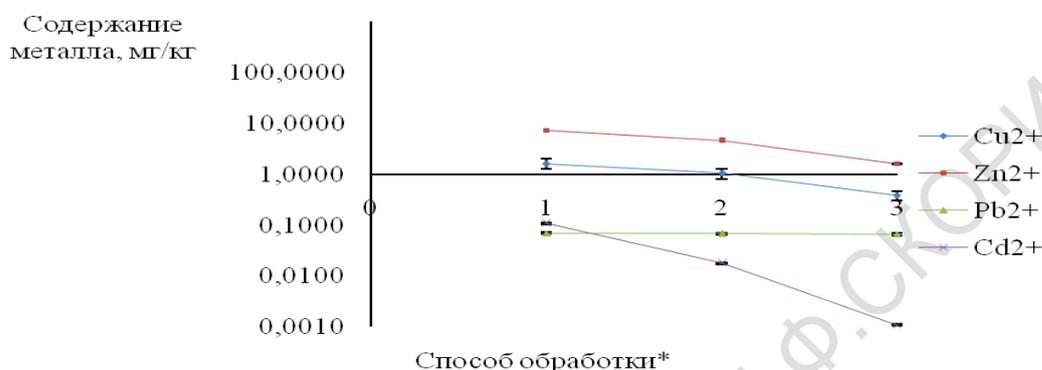
Таблица 4 - Содержание тяжелых металлов в плодовых телах *Boletu sedulis* и *Russula vesca* при разных способах предварительной кулинарной обработки

Проба	Металл, мг/кг сырого вещества			
	Cu	Zn	Pb	Cd
<i>Boletu sedulis</i>				
Нативная проба	1,620	7,350	0,070	0,107
Вываривание в H ₂ O	1,034	4,510	0,068	0,018
Вываривание в 1Н растворе NaCl	0,381	1,595	0,066	0,001
<i>Russula vesca</i>				
Нативная проба	3,050	10,680	0,120	0,034
Вываривание в H ₂ O	1,708	6,330	0,110	0,006
Вываривание в 1Н растворе NaCl	0,390	2,120	0,100	0,0004

В таблице 4 приведены значения фактических концентраций тяжелых металлов каждой пробы грибов *Boletu sedulis* и *Russula vesca*. Из таблицы 4 видно, что наибольшее значение характерно для цинка. Это согласуется с литературными данными, представленными в работе [4], однако в нашем случае значение для цинка не превышает ПДК (20 мг/кг). Следует отметить, что грибы *Russula vesca* имеют в 1,5 раза большую сорбционную способность, чем *Boletu sedulis*. Наименьшее значение имеет кадмий в пробе грибов *Russula vesca*, притом что содержание кадмия в пробе грибов *Boletu sedulis* превышает ПДК (0,10 мг/кг). Среднесуточное поступление кадмия составляет около 10 мкг в сутки, однако период полувыведения для этого элемента

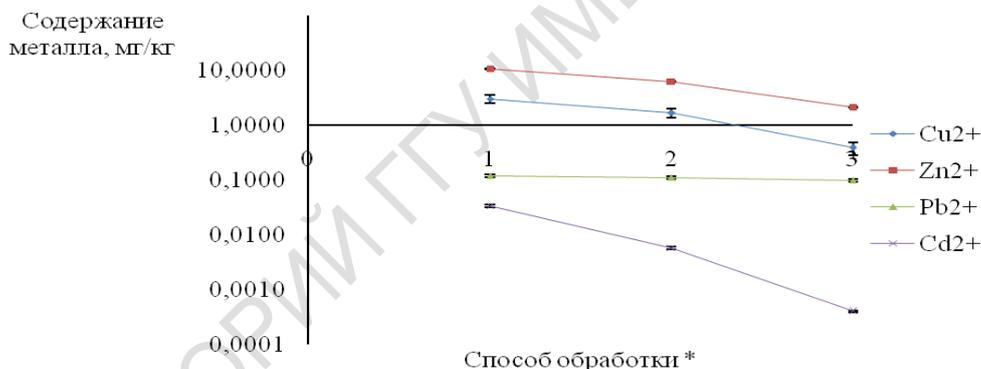
по разным оценкам может составлять от 15 до 38 лет! Основная часть кадмия поступает с пищей (0,2–0,3 мкг/сут) и водой (0,2–0,5 мкг). Допустимая доза не должна превысить 0,5 мкг/сут, порог токсичности 30 мкг/сут. Именно поэтому, несмотря на относительно низкое содержание кадмия в сравнении с другими металлами, именно кадмий представляет наибольшую опасность.

Содержание свинца в пробах грибов *Boletu sedulis* и *Russula vesca* имеет близкие значения – около 0,1 мкг/кг (ПДК 0,5 мкг/кг). По результатам, приведенным в таблице 4, видно, что свинец находится в связанной форме и крайне незначительно выводится в раствор. Кадмий и свинец являются антагонистами цинка, кальция и железа, поэтому способны замещать эти элементы, в особенности при недостатке этих элементов в организме [9].



*1 – без обработки; 2 – кипячение в воде; 3 – кипячение в 1N растворе NaCl

Рисунок 1 – Содержание тяжелых металлов в плодовых телах *Boletu sedulis*



*1 – без обработки; 2 – кипячение в воде; 3 – кипячение в 1N растворе NaCl

Рисунок 2 – Содержание тяжелых металлов в плодовых телах *Russula vesca*

На рисунках в логарифмическом масштабе представлены значения концентраций тяжелых металлов для разных способов обработки. Сравнивая динамику выведения тяжелых металлов без предварительной обработки и при кипячении в разных жидкостях, можно отметить общую тенденцию для грибов *Boletu sedulis* и *Russula vesca*.

Таким образом, содержание тяжелых металлов в грибах *Boletu sedulis* и *Russula vesca* для эссенциальных биоэлементов, которыми являются медь и цинк, не превысило ПДК. Соответственно данный способ кулинарной обработки снизил ценность грибов в отношении данных элементов. Поскольку они входят в состав ряда ферментов, то эти элементы участвуют в физиологических реакциях организма. В случае превышения ПДК настоящий способ кулинарной обработки позволит снизить содержание меди и цинка в 5–8 раз. Для грибов *Boletu sedulis* эффективность снижения для меди от 35%, до 77%, для цинка от 38 до 78%.

В отличие от меди и цинка, свинец и кадмий являются чрезмерными токсикантами и входят в первую и вторую группы по степени опасности для здоровья человека. Они имеют отчетливую тенденцию к накоплению в организме. Значения содержания свинца в пробах

не превысило ПДК, значение для кадмия превышено на 0,007 мг/кг. Эффективность выведения кадмия в раствор в результате предложенных способов кулинарной обработки составило от 85 до 97 раз, или от 83,5 до 98,8%. В то же время для свинца данный способ обработки не является эффективным и его содержание в грибах практически не изменяется.

Заключение. Вываривание грибов *Boletu sedulis* и *Russula vesca* в дистиллированной воде в течение 20 минут позволяет снизить содержание тяжелых металлов (цинка, меди, кадмия) в 3-16 раз. Вываривание в 1Н растворе поваренной соли в течение такого же времени позволяет снизить содержание тяжелых металлов в 5-97 раз. Выбранный способ кулинарной обработки оказался неэффективным для выведения свинца.

Литература

1. Природа Беларуси. Популярная энциклопедия / И.П. Шамякин глав. ред. – Минск : Беларуская Энцыклапедыя, 1989. – С. 469–470.
2. Мир растений: в 7 т. / редкол.: А.Л. Тахтаджан (гл. ред.) [и др.]. – Т. 2: Грибы / М.В. Горленко [и др.]. – М. : Просвещение, 1991. – 475 с.
3. Бурова, Л.Г. Загадочный мир грибов / Л.Г. Бурова. – М. : Наука, 1991. – С. 72–76
4. Маркова, М.Е. Сорбция тяжелых металлов высшими грибами и хитином разного происхождения в опытах *in vitro* // М.Е. Маркова [и др.] / Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2008. – № 6. – С. 118–124.
5. Пивоваров, Ю.П. Радиационная экология : учебное пособие для вузов / Ю.П. Пивоваров, В.П. Михалев. – М. : Академия, 2004. – 240 с.
6. Кадмий: Экологические аспекты. – Женева : ВОЗ, 1994. – 160 с
7. Петров, П.Т. Новые лекарственные средства на основе биологически активных соединений мицелиальных грибов / П.Т. Петров, А.Д. Скрипко, К.В. Литвинова и др. // Успехи медицинской микологии. – 2006. – Т. 7. – С. 198–199.
8. Костычев, А.А. Биоабсорбция некоторых химических элементов агарикоидными макромицетами в условиях приволжской лесостепи / А.И. Иванов, А.А. Костычев // Естествознание и гуманизм. – 2007. – Т. 4. – С. 76–77.
9. Левина, Э.Н. Общая токсикология металлов / Э.Н. Левина – М. : Наука, 1972. – 184 с.

Гомельский государственный
университет им. Ф. Скорины

Поступила в редакцию 15.05.2013