

М. А. Сысоева, Е. В. Сысоева, А. И. Носов,
А. З. Фатыхова

СОДЕРЖАНИЕ МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В МАКРОМИЦЕТАХ, РАСТУЩИХ В РЕСПУБЛИКЕ ТАТАРСТАН

Ключевые слова: трутовые грибы, свинушка тонкая, минеральный состав, рентгенофлуоресцентный анализ.

Проведено исследование элементного состава трутовиков плоского, ложного, окаймлённого, скошенного, свинушки тонкой и экстрактов из них. Показано, что более 90 % от массы всех идентифицированных элементов приходится на макроэлементы фосфор, калий, кальций и серу. В исследуемых объектах не обнаружены тяжёлые металлы, содержание которых нормируется в пищевых продуктах и биологически активных препаратах, полученных на основе природного сырья

Keywords: polypore fungi, *Paxillus involutus*, mineral content, X-ray fluorescence analysis.

*The mineral content of *Ganoderma applanatum*, *Phellinus igniarius*, *Fomitopsis pinicola*, *Inonotus obliquus*, *Paxillus involutus* was investigated. Over 90 % of all identified elements' mass refers to macroelements phosphorus, potassium, calcium and sulfur. Heavy metals, which content is being standardized in food products and biologically active substances, obtained from natural materials, were not detected.*

Введение

Трутовики скошенный, плоский, ложный и окаймлённый, а также свинушка тонкая – это макромицеты, широко распространённые на европейской территории Российской Федерации. Из литературных данных известно, что трутовики применяются в народной медицине против нагноений, абдоминалгии, гонореи, рака, диабета [1, 2, 3]. Свинушка тонкая используется в пищу, несмотря на то, что с 80-х годов отнесена к числу несъедобных грибов. Существуют данные о возможности использования свинушки тонкой в фармации. Её экстракты обладают спазмолитическим действием, могут снижать кишечную проходимость при диарее [4], а так же обладают антиоксидантными и антибактериальными свойствами [5].

Макромицеты синтезируют широкий спектр веществ, обладающих биологической активностью. К таким веществам относятся белки, полисахариды, алкалоиды и т.д. [6, 7]. Известными медицинскими макромицетами являются чага, шиитакэ, рейши, *Schizophyllum commune* и пр. [6, 8]. Из них получены биологически активные вещества, зарекомендовавшие себя как эффективные противоопухолевые средства [6, 9, 10]. Биосинтез подобных соединений связан с действием ферментов, кофакторами которых являются микроэлементы марганец, медь, кобальт и т.д. [11]. Следовательно, можно ожидать накопления макромицетами перечисленных элементов в их биомассе. Так как минеральные элементы могут оказывать как положительное, так и отрицательное воздействие на физиологические процессы, происходящие в организме человека, то анализ макромицетов и получаемых на их основе препаратов на присутствие в них этих компонентов заслуживает внимания. При разработке биологически активных препаратов также следует учитывать, что соотношение минеральных

элементов в сырье и получаемых из него препаратов может существенно отличаться [12].

Изучению минерального состава макромицетов посвящён ряд работ. Наиболее изучен минеральный состав гриба чага. Показано, что содержание зольных веществ в известном медицинском грибе чага составляет 12-15 %. В золе чаги, собранной в европейской части России – Московской области, были обнаружены элементы K, Na, P, Mg, Ca, Si, Mn, Al, Zn, Fe, Cu, Ba, Se, Ni, Sr, B, в чаге, собранной в Сибири – Кемеровской области, дополнительно обнаружены Ti, Zr, Mo [11, 13]. Во всех работах отмечается, что при анализе гриба, жидких концентратов и сухих препаратов (меланинов) в них выявляется высокое содержание калия - от 30 до 50 % [12, 13, 14]. Препараты с таким высоким содержанием калия, могут оказывать неблагоприятное воздействие на организм человека [15]. В то же время показано, что в экстракты чаги переходят элементы цинк и марганец, которые являются кофакторами ферментов человека [16]. Т.о., в препараты чаги переходят минеральные вещества, оказывающие и положительное, и отрицательное действие на организм человека.

Минеральный состав других трутовых грибов мало изучен. В работе Мицуно [17] приводятся данные о том, что для грибов *Polypogonaceae* в составе зольных веществ характерно преобладание K, меньше содержание P, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, Mo, и B. В работе [18] сообщается о том, что в трутовике плоском содержание железа составляет 446,32 мкг/г.

Большое количество публикаций посвящено изучению минерального состава свинушки тонкой [19, 20, 21, 22]. В работе [20] анализ свинушек, собранных в Польше, проводился с использованием плазменной оптической эмиссионной спектроскопии и атомно-абсорбционной спектроскопии. Приведено содержание Ag, Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, Ni, Sr, Pb, Rb и Zn. Было показано некоторое колебание данных в зависимости от года сбора, а так же

различие их содержания в шляпках и ножках. При анализе свинушек и почвы 12 разных регионов Польши, четкой зависимости между содержанием элементов в почве и в грибах обнаружено не было. В среднем, около 95% из всех обнаруженных элементов приходится на калий (38750 мкг/г сухого гриба). Практически во всех исследованных образцах были обнаружены токсичные тяжелые металлы: кадмий (до 0,68 мкг/г сухого гриба), свинец (до 5,9 мкг/г сухого гриба) и ртуть в (до 0,6 мкг/г сухого гриба). В работе [19] сообщается о высоком содержании в свинушках радионуклеида – цезия.

Грибы способны накапливать тяжёлые металлы из окружающей среды, которые могут переходить в препараты из них. Поэтому изучение элементного состава необходимо для установления безопасности как самих грибов, так и получаемых из них препаратов.

Целью исследования являлось определение минерального состава макромицетов, произрастающих в Республике Татарстан.

Экспериментальная часть

Исследовали плодовые тела, собранные в Зеленодольском районе в 2010 г.: сырьё 1 – трутовика окаймлённого (*Fomitopsis pinicola*); сырьё 2 – трутовика плоского (*Ganoderma applanatum*); сырьё 3 – трутовика ложного (*Phellinus igniarius*).

Сырьё 4 - стерильные наросты трутовика скошенного (чага, *Inonotus obliquus*), купленные через аптечную сеть – заготовлено в Республике Башкортостан.

Исследовали плодовые тела свинушки тонкой (*Paxillus involutus*), собранные в: сырьё 5 – Яш кеч в 2011 г.; сырьё 6 – Столбищах в 2011 г.; сырьё 7 – пригороде Казани в 2011 г.; сырьё 8 – Алашайке в 2011 г.; сырьё 9 – Алашайке в 2012 г.; сырьё 10 – Казани в 2012 г.; сырьё 11 - Яш Кеч в 2012 г.

Экстракцию мелкоизмельчённых грибов проводили водой методами: ремацерация [23], кипячение в течение 2 ч [24].

Исследование минерального состава проводили с помощью спектрометра универсального рентгенофлуоресцентного СУР-02 «Реном ФВ» по [25]. Прибор осуществляет определение элементов от натрия до урана в различных образцах органического и неорганического происхождения [26]. В исследуемых объектах было идентифицировано 60-90 % от всех обнаруженных элементов.

Обсуждение результатов

Известно, что свинушка тонкая отнесена к ядовитым грибам, но она всё равно используется в пищу после предварительной обработки. Трутовики плоский, ложный, окаймлённый и чага - грибы, препараты из которых используются в народной медицине. Для оценки безопасности исследуемых макромицетов как пищевого продукта или источника БАВ был исследован их минеральный состав.

Как показано в таблицах 1 и 2, ни один из исследуемых образцов грибов не содержит тяжёлых металлов, содержание которых контролируется в пищевых продуктах и сырье, используемом в фармацевтической промышленности [24].

Более 90 % от всех обнаруженных в трутовиках элементов приходится на макроэлементы фосфор, калий, кальций и серу, меньше содержание железа, циркония, рубидия, цинка, стронция, марганца и титана, что согласуется с литературными данными. Отмечено очень высокое содержание кальция в трутовиках плоском и ложном - 68 и 80 % соответственно. От всех других исследованных грибов отличается чага, в ней суммарная доля калия и кальция составляет 99 %, фосфор и сера не обнаружены, содержание других элементов минимально. Чага, исследованная в данной работе, не содержала ванадия, селена, хрома, никеля, в отличие от чаги, собранной в Московской и Кемеровской областях [11, 13].

Таблица 1 – Минеральный состав трутовиков

Элемент	Содержание элемента в сырье, % ¹				
	1 (окаймлённый)	2 (плоский)	3 (ложный)	4 (чага)	
P	гриб	10,00	6,00	4,00	-
	экстракт	4,61	6,33	6,00	-
S	гриб	5,00	3,00	2,00	-
	экстракт	1,49	1,52	2,00	-
K	гриб	70,00	17,00	10,00	97,00
	экстракт	52,30	88,70	52,00	99,16
Fe	гриб	1,50	0,80	0,70	0,02
	экстракт	0,05	0,56	0,30	<0,01
Zn	гриб	2,60	1,30	1,50	0,20
	экстракт	0,49	1,90	0,30	0,12
Ca	гриб	8,90	67,80	80,10	1,90
	экстракт	39,85	0,40	39,00	0,11
Sr	гриб	-	0,10	0,10	<0,01
	экстракт	-	-	0,01	-
Mn	гриб	-	2,60	-	0,70
	экстракт	1,00	0,38	0,10	0,15
Rb	гриб	-	-	-	0,10
	экстракт	0,11	0,08	0,03	0,07
Zr	гриб	1,30	0,30	0,50	0,10
	экстракт	-	-	0,10	-
Cu	гриб	-	-	-	-
	экстракт	0,11	0,14	-	0,37
Ti	гриб	0,90	0,90	0,70	0,10
	экстракт	-	-	0,10	-

Примечание: ¹ – от общего числа обнаруженных элементов

Минеральный состав исследованных свинушек схож с составом трутовиков. Более 90 % от содержания всех обнаруженных в свинушках элементов приходится на макроэлементы фосфор, сера, кальций и калий. Содержание фосфора,

кальция и калия варьирует в зависимости от места сбора свинушек, а содержание серы остаётся приблизительно на одном уровне. В меньшем количестве обнаружены цинк, железо, стронций, марганец, рубидий, цирконий, иттрий и медь, содержание каждого из них менее 1 %. Исключение составляют образцы, собранные в Казани и Алашайке в 2012 г. В этих образцах, по сравнению с собранными в других районах, обнаружено повышенное содержание цинка, меди и, в особенности, железа (в 4-70 раз). Это указывает на способность свинушек накапливать металлы в районах с неблагоприятной экологической обстановкой, поэтому необходимо с осторожностью выбирать места сбора данного гриба.

Чтобы показать, происходит ли концентрирование элементов при переходе от грибов к экстрактам, исследован минеральный состав сухих экстрактов (табл. 1, 2).

Таблица 2 – Минеральный состав свинушек

Элемент	Содержание элемента в сырье свинушек, % ¹							
		5 (Яш кеч 2011)	6 (Столбичи 2011)	7 (Казань 2011)	8 (Алашайка 2011)	9 (Алашайка 2012)	10 (Казань 2012)	11 (Яш кеч 2012)
P	гриб	7,00	5,00	3,00	3,00	6,90	5,62	7,40
	экстракт	8,96	7,10	5,17	1,92	6,02	5,22	4,80
S	гриб	2,00	1,00	2,00	2,00	2,88	1,87	4,40
	экстракт	1,00	1,01	1,03	1,92	2,01	1,00	3,00
K	гриб	89,00	92,00	92,00	91,00	82,23	60,36	65,00
	экстракт	89,63	91,28	92,97	95,85	86,25	88,37	80,00
Fe	гриб	0,20	0,10	0,40	0,40	1,73	28,08	0,90
	экстракт	0,04	0,20	0,09	0,06	0,20	0,20	0,10
Zn	гриб	0,60	0,50	0,20	0,20	1,73	0,94	0,70
	экстракт	0,20	0,20	0,31	0,10	0,20	0,20	0,10
Ca	гриб	0,70	0,60	2,70	3,70	2,88	0,47	21,00
	экстракт	-	-	-	-	5,01	4,62	12,00
Sr	гриб	-	-	0,10	0,10	-	-	0,10
	экстракт	-	-	0,02	0,07	0,01	-	0,04
Mn	гриб	0,10	0,04	0,05	0,10	0,23	1,40	-
	экстракт	0,07	0,10	-	-	-	-	-
Rb	гриб	0,20	0,03	0,20	0,20	0,29	0,33	0,06
	экстракт	0,10	0,10	0,41	0,10	0,10	0,20	0,04
Zr	гриб	0,10	0,10	0,20	0,20	-	-	0,10
	экстракт	-	-	-	-	-	0,06	0,03
Y	гриб	-	-	<0,01	<0,01	-	-	-
	экстракт	-	-	-	-	-	<0,01	-
Cu	гриб	-	-	-	-	1,15	0,94	0,40
	экстракт	-	-	-	-	0,20	0,12	0,05

Примечание: ¹ – от общего числа обнаруженных элементов

Минеральный состав экстрактов трутовиков плоского, ложного и окаймлённого сильно отличается от минерального состава самого сырья. Происходит значительное изменение содержания

калия и кальция - основных минеральных компонентов грибов. Необходимо отметить, что в трутовиках плоском и окаймлённом не обнаружена медь, однако обнаружена в экстрактах из них. Т.о. происходит концентрирование атомов меди при получении экстрактов. Аналогичное явление показано и для трутовиков окаймлённого и ложного в отношении марганца. Это указывает на необходимость тщательного анализа минерального состава препаратов, получаемых водной экстракцией из трутовых грибов, т.к. при этом может происходить концентрирование металлов, содержание которых в самих грибах незначительно.

Показано, что соотношение минеральных элементов в экстрактах свинушек сходно с соотношением элементов в сырье. Несмотря на то, что свинушки сырья 9 и 10 содержали повышенное количество железа, меди и цинка, содержание этих элементов в экстрактах сырья 9 и 10 находится на одном уровне с содержанием в экстрактах сырья 5, 6, 7 и 8. Т.о. минеральный состав экстрактов свинушек мало зависит от места сбора сырья и содержания минеральных элементов в нём.

Выводы

1. Чага (собранная в Республике Башкортостан), трутовик плоский, трутовик окаймлённый, трутовик ложный и свинушка тонкая, собранные в Республике Татарстан в 2010-2011 г., не содержат тяжёлых металлов.

2. При получении экстрактов трутовика плоского, трутовика ложного, трутовика окаймлённого, чаги и свинушки тонкой не происходит концентрирование опасных минеральных элементов.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Наноматериалы и нанотехнологии» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» по госконтракту №_01201252915 от 28.02.2012 г тема: "Разработка биологически активных добавок на основе супрамолекулярных бионаносистем".

Литература

1. X. Wu, S. Lin, C. Zhu, Z. Yue, Y. Yu, F. Zhao, B. Liu, J. Dai, J. Shi, *J. Nat. Prod.*, **73**, 7, P. 1294-1300 (2010).
2. Y.T. Jeong, B.K. Yang, S.C. Jeong, S.M. Kim, C.H. Song, *Phytother. Res.*, **22**, 5, P. 614-619 (2008).
3. S.I. Lee, J.S. Kim, S.H. Oh, K.Y. Park, H.G. Lee, S.D. Kim, *J. Med. Food.*, **11**, 3, P. 518-524 (2008).
4. S. Badalyan, J.J. Serrano, S. Rapior, C. Andary, *Int. J. of Med. Mushr.*, **3**, 1, P. 27-33 (2001).
5. F. Kalyoncu, M. Oskay, H. Saglam, T.F. Erdogan, A.U. Tamer, *J. Med. Food.*, **13**, 2, P. 415-419 (2010).
6. S.P. Wasser, *Appl. Microbiol. and Biotechnol.*, **60**, 3, P. 258-274 (2002).
7. Y. Gao, E. Chan, S. Zhou, *Food Reviews International*, **20**, 2, P. 123-161 (2004).

8. В.Р. Хабибрахманова, С.А. Никитина, М.А.Сысоева, *Вестник КГТУ*, **15**, 18, С. 217-219 (2012).
9. Т.А. Кукулянская, Н.В. Курченко, В.П. Курченко, В.Г. Бабицкая, *Прикладная биохимия и микробиология*, **38**, 1, С. 68-72 (2002).
10. М.Я. Шашкина, П.Н. Шашкин, А.В. Сергеев, Л.К. Горайнова, *Чага, Чаговит, Чагалюкс в лечебной и профилактической практике*. Москва, 2009. 66 с.
11. М.Я. Ловкова, С.М. Соколова, Г.Н. Бузук, В.Я. Быховский, С.М. Пономарева, *Прикладная биохимия и микробиология*, **35**, 5, С. 578-589 (1999).
12. П.А. Якимов, М.Ф. Ступак, В сб. *Чага и ее лечебное применение при раке IV стадии*. Медгиз, Ленинград, 1959. С. 50-54.
13. М.Я. Шашкина, П.Н. Шашкин, А.В. Сергеев, *Химико-фармацевтический журнал*, **40**, 10, С. 37-44 (2006).
14. Е.В. Сысоева. Автореф. дисс. канд. хим. наук, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 2011. 18 с.
15. С.М. Андреева, П.А. Якимов, Е.В. Алексеева, В сб. *Комплексное изучение физиологически активных веществ низших растений*. Наука, Москва-Ленинград, 1961. С. 139-143.
16. Г. Эйхгорн, *Неорганическая биохимия: в 2 т. Т.1*. Издательство «Мир», Москва, 1978. 712 с.
17. Т. Mizuno, *Food reviews international*, **11**, 1, Р. 129-133 (1995).
18. M. Karaman, N. Mimica-Dukic, M. Matavulj, *Cent. Eur. J. Biol.*, **4**, 3, P. 387-396 (2009).
19. О.Б. Цветнова, А.И. Щеглов, *Природа*, 11, С. 39-46 (2002).
20. A. Brozotowski, J. Falandysz, G. Jarzynska, D. Zhang, *J. Environ. Sci. Health A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.*, **46**, 4, P. 378-393 (2011).
21. J. Falandysz, T. Kunito, R. Kubota, A. Brozotowski, A. Mazur, J.J. Falandysz, S. Tanabe, *J. Environ. Sci. Health A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.*, **42**, 8, P. 1161-1168 (2007).
22. A. Brozotowski, G. Jarzynska, A.K. Kojta, D. Wydmanska, J. Falandysz, *J. Environ. Sci. Health A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.*, **46**, 6, P. 581-588 (2011).
23. М.А. Сысоева, О.Ю. Кузнецова, В.С. Гамаюрова, П.П. Суханов, Ф.Г. Халитов, *Вестник КГТУ*, 2, С. 172-179 (2003).
24. А.З. Фатыхова, Е.В. Сысоева, М.А. Сысоева. *XII международная конференция молодых учёных «Пищевые технологии и биотехнологии»* (Казань, Российская Федерация, 15-18 мая, 2012), Издательство «Отечество», 2012. С. 142.
25. В.П. Васильев, *Аналитическая химия. В 2 ч. Ч.2*. Высшая школа, Москва, 1989. 384 с.
26. *Спектрометр Универсальный Рентгеновский СУР-О2 «РЕНОМ ФВ»: Описание типа средства измерений*. Москва, 2005. 4 с.

© М. А. Сысоева - д. х. н., доцент, зав. каф. пищевой биотехнологии КНИТУ, oхугen1130@mail.ru; Е. В. Сысоева - к. х. н., доц. той же кафедры; А. И. Носов – асп. той же кафедры; А. З. Фатыхова – студ. КНИТУ.