

УДК 664.48

МОДИФІКУВАННЯ МІКРОЕЛЕМЕНТНОГО СКЛАДУ ГРИБІВ ШИЇТАКЕ (*LENTINUS EDODES*)

Веліканов О. О.¹, аспірант

кафедри експертизи харчових продуктів НУХТ

<https://orcid.org/0000-0003-1856-0244>

Андрусишина І. М.², к.б.н., с.н.с.

<https://orcid.org/0000-0001-5827-3384>

¹Український державний НДІ «Ресурс», м. Київ, Україна

²ДУ «Інститут медицини праці

Національної академії медичних наук України», м. Київ, Україна

<https://doi.org/10.31073/foodresources2022-18-04>

Важливим доповненням раціону харчування людини є гриби. Саме гриби володіють великим потенціалом забезпечення організму людини необхідними макро- та мікроелементами. За рядом причин великих масштабів набуває штучне вирощування грибів, що дозволяє прогнозувати врожай, керувати їх мікроелементним складом, запобігати накопиченню к плодовому тілі мікотоксинів та мати подовжений термін зберігання. Серед інших корисних властивостей слід зазначити, що гриби шиїтаке містять відносно велику кількість хрому у формі, сприятливій для засвоєння організмом. Хром - це мікроелемент, який регулює обмін цукрів в організмі і використовується для профілактики і лікування цукрового діабету. **Метою роботи** є прослідкувати динаміку засвоєння мікроелементів грибами шиїтаке з природного та штучно збагаченого хромом субстрату задля модифікування їх мікроелементного складу. **Предметом дослідження** є гриби шиїтаке (*lentinus edodes*) та їх здатність до накопичення різних видів мікроелементів. **Матеріали та методи:** вміст мікроелементів в грибах шиїтаке визначали за допомогою фотометра полуменевого. Детально пробопідготовка та експеримент описані у відповідному підрозділі статті. **Результати:** отримані результати досліджень свідчать про закритість термодинамічної системи субстрат-гриб, а в процесі росту між ними встановлюється термодинамічна рівновага. Надлишок хрому зміщує цю рівновагу для компенсації зовнішнього впливу, але оскільки мікроелементний склад гриба пов'язаний синергічно-антагоністичними зв'язками, в певній закономірності змінюються і концентрації інших елементів. **Сфера застосування:** результати досліджень можуть бути використані для розширення асортименту та створення нових видів функціональних продуктів харчування.

Ключові слова: гриби шиїтаке, дослідження, мікроелементний склад, функціональне харчування

MODIFICATION OF MICROELEMENT ELEMENTAL COMPOSITION OF SHIATAKE MUSHROOMS (*LENTINUS EDODES*)

Oleksandr Velikanov¹, Postgraduate,

Department of Foodstuff Expertise NUFT

<https://orcid.org/0000-0003-1856-0244>

Iryna Andrusyshyna², D-r of Sciences, <https://orcid.org/0000-0001-5827-3384>

¹The Ukrainian State Scientific Research Institute "Resurs", Kyiv, Ukraine

²State Institution "Institute of Occupational Medicine of the National Academy of Medical Sciences of Ukraine", Kyiv, Ukraine

<https://doi.org/10.31073/foodresources2022-18-04>

*Mushrooms are important in human nutrition. Fungi have great potential to provide the human body with the necessary macro-and micronutrients. It is important to artificially grow mushrooms, which allows you to predict the harvest. Predict the microelement composition, prevent the accumulation of mycotoxins and have a long shelf life. Among the useful properties is the content of large amounts of chromium in a form that is easily absorbed by the body. Chromium is a trace element that regulates the metabolism of sugars in the human body and is used to prevent and treat diabetes. **The aim of the work** is to analyze the dynamics of assimilation of microelements by shiitake mushrooms from natural and artificially chromium-enriched substrate to improve their microelement composition. **The subject** of the study is shiitake mushrooms (*lentinus edodes*) and our accumulation of various types of trace elements. **Materials and methods:** the content of trace elements in shiitake mushrooms was determined using a flame photometer. Sample preparation and experiment are described in detail in the relevant section of the article. **Results:** the obtained research results indicate the closed nature of the substrate-fungus thermodynamic system. In the process of growth, a thermodynamic equilibrium is established between them. Excess chromium changes the balance to compensate for external influences. Since the microelement composition of fungi is connected by synergistic-antagonistic connections, the concentrations of other elements also change in regularity. **Scope:** the results of research can be used to expand the range and create new types of functional foods.*

Keywords: shiitake mushrooms, research, microelement composition, functional nutrition

Постановка проблеми. Загальновідомо, що гриби являють собою збалансований багатий на мікроелементи продукт харчування [1]. Також, за даними [2], вони містять у своєму складі білки та жири. Гриби можуть розглядатися як альтернативне джерело природного білка, який легко засвоюється організмом [3]. Крім того, гриби містять специфічні нутрієнти, які здавна використовуються для профілактики і лікування різних захворювань [4].

Гриби за своїм походженням поділяються на природні і штучні. Природні гриби містять більше корисних для організму людини речовин, їх харчовий склад більш стабільний і визначається не стільки середовищем існування, скільки видовою приналежністю гриба [5]. На жаль, їх врожаї носять сезонний і непередбачуваний характер, вони швидко псуються, потребують фітосанітарного контролю і тому не можуть розглядатися як харчовий продукт для торгової мережі, а лише як продукт індивідуального вживання.

Штучно вирощені гриби позбавлені цих недоліків. Їх врожай прогнозований, вони не містять мікотоксинів, довше зберігаються. Проте, вирощені на субстраті, не містять великої кількості унікальних нутрієнтів.

Гриби, які вирощуються на деревинному субстраті природного походження, займають проміжне положення. Вони мають змогу накопичувати з субстрату в достатній кількості всі поживні речовини, необхідні для формування повноцінного в харчовому плані плодового тіла. Серед таких грибів слід визначити шийтаке [6]. Гриби шийтаке мають достатньо багатий мікронутрієнтний склад [7]. Вони мають привабливий зовнішній вигляд, добре смакують і здавна використовується в азійській медицині [8].

Серед інших корисних властивостей слід зазначити, що гриби шийтаке містять відносно велику кількість хрому у формі, сприятливій для засвоєння організмом [9, 10]. Хром – це мікроелемент, який регулює обмін цукрів в організмі і використовується для профілактики і лікування цукрового діабету.

Мета роботи. Оскільки мікроелементний склад грибів, вирощених на субстраті, визначається як їх видовою приналежністю, так і вмістом мікроелементів в субстраті, метою є прослідкувати динаміку засвоєння мікроелементів грибами шийтаке з природного і збагаченого на хром субстрату з метою модифікування їх мікроелементного складу і визначення перспектив створення нового функціонального продукту харчування.

Матеріали та методи. В роботі використовувався незаражений подрібнений деревинний субстрат, міцелій «*Lentinus edodes*», водопровідна вода.

У воду додавався цитрат хрому, первинної концентрації 600 мг/л, у кількостях, необхідних для накопичення вмісту хрому в субстраті 0,3; 1 і 3 мг/кг.

Після дозрівання впродовж 3 місяців гриби зрізалися, промивалися дистильованою водою і сушилися спочатку на повітрі, а після подрібнення - в лабораторній електрошафі SNOL 58/350 при температурі 105°C до постійної маси.

Вимірювання на аналітичних вагах марки XS204DR Mettler Toledo втрата маси складала 87,17%.

Висушені гриби подрібнювали за допомогою блендера Waring commercial до порошкоподібного стану. Наважку 1,0 г переносили в автоклав з ПБХ, додавали 5,0 мл концентрованої нітратної кислоти «ч.д.а.», витримували 30 хв. Потім мінералізували в мікрохвильовій печі MARS-One. Програма мінералізації включала 3 стадії: нагрів, мінералізація, охолодження. Загальний час мінералізації складав 25 хв. Після охолодження об'єм проби доводили до 10,0 мл деіонізованою водою та визначали вміст металів за допомогою методу оптико-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою (ОЕС-ІЗП) на приладі "Optima 2100 DV" фірми Perkin-Elmer (США). Деіонізована вода готувалася за допомогою системи Distillacid™ BSB-939-IR, Berghof, Germany [11].

Математична обробка отриманих результатів здійснювалась з використанням програмного забезпечення приладу ОЕС-ІЗП WinLab32 в операційній системі Windows XP prof.

Для калібрування приладу використовували ІСР-мультиелементний стандартний розчин з вмістом 23 хімічних елементів №111355,0100 Merck, Germany. Кожний зразок проби готували у 2-х повторях та вимірювали двічі, за умови RSD 2% значення приймалося як задовільне і у подальшому статистично оброблено.

Макроеlementи визначали за допомогою фотометра полумєневого мікропроцесорного CL 387, з використанням стандартних зразків відповідного складу. Підготовку проб проводили відповідно до [12] методом сухої мінералізації. Попередньо був оброблений лабораторний посуд розчинами нітратної кислоти (1:1), хлористоводневої кислоти (1:1), дистильованою та бідистильованою водою з подальшим просушуванням у лабораторній електрошафі SNOL 58/350. Були зроблені наважки зразків у фарфорові тиглі на вагах аналітичних марки XS204DR Mettler Toledo з точністю до $\pm 0,0001$ г. Тиглі зі зразками обвуглювалися на електричній плитці «MIRTA» до припинення виділення диму. Потім тиглі були розміщені у електропечі SNOL 7,2/1100 для подальшої мінералізації при температурі від 150°C до 450°C. Мінералізацію проводили протягом 12 год з подальшим охолодженням до кімнатної температури та змочуванням по краплях 1 см³ розчину нітратної кислоти (1:1). Випарювали кислоту, а потім тиглі з наважками просушували при 140°C у сушильній шафі SNOL 58/350. Після охолодження тиглів, їх витримували 0,5 год в електропечі SNOL 7,2/1100 при температурі 300°C. В результаті отримали золу біло-бежевого кольору без обвуглених часточок. Паралельно проводили в двох тиглях мінералізацію реактивів для контролю якості їх чистоти. Далі золу розчиняли в розчині нітратної кислоти (1:1) в тиглях при нагріванні. Випарювали до вологих солей. Осади розчиняли в 15-20 см³ в 1%-й нітратній кислоті з подальшим перенесенням в мірну колбу на 25 см³ та доведенням до мітки тією ж кислотою.

Результати та обговорення. Відповідно до наведеного вище опису було виконано експеримент. Результати досліджень мікроелементного складу наведено у таблиці 1.

З урахуванням вологості та виконавши перерахунок на 100 г, свіжі гриби мають мікро- та макроеlementний склад, наведений у таблиці 2.

Результати досліджень мікроелементного складу наведено у таблиці 3.

З урахуванням вологості та розведення проби в перерахунку на 100 г свіжих грибів їх макроелементний склад наведений в таблиці 4.

Таблиця 1

Мікроелементний склад грибів шиїтаке, вирощених на субстратах з різною кількістю доданого хрому

Мікроелементи, мкг/г	Субстрат, без внесення Cr	Субстрат з 0,3 мг/кг Cr	Субстрат з 1,0 мг/кг Cr	Субстрат з 3,0 мг/кг Cr
Cd	0,286	0,72	0,57	0,57
Pb	0,75	1,2005	1,249	1,697
Mn	16,595	15,97	16,21	18,95
Zn	134,84	150,40	151,83	132,14
Fe	64,70	38,77	27,99	47,20
Co	0,035	0,022	0,0090	0,0031
Cu	9,96	7,99	7,48	8,48
Ni	0,40	0,598	0,45	0,59
As	0,099	0,90	0,52	0,29
Se	2,46	3,48	4,004	4,99
Mo	0,92	1,245	1,22	1,72
Cr	0,205	0,014	0,0022	0,0075
V	0,13	0,17	0,17	0,204
Ti	0,63	0,43	0,1396	0,085

Таблиця 2

Вміст мікроелементів мкг/на 100 г свіжих грибів шиїтаке

Мікроелементи, мкг / на 100 г свіжих грибів	Субстрат, без внесення Cr	Субстрат з 0,3 мг/кг Cr	Субстрат з 1,0 мг/кг Cr	Субстрат з 3,0 мг/кг Cr
Cd	3,7	9,2	7,3	7,3
Pb	9,6	15,4	16,0	21,7
Mn	212,5	204,5	207,5	242,5
Zn	1726,5	1926,4	1943,7	1690,8
Fe	828,4	496,6	358,3	603,9
Co	0,4	0,3	0,1	0,0
Cu	127,5	102,3	95,8	108,5
Ni	5,1	7,7	5,8	7,5
As	1,3	11,5	6,7	3,7
Se	31,5	44,6	51,3	63,8
Mo	11,8	15,9	15,6	22,0
Cr	2,6	0,2	0,0	0,1
V	1,7	2,2	2,2	2,6
Ti	8,1	5,5	1,8	1,1

Одержані результати свідчать, що в екосистемі гриб шиїтаке – субстрат накопичення мікроелементів відбувається за доволі складним механізмом. Збільшення концентрації хрому в субстраті не призводить до його бажаного накопичення плодовим тілом гриба. Навпаки, вміст хрому зменшується в десятки і сотні разів. Це явище може бути проявом широковідомого в хімії принципу Ле Шательє, але з урахуванням комплексної взаємодії мікронутрієнтів біохімічної системи.

В системі гриб-субстрат яскраво проявляються антагонізм і синергізм мікронутрієнтів, у той же час концентрацію деяких елементів, в рамках похибки визначення, можна вважати незмінною.

Таблиця 2

**Макроелементний склад грибів шиїтаке,
виращених на субстратах з різним вмістом хрому**

Концентрація макроелементів, мг/дм ³	Субстрат, без внесення Cr	Субстрат з 0,3 мг/кг Cr	Субстрат з 1,0 мг/кг Cr	Субстрат з 3,0 мг/кг Cr
Na/10	13,9	5,3	5,7	5,8
K/250	42,6	34,8	39,3	42,3
Ca/25	315,0	200,0	194,0	161,7

Таблиця 4

Вміст макроелементів, мг/ на 100 г свіжих грибів шиїтаке

Макроелементи, мг/100г свіжих грибів	Субстрат, без внесення Cr	Субстрат з 0,3 мг/кг Cr	Субстрат з 1,0 мг/кг Cr	Субстрат з 3,0 мг/кг Cr
Na	4,5	1,6	1,7	1,8
K	341,6	279,1	315,4	338,9
Ca	252,6	160,4	233,4	129,6

Якщо вважати залізо і хром атагоністами, то збільшення концентрації хрому в субстраті цілком логічно зменшує здатність накопичення заліза в грибі (рис.1).

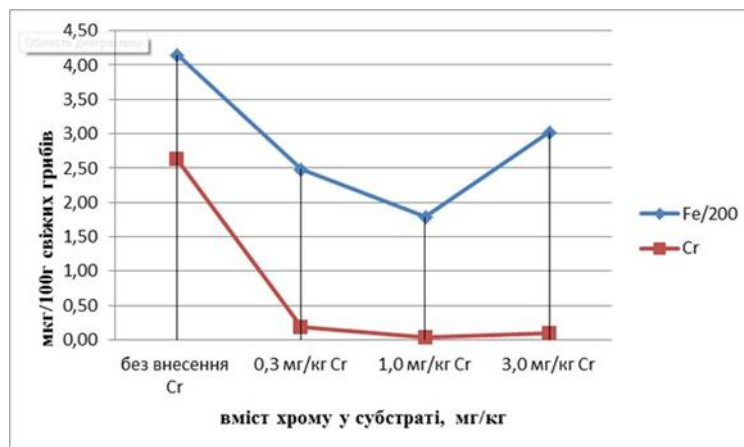


Рис.1. Зміна концентрацій хрому та заліза в грибі шиїтаке в залежності від вмісту хрому в субстраті

Далі прослідковується певний логічний ланцюжок. Антагоністом заліза виступають кальцій і цинк. На фоні зменшення вмісту заліза і кальцію концентрація цинку зростає. Як тільки вміст заліза збільшується (3 мг/кг Cr у субстраті), цинку стає менше. Зміна концентрації кобальту в цілому відтворює поведінку його аналога – заліза.

Антагоністами марганцю виступають кальцій і залізо. Але хід кривих концентраційних залежностей на рис. 3 свідчить про зворотне.

Антагоністом цинку є мідь. Її вміст зменшується (рис.4). Антагоніст міді- молібден, його концентрація зростає. Також зменшується концентрація титану.

Неочікуваним і негативним процесом є накопичення грибом миш'яку, кадмію і свинцю (рис.5).

ГДК для цих елементів становить As 0,5 мг/кг, Cd 0,1 мг/кг, Pb 0,5 мг/кг. До критичного значення наближається (не перевищуючи його) тільки кадмій.

Найбільш несподіваним явищем є суттєве (практично в 2 рази) зростання вмісту селену в грибі. Селен є надзвичайно важливим мікронутрієнтом, який бере участь у багатьох біохімічних процесах. Його дуже складно ввести в харчові продукти в формі, сприятливій для засвоєння. Досліджене явище відкриває можливість вводити селен в харчовий продукт не прямо, збільшуючи його концентрацію, а за рахунок варіювання концентрацій інших мікроелементів.

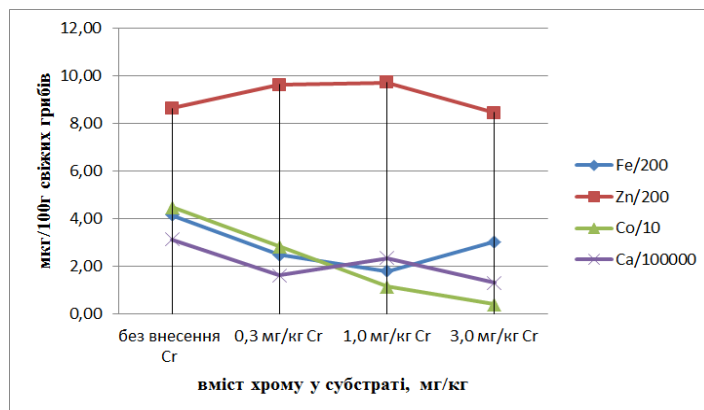


Рис. 2. Взаємозв'язок між вмістом заліза, цинку, кальцію, кобальту в грибі шиїтаке

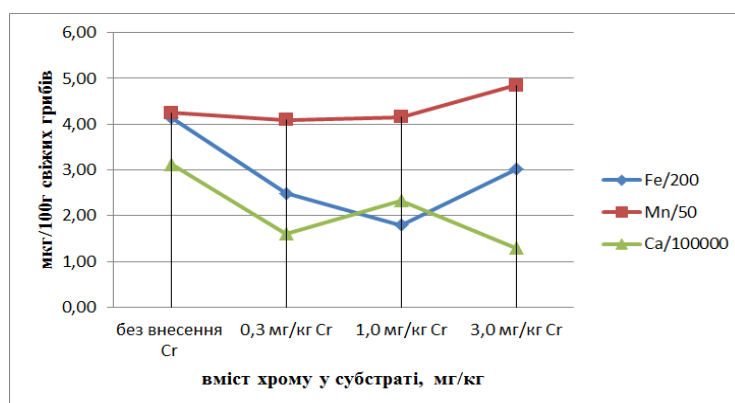


Рис. 3. Взаємозв'язок між вмістом марганцю, кальцію і заліза в грибі шиїтаке

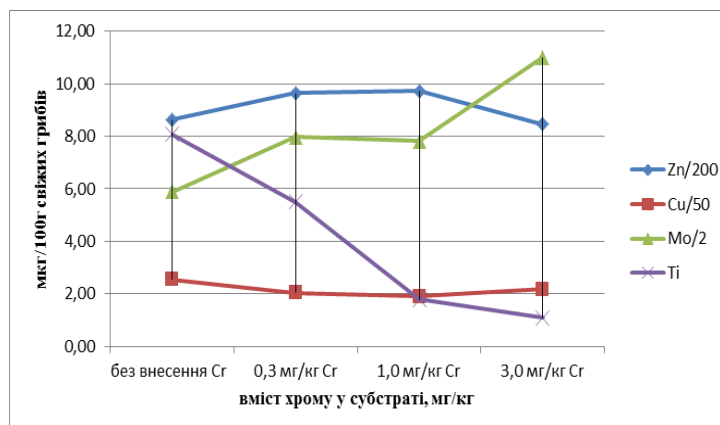


Рис. 4. Взаємозв'язок між вмістом цинку, міді, молібдену та титану в грибі шиїтаке

Умовно систему субстрат-гриб можна вважати закритою термодинамічною системою. В процесі росту гриба між його мікроелементним складом і мікроелементним складом субстрату встановлюється певна термодинамічна рівновага. Додавання надлишку хрому зміщує цю рівновагу для компенсації зовнішнього впливу, але, оскільки мікроелементний склад грибу пов'язаний синергічно-антагоністичними зв'язками, в певній закономірності змінюються і концентрації інших елементів.

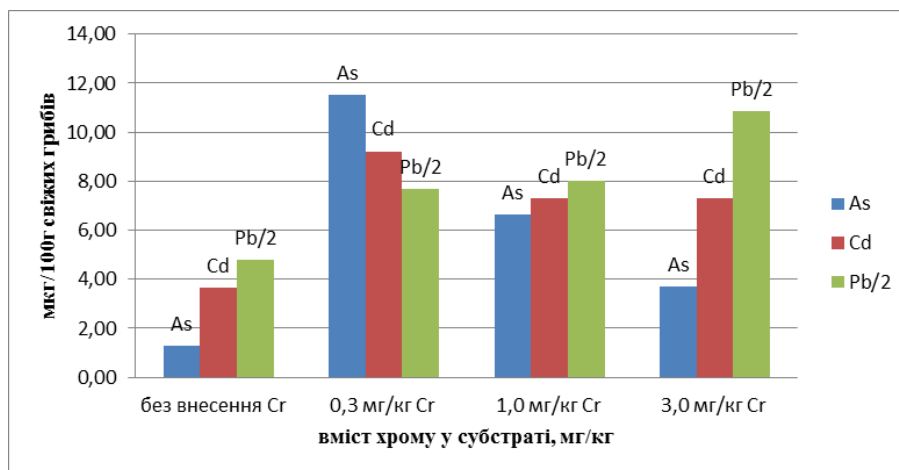


Рис. 5. Накопичення грибом шиїтаке токсичних елементів в залежності від вмісту хрому в субстраті

Висновки. Показано, що гриби шиїтаке являють собою швидкоростучий лабільний організм. Проведені дослідження відкривають можливість проводити широкополосне модифікування мікро- елементного складу і збагачувати продукти необхідними нутрієнтами, природно включеними в біодоступні комплекси. Таким чином, в біологічній системі субстрат-гриб шиїтаке прослідковано комплексний взаємозв'язок між концентраціями найважливіших макро- і мікроелементів. Встановлення закономірностей цих взаємовпливів відкриває широкі перспективи для збагачення ним продуктів харчування і створення нових функціональних продуктів харчування.

Бібліографія

1. Zhao H., Wang L., Brennan M., Brennan C. How does the addition of mushrooms and their dietary fibre affect starchy foods. *Journal of Future Foods* Vol. 2, № 1, 2022, P. 18-24.
2. Yadav D., Negi P. Bioactive components of mushrooms: Processing effects and health benefits. *Food Research International* Volume 148, October 2021, P.1-23.
3. Rawiwan P., Peng Y., Paramayuda G. P. B., Quek S. Red seaweed: A promising alternative protein source for global food sustainability. *Trends in Food Science & Technology* Volume 123, № 5 2022, P. 37-56.
4. Valverde M. E., Hernández-Pérez T., Paredes-López O. Edible Mushrooms: Improving Human Health and Promoting Quality Life. *International Journal of Microbiology*, Volume 2015, Article ID 376387, P. 1-14 <http://dx.doi.org/10.1155/2015/376387>.
5. Clarke D., Crews C. Natural Toxicants: Mushrooms and Toadstools. *Encyclopedia of Food Safety. Reference Module in Food Science*, Vol. 2, 2014, P. 269-276.
6. Rajarathnam, S., Shashirekha, M. N. Mushrooms and truffles. Use of Wild Mushrooms. *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, (Second Edition) 2003. Editor-in-Chief: Benjamin Caballero, P. 4048-4054. <https://doi.org/10.1016/B0-12-227055-X/00813-0>.
7. Atila F. Compositional changes in lignocellulosic content of some agro-wastes during the production cycle of shiitake mushroom. *Scientia Horticulturae* Volume 245, № 2, 2019, P. 263-268, <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2018.10.029>.
8. Pinya S., Ferriol P., Tejada S., Sureda A. (2019). Chapter 5.3. Mushrooms reishi

(*Ganoderma lucidum*), shiitake (*Lentinula edodes*), maitake (*Grifola frondosa*). Nonvitamin and Nonmineral Nutritional Supplements, 2019, P. 517-526.

9. Garcia M. A., Alonso J., Melgar M. J. Bioconcentration of chromium in edible mushrooms: Influence of environmental and genetic factors. Food and Chemical Toxicology 58. № 8, 2013. P. 249-254.

10. Garcia M. A., Alonso-Diaz J., Martin A. J., Melgar M. J. Acumulacion de cromo en setas silvestres comestibles: factores que influyen en su captacion y repercusiones toxicologicas. Revista de Toxicologia 2008, Vol. 25(№1), P. 38-41.

11. ГОСТ 30538-97 Продукты пищевые. Методика определения токсичных элементов атомно-эмиссионным методом 2000. 32 с. (Прийнятий Держстандартом України № 12 від 21.11.97).

12. ДСТУ 7670:2014 Сировина і продукти харчові. Готування проб. Мінералізація для визначання вмісту токсичних елементів.

References

1. Zhao, H., Wang, L., Brennan, M., Brennan, C. (2022). How does the addition of mushrooms and their dietary fibre affect starchy foods. Journal of Future Foods Vol. 2, № 1, P. 18-24.

2. Yadav, D., Negi, P. (2021). Bioactive components of mushrooms: Processing effects and health benefits. Food Research International Volume 148, October, P.1-23.

3. Rawiwan, P., Peng, Y., Paramayuda, G. P. B., Quek S. (2022). Red seaweed: A promising alternative protein source for global food sustainability. Trends in Food Science & Technology Volume 123, № 5, P. 37-56.

4. Valverde, M. E., Hernández-Pérez, T., Paredes-López, O. (2015). Edible Mushrooms: Improving Human Health and Promoting Quality Life. International Journal of Microbiology, Volume, Article ID 376387, P. 1-14. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/376387>.

5. Clarke, D., Crews, C. (2014). Natural Toxicants: Mushrooms and Toadstools. Encyclopedia of Food Safety. Reference Module in Food Science, Vol. 2, P. 269-276.

6. Rajarathnam, S., Shashirekha, M. N. (2003). Mushrooms and truffles. Use of Wild Mushrooms. Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition). Editor-in-Chief: Benjamin Caballero, P. 4048-4054. <https://doi.org/10.1016/B0-12-227055-X/00813-0>.

7. Atila, F. (2019). Compositional changes in lignocellulosic content of some agro-wastes during the production cycle of shiitake mushroom. Scientia Horticulturae Volume 245, № 2, P. 263-268, <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2018.10.029>.

8. Pinya, S., Ferriol, P., Tejada, S., Sureda, A. (2019). Mushrooms reishi (*Ganoderma lucidum*), shiitake (*Lentinula edodes*), maitake (*Grifola frondosa*). Nonvitamin and Nonmineral Nutritional Supplements, Chapter 5.3. P. 517-526.

9. Garcia, M. A., Alonso, J., Melgar, M. J. (2013). Bioconcentration of chromium in edible mushrooms: Influence of environmental and genetic factors. Food and Chemical Toxicology 58. № 8. P. 249-254.

10. Garcia, M. A., Alonso-Diaz, J., Martin, A. J., Melgar, M. J. (2008). Acumulacion de cromo en setas silvestres comestibles: factores que influyen en su captacion y repercusiones toxicologicas. Revista de Toxicologia. Vol. 25(№1), P. 38-41.

11. ГОСТ 30538-97. Продукты пищевые. Методика определения токсичных элементов атомно-эмиссионным методом 2000. [ГОСТ 30538-97 Food products. Methodology for the determination of toxic elements by the atomic emission method 2000]. 32 p. [Adopted by the State Standard of Ukraine No. 12 dated 11.21.97] [in Russian].

12. ДСТУ 7670:2014 Сировина і продукти харчові. Готування проб. Мінералізація для визначання вмісту токсичних елементів [DSTU 7670:2014 Sirovina and food products. Sample preparation. Mineralization for the preparation of instead of toxic] [in Ukrainian].