

P18-2020-7

М. В. Густова¹, С. П. Каплина^{1,2}, И. З. Каманина²,
Н. С. Густова¹, О. Д. Маслов^{1,2}

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ
И РАДИОНУКЛИДОВ В ГРИБАХ
ИЗ РАЗНЫХ РЕГИОНОВ РОССИИ**

Направлено в журнал «Проблемы региональной экологии»

¹ Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

² Государственный университет «Дубна», Дубна, Россия

Густова М. В. и др.

P18-2020-7

Определение микроэлементов и радионуклидов в грибах из разных регионов России

Проведен анализ элементного состава дикорастущих грибов, собранных в окрестностях разных городов России. 27 химических элементов и отдельных радионуклидов (^{238}U , ^{137}Cs и др.) аналитически определены с помощью ядерно-физических методов анализа: рентгенофлуоресцентного, гамма-активационного, гамма-спектрометрического и трекового. Выявлены зависимости содержания элементов и радионуклидов от вида гриба. Показано различие коэффициентов накопления элементов в грибах разных экологических групп. Изучена кинетика десорбции ^{137}Cs из разных частей плодового тела грибов в водную фазу. Сделано предположение о возможности нахождения на поверхности гриба космической пыли.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций им. Г. Н. Флерова ОИЯИ.

Preprint Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2020

Gustova M. V. et al.

P18-2020-7

Determination of Microelements and Radionuclides in Mushrooms from Different Regions of Russia

The analysis of the elemental composition of wild mushrooms that had been collected in the territory near different cities in Russia was carried out. Analytical determinations of 27 chemical elements and individual radionuclides (^{238}U , ^{137}Cs , etc.) were performed using nuclear-physical methods of analysis: X-ray fluorescence, gamma activation, gamma spectrometric and track. The dependences of the content of elements and radionuclides on the kind of the mushroom were revealed. The difference in the index accumulation of elements in the mushrooms of various ecological groups was shown. The kinetics of the ^{137}Cs desorption from different parts of the mushrooms body into the water phase was investigated. The assumption about the possibility of the cosmic dust being on the surface of the mushrooms was made.

The investigation has been performed at the Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2020

ВВЕДЕНИЕ

В связи с увеличением темпов урбанизации, ростом промышленности и транспортной нагрузки, а также с интенсификацией сельского хозяйства все меньше и меньше остается территорий, не испытывающих техногенного загрязнения. В последние десятилетия увеличилась концентрация многих металлов и радионуклидов на территории целых регионов. В условиях техногенных аномалий концентрации токсичных элементов в почвах и растениях в сотни и тысячи раз превосходят природные, возрастает вероятность сбора и заготовки растительного сырья и грибов вблизи источников загрязнения.

Грибы создают обширную сеть мицелия, который эффективно экстрагирует из почвы микроэлементы, концентрируя их в плодовых телах. Многие исследователи [1–4] отмечают селективность в отношении накопления химических элементов грибами, в том числе в избыточном количестве тяжелых металлов и радионуклидов, как результат избирательного накопления некоторых элементов из почвы и атмосферных выпадений [3, 5–7].

Чувствительность грибов к изменениям окружающей среды позволяет рассматривать их как индикатор загрязнения ее радионуклидами и тяжелыми металлами. Некоторые авторы [4] считают, что необратимые изменения биохимического аппарата грибов вследствие накопления токсичных металлов явились причиной массового отравления съедобными грибами в ряде областей России в 1992–2000 гг. Тем не менее грибы по-прежнему остаются любимым ингредиентом в рационе жителей России. Кроме того, грибы часто используют и в качестве лекарственных средств [8]. Исходя из вышесказанного, контроль качества и экологической чистоты дикорастущих грибов представляется актуальной задачей.

Цель настоящего исследования — определение микроэлементов и радионуклидов в дикорастущих грибах из разных регионов России.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В ходе исследования были собраны грибы в конце их вегетационного периода (август–сентябрь) в 2007–2019 гг. в разных регионах России (в окрестностях городов Дубна Московской обл., Нижний Новгород, Тула, Вологда, Тверь, Томск), произрастающие на различных субстратах, в различных лесорастительных условиях, на территориях с разным уровнем техногенной нагрузки. Также проанализированы образцы почв с мест их произрастания. Несмотря на большое разнообразие дикорастущих грибов, используемых в пищу, есть виды, которым отдают наибольшее предпочтение.

Были проанализированы: белый гриб (*Boletus edulis*), опенок осенний (*Armillaria mellea*), масленок обыкновенный (*Suillus luteus*), лисичка обыкновенная (*Cantharellus cibarius*), подберезовик обыкновенный (*Leccinum scabrum*). Исследованные грибы согласно [9] относятся к съедобным и соответствуют следующим категориям пищевой ценности: очень хороший (белый гриб (*Boletus edulis*)), хороший (подберезовик обыкновенный (*Leccinum scabrum*), масленок обыкновенный (*Suillus luteus*)) и удовлетворительный (опенок осенний (*Armillaria mellea*), лисичка обыкновенная (*Cantharellus cibarius*)).

Для проведения анализа согласно методике [10, 11] образцы грибов и почв были высушены до воздушно-сухого состояния при температуре 105 °С, измельчены и гомогенизированы в агатовой ступке. При сушке масса образца уменьшалась до 53 раз. У образцов гриба масленок обыкновенный (*Suillus luteus*) отдельно снимали и аналогично готовили клейкую часть шляпки (пленку). Многоэлементный анализ образцов грибов проводился в Лаборатории ядерных реакций им. Г. Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований (Дубна) с применением ядерно-физических методов анализа: рентгенофлуоресцентного (РФА), гамма-активационного (ГАА), гамма-спектрометрического и трекового.

Для определения безопасности исследованных образцов для человека полученные данные сравнивались с санитарно-гигиеническими нормативами [12].

Рентгенофлуоресцентный анализ — один из методов рентгеноспектрального анализа, основанный на взаимодействии рентгеновского излучения с анализируемым веществом. Данный метод позволяет определить широкий спектр элементов, содержащихся в образце, с высокой точностью и при этом не разрушить сам образец. Для возбуждения рентгеновского излучения в данной работе использовали стандартные радиоизотопные источники ^{109}Cd ($E = 22,16$ кэВ, $T_{1/2} = 453$ сут) и ^{241}Am ($E = 59,6$ кэВ, $T_{1/2} = 458$ сут). Характеристическое рентгеновское излучение регистрировали полупроводниковым Si(Li)-детектором с разрешением 145 эВ на линии K_{α} Fe (6,4 кэВ). Время измерения варьировалось от 10 до 30 мин. Для обработки спектров использовалось программное обеспечение для рентгенофлуоресцентного анализа WinAxil Canberra. Для определения элементов, отсутствующих в эталонных образцах, была использована методика одновременного определения в насыщенных слоях вещества всех элементов, возбуждаемых радиоизотопным источником, по единой калибровочной кривой [10].

Гамма-активационный анализ основан на измерении гамма-активности радионуклидов, образующихся из нуклидов определяемых элементов при активации проб гамма-квантами по реакции (γ , n). Для определения радионуклидов измельченные образцы грибов и государственные стандартные образцы, помещенные в полиэтиленовые цилиндрические кассеты диаметром 35 мм и

высотой 5 мм, закрытые с торцов лавсановой пленкой толщиной 10 мкм, в течение 2–5 ч облучали тормозными гамма-квантами микротрона МТ-25. Энергия ускоренных электронов равнялась $E_e = 24$ МэВ, средний ток электронов — 10–15 мкА [11].

Для определения влияния техногенной нагрузки на содержание радиоактивности в плодовых телах грибов проводили измерения естественной гамма-активности с помощью многоканального амплитудного анализатора импульсов с HPGe-детектором с разрешением 1,5 кэВ и эффективностью регистрации гамма-излучения $\sim 1\%$ на линии 1,33 МэВ (^{60}Co). Время измерений равнялось 24 ч. Определяли содержание ^{90}Sr , регистрируя радионуклид ^{90}Y ($E_\gamma = 479$ кэВ), и ^{137}Cs , измеряя гамма-линию ^{137}Cs ($E_\gamma = 661$ кэВ).

На этом же спектрометре проводили измерения облученных на микротроне МТ-25 образцов для проведения гамма-активационного анализа. Время измерений составляло 300–3600 с.

Содержание урана в образцах грибов и почвы определяли различными методами анализа: рентгенофлуоресцентным (однако определению данным методом мешает высокое содержание Rb), гамма-активационным, основанным на реакции $^{238}\text{U}(\gamma, n)^{237}\text{U}$ ($T_{1/2} = 6,8$ сут, $E_\gamma = 59,7$ и 208 кэВ), а также трековым.

При трековом анализе навеску подготовленного образца клейкой части шляпки гриба масленок обыкновенный (*Suillus luteus*) массой 20 мг (что соответствовало 8–10 грибам) со спиртоклеевым раствором наносили на поверхность твердотельного детектора (ТТ-детектора) площадью 20 см², изготовленного из полиэтилентерефталата (лавсана) толщиной 175 мкм, и высушивали. Затем на рабочую поверхность помещали другой детектор и фиксировали. Для определения содержания урана сборку из нескольких образцов и эталона с известным содержанием урана облучали гамма-квантами с энергией $E_\gamma = 24$ МэВ и током электронов, равным 15 мкА, в течение 30 мин на микротроне МТ-25. Для определения спонтанного деления образцы облучению не подвергались. Далее облученные и необлученные образцы подвергали химическому травлению в 6М NaOH при $T = 60^\circ\text{C}$ в течение 1 ч, что обеспечивало получение треков диаметром 5–6 мкм. Плотность треков подсчитывалась с помощью оптического микроскопа при увеличении 160–320 \times . Содержание урана определяли методом сравнения. В лавсане содержание урана определено предварительно на уровне 10^{-10} – 10^{-11} г/г [13, 14]. Треки от осколков спонтанного деления проявляли с эффективностью 80% и фиксировали по фигурам травления при увеличении 320 \times .

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В составе грибов, собранных в разных регионах России, было определено содержание 27 элементов, в том числе токсичных (Pb, Cd, Hg, As), норми-

Таблица 1. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа образцов грибов (мг/кг сухого вещества)

Элемент	Белый гриб (<i>Boletus edulis</i>)	Лисичка обыкновенная (<i>Cantharellus cibarius</i>)	Опенок осенний (<i>Armillaria mellea</i>)	Подберезовик обыкновенный (<i>Leccinum scabrum</i>)	Белый гриб (<i>Boletus edulis</i>)		
	Дубна				Нижний Новгород	Тула	Вологда
K	3100 ± 150	3400 ± 150	≤ 150	2870 ± 140	2900 ± 140	3400 ± 150	3400 ± 150
Ca	≤ 100	≤ 100	≤ 100	≤ 100	1340 ± 70	≤ 100	≤ 100
Ti	390 ± 20	≤ 20	340 ± 20	≤ 20	≤ 20	≤ 20	≤ 20
V	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 10	245 ± 10	≤ 10	≤ 10
Cr	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5	72 ± 4	≤ 5	≤ 5
Mn	68 ± 3	≤ 3	≤ 3	≤ 3	≤ 3	≤ 3	≤ 3
Fe	41 ± 2	37 ± 2	39 ± 2	42 ± 2	43 ± 2	45 ± 2	40 ± 2
Ni	≤ 1	16 ± 1	16 ± 1	≤ 1	≤ 1	21 ± 1	18 ± 1
Cu	12 ± 1	12 ± 1	≤ 1	11 ± 1	15 ± 1	16 ± 1	11 ± 1
Zn	11 ± 0,5	12 ± 0,5	11 ± 0,5	11 ± 0,5	≤ 0,5	13 ± 1	0,8 ± 0,2
Ge	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	4,5 ± 0,6	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5
Se	2,8 ± 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	2,9 ± 0,5	3,0 ± 0,5	2,0 ± 0,5
Br	1,6 ± 0,3	≤ 0,3	≤ 0,3	≤ 0,3	1,8 ± 0,3	2,4 ± 0,5	1,7 ± 0,3
Rb	1,6 ± 0,3	1,4 ± 0,3	1,4 ± 0,3	1,5 ± 0,3	1,8 ± 0,4	1,9 ± 0,4	1,6 ± 0,3
Sr	≤ 0,3	19 ± 1	0,9 ± 0,2	≤ 0,3	1,1 ± 0,2	1,4 ± 0,3	1,1 ± 0,2
Y	≤ 0,2	≤ 0,2	1,0 ± 0,2	0,9 ± 0,2	≤ 0,2	1,2 ± 0,2	≤ 0,2
Zr	0,7 ± 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	0,8 ± 0,2	≤ 0,2
Nb	0,7 ± 0,2	≤ 0,2	0,7 ± 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2
Ag	≤ 1,0	≤ 3,4	≤ 1,0	≤ 1,0	5,6 ± 2,5	≤ 1,0	≤ 1,0
Cd	≤ 2,5	14 ± 2,7	16 ± 2,7	≤ 2,5	≤ 2,5	≤ 2,5	≤ 2,5
Sn	≤ 2,5	≤ 2,5	8,3 ± 2,8	≤ 3,2	≤ 2,5	≤ 2,5	≤ 2,5
Sb	≤ 2,5	≤ 2,5	10,7 ± 2,7	≤ 2,5	4,3 ± 2,5	≤ 2,5	≤ 2,5
I	≤ 1,0	≤ 1,0	≤ 1,0	≤ 1,0	≤ 1,0	≤ 1,0	≤ 2,7
Ba	≤ 2,5	≤ 2,5	16,6 ± 3,1	≤ 2,5	≤ 2,5	≤ 2,6	4,4 ± 2,0
Pb	1,5 ± 0,3	1,4 ± 0,3	≤ 0,3	≤ 0,3	1,9 ± 0,3	1,8 ± 0,3	1,7 ± 0,3

руемых в соответствии с [12]. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа представлены в табл. 1.

Образцы грибов были исследованы также гамма-активационным методом. Результаты определения таких элементов, как K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Zr, Nb, Ag, Pb, оказались схожими с результатами рентгенофлуоресцентного анализа, расхождения — в пределах ошибки определения методов. В клейкой части шляпки гриба масленок обыкновенный (*Suillus luteus*) был обнаружен осмий (Os) на уровне ошибки определения метода ($\leq 0,01$ мкг).

На рис. 1 и 2 представлены соответственно рентгеновский спектр и гамма-спектр естественной радиоактивности образца белых грибов, собранных в окрестностях Дубны.

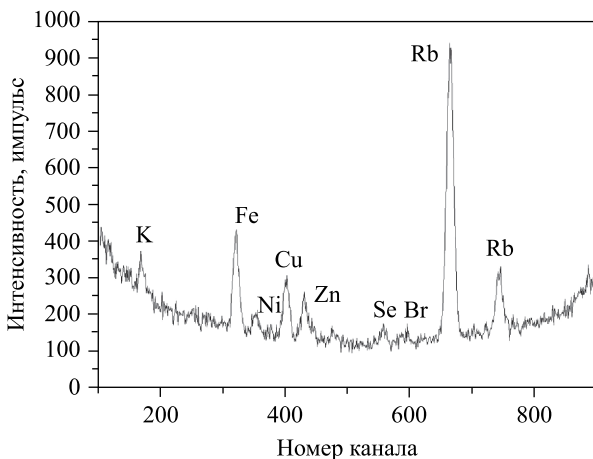


Рис. 1. Рентгеновский спектр образца белых грибов (Дубна), $t_{\text{изм}} = 1800$ с

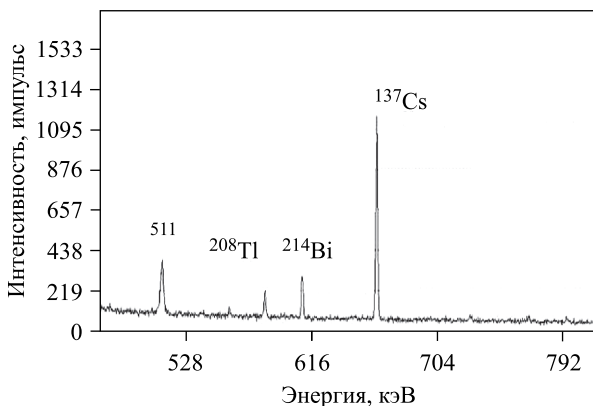


Рис. 2. Гамма-спектр естественной радиоактивности грибов (Дубна), $t_{\text{изм}} = 24$ ч

Содержание большинства определяемых элементов (K, Fe, Cu, Se, Br, Rb, Pb) довольно равномерно во всех исследованных образцах белых грибов (*Boletus edulis*) и составляет (мг/кг сухого вещества): K (2900 ± 140)–(3400 ± 150), Fe (40 ± 2)–(45 ± 2), Cu (11 ± 1)–(16 ± 1), Se ($2,0 \pm 0,5$)–($3,0 \pm 0,5$), Br ($1,6 \pm 0,3$)–($1,4 \pm 0,5$), Rb ($1,6 \pm 0,3$)–($1,9 \pm 0,4$), Pb ($1,5 \pm 0,3$)–($1,9 \pm 0,3$) (табл. 1). В то же время такие элементы, как Tl в концентрации (390 ± 20) мг/кг и Mn — (68 ± 3) мг/кг, обнаружены только в образцах белых грибов из Дубны, а Ca в концентрации (1340 ± 70) мг/кг, V — (245 ± 10) мг/кг, Cr — (72 ± 4) мг/кг и Ag — ($5,6 \pm 2,5$) мг/кг обнаружены в белых грибах из Нижнего Новгорода. Ni выявлен в грибах из Тулы и Вологды, а Zn — в грибах из

Дубны, Тулы и Вологды (см. табл. 1). Содержание Pb и Cd в исследованных образцах белых грибов (*Boletus edulis*) в пересчете на исходный продукт с учетом содержания сухих веществ не превышает допустимого уровня 0,5 и 0,1 мг/кг свежих грибов соответственно.

Ртуть и мышьяк в исследованных образцах не обнаружены. Некоторые исследователи указывают на видовую специфичность в отношении преимущественного накопления ртути, характерную для белых грибов (*Boletus edulis*) [2]. Отсутствие этого металла в грибах может свидетельствовать о крайне низком его содержании в субстрате.

Содержание Se в белых грибах (*Boletus edulis*) отмечено для всех исследованных образцов (см. табл. 1), при этом в других видах грибов он находится ниже предела обнаружения ($\leq 0,5$ мг/кг). В работах [15, 16] также показано преимущественное накопление селена белыми грибами по сравнению с другими видами, на основании чего авторы [15, 17] высказывают предположение о перспективности использования белых грибов в качестве пищевой добавки, обогащающей рацион данным элементом.

Обращает на себя внимание наличие V, Cr, Ag, Sb в образцах белых грибов (*Boletus edulis*) из Нижнего Новгорода, что, вероятно, связано с особенностями техногенных выбросов в данном регионе.

Накопление металлов определяется не только химической природой и содержанием самого элемента, но и биологическими особенностями видов грибов и условиями их произрастания. Многие исследователи [2, 3] отмечают селективность в отношении накопления металлов грибами. Одни [2] указывают на то, что виды грибов рода *Leccinum* (обабок) и *Makrolepiota* (гриб-зонтик) хорошо поглощают кадмий, *Paxillus involutus* (свинушка тонкая), *Lactarius necator* (груздь черный) и *Lycoperdon maximum* (дождевик гигантский) — медь, виды рода *Agaricus* (шампиньон) и *Boletus edulis* (белый гриб) — ртуть; другие [3] отмечают, что видовая специфичность накопления кадмия прослеживается в ряду белый гриб (*Boletus edulis*) > сыроежка красная (*Russula veska*) > валуй (*Russula foetens*), опенок настоящий (*Cantharellus cibarius*), сыроежка красивая (*Russula lepida*), сыроежка серая (*Russula dekolorans*), свинушка (*Paxillus involutus*), а накопления цинка — в ряду сыроежки (*Russula*) > лисичка обыкновенная (*Cantharellus cibarius*), белый гриб (*Boletus edulis*).

Проанализированы образцы грибов различного видового состава, произрастающих в окрестностях Дубны, что позволило провести анализ содержания элементов в зависимости от вида гриба. Содержание элементов в разных видах грибов из Дубны образуют следующие ряды: белый гриб (*Boletus edulis*) K > Ti > Mn > Fe > Cu > Zn > Br, Rb > Pb > Zr, Nb; лисичка обыкновенная (*Cantharellus cibarius*) K > Sr > Fe > Ni, Cd > Cu, Zn > Pb, Rb; опенок осенний (*Armillaria mellea*) Ti > K > Fe > Ni, Cd, Ba > Zn > Sb, Sn > Rb > Y > Sr > Nb; подберезовик обыкновенный (*Leccinum scabrum*)

$K > Fe > Cu, Zn > Ge > Rb > Y$ (см. табл. 1). Максимальное накопление среди биогенных металлов отмечается для калия у всех видов грибов ($(2870 \pm 140) - (3100 \pm 150)$ мг/кг сухого вещества), кроме опенка осеннего (*Armillaria mellea*), в котором его содержание составило ≤ 150 мг/кг. Среди элементов загрязнителей, нормируемых в соответствии с СанПин 2.3.2.1078–01 [12], обращает на себя внимание тот факт, что содержание кадмия в лисичках (*Cantharellus cibarius*) ($(14 \pm 2,7)$ мг/кг) и опятах (*Armillaria mellea*) ($(16 \pm 2,7)$ мг/кг) превышает допустимый уровень более чем в 10 раз. Свинец обнаружен в белых грибах (*Boletus edulis*) и лисичках (*Cantharellus cibarius*) на уровне $(1,5 \pm 0,3)$ мг/кг сухого вещества, что в пересчете на исходный продукт с учетом содержания сухих веществ не превышает допустимого уровня.

Воздействие тяжелых металлов и радионуклидов в малых дозах на территориях с невысоким уровнем техногенного воздействия не сразу сказывается на состоянии лесных насаждений. Поэтому особый интерес вызывает изучение процессов миграции элементов-загрязнителей по всем компонентам лесных экосистем. Для грибов, собранных на территории Дубны, был рассчитан коэффициент накопления изученных элементов как отношение содержания элемента в грибах к его содержанию в субстрате произрастания (верхние 10 см лесной подстилки и почвы): $K_n = C_{\text{гриб}}/C_{\text{почва}}$. Полученные результаты представлены в виде диаграмм на рис. 3.

Ближкие коэффициенты для всех исследованных видов грибов, собранных в Дубне, отмечаются для Zn, Ca, Fe, Cr, Rb (см. рис. 3), что характеризует

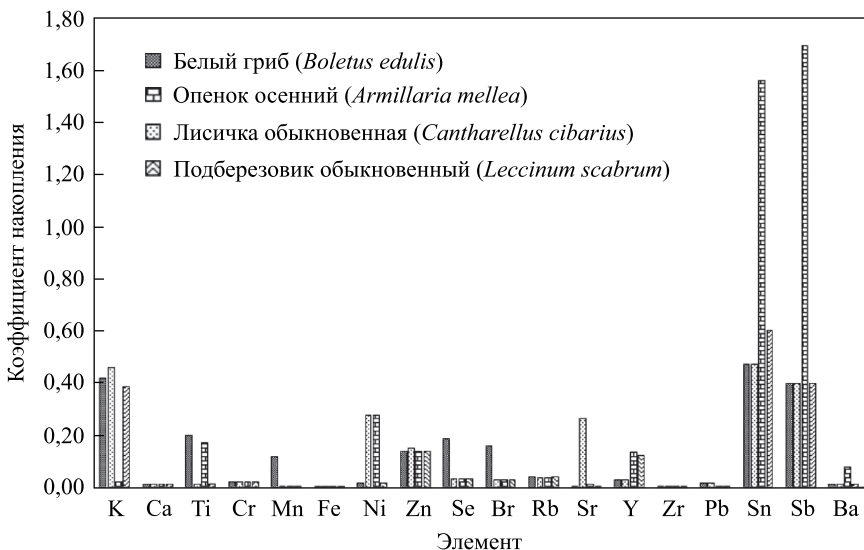


Рис. 3. Коэффициент накопления элементов в грибах (Дубна)

относительно равномерное накопление этих элементов. Наибольшие видовые различия отмечаются при накоплении Se, Ti, Mn, Ni, Br, Sr, Y, Pb, Sn, Sb, Ba. Как видно из рис. 3, различия в коэффициентах накопления элементов отмечаются у грибов разных экологических групп: микоризообразователей (белый гриб (*Boletus edulis*), лисичка обыкновенная (*Cantharellus cibarius*), подберезовик обыкновенный (*Leccinum scabrum*)) и сапротрофов (опенок осенний (*Armillaria mellea*)).

Содержание Sn и Sb наблюдается только в опятах (*Armillaria mellea*) (см. табл. 1), при этом отмечается незначительное содержание этих элементов в почве. Их коэффициенты накопления составляют 1,56 и 1,69 соответственно. Опята относятся к дереворазрушающим макромицетам, живущим на растительных остатках древесины, концентрирующих Sn и Sb.

В настоящее время огромный интерес представляет содержание радионуклидов в окружающей среде. В результате ядерных испытаний, а также аварий на атомных электростанциях в окружающую среду попало большое количество техногенных радионуклидов. С помощью гамма-спектроскопических измерений определено в образцах грибов содержание ^{90}Sr , ^{137}Cs и радионуклидных изотопов уранового ряда (^{214}Bi , ^{208}Tl и др.).

Результаты концентрирования ^{137}Cs различными грибами (K_H), собранными в Дубне, представлены на рис. 4.

Среди компонентов лесных экосистем грибы характеризуются максимальным уровнем накопления цезия (в 30 и более раз), в том числе и радиоактивного изотопа ^{137}Cs . Опасность в том, что ^{137}Cs ($T_{1/2} = 30$ лет,

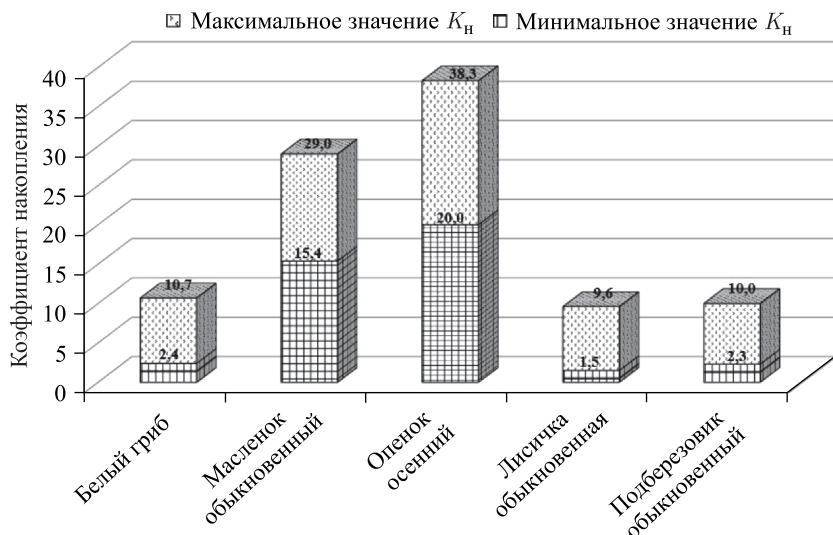


Рис. 4. Коэффициент накопления ^{137}Cs различными грибами (Дубна)

Таблица 2. Содержание ^{137}Cs в белых грибах (*Boletus edulis*) из разных регионов России

Место пробоотбора (окрестности городов)	^{137}Cs , Бк/кг
Дубна	$63,7 \pm 2,7$
Нижний Новгород	$77,0 \pm 2,7$
Тула	$19,1 \pm 0,5$
Вологда	$14,8 \pm 0,5$
Тверь	$35,3 \pm 3,6$
Томск	$15,1 \pm 0,6$

$E_\gamma = 661$ кэВ), поступаая в организм, аналогично калию вместе с кровью равномерно распределяется по всем тканям тела. Содержание цезия в грибах сильно зависит от плотности загрязнения и его видовых особенностей [18]. Различия в накоплении ^{137}Cs авторы связывают с принадлежностью грибов к различным экологическим группам. Минимальное накопление отмечают у сапротрофов, максимальное — у микоризообразователей [2].

В ходе исследования определяли содержание радиоактивных элементов в разных видах грибов с разных территорий и в разных частях плодовых тел. По накоплению ^{137}Cs исследованные виды грибов из Дубны образуют следующий ряд (Бк/кг сухого вещества): масленок обыкновенный (*Suillus luteus*) (287 ± 6) > белый гриб (*Boletus edulis*) ($63,7 \pm 2,7$) > подберезовик обыкновенный (*Leccinum scabrum*) ($62,7 \pm 1,2$) > лисичка обыкновенная (*Cantharellus cibarius*) ($34,2 \pm 1,2$). По степени накопления ^{137}Cs масленок обыкновенный (*Suillus luteus*) относится к грибам-аккумуляторам радионуклида, подберезовик обыкновенный (*Leccinum scabrum*) — к сильнонакапливающим радионуклиды, белый гриб (*Boletus edulis*) — к средненакапливающим радионуклиды [1]. На исключительную аккумуляцию ^{137}Cs в плодовых телах масленка обыкновенного (*Suillus luteus*) обратили внимание в первые годы после чернобыльской аварии и рекомендовали использовать его в качестве индикатора загрязнения [2]. Содержание ^{137}Cs в белых грибах (*Boletus edulis*) из разных регионов практически не отличается, исключение составляет содержание ^{137}Cs в образцах из Нижнего Новгорода, которое почти в 4 раза выше, но в пределах нормы (табл. 2). В соответствии с СанПиН 2.3.2.1078-01 [12] по уровню содержания ^{137}Cs все исследованные грибы отвечают требованиям безопасности, регламентирующим содержание радионуклида ^{137}Cs в сухих грибах не выше 2500 Бк/кг.

Исследование разных частей масленка обыкновенного (*Suillus luteus*), собранного в Дубне, показало, что максимальное концентрирование ^{137}Cs происходит в пленке ((493 ± 6) Бк/кг) и шляпке ((411 ± 6) Бк/кг) гриба, при этом коэффициент накопления относительно содержания его в почве составляет 18,5 и 15,4 соответственно, в то время как в ножке гриба ^{137}Cs концентрируется значительно меньше ((163 ± 2) Бк/кг): коэффициент накопления

Таблица 3. Содержание урана (U) в образцах грибов и почвы (Дубна)

Образец	Часть плодового тела гриба	U, мг/кг
Масленок обыкновенный (<i>Suillus luteus</i>)	Пленка	$1,2 \pm 0,3$
	Шляпка	$0,97 \pm 0,30$
	Ножка	$\leq 0,28$
Белый гриб (<i>Boletus edulis</i>)	Шляпка	$1,01 \pm 0,05$
	Ножка	$1,45 \pm 0,05$
Подберезовик обыкновенный (<i>Leccinum scabrum</i>)	Шляпка	$2,09 \pm 0,05$
	Ножка	$7,12 \pm 0,05$
Лисичка обыкновенная (<i>Cantharellus cibarius</i>)	Целый	$0,43 \pm 0,05$
Почва	—	$0,40 \pm 0,05$

составил 6,2. Подобная зависимость прослеживается и для других элементов. Такая закономерность отмечается в других исследованиях [2]. Обменные процессы наиболее интенсивно идут в шляпках, поэтому концентрация макро- и микроэлементов там выше, чем в ножках. Кроме того, по мере старения плодовых тел увеличивается содержание ^{137}Cs в шляпках грибов за счет концентрации в гименофорах.

Содержание ^{90}Sr в заметном количестве ($(2,0 \pm 0,1)$ Бк/кг сухого вещества) обнаружено в белых грибах из Тулы. ^{90}Sr в соответствии с [12] не нормируется. По данным работы [2], активная аккумуляция грибами ^{90}Sr и изотопов Pu не отмечается, в отличие от ^{137}Cs , концентрация которого в грибах в среднем более чем в 20 раз выше, чем в максимально загрязненном слое лесной подстилки, и в 2–3 раза больше, чем в древесине.

Содержание урана в образцах определяли гамма-активационным методом анализа, основанным на реакции $^{238}\text{U}(\gamma, n)^{237}\text{U}$ ($T_{1/2} = 6,8$ сут), а также трековым методом. Проведена оценка содержания изотопов уранового ряда с помощью измерения естественной радиоактивности образцов грибов и почв. Наибольшее содержание урана было получено в белых грибах из Тулы — $(22,90 \pm 0,50)$ мг/кг сухого вещества. Содержание урана в шляпке и пленке масленка обыкновенного (*Suillus luteus*), собранного в Дубне, выше, чем в ножке. Для белого гриба (*Boletus edulis*) и подберезовика обыкновенного (*Leccinum scabrum*) отмечается обратная зависимость (табл. 3).

Из табл. 3 видно, что для грибов характерно концентрирование урана относительно субстрата (почвы), исключение составляет лисичка обыкновенная (*Cantharellus cibarius*).

Для изучения кинетики десорбции ^{137}Cs из плодовых тел грибов в водную фазу были выбраны образцы масленка обыкновенного (*Suillus luteus*), так как он относится к грибам-аккумуляторам радиоцезия и имеет высокий коэффициент накопления [2] (в наших исследованиях максимальный $K_n = 29$).

Таблица 4. Содержание ^{137}Cs (Бк/кг) в различных частях масленка обыкновенного (*Suillus luteus*) до и после обработки (Дубна)

Образец	До кипячения	После кипячения
Шляпка	411 ± 2	151 ± 2
Ножка	163 ± 2	48,7 ± 1,5
Пленка	493 ± 6	—
Почва	26,3 ± 0,5	—

Образцы вымачивали и подвергали кипячению в течение 20–30 мин в соотношении фаз гриб: вода как 1 : 5. Многие авторы [2, 19, 20] предлагают проводить замачивание и кипячение грибов для снижения концентрации тяжелых металлов. Установлено [20], что при кипячении в течение 20 мин происходит снижение содержания токсичных элементов в 1,5–2 раза, в то время как при бланшировании отмечаются незначительные потери элементов. Кипячение существенно снижает содержание не только тяжелых металлов, но и радионуклидов в грибах. По данным работы [2], последовательная варка в течение 15–45 мин с минимум двукратной сменой воды снижает концентрацию ^{137}Cs в грибах до допустимых значений. Как показали наши исследования, отваривание грибов в течение 20 мин в соотношении части грибов к частям воды как 1:5 позволяет снизить содержание ^{137}Cs на 70 % (табл. 4).

Помимо техногенных загрязнений в атмосферу и на поверхность Земли, общая площадь которой равна 510 072 000 км² ($5,1 \cdot 10^{14}$ м²), каждый день попадает $6 \cdot 10^7$ г космической пыли. Следовательно, на поверхность гриба площадью 50 см² выпадет $6 \cdot 10^{-10}$ г пыли в день. Гриб растет 10 сут, по истечении которых на шляпке гриба может накопиться $6 \cdot 10^{-9}$ г ($6 \cdot 10^{-6}$ мг) космической пыли [21]. Исходя из этих данных, оценено возможное общее количество космической пыли в образце, находящемся в контакте с ТТ-детектором, равное $2 \cdot 10^{-8}$ г ($2 \cdot 10^{-5}$ мг). Согласно опубликованным данным, возраст частиц космической пыли составляет ~4,6 млрд лет. Эти частицы являются продуктом аккреции в процессе формирования Солнечной системы. Пылинки представляют собой мелкие кристаллические или аморфные образования, состоящие из силикатов, графита, окислов металлов. Роль космических и планетарных процессов в биогеохимических циклах рассматривается многими авторами. К настоящему времени во фрагментах пыли обнаружены такие химические элементы, как Mg, Al, Fe, Cr, Ni, Mn, Cu, Ga, а также Os, Ir, Pt, Au, U [22–25].

Гриб масленок обыкновенный (*Suillus luteus*) имеет характерную блестящую поверхность с клейкой частью шляпки, которая задерживает атмосферные выпадения. Сделано предположение о возможном присутствии на клейкой поверхности шляпки масленка космической пыли. Проанализировано распределение зарегистрированных ТТ-детекторами треков от спонтанного

деления в клейкой части шляпки (пленке) масленка обыкновенного (*Suillus luteus*) (Дубна) в зависимости от времени экспозиции. Получены результаты, аналогичные данным работы [14]. Наблюдения показали, что с момента начала измерения за 39 сут не было зафиксировано ни одного спонтанного деления. В следующем промежутке времени, равном 41 сут, были зафиксированы три трека спонтанного деления, которые нельзя отнести к спонтанному делению урана. Поскольку концентрация урана в пленке определена как 1,2 мг/кг ($1,2 \cdot 10^{-6}$ г/г), то его общее количество в образце, находящемся в контакте с ТТ-детектором, равно $2,4 \cdot 10^{-8}$ г, что соответствует лишь одному акту деления урана в течение промежутка времени 10^5 сут [13].

Далее, в следующие 27 сут были зафиксированы девять треков, которые на основании их распределения в зависимости от времени экспозиции можно отнести к накоплению с периодом полураспада $T_{1/2} = 12$ сут следующего нуклида. Затем в течение 230 сут наблюдали распад данного нуклида с $T_{1/2} = 62$ сут. Нуклид с аналогичным периодом полураспада и физико-химическими свойствами, подобными йоду и астату, наблюдали в летучих продуктах переработки графитового материала из нижнекембрийского периода истории Земли [14, 26].

ВЫВОДЫ

Применение современных инструментальных методов анализа (рентгенофлуоресцентного и гамма-активационного) позволило получить данные по содержанию в составе съедобных грибов, собранных в разных регионах России, 27 химических элементов, в том числе токсичных (Pb, Cd, Hg, As), нормируемых в соответствии с гигиеническими требованиями безопасности пищевых продуктов.

Содержание большинства определяемых элементов (K, Fe, Cu, Se, Br, Rb, Pb) довольно равномерно во всех исследованных образцах белых грибов (*Boletus edulis*). Отмечено избирательное накопление Ti, V, Cr, Ag, Sb в образцах белых грибов (*Boletus edulis*), что, вероятно, связано с геохимическими особенностями региона произрастания, в том числе техногенными выбросами. В белых грибах (*Boletus edulis*) отмечено содержание селена на уровне 2,0–(2,8 ± 0,5) мг/кг, в то время как в других видах грибов он находится ниже предела обнаружения.

Все исследованные белые грибы (*Boletus edulis*) соответствуют СанПиН [12]. Ртуть и мышьяк в исследованных образцах не обнаружены. Содержание свинца и кадмия в пересчете на исходный продукт с учетом содержания сухих веществ не превышает допустимого уровня.

Наибольшие видовые различия грибов из Дубны наблюдаются при накоплении Se, Ti, Mn, Ni, Br, Sr, Y, Pb, Sn, Sb, Ba. Различия в коэффициентах накопления элементов, рассчитанных как отношение содержания элемента

в грибах к его содержанию в субстрате произрастания (верхние 10 см лесной подстилки и почвы), выявлены у грибов разных экологических групп: микоризообразователей (белый гриб (*Boletus edulis*), лисичка обыкновенная (*Cantharellus cibarius*), подберезовик обыкновенный (*Leccinum scabrum*)) и сапротрофов (опенок осенний (*Armillaria mellea*)).

По накоплению ^{137}Cs исследованные виды грибов из Дубны образуют следующий ряд (Бк/кг сухого вещества): масленок обыкновенный (*Suillus luteus*) (287 ± 6) > белый гриб (*Boletus edulis*) ($63,7 \pm 2,7$) > подберезовик обыкновенный (*Leccinum scabrum*) ($62,7 \pm 1,2$) > лисичка обыкновенная (*Cantharellus cibarius*) ($34,2 \pm 1,2$). По уровню содержания ^{137}Cs все исследованные грибы отвечают требованиям безопасности. Отваривание грибов в течение 20 мин в соотношении части грибов к частям воды как 1 : 5 позволяет снизить содержание ^{137}Cs на 70 %.

В клейкой части шляпки (пленке) гриба масленок обыкновенный (*Suillus luteus*) обнаружен спонтанно делящийся нуклид с $T_{1/2} = 62$ сут, что говорит о возможном присутствии на клейкой поверхности шляпки гриба космической пыли. Образец шляпки данного гриба содержит следы Os, что также свидетельствует о вероятности присутствия космической пыли.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бекман И. Н. Радиоэкология и экологическая радиохимия: учебник для бакалавриата и магистратуры. 2-е изд., испр. и доп. М.: Юрайт, 2016. 409 с.
2. Щеглов А. И., Цветнова О. Б. Грибы — биоиндикаторы техногенного загрязнения // Природа. 2002. № 11. С. 39–46.
3. Королева Ю. В., Стеганцев В. В., Вахранева О. П., Чибисова Н. В. Аккумуляция тяжелых металлов лесными грибами в Калининградской обл. // Вестн. Балтийск. федерал. ун-та им. И. Канта. 2014. Вып. 1. С. 78–85.
4. Лескова О. А., Лесков А. П. Содержание макро- и микроэлементов в дикорастущих грибах Забайкальского края // Учен. зап. ЗабГУ. Сер. «Биол. науки». 2017. Т. 12, № 1. С. 26–30.
5. Młodecki H., Lasota W., Baran-Hładunska M. Badania w zwazku z ocena higieniczna dwupiersciemaka cesarskiego // Bromatol i chem. toksykol. 1973. V. 6, No. 2. P. 249–260.
6. 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 // Science Total Environ. 2000. V. 246, No. 1. P. 61–67.
7. Horyna J., Randa Z. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1988. V. 127. P. 107–120.
8. Костромина Е. О., Чхенкели В. А. Значение высших грибов как лекарственные средства // Актуал. вопр. аграр. науки. 2017. № 22. С. 62–66.

9. СП 2.3.4.009-93. Санитарные правила по заготовке, переработке и продаже грибов. Утв. Постановлением Госкомсанэпиднадзора РФ №10 от 20.08.1993. http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_99271/ (дата обращения: 20.03.2019).
10. Стандарт предприятия СТП 104-2002. Многокомпонентный инструментальный рентгенофлуоресцентный анализ почв и других объектов окружающей среды на токсичные и сопутствующие элементы. ОИЯИ 6-8092. Дубна, 2002. 16 с.
11. Стандарт предприятия СТП 105-2004. Многокомпонентный инструментальный гамма-активационный анализ почв и других объектов окружающей среды на токсичные и сопутствующие элементы. ОИЯИ 6-8233. Дубна, 2004. 15 с.
12. Постановление Главного государственного санитарного врача РФ №36 от 14.11.2001 (ред. от 06.07.2011) «О введении в действие Санитарных правил» (вместе с «СанПиН 2.3.2.1078-01. 2.3.2. Продовольственное сырье и пищевые продукты. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы». Утв. главным государственным санитарным врачом РФ 06.11.2001). http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_5214/ (дата обращения: 20.03.2019).
13. *Гангрский Ю. П., Марков Б. Н., Перелыгин В. П.* Регистрация и спектрометрия осколков деления. 2-е изд., перераб. М.: Энергоатомиздат, 1992. 312 с.
14. *Maslov O. D.* The Concentration of Short-Lived Spontaneously Fissioning Nuclides from Iron–Manganese Nodules // Phys. Part. Nucl. Lett. 2016. V. 13, No. 2. P. 204–209.
15. *Бакайтис В. И., Басалаева С. Н.* Содержание макро- и микроэлементов в дикорастущих грибах Новосибирской обл. // Техника и технология пищевых производств. 2009. № 2. С. 73–76.
16. *Иванов А. И., Ермолаева А. А., Юдичева Ю. А., Корягина Е. Ю.* К вопросу о содержании химических элементов в съедобных грибах в условиях Пензенской области // Эколог. проблемы и здоровье населения: Сб. ст. Всерос. науч.-практ. конф. (Пенза, 18–19 авг. 2016 г.). Пенза: Изд-во Пенз. гос. аграр. ун-та, 2016. С. 27–31.
17. *Капитальчук М. В., Голубкина Н. А., Шешницан С. С., Гришина Т. Л.* Аккумуляция химических элементов высшими грибами в геосистемах Приднестровья // Вестн. Приднестров. ун-та. Сер. «Медико-биол. и хим. науки». 2014. № 2. С. 101–107.
18. *Цветнова О. Б., Щеглов А. И.* Особенности накопления ¹³⁷Cs и тяжелых металлов в компонентах напочвенного покрова лесных экосистем // Актуал. проблемы лесного комплекса. 2004. № 8. С. 132–135.
19. *Бакайтис В. И., Че С. Н.* Влияние замачивания на снижение содержания тяжелых металлов в грибах // Техника и технология пищевых производств. 2012. № 4. <http://fptt.ru/stories/archive/27/28.pdf> (дата обращения: 20.03.2019).
20. *Че С. Н., Бакайтис В. И., Цапалова И. Э.* Влияние тепловой обработки на физические показатели и содержание тяжелых металлов в макромицетах // Техника и технология пищевых производств. 2015. № 2. С. 138–143; <http://fptt.ru/stories/archive/37/22.pdf> (дата обращения: 20.03.2019).

21. *Griggs M. B.* 60 Tons of Cosmic Dust Fall to Earth Every Day. Does This Mean There Are Cosmic Dust Bunnies? // *Popular Sci.* March 12, 2015.
22. *Гладышев В. П., Ковалева С. В., Нуриахметова Н. Р.* Методологическое значение исследований содержания земного и космического вещества в растительном пищевом сырье // *Вестн. ТГПУ. Сер. «Естеств. и точные науки».* 2003. Вып. 4(36). С. 50–52.
23. *Голенецкий С. П. и др.* К вопросу о роли атмосферных выпадений в формировании микроэлементного состава почв и растений // *Почвоведение.* 1981. № 3. С. 40–48.
24. *Львов Ю. А.* О происхождении космического вещества в торфе // *Проблема Тунгусского метеорита.* Вып. 2. Томск, 1967. С. 140–144.
25. *Gustova N. S., Maslov O. D., Gustova M. V., Drobina T. P., Belov A. G.* Determination of the Cosmic Dust from the Comet in the Moscow Region // *Conf. Proc. “ISINN-25”,* Dubna, May 22–26, 2017. P. 57.
26. *Maslov O. D.* Results of High Temperature Processing of High Carbon Materials from the Lower Cambrian Period of the Earth’s History // *Phys. Part. Nucl. Lett.* 2016. V. 13, No. 4. P. 521–525.

Получено 3 февраля 2020 г.

Редактор *Е. В. Григорьева*

Подписано в печать 19.06.2020.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,00. Уч.-изд. л. 1,09. Тираж 195 экз. Заказ № 59938.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: publish@jinr.ru

www.jinr.ru/publish/