

НАКОПЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ГРИБАМИ. ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ И ВИДОВАЯ СПЕЦИФИЧНОСТЬ, МЕХАНИЗМЫ АККУМУЛЯЦИИ, ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ОПАСНОСТЬ ДЛЯ ЧЕЛОВЕКА

Сазанова К. В.¹, Великова В. Д.², Столярова Н. В.²

¹ ФГУП Ботанический институт им. В.Л. Комарова Российской академии наук
г. Санкт-Петербург, 197376, ул. Профессора Попова д.2,
тел. 89650789312, e-mail: Ksazanova@binran.ru

² ФГБУН «Институт токсикологии Федерального медико-биологического агентства», г. Санкт-Петербург, 192019, ул. Бехтерева д.1,
тел. (812)365-06-08, e-mail: institute@toxicology.ru

Резюме: Обобщены данные о накоплении тяжёлых металлов базидиальными грибами с учётом их видовой и экологической принадлежности, рассмотрены механизмы аккумуляции металлов в мицелии и плодовых телах грибов и физиологическая роль данного явления. Накопление металлов в плодовых телах и мицелии грибов происходит посредством различных механизмов, зависит от многих факторов среды и не является показателем их успешной адаптации к субстрату, содержащему металлы в высоких концентрациях. Выживание грибов в среде с повышенным содержанием металлов в значительной степени обеспечивается экстраклеточными механизмами связывания и детоксикации. Дана оценка возможной опасности для здоровья людей при употреблении в пищу грибов, накапливающих металлы в избыточных количествах.

Ключевые слова: базидиальные грибы, тяжёлые металлы, биосорбция, адаптация, токсический эффект.

ACCUMULATION OF HEAVY METALS BY MUSHROOMS. ECOLOGICAL AND SPECIES SPECIFICITY, MECHANISMS OF ACCUMULATION, RISK FOR HUMAN HEALTH

Sazanova K. V.¹, Velikova V. D.², Stolyarova N. V.²

¹ *Komarov Botanical Institute of the Russian Academy of Sciences*

² *«Institute of Toxicology» of Federal Medico-Biological Agency*

Abstract: Accumulation of heavy metals by basidiomycetes according to its species and ecological traits, mechanisms of heavy metals accumulation in mycelium and fruiting bodies of fungi, the physiological role of this phenomenon and danger for human health are reviewed. Active accumulation of metals in fruit bodies and mycelium of fungi occurs through the variety of mechanisms and depends on many factors of environment and does not prove successful adaptation of fungi to substrates containing metals in high concentrations. Survival of fungi under high content of metals is to significant extent promoted by mechanisms of extracellular binding and detoxification. Approximate danger of intake of fungi containing metals in excessive concentration to human health is estimated.

Key words: basidiomycetes, heavy metals, biosorption, adaptation, toxic effects.

Введение

Тяжёлые металлы являются естественными компонентами земной коры. Накопление значительных концентраций некоторых металлов на земной поверхности может быть результатом естественных процессов, а также следствием деятельности человека. Антропогенными источниками для эмиссии металлов являются объекты добычи ископаемого топлива, сжигания отходов, переработки руды в цветные металлы, транспорт [1]. Грибы способны накапливать тяжелые металлы в значительных количествах, причем концентрация в них часто выше, нежели в окружающей среде [2-5]. Содержание металлов может достигать 10-20% и более на единицу сухой массы мицелия [2]. В настоящее время получают развитие программы использования базидиальных грибов для целей биоремедиации [6]. Способность макромицетов накапливать потенциально токсичные для человека металлы является одной из проблем, связанных с оценкой качества съедобных грибов [7, 8]. Большой интерес представляют механизмы аккумуляции металлов в

мицелии грибов и физиологическая роль этого явления. Биосорбция металлов грибами является важным биогеохимическим процессом в почве и на других субстратах. В настоящей работе обсуждается характер накопления тяжёлых металлов базидиальными грибами с учётом их видовой и экологической принадлежности, механизмы аккумуляции металлов в мицелии и плодовых телах грибов, физиологическая роль этого явления и потенциальная опасность для здоровья людей при употреблении грибов в пищу.

Характер накопления металлов грибами в зависимости от видовой и экологической принадлежности

В наибольших количествах в плодовых телах и мицелии многих грибов накапливаются цинк (Zn), медь (Cu), марганец (Mn), свинец (Pb), хром (Cr), ртуть (Hg), кадмий (Cd) и никель (Ni) [2, 3, 9]. В настоящее время достаточно много известно об аккумуляции металлов различными видами базидиальных грибов *in situ* и в опытах *in vitro*. Данные о способности определённых видов грибов накапливать металлы обобщены в таблице. Концентрации металлов в плодовых телах грибов могут значительно различаться в зависимости от их таксономической принадлежности и экологических особенностей мест произрастания. Существует предположение, что грибы проявляют видовую специфичность по их способности аккумулировать металлы [10-13]. Например, в загрязнённых металлами местах обитания, у таких видов как *Calvatia utriformis*, *Macrolepiota procera*, *Lactarius deliciosus* и *Agaricus macrosporus* концентрации цинка и меди превышали 200 мг/кг сухого веса. Другие же виды (*Hydnum repandum*, *Cantharellus cibarius* и *Coprinus comatus*) в тех же условиях практически не аккумулировали этих металлов [12]. По данным Э.Ф. Соломки с соавт. (1986) *Macrolepiota procera* является одним из наиболее активных аккумуляторов металлов. Относительно высокие концентрации меди, свинца, марганца, железа и цинка были обнаружены также в съедобных грибах *Cantharellus cibarius* и *Pholiota squarrosa* [11]. Другие исследователи среди активных аккумуляторов металлов выделяют *Lepista nuda*, в плодовых телах которой накапливается Pb, Fe, Mn и Cu. Вид *Gymnopus dryophilus* отмечают как активный аккумулятор Cd, а виды *Tricholoma equestren* и *Coprinus comatus* - как аккумуляторы Zn и Ni [13]. Среди двадцати трёх видов съедобных грибов, относящихся к 15 родам, собранных в различных регионах Польши, наибольшие концентрации Cd, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb и Zn были обнаружены у представителей рода *Boletus* – *B. badinus* и *B. chrysenteron* [14].

Накопление металлов в плодовых телах базидиальных макромицетов

Вид	Содержание металлов (мг/кг сухой массы)								
	Mn	Zn	Cu	Pb	Cd	Cr	Hg	Ni	Источники
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>Agaricus abruptibulbus</i> Шампиньон отчетливо-клубеньковый	-	-	-	0,11-13	29,7-37	-	-	-	[15-22]
<i>Agaricus arvensis</i> Шампиньон полевой	-	-	-	-	5-20	-	2-20	-	[23]
<i>Agaricus bitorquis</i> Шампиньон двухкольцевой	17,8±1,7	57	13,5±2,3 107	4,8±0,8		35,0±3,4		14,7±1,4	[24] [25]
<i>Agaricus bisporus</i> Шампиньон двуспоровый	2,27-25,9	9,32-57,2	5,2-107	0,3-29,7	0,03-33,7	1,9-6,5	0,04-0,6	0,65-7,9	[4, 11, 26-31]
<i>Agaricus campestris</i> Шампиньон обыкновенный	196,0±12,1	-	37,3±4,2	1,85- 9,08	0,28-15	20,0±2,3	1-10	10,8±0,9	[23, 24, 32]
<i>Agaricus macrosporus</i> Шампиньон крупноспоровый	-	221,3	217,7	-	-	-	-	-	[12]
<i>Agaricus silvatica</i> Шампиньон лесной	-	-	-	-	10-50	-	-	-	[23]
<i>Albatrellus ovinus</i> Трутовик овечий	32,6±4,2	-	-	0,25- 0,54	0,48-0,8	-	-	7,2-9,08	[16, 17, 20]
<i>Amanita vaginata</i> Поплавок серый	18,4-26,8	-	32,5±6,1	6,17±1,8	2,22±0,78	77,9±6,7	-	32,4±2,8	[24]
<i>Armillaria mellea</i> Опёнок осенний	-	76,8	20,3- 31,0	0,16- 4,17	1,9-11,0	82,8±10,0	0,3-0,91	32,3±4,7	[4, 24, 28, 33]
<i>Boletus badius</i> Польский гриб	-	-	44,54	0,59- 4,48	0,91	-	-	-	[28, 34]
<i>Boletus chrysenteron</i> (<i>Xerocomus</i>)	2,9	-	-	0,2±0,05	10,2±4	-	-	-	[28]

<i>chrysenteron</i>) Моховик трещиноватый									
---	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>Boletus edulus</i> Белый гриб	13,33	26,2	4,7-66,4	0,3-20,7	1,30-15,0	-	0,13-32,4	0,1-5,08	[15, 16, 18, 28, 30, 33, 35-38]
<i>Boletus impolitus</i> Полубелый гриб	14,58	119,6	-	-	-	-	-	-	[39]
<i>Boletus griseus</i> Грабовик	-	0,09	3,13	-	-	-	-	-	[40]
<i>Boletus luridus</i> Дубовик обыкновенный	-	119,69	-	7,96	-	-	-	-	[10, 39]
<i>Boletus pinophilus</i> Белый гриб сосновый	-	111,45	-	-	-	-	-	-	[39]
<i>Boletus subtomentosus</i> Моховик зелёный	-	-	-	0,3±0,18	0,91±0,27	-	-	-	[28]
<i>Calocybe gambosa</i> Рядовка майская	-	-	-	-	-	-	5-20	-	[23]
<i>Calvatia excipuliformis</i> Головач продолговатый	28	58	25	1,5	1,1	-	4,4	-	[25, 41]
<i>Calvatia utriformis</i> Головач мешковидный	29,8	265,8	235,5	-	-	-	-	-	[12]
<i>Cantharellus cibarius</i> Лисичка обыкновенная	-	13,2-20,4	13,2-15,3	0,04-13,2	0,036-0,9	0,61-0,69	-	0,1-2,64	[11, 16-18, 20, 28, 35, 38, 42, 43]
<i>Cantharellus tubaeformis</i> Лисичка воронковидная	-	-	-	0,68-9,8	0,48-1,2	-	-	0,44-2,2	[15-18, 20, 42]
<i>Collybia butyracea</i> Денежка масляная	26,1±4,2	0,08-0,09	1,6-4,9	-	-	-	-	-	[40]
<i>Coprinus atramentarius</i>	68,4±7,7	-	23,7±2,7	-	0,1±0,02	79,7±5,9	-	54,8±4,2	[24]

Навозник серый									
<i>Coprinus comatus</i> Навозник белый	-	-	37,1±4,3	14,3±1,8	1,4±0,05	11,5±1,9	-	11,6±0,9	[24]

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>Gyroporus cyanescens</i> Гиропорус синеющий	-	-	-	-	9,4±0,1	-	6,9±0,04	-	[14]
<i>Gyromitra esculenta</i> Строчок	52,6±5,5	-	-	0,07- 0,92	0,21-2,74	-	-	0,1-0,63	[20, 38]
<i>Helvella lacunosa</i> Лопастник ямчатый	62,6±5,5	-	33,8±3,9	0,92±0,1	1,85±0,32	74,7±11,0	-	28,9±3,2	[24]
<i>Helvella leucomelaena</i> Гельвелла черно-белая	65,0±6,4	-	60,2±9,2	2,18±0,5	0,7±0,1	66,6±9,8	-	26,6±4,1	[24]
<i>Helvella spadicea</i> Лопастник каштановый	-	-	46,2±5,2	4,8±1,1	-	29,3±5,2	-	69,4±7,2	[24]
<i>Lactarius deliciosus</i> Рыжик настоящий	-	76,7- 231,0	6,15	0,34- 0,73	0,26-2,94	0,12	-	0,62	[12, 16, 28, 35, 36, 44]
<i>Lactarius deterrimus</i> Рыжик еловый	-	-	-	0,33	0,73	-	-	0,05	[16, 38]
<i>Lactarius rufus</i> Горькушка	-	-	-	13,6	-	-	-	-	[38]
<i>Lactarius salmonicolor</i> Рыжик альпийский.	-	-	-	1,2±0,01	-	-	-	5,0±0,03	[14]
<i>Lactarius torminosus</i> Волнушка розовая	-	-	-	1,6	0,22-1,3	-	-	0,1	[35, 38]
<i>Lactarius trivialis</i> Млечник обыкновенный	-	-	-	0,33- 0,92	0,23-0,26	-	-	0,1	[42, 38]

<i>Leccinum aurantiacum</i> Подосиновик красный	-	110,37	-	0,38-33,8	0,35-2,36	-	-	8,51	[35-37, 39]
<i>Leccinum duriusculum</i> Подберезовик твердоватый	-	126,06	-	-	-	-	-	-	[39]
<i>Leccinum scabrum</i> Подберёзовик обыкновенный	-	-	-	0,4±0,2	0,8±0,4	-	-	-	[28]
<i>Leccinum variicolor</i> Подберезовик разноцветный	-	130,95	-	-	-	-	-	-	[10, 39]
Продолжение таблицы									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>Lentinus edodes</i> Шиитаке	16-49,3	-	-	0,1±0,05	0,4±0,1	-	-	-	[28]
<i>Lepista nuda</i> Рядовка фиолетовая	-	45-47,6	20-231	1,4-15,3	1,1-3,3	10,4	2-84,7	4,2	[23, 25, 26, 36]
<i>Leucoraxillus giganteus</i> Говорушка гигантская	-	-	-	-	-	-	-	3,9	[10]
<i>Lycoperdon perlatum</i> Дождевик шиповатый	12,4	164,8±1,2	64,6±1,5	1,3±0,01	-	-	-	5,6±0,02	[14]
<i>Macrolepiota procera</i> Гриб-зонтик пёстрый	-	76,5	85,0	0,14-26,4	0,16-7,11	1,85	2-10	0,26-4,55	[10, 11, 16, 17, 20, 21, 28, 35, 36]
<i>Macrolepiota rhacodes</i> Зонтик краснеющий	39,87	131,9-280	-	-	-	-	1-10	-	[23, 39]
<i>Pholiota squarrosa</i> Чешуйчатка обыкновенная	143,0±14,2	29,3	23,6	10,08	-	1,66	-	0,55	[11]
<i>Pleurotus eryngii</i> Вёшенка степная	6,27-17,3	-	16,5±3,3	15,2±1,2	0,3±0,06	46,7±4,8	0,42	24,0±2,2	[4, 24]
<i>Pleurotus ostreatus</i> Вёшенка обыкновенная	-	0,8-57,0	2,8-13,6	0,03-4,98	0,23-11,2	0,04-41,1	0,31-1,2	0,42-14,6	[4, 11, 24, 28, 30, 45]
<i>Rozites caperatus</i>	6,6-12,1	-	-	0,4±0,2	9,3±2,9	-	-	-	[28]

Колпак кольчатый									
<i>Russula delica</i> Подгруздок белый	-	19,3-58,2	10,8-73,0	0,77-4,8	0,31-2,0	0,27-6,95	0,21-4,16	3,2	[4, 10, 30, 34, 44, 46]
<i>Russula heterophylla</i> Сыроежка вильчатая	-	-	-	2,03±1,7	0,1±0,06	-	-	-	[28]
<i>Russula vinosa</i> Сыроежка винно-красная	24,2-26-4	-	-	2,6	0,32±0,1	-	-	-	[28]

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>Stropharia rugosoannulata</i> Строфария морщинисто-кольцевая	-	32,8-37,9	13,8-14,6	10,5	-	2,25-3,97	-	0,94-1,05	[11]
<i>Suillus bovinus</i> Козляк	-	-	-	0,3±0,1	0,2±0,09	-	-	-	[28]
<i>Suillus grevillei</i> Масленок листовичный	27,68	-	-	0,21-1,2	2,3±0,5	-	-	-	[14, 28]
<i>Suillus luteus</i> Маслёнок обыкновенный	59,5±4,8	128,8	0,06-27,4	0,03-1,7	0,15-0,58	45,6±5,3	-	18,3±1,7	[24, 28, 39, 43]
<i>Suillus variegatus</i> Масленок желто-бурый	-	-	-	1,46-27,7	1,11-8,95	-	-	1,17-7,98	[20, 37]
<i>Tricholoma flavovirens</i> Зеленушка	-	-	-	1,4±0,6	1,1±0,37	-	-	-	[28]
<i>Tricholoma portentosum</i> Рядовка серая	-	-	-	0,14	1,8±0,3	-	-	-	[28]
<i>Tricholoma stans</i>	71,7±4,3	-	28,2±4,3	4,8±1,2	2,5±0,9	68,8±7,8	-	26,0±2,4	[24]

WWW. MEDLINE.RU ТОМ 18, ТОКСИКОЛОГИЯ, 18 СЕНТЯБРЯ 2017

Рядовка белая									
<i>Tricholoma terreum</i>	10,8-24,8	16,8-179,0	5-51	0,69-4,4	0,56-1,6	-	0,06-0,21	5,6	[4, 30, 46]
Рядовка землистая									
<i>Xerocomus rebellus</i>	-	-	-	-	10,6±1,0	-	-	-	[14]
Моховик красный									
Примечание: «-» - данные отсутствуют									

Тяжёлые металлы при одинаковой концентрации в субстрате в плодовых телах базидиомицетов накапливаются по-разному. Наиболее активно аккумулируется цинк, концентрация которого в плодовых телах часто выше, чем в субстрате. Менее активно накапливается медь. Аккумуляция Mn, Pb, Cr, Hg, Cd и Ni происходит со сравнительно невысокой интенсивностью [47]. Аналогичные данные о накоплении в мицелии цинка и меди получены для анаморфных грибов из родов *Aspergillus* и *Penicillium* [48].

Вполне вероятно, что существенное значение в накоплении металлов грибами играет их эколого-трофическая специализация. Установлено, что ксилотрофные базидиомицеты накапливают в плодовых телах железо, марганец и хром в больших концентрациях, чем представители других эколого-трофических групп. Возможно, это связано с эволюционно сформировавшимися особенностями лигнин- и целлюлозолитического комплексов дереворазрушающих грибов. Основные внеклеточные ферменты ксилотрофных грибов, осуществляющие разложение древесины, содержат металлы переменной валентности. Так, в состав лигнинпероксидазы входит марганец; в оксидоредуктазы, в зависимости от структурного типа, могут входить железо и медь; в состав лакказы – медь. Кроме того, есть сведения, что дереворазрушающие грибы продуцируют в субстрат активные формы кислорода, которые наряду с ферментами участвуют в разрушении природных полимеров – лигнина и целлюлозы. Присутствие ионов металлов с переменной валентностью является важным фактором, обуславливающим генерацию активных форм кислорода. В этой связи накопление металлов переменной валентности может рассматриваться как необходимый элемент механизма эффективного освоения субстрата [49].

Как видно из таблицы, данные о накоплении металлов одними и теми же видами грибов значительно разнятся. Разброс данных определяется множеством факторов, основные из которых рассмотрены ниже.

Факторы, влияющие на накопление металлов в плодовых телах грибов

Накопление металлов существенно зависит от возраста мицелия и времени образования плодовых тел. У культивируемых грибов *Agaricus bisporus* максимальное содержание металлов наблюдается в первой «волне плодоношения» [27]. Установлено, что плодовые тела *Amanita muscaria*, *Leccinum scabrum*, *Lepista nuda* и *Macrolepiota procera* разного возраста отличаются по содержанию химических элементов. В молодых базидиомах тяжелые металлы содержатся в больших концентрациях. Сезонная динамика содержания некоторых элементов изучена на примере *Boletus edulis*: максимальные

концентрации железа, кобальта и цинка наблюдались в начале, а марганца, свинца и хрома – в конце плодоношения [10].

Очевидно, что накопление металлов грибами в значительной степени определяется особенностями субстрата и, в первую очередь, концентрацией металлов в среде. Высокие концентрации металлов наблюдаются в плодовых телах грибов, растущих в сильно загрязнённых местах, таких как окрестности автомагистралей с интенсивным движением, зоны техногенных выбросов и городах. Максимальные концентрации обнаруживаются вблизи металлургических предприятий. Иногда концентрации металлов в плодовых телах грибов, произрастающих в таких местах, на порядки превышают их количество в чистых районах [27, 36, 50]. Несмотря на это, грибы способны накапливать металлы даже при их относительно невысоком содержании в почве [51, 52]. Следует также иметь в виду, что в местах, не подверженных антропогенному загрязнению, концентрация металлов в почве может быть достаточно высокой [53, 54].

Накопление металлов в мицелии зависит от их биодоступности, которая определяется физико-химическими характеристиками субстрата, водородного показателя (рН), окислительно-восстановительного потенциала (Еh), наличием органических веществ [2, 5, 48, 55]. Повышение рН может вести к формированию и осаждению оксидов и гидроксидов металлов. Доступность металлов значительно увеличивается при снижении рН среды, что приводит к интенсивной аккумуляции в мицелии [54, 56].

Поскольку макромицеты являются неотъемлемой частью лесных экосистем, поступление металлов из почвы в мицелий зависит от симбиотических видов растений, влияющих на поглощение элементов и их перемещение [55]. Исследования, проведённые на ксилотрофных дереворазрушающих грибах, показали, что плодовые тела *Fomes fomentarius*, *Fomitopsis pinicola* и *Flammulina velutipes* накапливают различное количество железа, марганца и цинка в зависимости от породы дерева, хотя зависимость содержания тяжелых металлов в грибах и в самой древесине практически не прослеживается. Так в древесине берёзы, сосны и ольхи преимущественно содержится марганец и железо, а в дереворазрушающих грибах, произрастающих на этих породах, - цинк и железо [49].

Пространственное распределение металлов в мицелии

Дифференцированный анализ почвенного мицелия и плодовых тел грибов показывает, что плодовые тела грибов накапливают Cu, Zn, Cd в больших количествах, чем мицелий, изолированный из того же участка почвы, на котором были собраны плодовые тела. Никель и свинец, напротив, достаточно активно аккумулируются в

мицелии из почвы, но концентрации этих металлов в плодовых телах значительно ниже [9]. Различия в концентрации металлов в мицелии и плодовых телах одного и того же вида показывают, что транспорт никеля, свинца и кобальта от мицелия к плодовому телу практически отсутствует. Кроме того, неорганические соединения никеля, свинца и кобальта малорастворимы и менее доступны для мицелия по сравнению с соединениями кадмия, меди и цинка [57].

Металлы распределяются неравномерно в пределах плодового тела. По литературным данным, металлы накапливаются в шляпке больше, нежели в ножке плодового тела [14, 40]. Однако Kalač P. и Svoboda L.A. (2002) показали, что концентрация меди у ряда дикорастущих грибов, напротив, выше в ножке плодового тела [23]. Более детальные исследования свидетельствуют о том, что наибольшее, часто максимальное, содержание металлов, как правило, отмечается в гименофоре (но не в спорах), среднее – в траме шляпки без гименофора, а наименьшее – в ножке [8, 58]. В зависимости от вида гриба и аккумулируемого металла возможны различные варианты. В исследовании Костычева А.А. (2009) на примере нескольких съедобных видов грибов было показано, что кроме наиболее распространённого типа распределения металлов внутри плодового тела имеют место и другие варианты. В базидиомах *Boletus edulis* и в плодовых телах *Macrolepiota procera* максимальное содержание свинца наблюдается в траме шляпки без гименофора, среднее – в гименофоре, минимальное – в ножке. В базидиомах *Boletus edulis* такой же вариант распределения характерен для марганца. Тип распределения, при котором максимальное содержание металлов находится в гименофоре, среднее – в ножке, минимальное – в траме шляпки без гименофора, отмечен в плодовых телах *Macrolepiota procera* для таких элементов как железо и кобальт. Максимальное содержание элементов в ножке и минимальное в траме шляпки было описано лишь в базидиомах *Macrolepiota procera* для никеля [10]. Накопление металлов в шляпке большинства грибов объясняется, скорее всего, тем, что стрессовые метаболиты, в первую очередь белки (металлотионеины, глутатин, фитохелатины), осуществляют детоксикацию металлов и способствуют секвестрированию и накоплению металлов в вакуолях, главным образом в шляпке [59].

Механизмы аккумуляции металлов грибами

Аккумуляция металлов в мицелии может происходить за счёт адсорбции металлов на поверхности гиф, а также внутри клетки. На мицелии иногда наблюдаются выступы клеточной стенки, указывающие на формирование крупных внутриклеточных вакуолей, в которых происходит секвестрирование металлов [59, 60]. Малые концентрации

большинства металлов стимулируют рост грибов, так как являются необходимыми для них элементами и вовлечены в различные процессы метаболизма. При высокой концентрации в среде металлы могут повреждать клеточную мембрану, подавлять дыхание, изменять активность ферментов, нарушать процессы транскрипции и трансляции, деление клетки, повреждать ДНК и белки [2, 61].

Избыточное накопление металлов в мицелии и плодовых телах грибов связывают, как правило, с адаптивными реакциями на высокие концентрации металлов в среде. При этом нет положительной корреляция между устойчивостью к токсическому действию тяжёлых металлов и способностью к их накоплению плодовыми телами. Например, вид *Lycoperdon perlatum*, в плодовых телах которого свинец накапливается в значительных концентрациях, более чувствителен к этому элементу в питательной среде, чем *Flammulina velutipes*, относящийся к группе слабо накапливающих свинец базидиомицетов [10]. У анаморфных грибов медь накапливалась в больших концентрациях в мицелии менее устойчивого к ней вида *Penicillium citrinum*, чем более устойчивого *Aspergillus niger* [48].

Теоретически одним из наиболее простых и эффективных способов защиты от токсического эффекта металлов могла бы быть элиминация каналов или транспортёров, ответственных за транспорт металлов в клетку. Однако ионы тяжёлых металлов, как правило, проникают в цитоплазму через различные транспортёры, универсальные для ряда катионов, в том числе необходимых для нормального метаболизма грибов, при этом отсутствие даже одного из них может привести к нарушению метаболизма клетки [62].

Одна из наиболее вероятных стратегий защиты грибов от избыточных концентраций тяжёлых металлов состоит в экстраклеточном хелатировании металлов выделяемыми наружу метаболитами или связывание их клеточной стенкой. Биоадсорбция заключается в связывании металлов биомассой мицелия с помощью процессов, не зависящих от метаболической активности или транспортных систем клетки, хотя данные процессы могут протекать одновременно. Биоадсорбция происходит как в живом, так и в мёртвом материале и осуществляется посредством ионного обмена, ковалентного связывания, комплексообразования с участием отрицательно заряженных гидроксильных, фосфатных, сульфгидрильных, карбоксильных радикалов и аминогрупп [56, 63]. Многие виды грибов продуцируют экстраклеточные слизистые вещества, связывающие токсичные металлы. Изоляты микоризного гриба *Glomus* и *Gigaspora* продуцируют гликопротеин гломалин [64], который обладает способностью связывать Cu. Гломалин локализован,

главным образом, в клеточной стенке. Кроме гломалина, другие полимеры клеточной стенки, такие как хитин и меланин, также могут принимать участие в биосорбции. При этом воздействие некоторых металлов может влиять на паттерн экспрессии генов хитин-синтазы [62].

Важную роль при адаптации грибов к существованию в среде с повышенным содержанием тяжёлых металлов играют органические кислоты. Связывание металлов органическими кислотами может происходить как экстраклеточно, так и внутри клетки в вакуоли. Среди всех органических кислот щавелевая кислота является наиболее мощным хелатирующим агентом, связывающим многие металлы в нерастворимые соли, снижая, таким образом, их биодоступность [48, 61, 62]. Секреция щавелевой кислоты хорошо описана для многих видов грибов различной экологической и таксономической принадлежности и часто индуцируется металлами. По данным литературы, способность грибов успешно колонизировать медь-содержащие субстраты коррелирует с их способностью продуцировать щавелевую кислоту [65, 66]. Оксалаты металлов часто инкрустируют поверхность гиф грибов [48].

Детоксикация поступающих в клетку металлов может осуществляться также путём связывания их специфическими белками. Кроме фитохелатинов и металлотионеинов, присущим растениям, у грибов обнаружены специфические белки, например, микофосфатин [27]. Продукция глутатиона, фитохелатинов и металлотионеинов индуцируется при росте грибов на субстратах, содержащих тяжёлые металлы. Прослеживается зависимость увеличения толерантности грибов к тяжёлым металлам при интенсивном биосинтезе фитохелатинов и металлотионеинов [62].

Таким образом, несмотря на разнообразие механизмов, приводящих к аккумуляции металлов в мицелии, большинство авторов сходятся на том, что в плодовых телах накопление металлов происходит вследствие связывания их с белками. Однако можно предположить, что существующее многообразие механизмов аккумуляции металлов грибами и их лабильность зависит от факторов внешней среды и является причиной существенных различий в результатах количественного анализа металлов у грибов одного и того же вида.

Потенциальная опасность для человека

Среди тяжелых металлов можно выделить 2 группы элементов: эссенциальные, т.е. необходимые организму (железо, хром, медь, цинк и другие), и токсичные, которые не несут какой-либо биологической функции, обладают способностью к кумуляции,

вызывают развитие отравлений. К ним относятся, например, ртуть, свинец, таллий. Последствия потребления с пищей тяжёлых металлов носит, как правило, накопительный характер, хотя есть предположение, что аномальные случаи отравлений грибами, считающихся съедобными, связаны именно с металлами [37, 53]. Как упоминалось, в наибольших количествах в плодовых телах грибов накапливаются Zn, Cu, Mn, Pb, Cr, Hg и Ni.

Концентрация **цинка** в плодовых телах дикорастущих грибов варьирует в пределах 20-80 мг/кг и редко превышает 100 мг/кг сухой массы [11, 40, 49, 60]. Цинк является эссенциальным элементом. Нехватка металла, как и его избыток, неблагоприятно сказываются на здоровье человека. Патологические состояния, возникающие при избытке цинка, обусловлены нарушением функции железосодержащих и медьсодержащих энзимов, вторичным дефицитом кальция. Дневная норма его поступления в организм составляет 10-15 мг [12]. Следовательно, даже при гипераккумуляции цинка для поступления его в организм в избыточных концентрациях необходимо ежедневное потребление не менее 1 кг грибов (в пересчёте на сырую массу).

Медь в плодовых телах большинства дикорастущих грибов, как правило, накапливается в пределах 10-70 мг/кг сухой массы [11, 14, 23, 40, 60, 67-70], но в окрестностях заводов по переработке меди концентрация ее в грибах достигает 300 мг/кг [36]. Поступление в организм человека меди более 200 мг в сутки приводит к токсическому действию. Клиническая картина острой интоксикации зависит от химической структуры соединения. Наиболее опасным является отравление сульфатом меди (медным купоросом), поскольку приводит к развитию острого гемолиза [71]. Однако, как и в случае с цинком, даже при употреблении в пищу грибов, накапливающих медь в концентрации 200-300 мг/кг сухой массы, поступление в организм Cu в токсичных дозах маловероятно.

Содержание **кадмия** в плодовых телах большинства видов съедобных грибов, собранных в незагрязнённых районах, варьирует в пределах 0,1-5,0 мг/кг сухого веса. Иногда содержание Cd в грибах может составлять 50-55 мг/кг [27, 50, 60]. В промышленных районах концентрация в мицелии может достигать 300 мг/кг сухого веса [72]. По данным ВОЗ допустимое количество кадмия для взрослого человека в день составляет 1,0 мкг/кг массы тела [71]. Таким образом, при концентрации Cd 5 мг/кг сухой биомассы без учёта других его источников поступления в организм, для превышения допустимых количеств достаточно потреблять около 200 г сырых грибов в день. Острые

отравления кадмием редки, токсический эффект возможен при длительном употреблении таких грибов в пищу [73]. Кадмий ингибирует работу тиоловых ферментов, благодаря связыванию с реактивными группами активных центров, и является политропным ядом [71].

Концентрация **свинца** в плодовых телах грибов редко превышает 5 мг/кг [60, 62, 67], хотя некоторые виды накапливают его в концентрациях до 30 мг/кг [10, 36, 37, 50]. В случаях гипераккумуляции свинца (более 10 мг/кг сухой массы) допустимое потребление грибов составляет 1-2 кг [10]. В организме человека свинец препятствует одной из ступеней биосинтеза гема, а также обладает нейротоксическим действием. Хроническое отравление свинцом приводит к нарушениям функций почек, нервной системы, анемии. Абсорбция и токсичность свинца увеличиваются при недостатке в организме кальция, цинка и железа. Свинец, поступая в клетку, связывается с белками, вытесняя Zn^{2+} и Ca^{2+} , блокирует карбокси-, amino-, фосфатные, сульфгидрильные функциональные группы ферментов, тем самым снижая их активность [74]. Свинец особенно опасен для детей. Субклиническая бессимптомная форма отравления связана с повышением концентрации свинца в крови и содержания протопорфирина в эритроцитах.

Хром редко накапливается в грибах в концентрациях более 10 мг/кг сухой массы. Считается, что трехвалентный хром в виде комплекса с никотиновой кислотой и алифатическими аминокислотами работает в организме в качестве «фактора толерантности к глюкозе». Его действие заключается в усилении гипогликемического действия инсулина [74]. Механизм токсичности хроматов обусловлен проникновением в клетку и взаимодействием с нуклеиновыми кислотами, двухвалентный Cr внутри клетки окисляется до трехвалентного, приводя к хромосомным абберациям.

Концентрация **ртути** в грибах редко превышает 10 мг/кг сухой массы, но в загрязнённых районах содержание в плодовых телах может значительно возрасти и достигать 200 мг/кг сухого веса [18]. Согласно рекомендациям ВОЗ допустимая концентрация ртути при поступлении в организм с пищей для взрослого человека составляет 5 мкг/кг массы тела. Ртуть является тиоловым ядом, чем и объясняется полиморфность клинических проявлений при острых и хронических интоксикациях [71]. Грибы, собранные в загрязнённых районах, могут быть источником поступления ртути, как токсического фактора малой интенсивности.

Никель играет важную роль в гормональной регуляции организма и входит в состав ключевых ферментов. Механизм токсичности Ni вследствие переменной степени

окисления обусловлен блокировкой окислительных ферментов [71]. Избыток, как и недостаток никеля, отрицательно сказывается на состоянии иммунной системы. Для превышения допустимой концентрации никеля, рекомендуемой ВОЗ (2,1 мг в неделю для взрослого человека), достаточным является потребление 3 кг грибов (в пересчёте на сырую массу), накапливающих этот металл в избыточных количествах.

Ранние работы свидетельствуют о низкой, менее 10%, биодоступности металлов из грибов для животных, употребляющих грибы в пищу [75, 76]. Более поздние исследования показали сравнительно высокий уровень доступности кадмия из мицелия, сопоставимый с его доступностью из неорганических солей [77, 78].

Детоксикация металлов путём их хелатирования специфическими белками и особенно связывание металлов на поверхности клеточной стенки, вероятно, может снижать их токсичность при употреблении в пищу. Среди метаболитов грибов, участвующих в детоксикации металлов, нежелательным для организма человека является щавелевая кислота [54]. Щавелевая кислота содержится в плодовых телах очень многих видов грибов. У некоторых видов съедобных грибов, например *Agaricus bisporus*, *Boletus armeniacus*, *Boletus edulis*, *Boletus reticulatus*, *Suillus variegates*, *Marasmius oreades*, её содержание в плодовых телах достигает 15-50 мг/кг сухого веса мицелия, а в ответ на воздействие металлов её количество может существенно возрастать [79]. Ограниченные данные имеются относительно метиленовой ртути. Есть сведения, что она накапливается в крайне низких концентрациях, редко достигающих 16% от общего объема ртути [80, 81].

В процессе хранения и кулинарной обработки концентрация тяжелых металлов в грибах может снижаться. В частности известно, что чистка, мытье и термическая обработка снижает содержание ртути и кадмия примерно на одну треть [7, 82, 83].

Заключение

На основании анализа литературных данных можно заключить, что способность грибов аккумулировать металлы в плодовых телах, скорее всего, связана с избыточным их поступлением в клетку в силу неселективности ионных каналов, по которым происходит транспорт металлов. Выживанию в среде с повышенным содержанием металлов в большей степени способствуют экстраклеточные механизмы связывания и детоксикации. Помимо антропогенного фактора, накопление тяжёлых металлов в плодовых телах определяется условиями среды, влияющими на их биодоступность, вследствие чего соотношение металлов в субстрате и в мицелии грибов могут существенно различаться. Несмотря на многочисленные предположения о таксономической специфичности

накопления грибами металлов, в настоящее время невозможно выделить группу видов, представляющую наибольшую опасность как аккумуляторов металлов. Возможно, в отличие от растений, для которых группы видов гипераккумуляторов хорошо известны, грибы обладают большим спектром механизмов, позволяющим накапливать металлы в мицелии и плодовых телах, регулирование которых во многом определяется факторами среды.

Содержание металлов в грибах может достигать высоких концентраций, потенциально опасных для человека. Острые отравления металлами при употреблении в пищу грибов маловероятны, а проявление токсического эффекта возможно при длительном употреблении в пищу грибов, накапливающих металлы в избыточных количествах [84]. По нашему мнению, грибы с высоким содержанием токсиканта скорее следует расценивать как один из неблагоприятных экологических факторов. Опасность свинцовой интоксикации, особенно для детей, во всем мире не вызывает сомнения, и суть в том, что источником являются не только грибы, но и другие объекты окружающей среды. Кадмию и хрому при длительном воздействии присущ канцерогенный эффект. В экспериментах на животных выявлено тератогенное и мутагенное действие кадмия. Таким образом, с учетом других источников поступления употребление грибов с избыточным содержанием тяжелых металлов можно отнести к токсическому фактору малой интенсивности.

Активный интерес научного сообщества к особенностям аккумуляции металлов грибами, а также прикладной аспект данной проблемы указывает на перспективность её дальнейшего развития.

Работа выполнена в рамках плановых тем БИН РАН (01201255617 и 01201255607) и при поддержке РФФИ (гранты № 15-04-06211 и 14-04-01795).

Литература

1. Пасуна J.M., Пасуна E.G. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide // *Environmental Reviews*, 2001. – Vol. 9, N 4. – P. 269-298.
2. Кузнецов А.Е. Градова Н.Б. Научные основы экобиотехнологии. – М.: Мир, 2006. – 504 с.
3. Маркова М.Е., Урьяш В.Ф., Степанова Е.А. Сорбция тяжёлых металлов высшими грибами и хитином разного происхождения а опытах in vitro // *Вестник нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского*, 2009. - № 5. - С. 118-124.
4. Demirbaş A. Concentration of 21 metals in 18 species of mushrooms growing in the east Black Sea Region // *Food Chem.* - 2001. - N 75. – P. 453-457.
5. Tkaczuk C. The Effect of selected heavy metal ions on the growth and conidial germination of the aphid pathogenic fungus *Pandora neoaphidis* (Remaudire et Hennebert) Humber // *Polish Journal of Environmental Studies.* - 2005. – Vol. 14, N 6. – P. 897-902.
6. Liu J.F., Hu L.J., Liao D.X., Su S.M., Zhou Z.K., Zhang S. Bioremediation of heavy metal pollution by edible fungi: a review // *Ying Yong Sheng Tai Xue Bao.* – 2011. - Vol. 22, N 2. - P. 543-548.
7. Svoboda L.P. Kalač J., Špička, D. Janoušková. Leaching of cadmium, lead and mercury from fresh and differently preserved edible mushroom, *Xerocomus badius*, during soaking and boiling // *Food Chem.* - 2002. – Vol. 79. – P. 41-45.
8. Thomet U., Vogel E., Krähenbühl U. The uptake of cadmium and zinc by mycelia and their accumulation in mycelia and fruiting bodies of edible mushrooms // *Eur. Food Res. Technol.* - 1999. – Vol. 209. – P. 317-324.
9. Thomas K. Heavy metals in urban fungi // *Mycologist.* - 1992. - N 6. - P. 195-197.
10. Костычев А.А. Биоабсорбция тяжелых металлов и мышьяка агарикоидными и гастероидными базидиомицетами: Автореф. дисс...канд. биологич. наук. - М., 2009. – 23 с.
11. Соломко Э.Ф., Гродзинская А.А., Пашенко Л.А., Пчелинцева Р.К. Минеральный состав некоторых видов культивируемых и дикорастущих грибов класса *Basidiomycetes* // *Микология и фитопатология.* - 1986. - № 6. - С. 474-478.
12. Alonso J., García M.A., Pérez-López M., Melgar M.J. The concentrations and bioconcentration factors of copper and zinc in edible mushrooms // *Arch Environ Contam Toxicol.* - 2003. - Vol. 44, N 2. - P. 180-188.

13. Yamaç M., Yıldız D., Sarıkürkcü C., Çelikkollu M., Halil Solak M. Heavy metals in some edible mushrooms from the Central Anatolia, Turkey // *Food Chemistry*. - 2007. – Vol. 103, N 2. – P. 263-267.
14. Mleczek M., Magdziak Z., Goliński P., Siwulski M., Stuper-Szablewska K. Concentrations of minerals in selected edible mushroom species growing in Poland and their effect on human health // *Acta Sci. Pol., Technol. Aliment.* - 2013. - Vol. 12, N 2. - P. 203-214.
15. Andersen A., Lykke S-E., Lange M., Bech, K. Trace elements in edible mushrooms // (In Danish, summary in English.) // *Publ 68. Danmark: Stat Levnedsmiddelinst., 1982.* - P. 1-29 (in Danish).
16. Jorhem L., Sundstrom B. Levels of some trace elements in edible fungi // *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und –Forschung.* - 1995. - N 201. – P. 311-316.
17. Kuusi T., Laaksovirta K., Liukkonen-Lilja H., Lodenius M., Piepponen S. Lead, cadmium, and mercury contents of fungi in the Helsinki area and in unpolluted control areas // *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und –Forschung.* - 1981. - N 173. – P. 261-267.
18. Lodenius M., Herranem M. Influence of a chlor-alkali plant on the mercury content in fungi // *Chemosphere.* - 1981. - Vol. 10. - P. 313-318.
19. Meisch H.-U., Schmitt J.A., Reinle W. Heavy metals in higher fungi – cadmium, zinc and copper // *Zeitschrift für Naturforschung.* - 1977. – P. 172-181.
20. Pelkonen R., Alfthan G., Jarvinen O. Cadmium, lead, arsenic and nickel in wild edible mushrooms // *The Finnish Environment.* - 2006. – Vol. 17. – P. 1-60.
21. Thomas K. Heavy metals in urban fungi // *Mycologist.* - 1992. - N 6. - P. 195-197.
22. Vetter J. Toxic elements in certain higher fungi // *Food Chemistry.* - 1993. - N 48. – P. 207-208.
23. Kalač P., Svoboda L.A. Review of trace element concentrations in edible mushrooms // *Food Chem.* - 2000. - Vol. 62. - P. 273-281.
24. Dogan H.H., Sanda M.A., Uyanöz R., Öztürk C., Çetin Ü. Content of metals in some wild mushrooms. Its impact in human health // *Biological trace element research.* - 2006. - Vol. 110. - P. 79-94.
25. Turkekul I., Elmastas M., Tuzen M. Determination of iron, copper, manganese, zinc, lead, and cadmium in mushroom samples from Tokat, Turkey // *Food Chemistry.* - 2004. - Vol. 84, N 3. - P. 389-392.

26. Isildak O., Turkekul I., Elmastas M., Tuzen M. Analysis of heavy metals in some wild grown edible mushrooms from the middle black sea region, Turkey // *Good Chem.* - 2004. - Vol. 86. - P. 547-552.
27. Kalač P., Svoboda L., Havlíčková B. Contents of cadmium and mercury in edible mushrooms // *Journal of Applied Biomedicine.* - 2004. - Vol. 2. - P. 15-20.
28. Mirończuk-Chodakowska I., Socha K., Witkowska A.M, Zujko M.E., Borawska M.H. Cadmium and Lead in Wild Edible Mushrooms from the Eastern Region of Poland's 'Green Lungs' // *Pol. J. Environ. Stud.* – 2013. - Vol. 22, N 6. - P. 1759-1765.
29. Sesli E., Tuzen M. Levels of trace elements in the fruiting bodies of macrofungi growing in the East Black Sea region of Turkey // *Food Chem.* - 1999. - N 65. - P. 453-460.
30. Tuzen M., Ozdemir M., Demirbas A. Study of heavy metals in some cultivated and uncultivated mushrooms of Turkish origin // *Food Chem.* – 1998. - Vol. 68. – P. 247-251.
31. Vimala R., Das N. Biosorption of cadmium (II) and lead (II) from aqueous solutions using mushrooms: a comparative study // *Journal of Hazardous Materials.* - 2009. - Vol. 168, N 1. - P. 376-382.
32. Zurera C.G., Rincon-Leon F., Pozolara R. Lead and cadmium content in mushroom species belonging to the genus *Psalliota* // *J. Food Qual.* - 1988. - N 10. – P. 311-318.
33. Kalac P., Burda J., Staskova I. Concentration of lead, cadmium, mercury and copper in mushrooms in the vicinity of lead smelter // *Sci Total Environ.* - 1991. – Vol. 105. – P. 109-119.
34. Isildak O., Turkekul I., Elmastas M., Aboul-Enein H.Y. Bioaccumulation of heavy metals in some wild-grown edible mushrooms // *Analytical Letters.*, 2007. - Vol. 40, N 6. - P. 1099-1116.
35. Byrne A.R., Ravnik V. Trace element concentrations in higher fungi // *The Science of the Total Environment.* - 1976. - N 6. - P. 65-78.
36. Kalač P., Niznanská M., Bevilaqua D., Stasková I. Concentrations of mercury, copper, cadmium and lead in fruiting bodies of edible mushrooms in the vicinity of a mercury smelter and a copper smelter // *The Science of the Total Environment.* – 1996. - Vol. 177. - P. 251-258.
37. Michelot D., Siobud E., Doré J.-C., Viel C. , Poirier F. Update on metal content profiles in mushrooms – toxicological implications and tentative approach to the mechanisms of bioaccumulation // *Toxicon.* - 1998. - Vol. 36, N 12. - P. 1997-2012.

- 38.** Varo P., Lahelma O., Nuurtamo M., Saari E., Koivistoinen P. Mineral element composition of Finnish foods – VII. Potato, vegetables, fruits, berries, nuts and mushrooms // *Acta Agricultura Scandinavica (Supplementum)*. - 1980. –Vol. 22. – P. 89-113.
- 39.** Иванов А.И., Костычев А.А. Характер накопления некоторых металлов и мышьяка в базидиомах грибов порядка Boletales // *Микология и фитопатология*. - 2007. - Т. 41, № 6. – С. 500-505.
- 40.** Elekes C.C., Busuioc G., Ionita G. The Bioaccumulation of Some Heavy Metals in the Fruiting Body of Wild Growing Mushrooms // *Not. Bot. Hort. Agrobot. Cluj*. - 2010. - Vol. 38, N 2. - P. 147-151.
- 41.** Falandysz J., Kawano M., Swieczkowski A., Brostowski A., Dadej M. Total mercury in wild grown mushrooms and underlying soil from Wdzydze Landscape Park, northern Poland // *Food Chem*. - 2003. - N 81. – P. 21-26.
- 42.** Eurola, M., Paakkonen, K., Varo P. Heavy metal contents of edible wild mushrooms in Finland // National Food Administration, Helsinki, Finland. Research notes. – 1996. – Vol.3 – P. 7-28 (In Finnish, summary in English.).
- 43.** Konuk M., Afyon A., Yaiz D. Minor element and heavy metal contents of wild growing and edible mushrooms from Western Black Sea region of Turkey // *Fresenius Environmental Bulletin*. - 2007. - Vol. 16. – P. 1359-1362.
- 44.** Çayir A., Coşkun M., Coşkun M. The heavy metal content of wild edible mushroom samples collected in Canakkale Province, Turkey // *Biological Trace Element Research*. - 2010. – Vol. 134, N 2. – P. 212-219.
- 45.** Lasota W., Florezak J., Karmanska A. Effects of toxic metals on protein content of mushrooms // *Bromatol Chem Toksycol*. - 1990. - Vol. 23, N 3/4. – P. 95-99.
- 46.** Yilmaz F., Isiloglu M., Merdivan M. Heavy metals levels in some macrofungi // *Tur. J. Bot*. - 2003. - Vol. 27. - P. 45-56.
- 47.** Stihi C., Radulescu C., Busuioc G., Popescu I. V., Gheboianu A., Ene A. Studies on accumulation of heavy metals from substrate to edible wild mushrooms // *Rom. Journ. Phys*. – 2011. – Vol. 56, N 1–2. – P. 257-264.
- 48.** Sazanova K., Osmolovskaya N., Schiparev S., Yakkonen K., Kuchaeva L., Vlasov D. Organic Acids Induce Tolerance to Zinc- and Copper-Exposed Fungi Under Various Growth Conditions // *Curr Microbiol*. - 2015. – Vol. 70. – P. 520-527.
- 49.** Иванов А.И., Скобанев А.В. Характер накопления железа, марганца и цинка плодовыми телами некоторых ксилотрофных базидиомицетов (Aphylophorales s.l.,

Agaricales s. l., Auriculariales) // Микология и фитопатология, 2008. - Вып 3, Т. 42. - С. 250-256.

50. Svoboda L., Zimmermannová K., Kalač P. Concentrations of mercury, cadmium, lead and copper in fruiting bodies of edible mushrooms in an emission area of a copper smelter and a mercury smelter // *Sci. Total Environ.* - 2000. – Vol. 246. – P. 61-67.

51. Falandysz J., Lipka K., Kawano M., Brzostowski A., Dadej M., Jędrusiak A., Puzyn T. Mercury content and its bioconcentration factors in wild mushrooms at Lukta and Morağ, Northeastern Poland // *J. Agric. Food Chem.* – 2003. - Vol. 51. - P. 2830–2832.

52. Kula İ., Solak M. H., Uğurlu M., Işıloğlu M., Arslan Y. Determination of mercury, cadmium, lead, zinc, selenium and iron by ICP-OES in mushroom samples from around thermal power plant in Muğla, Turkey. *Bull. // Environ. Contam. Toxicol.* - 2011. - Vol. 87, N 3. - P. 276-281.

53. Novackova J., Fiala P., Chrastny V., Svoboda L., Kalac P. Contents of mercury, cadmium and lead in edible mushrooms and in underlying substrates from a rural area with an occurrence of serpentines and amphiboles // *Ekologia (Bratislava)*, 2007. – Vol. 26, N 3. – P. 322-329.

54. Sembrotowicz I., Rusinek Rrystupa E. Content of Cadmium, Lead, and Oxalic acid in Wild Edible Mushrooms Harvested in Places with different pollution levels // *Pol. J. Environ. Stud.* - 2012. – Vol. 21, N 6. – P. 1825-1830.

55. Malinowska E., Szefer P., Falandysz J. Metals bioaccumulation by bay bolete, *Xerocomus badius*, from selected sites in Poland // *Food Chem.* – 2004. - Vol. 84. - P. 405-416.

56. Gadd G.M. Metals, minerals and microbes: geomicrobiology and bioremediation // *Microbiology*, 2010. – Vol. 156. – P. 609-643.

57. Villaverde P., Gondar D., Antelo J., López R., Fiol S., Arce F. Influence of pH on copper, lead and cadmium binding by an ombrotrophic peat // *European Journal of Soil Science.* - 2009. – Vol. 60, N 3, – P. 377-385.

58. Falandysz J., Gucia M., Brzostowski A., Kawano M., Bielawski L., Frankowska A., Wyrzykowska B. Content and bioconcentration of mercury in mushrooms from northern Poland // *Food Addit. Contam.* - 2003. - Vol. 20, N 3. - P. 247-253.

59. Courbot M., Diez L., Ruotolo R., Chalot M., Leroy P. Cadmium-responsive thiols in the ectomycorrhizal fungus *Paxillus involutus* // *Applied and Environmental Microbiology.* - 2004. - Vol. 70, N 12. - P. 7413-7417.

60. Damodaran D., Balakrishnan R.M., Shetty V.K. The Uptake Mechanism of Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by Mycelia and Fruiting Bodies of *Galerina vittiformis* // *BioMed Research International*. - 2013. - doi: 10.1155/2013/149120.
61. Munir E., Hattori T., Shimada M. Role for oxalate acid biosynthesis in growth of copper tolerant wood-rotting and pathogenic fungi under environmental stress / The 55th meeting of the Japan wood research society, 2005. – P. 1-7.
62. Poci I. Toxic metal/metalloid tolerance in fungi-a biotechnology-oriented approach / In: *Cellular effects of heavy metals*. Ed. G. Banfalvi. – London, New York, 2011. – P. 31-58.
63. Blaudez D., Botton B., Chalot M. Cadmium uptake and subcellular compartmentation in the ectomycorrhizal fungus *Paxillus involutus* // *Microbiology*. - 2000. - Vol. 146. - P. 1109-1117.
64. Żródlowski Z. The influence of washing and peeling of mushrooms *Agaricus bisporus* on the level of heavy metal contaminants // *Pol. J. Food Nutr. Sci.* – 1995. – Vol. 45. – P. 26-33.
65. Clausen C.A., Green F. Oxalic acid overproduction by copper-tolerant brown-rot basidiomycetes on southern yellow pine treated with copper-based preservatives // *Int. Biodeterior. Biodegrad.* - 2003. – Vol. 51. – P. 139-144.
66. Jarosz-Wilkolazka A., Graż M. Organic acids production by white rot Basidiomycetes in the presence of metallic oxides // *Can J. Microbiol.* - 2006. – Vol. 52. – P. 779-785.
67. Das N. Heavy metals biosorption by mushrooms//*Natural Product Radiance*. - 2005. - P. 454-459.
68. Sesli E., Tuzen M., Soylak M. Evaluation of trace metal contents of some wild edible mushrooms from Black sea region // *Turkey, J. Hazard. Mater.* - 2008. – Vol. 160. – P. 462-467.
69. Soylak M., Saraçoğlu S., Tüzen M., Mendil D. Determination of trace metals in mushroom sample from Kayseri, Turkey // *Food Chem.* - 2005. – Vol. 92. – P. 649-652.
70. Tuzen, M. Determination of heavy metals in soil, mushroom and plant samples by atomic absorption spectrometry // *Microchem.* - 2003. – Vol. 74. – P. 289-297.
71. Черных Н.А., Баева Ю.И. Тяжёлые металлы и здоровье человека // *Вестник РУДН*. - 2004. - №1. – С. 125-134.

72. Schmitt J.A., Meisch H.-U. Cadmium in mushrooms – distribution, growth effect and binding // Trace Elem. Med. - 1985. – Vol. 2. – P. 163-166.
73. Малов А.М., Сибиряков В.К., Иваненко А.А. Накопление кадмия в некоторых органах и тканях крыс // MedlineRu. - 2013. - Т. 14. - С. 228-240.
74. Зинина О.Т. Влияние некоторых тяжелых металлов и микроэлементов на биохимические процессы в организме человека // Избранные вопросы судебно-медицинской экспертизы. - 2001. - №4. - С. 99-105.
75. Diehl J.F., Schlemmer U. Assessment of bioavailability of cadmium in mushrooms by means of feeding experiments with rats – relevance for man // Z. Ernährungswiss. - 1984. – Vol. 23. – P. 126-135 (in German).
76. Schellmann B., Hilz M.-J., Opitz O. Fecal excretion of cadmium and copper after Agaricus mushroom diet. // Z. Lebensm. Unters. Forsch. - 1980. – Vol. 171. – P. 189-192 (in German).
77. Lind Y., Glynn A.W., Engman J., Jorhem L. Bioavailability of cadmium from crab hepatopancreas and mushrooms in relation to inorganic cadmium: a 9-week feeding study in mice // Food Chem. Toxicol. - 1995. - Vol. 33. - P. 667-673.
78. Mitra A.K., Purkayastha R.P., Chatterjee N.B., Bhattacharyya B. Uptake and tissue distribution of cadmium in albino rat after oral exposure to cadmium-contaminated edible mushroom and its effect on blood // Curr. Sci. - 1995. – Vol. 68. – P. 1050-1053.
79. Barros L., Pereira C., Ferreira I. C. F. R. Optimized Analysis of Organic Acids in Edible Mushrooms from Portugal by Ultra Fast Liquid Chromatography and Photodiode Array Detection // Food Anal. Methods. - 2013. - Vol. 6. - P. 309-316.
80. Fischer R.G., Rapsomanikis S., Andreae M.O., Baldi F. Bioaccumulation of methylmercury and transformation of inorganic mercury by macrofungi // Environ. Sci. Technol. - 1995. - Vol. 26. - P. 993-999.
81. Kojo M.R., Lodenius M. Cadmium and mercury in macrofungi – mechanisms of transport and accumulation // Angew. Bot. - 1989. - Vol. 63. - P. 279-292.
82. Cibulka J., Čurdová E., Miholová D., Stěhulová I. Mercury loss from edible mushrooms after their model thermal treatment // Czech J. Food Sci. - 1999. - Vol. 17. - P. 238-240.
83. Źródłowski Z. The influence of washing and peeling of mushrooms Agaricus bisporus on the level of heavy metal contaminants // Pol. J. Food Nutr. Sci. – 1995. – Vol. 45. – P. 26-33.

84. Амелехина О.Е., Батоцыренов Б.В., Беспалов А.Я., Бонитенко Е.Ю., Бушуев Е.С., Великова В.Д., Горбачева Т.В., Журкович И.К., Зарафьянц Г.Н., Лобан И.Е., Петров А.Н., Сазанова К.В., Столярова Н.В., Шевчук М.К. Клиника, диагностика, лечение, судебно-медицинская экспертиза отравлений грибами. Под ред. Бонитенко Е.Ю. – СПб.: Медкнига «ЭЛБИ-СПб», 2016. – 240 с.