

**Ю. В. Королева, В. В. Стёганцев  
О. П. Вахранёва, Н. В. Чибисова**

## **АККУМУЛЯЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ЛЕСНЫМИ ГРИБАМИ В КАЛИНИНГРАДСКОЙ ОБЛАСТИ**

*Обсуждается накопительная способность тяжелых металлов лесными грибами, для чего были рассчитаны коэффициенты концентрирования и биологического поглощения. Анализ показал, что некоторые виды грибов обладают высокой избирательной способностью к кадмию (белый гриб) и цинку (сыроежка сереющая) независимо от содержания этих элементов в субстрате. Установлены более высокие диапазоны концентрации ТМ в грибах семейства сыроежковые, собранных на Самбийском п-ове, по сравнению с аналогичными видами из Полесского леса.*

*This article considers the heavy metal accumulation capacity of wild mushroomson on the basis of calculating the concentration and biological uptake coefficients. An analysis of these data shows that some mushroom species have a high selective capacity for cadmium (*B. edulis*) and zinc accumulation (*R. decolorans*) independent of the concentration of these elements in the substrate. A higher concentration of heavy metals was detected in the *Russulaceae* picked on the *Sambia peninsula* in comparison to similar species of the *Polessk forest*.*

**Ключевые слова:** тяжелые металлы, накопление, лесные грибы.

**Key words:** heavy metals, accumulation, wild mushrooms.

Грибы как объекты биомониторинга хорошо зарекомендовали себя в качестве индикаторов загрязнения окружающей среды радионуклидами [1–3], плодовые тела шляпочных грибов также интенсивно накапливают тяжелые металлы [5–8]. Работы отечественных и зарубежных исследователей, посвященные изучению возможности использования базидиальных макромицетов в качестве биоиндикаторов загрязнения [9–16] тяжелыми металлами и другими токсичными элементами, весьма противоречивы.



В большинстве из них возможность использования грибов как биоиндикаторов ставится под сомнение. Избыточное накопление ТМ связывают в первую очередь с биологическими особенностями представителей различных видов, нежели с экологической обстановкой [17].

*Цель исследования:* изучение содержания тяжелых металлов меди, цинка, марганца, железа, никеля, кадмия и свинца в различных видах лесных грибов, выявление особенностей накопления элементов в районах исследования с различной степенью антропогенной нагрузки.

### Объекты и методы исследования

Материал для изучения отбирали в августе 2010 г. на территории Самбийского п-ова (восемь участков, расположенных в лесах Городском, Балтийском, Длинном, Светлогорском, Магросовском, Козьем) и в Полесском лесу (пос. Сосновка Полесского района) (рис. 1).

79

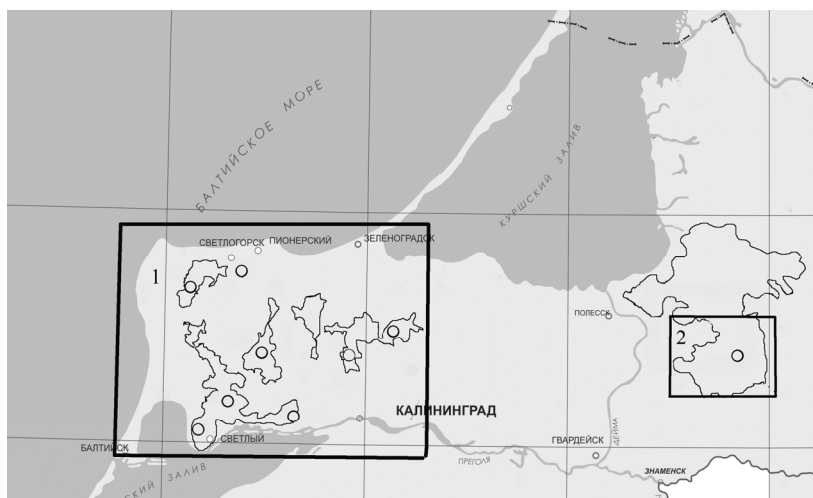


Рис. 1. Схема расположения участков пробоотбора :  
1. Самбийский п-ов; 2. Полесский лес

Пробы грибов до начала выполнения определений были очищены от посторонних примесей и включений, высушены до воздушно-сухого состояния, измельчены, законсервированы в соответствии с методиками пробоподготовки. Хранились в сухом, недоступном для пыли и влаги месте. Элементопределение выполнено на атомно-абсорбционном спектрометре *ContraAA 700* с двумя типами атомизации и источником сплошного спектра, на базе лаборатории химических методов анализа инновационного парка Балтийского федерального университета им. И. Канта. Содержание макроэлементов проводили пламенным методом, для определения микроэлементного состава использовали электротермический атомизатор. Произведено не менее трех параллельных определений для каждого образца. Для уменьшения погрешности определения, обусловленной техническими особенностями оборудования, концентрации ТМ в каждой пробе измеряли не менее трех раз, таким образом, увеличивая число степеней свободы. Воспроизводимость результатов как в пламенном, так и в электротермическом варианте метода варь-



ировала от 0,4 до 5 % в зависимости от способа атомизации и изучаемого элемента, вычислялась автоматически с помощью программного обеспечения оборудования AZpect CS. Для характеристики возникающей ошибки с использованием программы Microsoft office Excel вычисляли доверительный интервал концентраций. Достоверность полученных результатов оценивалась стандартным аналитическим приемом — методом добавки и методом контрольных растворов.

Пробы грибов (все плодовое тело) (табл.1) высушивали до постоянного веса, выявляли содержание воды. Затем навеску от 0,2–1,5 г, отобранную с точностью до 0,0001 г, помещали в стеклянный контейнер для минерализации в электротермическом реакторе Labtech открытого типа, добавляли 7 мл азотной кислоты с концентрацией 1:1. Содержание железа, меди, марганца, цинка фиксировали на атомно-абсорбционном спектрометре с пламенным типом атомизатора, кадмия, свинца, никеля — с использованием электротермического.

Средняя ошибка определения тяжёлых металлов составила соответственно: кадмия — 0,68 %; железа — 0,21 %; марганца — 0,12 %; меди — 0,72 %; цинка — 0,20 %, свинца — 0,62 %, никеля — 1,18 %.

Виды грибов, отобранные для элементного анализа:

1. На Самбийском п-ове: подгруздок белый (*Russula delica* Fr.), сыроежка желтая (*Russula claroflava* Grove.), сыроежка пищевая (*Russula vesca* Fr.), сыроежка красивая (*Russula lepida*), валуй (*Russula foetens* (Fr.) Fr.), млечник неедкий (*Lactarius mitissimus* (Fr.) Fr.).

2. В Полесском лесу: белый гриб еловый (*Boletus edulis* f. *edulis*), валуй (*Russula foetens* (Fr.) Fr.), ворончик (*Craterellus cornucopioides* (Fr.) Pers.), горькушка (*Lactarius rufus* (Fr.) Fr.), ежовик (*Hydnum repandum* Fr.), желчный (*Tylopilus felleus* (Fr.) Karsn.), лисичка настоящая (*Cantharellus cibarius* Fr.), опенок летний (*Kuehneromyces mutabilis* (Fr.) Sing. Et. A.H. Smith.), опенок настоящий (*Armillariella mellea* (Fr.) Karst.), подгруздок белый (*Russula delica* Fr.), рогатик (*Ramaria invalli* (Cott. Et. Wakef.) Donk.), рядовка фиолетовая (*Lepista nuda* (Fr.) Cke.), свинушка тонкая (*Paxillus involutus* (Fr.) Fr.), сыроежка желтая (*Russula claroflava* Grove.), сыроежка сереющая (*Russula decolorans* (Fr.) Fr.), сыроежка зеленая (*Russula aeruginea* Lindbl. Ex. Fr.), сыроежка красивая (*Russula rosacea* S.F. Gray), сыроежка красная (*Russula vesca* Fr.), чесночник обык. (*Marasmius scorodonius* (Fr.) Fr.).

### Результаты и их обсуждение

Содержание тяжелых металлов (в пересчете на сухое вещество) в плодовых телах грибов, собранных в Полесском лесу, представлено в таблице 1.

Для изучения аккумулирующей способности исследуемых видов грибов сравнивали содержание ТМ в плодовых телах растений и сухой фитомассе (по В.В. Добровольскому). В соответствии с рассчитанным коэффициентом концентрации ( $K_c = C(Me)/C_k$ , где  $C(Me)$  — содержание элемента в пробе, мкг/г;  $C_k$  — средняя концентрация этого элемента в сухой фитомассе в ежегодном приросте растительности суши, мкг/г), спектры убывания концентраций для грибов семейства *Russulaceae* имели следующий вид:

1) на Самбийском п-ове: Cd (206) > Cu(5,1) > Zn(3,1) > Pb (1,4), Ni(1,1), Fe(1,1), Mn(0,15);

2) в Полесском лесу: Cd(7,8) > Cu(4,1) > Zn(3,4), Ni(3,4) > Pb(0,6), Fe(0,6) > Mn(0,17).

Содержание тяжелых металлов в лесных грибах, мкг/г

Гриб	Mn	Fe	Zn	Cu	Ni	Cd	Pb
<i>R. inoalli</i>	2 ± 1	280 ± 2	36,5 ± 0,06	7,88 ± 0,005	1,7 ± 0,001	0,018 ± 0,0005	0,5 ± 0,01
<i>T. fellous</i>	23 ± 0,1	91 ± 0,3	159, ± 0,2	28,6 ± 0,06	1,07 ± 0,0002	0,14 ± 0,003	0,3 ± 0,01
<i>B. edulis</i>	8,1 ± 0,006	47,6 ± 0,06	145,5 ± 0,03	40,78 ± 0,002	2,7 ± 0,003	4,9 ± 0,05	0,4 ± 0,02
<i>C. cibarius</i>	55,21 ± 0,006	415,1 ± 0,06	152 ± 0,1	30 ± 2	1,5 ± 0,01	0,11 ± 0,004	1 ± 0,03
<i>K. mutabilis</i>	39 ± 0,2	262 ± 0,5	77,9 ± 0,05	26,6 ± 0,03	0,9 ± 0,003	0,3 ± 0,01	1,8 ± 0,05
<i>A. mellea</i>	23,5 ± 0,03	86,4 ± 0,02	67 ± 0,1	13,74 ± 0,009	0,75 ± 0,001	0,35 ± 0,02	0,17 ± 0,003
<i>R. claroflava</i>	36,1 ± 0,01	50 ± 1	163 ± 0,1	34,04 ± 0,005	3,1 ± 0,03	0,13 ± 0,003	1,2 ± 0,02
<i>R. vesca</i>	18,45 ± 0,003	49 ± 0,2	107,8 ± 0,08	37,6 ± 0,02	10,8 ± 0,05	1,1 ± 0,02	1,4 ± 0,04
<i>M. scorodonius</i>	40 ± 0,01	117,1 ± 0,05	165 ± 0,4	27,6 ± 0,005	1,09 ± 0,0001	0,16 ± 0,002	0,9 ± 0,04
<i>L. rufus</i>	19,6 ± 0,01	199 ± 0,1	42,9 ± 0,04	22 ± 0,02	1,7 ± 0,01	0,09 ± 0,004	0,27 ± 0,005
<i>R. foetens</i>	42 ± 0,1	75 ± 0,5	126, ± 0,4	39,4 ± 0,04	2,5 ± 0,02	0,4 ± 0,02	0,7 ± 0,02
<i>H. repandum</i>	18,1 ± 0,04	143 ± 0,3	40,5 ± 0,02	17,7 ± 0,01	7,466 ± 0,0001	0,03 ± 0,002	0,12 ± 0,002
<i>R. rosacea</i>	59 ± 0,1	66 ± 0,9	171 ± 0,1	31 ± 0,02	0,7 ± 0,005	0,19 ± 0,009	1,2 ± 0,05
<i>R. decolorans</i>	34 ± 0,11	65 ± 0,2	206 ± 0,2	27 ± 0,04	23,66 ± 0,003	0,2 ± 0,01	0,32 ± 0,009
<i>R. aeruginea</i>	42,6 ± 0,06	106 ± 0,2	48 ± 0,2	32 ± 0,2	0,8 ± 0,003	0,12 ± 0,006	0,4 ± 0,01
<i>R. delica</i>	29,1 ± 0,06	321 ± 0,3	15,1 ± 0,02	40 ± 0,09	11,5 ± 0,03	0,0181 ± 0,00002	0,6 ± 0,02
<i>P. involutus</i>	22,43 ± 0,001	214 ± 0,4	68 ± 0,1	34,4 ± 0,05	0,8 ± 0,01	0,15 ± 0,006	0,25 ± 0,008
<i>C. cornucopioides</i>	93 ± 0,1	488 ± 0,4	49 ± 0,1	22,93 ± 0,001	2,9 ± 0,01	0,05 ± 0,002	0,5 ± 0,01
<i>L. nuda</i>	24,7 ± 0,01	590 ± 2	36,82 ± 0,005	36,4 ± 0,04	1,97 ± 0,002	0,13 ± 0,006	0,23 ± 0,007



Очевидно сходство в накоплении ТМ грибами семейства *сыроежковые*, однако интенсивность поглощения ТМ грибами, собранными на территориях с разной степенью антропогенной нагрузки, отличается. Содержание ТМ в верхнем слое почвы на лесных участках Самбийского п-ова и Полесского леса варьировало на уровне кларковых значений, следовательно, избыточное накопление ТМ грибами на Самбийском п-ове может быть связано с избирательным концентрированием ряда элементов как из почвы, так и из атмосферных выпадений.

Для грибов, отобранных в Полесском лесу, был также рассчитан коэффициент биологического поглощения  $K_b = C(\text{Me})/K_{з.к}$ , где  $C(\text{Me})$  — содержание элемента в растении, в пересчете на абсолютно сухое вещество в мкг/г;  $K_{з.к}$  — средняя концентрация этого элемента в земной коре. Коэффициент даёт представление не только о захвате микроэлементов из почвы и почвообразующей породы, но и о поступлении этих элементов из атмосферы (табл. 2). Подход к оценке коэффициента биологического накопления с использованием содержания ТМ в абсолютно сухом веществе (органическом) не совсем верен, так как сравнивается с содержанием в минеральной части земной коры. Тем не менее очевидно, что грибы селективно накапливают такие элементы, как кадмий, цинк, а также (если зольность составляет не менее 1 %) медь, никель и свинец.

Таблица 2

## Коэффициенты биологического накопления ТМ грибами

Гриб	Mn	Fe	Cu	Ni	Zn	Pb	Cd
<i>R. invalli</i>	0,018	0,006	0,17	0,029	0,44	0,029	0,14
<i>T. felleus</i>	0,022	0,002	0,61	0,019	1,9	0,021	1,1
<i>B. edulis</i>	0,008	0,001	0,87	0,047	1,8	0,027	37,6
<i>C. cibarius</i>	0,055	0,009	0,72	0,026	1,8	0,063	0,87
<i>K. mutabilis</i>	0,039	0,006	0,57	0,015	0,94	0,11	2
<i>R. claroflava</i>	0,036	0,001	0,72	0,054	2	0,075	0,96
<i>R. vesca</i>	0,018	0,001	0,8	0,19	1,3	0,087	8
<i>M. scorodoni</i>	0,04	0,003	0,59	0,019	2	0,059	1,2
<i>A. mellea</i>	0,023	0,002	0,29	0,013	0,81	0,01	2,7
<i>L. rufus</i>	0,02	0,004	0,47	0,029	0,52	0,017	0,66
<i>R. foetens</i>	0,042	0,002	0,84	0,043	1,5	0,042	2,89
<i>H. repandum</i>	0,018	0,003	0,38	0,13	0,49	0,007	0,23
<i>R. rosacea</i>	0,059	0,001	0,66	0,012	2,1	0,073	1,45
<i>R. decolorans</i>	0,034	0,001	0,58	0,41	2,49	0,02	1,7
<i>R. aeruginosa</i>	0,043	0,002	0,67	0,013	0,57	0,024	0,96
<i>R. delica</i>	0,029	0,007	0,85	0,2	0,18	0,037	0,14
<i>P. involutus</i>	0,022	0,005	0,73	0,013	0,82	0,016	1,2
<i>C. cornucopioides</i>	0,093	0,01	0,49	0,05	0,59	0,03	0,35
<i>L. nuda</i>	0,025	0,013	0,78	0,034	0,44	0,014	0,99



Видовая специфичность в накоплении кадмия проявляется в ряду: белый гриб > сыроежка красная > валуй, опенок настоящий, опенок летний, сыроежка сереющая, сыроежка красивая, свинушка, чесночник обыкновенный, желчный гриб. В накоплении цинка – сыроежка сереющая, сыроежка красивая, чесночник обыкновенный, сыроежка желтая > желчный, лисичка, белый гриб, валуй, сыроежка красная.

В большинстве изученных проб, концентрация ТМ невысока, однако для некоторых видов грибов содержание отдельных элементов оказывается граничным или превышающим нормальное: например, кадмия – в белом грибе. Факт сродства *B. edulis* к кадмию независимо от содержания этого элемента в почве (субстрате) нашел подтверждение в ряде опубликованных работ [4; 17].

Практически все изученные виды – съедобные грибы, следовательно, уместно сравнить содержание ТМ в них с ПДК. Согласно гигиеническим нормативам из изученных ТМ нормируются только кадмий, медь, цинк, свинец (СанПиН 2.3.2.1078–01). С учетом средней влажности 92 % установлено превышение ПДК по кадмию в *B. edulis* в Полесском лесу, и в *R. rosacea*, *R. claroflava* – на Самбийском п-ове. При сравнении данных о содержании ТМ в грибах семейства *сыроежковые*, собранных на участках с различной антропогенной нагрузкой, наблюдается ярко выраженное различие в накоплении некоторых металлов (табл. 3).

Таблица 3

**Среднее и медианное значение ТМ в грибах  
(по всей выборке, в пересчете на сухое вещество)**

ТМ	Самбийский п-ов		Полесский лес	
	С <sub>ср.</sub> , МГК/Г	С <sub>мед.</sub> , МГК/Г	С <sub>ср.</sub> , МГК/Г	С <sub>мед.</sub> , МГК/Г
Cd	7,2	3,1	0,15	0,13
Pb	1,7	1,3	0,71	2,1
Ni	2,3	1,2	3,4	0,63
Cu	41	40	33	33
Zn	94	77	94	87
Mn	29	28	38	39
Fe	211	162	137	90

При этом среднее содержание кадмия значительно выше медианного (более чем в два раза), что свидетельствует о наличии единичных проб с высоким уровнем накопления (выше ПДК) этого элемента, для участка, расположенного на территории Полесского леса, этой особенности не отмечено.

Анализ содержания ТМ в верхнем слое почвы на лесных участках Самбийского п-ова не выявил превышение предельно допустимых значений, также не обнаружена отчетливая связь между накоплением ТМ грибами семейства *сыроежковые* и концентрацией ТМ в почве, вероятно, поступление и концентрирование ТМ связано с иными источниками (например, атмосферными выпадениями).



## Заключение

В целом в большинстве изученных проб грибов содержание ТМ находится на нижнем пределе диапазона концентраций, что свидетельствует о низком геохимическом фоне. Исключение составляет накопление кадмия некоторыми видами грибов. Макроконцентрациями кадмия являются белый гриб, сыроежка красная, валуй ( $K_6 > 2$ ), для многих видов установлено сродство к цинку. Концентраторы цинка — сыроежка сереющая и сыроежка красивая. Тот факт, что более высокие уровни накопления ТМ (кадмия, свинца, железа) характерны для Самбийского п-ова — территории с высоким (для региона) уровнем техногенной и антропогенной нагрузки, дает основание полагать, что использование лесных грибов, в том числе и базидальных макромицетов в качестве индикаторов загрязнения, перспективно, особенно при комбинировании этого метода с другими признанными и хорошо зарекомендовавшими себя приемами — лихено- и бриоиндикацией.

84

## Список литературы

1. Горбунова И.А. Тяжелые металлы и радионуклиды в плодовых телах макромицетов // Сибирский экологический журнал. 1999. №3. С. 277–280.
2. Цветнова О.Б., Шатрова Н.М., Щеглов А.М. Накопление радионуклидов и тяжелых металлов грибным комплексом лесных экосистем: науч. тр. Ин-та ядерных исследований. Киев, 2001. № 3. С. 171–176.
3. Щеглова А.И., Цветновой О.Б. Грибы — биоиндикаторы техногенного загрязнения // Природа. 2002. №11. С. 39–46.
4. Cocchi L., Vescovi L., Petrini L. E. et al. Heavy metals in edible mushrooms in Italy // Food Chemistry. 2006. №98. P. 277–284.
5. Isildak O., Turkekul I., Elmastas M. et al. Analysis of heavy metals in some wild-grown edible mushrooms from the middle black sea region, Turkey // Food Chemistry. 2004. № 86. P. 547–552.
6. Rudawska M., Leski T. Macro- and microelement contents in fruiting bodies of wild mushrooms from the Notecka forest in west-central Poland // Food Chemistry. 2005. № 92. P. 499–506.
7. Бакайтис В.И., Басалаева С.Н. Содержание макро- и микроэлементов в дикорастущих грибах Новосибирской области // Техника и технология пищевых производств. 2009. №2. С. 73–76.
8. Sarikurkcü C., Copur M., Yildiz D. et al. Metal concentration of wild edible mushrooms in Soguksu National Park in Turkey // Food Chemistry. 2011. № 128. P. 731–734.
9. Barcan V. Sh., Kovnatsky E. F., Smetannikova M. S. Berries and Edible Mushrooms in an Area Affected by Smelter Emissions // Water, Air, & Soil Pollution. 1998. Vol. 103. P. 173–195.
10. Ouzouni Paraskevi K., Petridis D., Koller W.-D. et al. Nutritional value and metal content of wild edible mushrooms collected from West Macedonia and Epirus, Greece // Food Chemistry. 2009. № 115. P. 1575–1580.
11. Mendil Durali, Uluözülü Özgür Doğan, Tüzen M. et al. Trace metal levels in mushroom samples from Ordu, Turkey // Food Chemistry. 2005. № 91. P. 463–467.



12. Поддубный А.В., Христофорова Н.К., Ковековдова Л.Т. Макромицеты как индикаторы загрязнения среды тяжелыми металлами // Микология и фитопатология. 1998. Т. 32, вып. 6. С. 47–51.

13. Отмахов В.И., Петрова Е.В., Пушкарева Т.Н. и др. Атомно-эмиссионная методика анализа грибов на содержание тяжелых металлов и использование ее для целей экомониторинга // Известия Томского политехнического университета. 2004. Т. 307, № 6. С. 44–48.

14. Попова М.Г. Способность дикорастущих съедобных грибов Центральной Якутии аккумулировать тяжелые металлы // Наука и образование. 2011. № 4. С. 75–77.

15. Отнюкова Т.Н., Жижаев А.М., Кутафьева Н.П. et al. Макромицеты как биоиндикаторы загрязнения окружающей среды территории г. Красноярск и его окрестностей // Вестник КрасГАУ. 2012. №11. С. 101–112.

16. Garcia M.A., Alonso J., Melgar M.J. Bioconcentration of chromium in edible mushrooms: Influence of environmental and genetic factors // Food and Chemical Toxicology. 2013. № 58. P. 249–254.

17. Kalac P. Trace element contents in European species of wild growing edible mushrooms: A review for the period 2000–2009 // Food Chemistry. 2010. № 122. P. 2–15.

#### Об авторах

Юлия Владимировна Королева — канд. геогр. наук, доц., Балтийский федеральный университет им. И. Канга.

E-mail: Yu.koroleff@yandex.ru

Василий Вячеславович Стёганцев — асп., Балтийский федеральный университет им. И. Канга.

E-mail: vasilysteg@gmail.com

Ольга Петровна Вахранёва — студ., Балтийский федеральный университет им. И. Канга.

E-mail: blondi92-92@mail.ru

Наталья Викторовна Чибисова — канд. биол. наук, доц., Балтийский федеральный университет им. И. Канга.

E-mail: chibisovanv@mail.ru

#### About the authors

Dr Yuliya Koroleva, Ass. Prof., Department of Geography, Nature Management, and Spatial Development, Institute of Nature Management, Spatial Development and Urban Planning, I. Kant Baltic Federal University, Kaliningrad.

E-mail: Yu.koroleff@yandex.ru

Vasily Styogantsev, PhD student, Institute of Nature Management, Spatial Development and Urban Planning, I. Kant Baltic Federal University, Kaliningrad.

E-mail: vasilysteg@gmail.com

Olga Vakhanyova Petrovna, Student, Institute of Chemistry and Biology, I. Kant Baltic Federal University, Kaliningrad.

E-mail: blondi92-92@mail.ru

Dr Natalia Chibisova, Ass. Prof., Deputy Director, Institute of Chemistry and Biology, I. Kant Baltic Federal University, Kaliningrad.

E-mail: chibisovanv@mail.ru