

УДК 504.064.2

Т.І. КРИВОМАЗ, І.М. АНДРУСИШИНА

### ПЕРШИЙ АНАЛІЗ ВМІСТУ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ТА ІНШИХ ЕЛЕМЕНТІВ В ПЛОДОВИХ ТІЛАХ НІВАЛЬНИХ МІКСОМІЦЕТІВ КАРПАТ

**Анотація.** Вперше проаналізовано вміст 12 елементів (Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Si та Zn) в плодових тілах 10 нівальних міксоміцетів, зібраних на території Карпат: *Diderma globosum*, *D. meyeriae*, *D. niveum*, *Didymium dubium*, *Lamproderma splendens*, *L. ovoideoechinulatum*, *L. Spinuloporum*, *Meriderma echinulatum*, *Physarum albescens* і *Ph. alpestre*, внаслідок чого встановлено певні особливості хімічного складу міксоміцетів. Високий вміст Ca (середнє значення 5,37%) обумовлений тим, що всі проаналізовані види міксоміцетів належать до порядку *Physarales*, для представників якого наявність вапна в структурних елементах плодових тіл є однією з ключових ознак. Виявлена здатність міксоміцетів накопичувати Mn, середній вміст якого становить 0,23%, а найвища концентрація, зареєстрована у *Diderma meyeriae* – 0,97%. Колір морфологічних структур міксоміцетів може бути наслідком суміші різних речовин та пігментів: біле забарвлення видів роду *Diderma* та *Didymium* обумовлене вапняними включеннями; жовтуваті відтінки *Physarum albescens* і *Ph. alpestre* змінюються в залежності від складу елементів у ґрунті; темний блискучий перидій з райдужним відливом видів родів *Lamproderma* та *Meriderma* можливо утворений сумішшю різноманітних сполук, що містять Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Si. Спроможність міксоміцетів до накопичення певних хімічних елементів можна використовувати для біоіндикації та біоремедіації у сфері екологічної безпеки.

**Ключові слова:** екологічна безпека, важкі метали, міксоміцети, паспортизація.

#### Вступ

Оцінка накопичення важких металів у навколишньому середовищі відіграє важливу роль в системі екологічної безпеки України. Для комплексного аналізу впливу хімічних сполук на екосистеми необхідно визначити здатність живих об'єктів накопичувати певні елементи. Живі організми відіграють важливу роль в перерозподілі хімічних елементів між окремими блоками біосфери та в геохімічній регуляції масопотоків важких металів [1]. Біота формує та контролює в біосфері потоки речовини та енергії, забезпечуючи сталість параметрів навколишнього середовища [2]. При цьому популяції живих організмів різних трофічних рівнів беруть активну участь в стабілізації середовища, виступаючи як в ролі своєрідних геохімічних бар'єрів, так і в якості накопичувачів хімічних елементів в трофічних ланцюгах екосистем [3].

Важкі метали надходять в ґрунт та лісову підстилку внаслідок антропогенного забруднення та природного вивітрювання ґрунтових порід [4]. За рівнем токсичності важкі метали розподіляють на чотири групи: високотоксичні (As, Cd, Hg, Se, Pb, Zn), помірнотоксичні (Co, Ni, Mo, Cu, Cr, Sb), низькотоксичні (Ba, V, W, Mn, Sr) та ті, токсичність яких залишається невизначеною (Ge, Sn, Ce, La, Bi, Y, Rb, Cs та інші). Визначальним фактором накопичення

важких металів в живих організмах є вміст важких металів в навколишньому середовищі, віддаленість від джерела забруднення, видові особливості живих організмів, а також фізико-хімічні властивості та фізіологічна роль металів в метаболічних процесах біосистем. Основні реакції живих організмів, пов'язані з токсичною дією надлишку елементів, проявляються наступним чином: зміна проникності клітинної мембрани (Au, Ag, Cd, Cu, F, Hg, I, Pb); конкуренція за життєво важливі метаболіти (As, Sb, Te, W, F); підвищена спорідненість з фосфатними групами та активними центрами АТФ і АДФ (Al, Zr та більшість важких металів); заміщення життєво важливих іонів (Cr, Li, Pb, Sr); захоплення в молекулах позицій, зайнятих важливими функціональними групами [1].

Певні живі організми здатні накопичувати важкі метали та інші токсичні елементи у великих концентраціях. Наприклад, в плазмодії міксоміцета *Fuligo septica* біомасою від 305 до 968 мг концентрація цинку коливається від 840 до 2300 мг/кг сухої ваги, в той час як лісова підстилка, на якій було виявлено цей вид, містила всього 2,5–13 мг/кг Zn [5]. Унікальна здатність *F. septica* до гіперакумуляції Zn пояснюється наявністю в плазмодії та еталіях цього слизовика жовтого пігменту фулігорубіну А, який утворює з металами хелати, конвертуючи токсичні елементи в неактивну форму [6]. Міксоміцети (слизовики, Мухомуцетес) – це грибоподібні протисти, які поєднують в собі ознаки грибів та тварин. На вегетативній стадії життєвого циклу, що представлена плазмодієм, вони здатні активно пересуватись у ґрунті або всередині детритних субстратів, живлячись мікроскопічними організмами та органічними рештками. В лісовій підстилці та ґрунті слизовики відіграють роль біоконцентраторів, що здатні накопичувати елементи та сполуки в концентраціях, які перевищують їх вміст в навколишньому середовищі [7]. На генеративній стадії міксоміцети утворюють плодові тіла (спорофори) на відмерлій деревині, листовому опаді та інших субстратах. Серед міксоміцетів є особлива екологічна група нівальних видів, що поширені в альпійській, субальпійській та арктичній зонах на відкритих гірських схилах з інтенсивною інсоляцією. У зимовий період їх спори та склероції знаходяться на торішніх рослинних залишках під снігом, де формується певний мікроклімат. У весняний період, коли сніг починає танути, достатня кількість талої води підтримує субстрат у вологому стані протягом двох-трьох тижнів. Відносно високі денні температури стимулюють ріст плазмодіїв, а нічне зниження температури індукує формування спорангіїв [8]. Коли плазмодій набуває достатніх розмірів, він пересувається ближче до краю снігового покриву, і водночас край снігового покриву, танучи, вивільнює плазмодій під дією прямих сонячних променів. У цей період на живих та відмерлих частинах рослин поруч зі снігом, що тоне, починається формування спорифорів нівальних міксоміцетів. Нівальні міксоміцети пристосувались до виживання у високогірних місцевостях в умовах різких змін температури та сонячної інсоляції. Навіть серед міксоміцетів, що поширені в різноманітних біотопах всіх регіонів світу, ця екологічна група займає особливе положення. Дослідження елементарного складу нівальних міксоміцетів допоможе з'ясувати механізми їх пристосування до екстремальних умов та шляхи трансформації хімічних елементів в трофічних ланцюгах екосистем. Дане дослідження є вкладом в комплексний аналіз впливу хімічних сполук на живі організми та оцінку накопичення важких металів у навколишньому середовищі в системі екологічної безпеки.

## Мета дослідження

Метою дослідження є визначення ролі нівальних міксоміцетів у перерозподілі певних хімічних елементів в навколишньому середовищі.

## Матеріали та методи

Матеріалом для дослідження були 10 видів нівальних міксоміцетів, зібрані на межі снігу, який щойно розтанув, у травні 2005 р. на наступних територіях: 1) г. Говерла на висоті 1235 м, 1350 м та 1382 м в Говерлянському лісництві Чорногорського масиву Карпатського національного природного парку, розташованого в Яремчанському районі Івано-Франківської обл.; 2) комплекс Драгобрат на висоті 1240 м та 1275 м у Свидовецькому масиві Карпатського біосферного заповідника, розташованого в Рахівському районі Закарпатської обл.; 3) г. Гимба на висоті 1025 м та 1155 м в околицях с. Пилипець Воловецького району Закарпатської обл.; 4) г. Озірна на висоті 1397 м, що розташована в масиві Горгани Національного природного парку «Синевир» у Міжгірському районі Закарпатської обл.

Для видової ідентифікації зразків міксоміцетів використовувався визначник «Les Mухомусcètes» [9]. Дослідження проводились на базі лабораторії кафедри охорони праці та навколишнього середовища факультету інженерних систем та екології Київського національного університету будівництва і архітектури. Вимірювання вмісту елементів в плодкових тілах міксоміцетів проводились в лабораторії аналітичної хімії та моніторингу токсичних сполук ДУ «Інститут медицини праці НАМН України», за допомогою методу атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (АЕС-ІЗП). Підготовка зразків здійснювалась згідно із сучасними методами аналітичної хімії [10], а вимірювання проводились приладом Optima 210 DV фірми Perkin Elmer (США) [11]. Для підготовки проби брали 0,1 г зразка, додавали 2,0 мл концентрованої HNO<sub>3</sub> (Merck), а після певного часу піддавали мінералізації закритим способом в мікрохвильовій печі MWS-2 фірми Berghof. Отриманий прозорий мінералізатор розчиняли в деіонізованій воді (18Ω) до об'єму 10 мл для подальшого аналізу методом АЕС-ІЗП. Optima 2100 DV представляє собою оптичний спектрометр з напівпровідниковим твердотільним детектором з індуктивно-зв'язаною плазмою в якості джерела збудження. У спектрометрі реалізується спектральна корекція фону за допомогою алгоритму мульти-спектральної фільтрації (MSF і ІЕС). Керування та контроль роботи спектрометра здійснюється програмним забезпеченням WinLab32 в операційній системі Windows XP prof. Отримані дані математично оброблюються приладом і виводяться на монітор в потрібному форматі [12].

## Результати

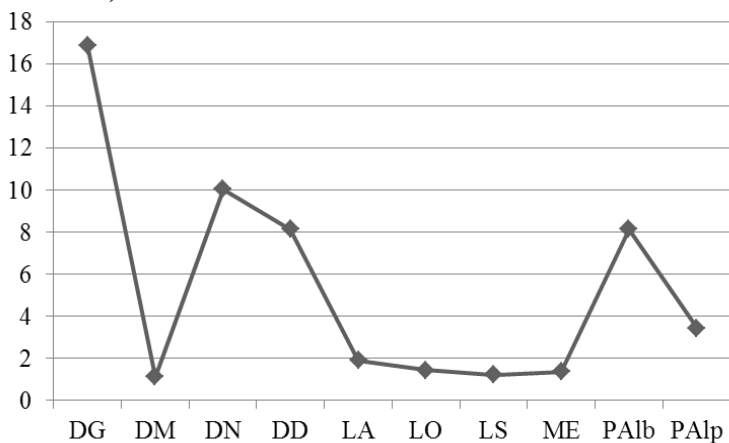
Для дослідження вмісту важких металів та інших елементів в Карпатах було відібрано 10 видів нівальних міксоміцетів: *Diderma globosum* Pers.; *D. meyeri* H. Singer, G. Moreno, Illana & A. Sánchez; *D. niveum* (Rostaf.) E. Sheld.; *Didymium dubium* Rostaf.; *Lamproderma splendens* Meyl.; *L. ovoideoechinulatum* Mar. Mey. & Poulain; *L. Spinulosporum* Mar. Mey., Nowotny & Poulain; *Meriderma echinulatum* (Meyl.) Mar. Mey. & Poulain;

*Physarum albescens* Ellis ex T. Macbr.; *Ph. Alpestre* Mitchel, S.W. Chapm. & M.L. Farr. Види включають 5 родів, що належать до родини Physaraceae, порядку Physarales, класу Мухомycetes надцарства Амoebozoa. Нівальні міксоміцети було проаналізовано на вміст 12 елементів: Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Si та Zn. Більшість виявлених елементів за хімічними характеристиками належать до металів: лужно-земельних (Ca), легких (Al, Mg, Pb) та перехідних (Cu, Fe, Ni, Zn). З проаналізованих елементів до категорії важких металів відносять Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn, а елементи Cd та Pb вважаються токсичними.

За кількісним вмістом в плодovих тілах міксоміцетів всі елементи розподілилися на 5 основних груп. Перша група утворена тільки одним елементом – Ca, складова частка якого значно випереджає вміст інших елементів (5,37%). До другої групи, де середній вміст речовини становить десяти долі відсотків, увійшли Mn (0,23%), Mg (0,13%) та Fe (0,10%). Третя група складається з елементів, середній вміст яких не перевищує соті долі відсотків: Si (0,065%), Al (0,053%) та Zn (0,024%). В четвертій групі середнє значення вмісту елементів досягає тисячної долі відсотків, до таких елементів належать Ni (0,008%) та Pb (0,004%). В останню групу увійшли речовини, середній вміст яких складає менше десятитисячних долей відсотків: Cd (0,00018%), Cu (0,00016%) та Cr (0,000056%). Проте слід враховувати, що концентрація кожного з елементів досить суттєво варіює в залежності від виду міксоміцетів.

Високий вміст кальцію (середнє значення 53 702 мкг/г) в усіх зразках міксоміцетів (рис. 1) очевидно обумовлений тим, що всі досліджені види належать до порядку Physarales, для представників якого наявність вапна в структурних елементах плодovих тіл є однією з ключових діагностичних ознак. Закономірно, що максимальна кількість Ca була зареєстрована у *Diderma globosum* (168 723 мкг/г), проте не ясно, чому мінімальний вміст цього елемента був виявлений у представника цього ж роду *D. meyeriae* (11 185 мкг/г). Можливо, це пояснюється зруйнованим станом польових зразків останнього виду, де від перидію залишилась тільки базальна частина. Обидва види належать до роду *Diderma*, що характеризується товстим білим шаром вапняного перидію та вапняним гіпоталусом. Товщина вапняного шару та розмір гіпоталусу могли вплинути на показники вмісту вапна, як це видно на прикладі *D. niveum* (100 320 мкг/г), проте не так кардинально, як у випадку з *D. meyeriae*. Кришка вапняна зовнішня оболонка *Didymium dubium* містить кристали вуглекислого кальцію (CaCO<sub>3</sub>), що обумовлює високий вміст Ca (81 440 мкг/г). Така сама концентрація кальцію і у *Physarum albescens*, спорангії якого вкриті шаром ламкого вапняного перидію жовто-гірчичного кольору, крім того, кальцій міститься у невеликих вузлах капіліцію та у нитчастих довгастих ніжках, які зливаються з гіпоталусом. Інший представник цього роду, *Ph. Alpestre*, характеризується плазмодіокарпами з товстим шаром біло-жовтого вапняного перидію і капіліцієм з великими вапняними вузлами (34 517 мкг/г). Як і очікувалось, виходячи з морфолого-хімічних особливостей, значно менше кальцію міститься у представників роду *Lamproderma* та спорідненого роду *Meriderma*, у яких вміст Ca знаходиться в діапазоні від 19 000 до 12 250 мкг/г.

Вміст Ca, %



Скорочені назви видів міксоміцетів

| Вид  | Вміст Ca |       |
|------|----------|-------|
|      | мкг/г    | %     |
| DG   | 168723   | 16,87 |
| DM   | 11185    | 1,12  |
| DN   | 100320   | 10,03 |
| DD   | 81440    | 8,14  |
| LA   | 19000    | 1,9   |
| LO   | 14480    | 1,45  |
| LS   | 12250    | 1,23  |
| ME   | 13666    | 1,37  |
| PALb | 81440    | 8,14  |
| PALp | 34517    | 3,45  |
| СЗ   | 53702    | 5,37  |

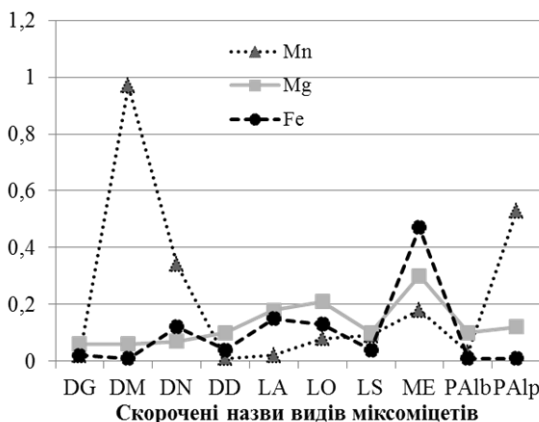
Рис. 1 – Вміст кальцію в плодових тілах нівальних міксоміцетів (DG – *Diderma globosum*, DM – *D. meyeriae*, DN – *D. niveum*, DD – *Didymium dubium*, LA – *Lamproderma splendens*, LO – *L. ovoideoechinulatum*, LS – *L. spinulosporum*, ME – *Meriderma echinulatum*, PALb – *Physarum albescens*, PALp – *Ph. alpestre*, СЗ – середнє значення)

Аналіз вмісту марганцю (рис. 2) виявив найбільшу концентрацію цього елемента у *Diderma meyeriae* (9705 мкг/г), також досить високий вміст Mn зареєстровано у *Physarum alpestre* (5283 мкг/г) та *Diderma niveum* (3400 мкг/г). Натомість, у *Didymium dubium* (136 мкг/г), *Diderma globosum* (183 мкг/г) та *Physarum albescens* (283 мкг/г) виявлені найменші концентрації цього елемента, тобто відсутня тенденція накопичення Mn у споріднених видів. Можливо, кожен вид нівальних міксоміцетів утворює специфічні метаболіти за участю марганцю, а може бути, що накопичення цього елемента пов'язано з його наявністю у ґрунті та субстраті, де відбирались зразки. На користь останнього припущення свідчить те, що *Diderma globosum*, *D. niveum* та *Didymium dubium* були знайдені на г. Говерла, *Diderma meyeriae* та *Physarum alpestre* – на Драгобраті, а *Ph. albescens* – на г. Озінра в Синевирі. Ще одним підтвердженням гіпотези, що накопичення Mn нівальними міксоміцетами залежить від місцезнаходження зразків, є проаналізовані види роду *Lamproderma*. Всі зразки представників цього роду були знайдені на г. Говерла, внаслідок чого концентрація Mn в їх плодових тілах має відносно однорідний характер: 205 мкг/г у *Lamproderma splendens*, 840 мкг/г – *L. ovoideoechinulatum* та 886 мкг/г – *L. spinulosporum*. Натомість, у *Meriderma echinulatum*, виявленому на г. Гімба, вміст Mn (1753 мкг/г) значно перевищує концентрацію цього елемента, у порівнянні з морфологічно близькими видами роду *Lamproderma*.

Концентрація магнію корелює з родовою приналежністю проаналізованих зразків (рис. 2), тобто цей елемент накопичується в структурах плодових тіл нівальних міксоміцетів більш-менш рівномірно в межах досліджених родів. Так, у представників роду *Diderma* концентрація Mg становить 615, 595 та 653 мкг/г, а у видів роду *Physarum* – 1016 та 1162 мкг/г. Вміст Mg у *Didymium dubium* такий самий, як у *Physarum albescens* – 1016 мкг/г. У роді

*Lamproderma* спостерігаються деякі коливання вмісту магнію – 1808, 2080, 1032 мкг/г (рис. 2), а у *Meriderma echinulatum* відмічена найбільша концентрація цього елемента (2967 мкг/г). Схожа тенденція характерна для розподілу заліза у досліджених зразках нівальних міксоміцетів (рис. 2): рівномірний вміст Fe у межах роду *Physarum* (75 та 83 мкг/г), деякі коливання у родах *Diderma* (235, 75, 1240 мкг/г) та *Lamproderma* (1467, 1280, 436 мкг/г), натомість різке збільшення концентрації заліза у *Meriderma echinulatum* (4667 мкг/г). Таким чином, для Mg та Fe можливе як видоспецифічне накопичення хімічних елементів нівальними міксоміцетами, так і залежність цього процесу від субстрату та місцевості, де був відібраний зразок.

Вміст Mn, Mg, Fe, %

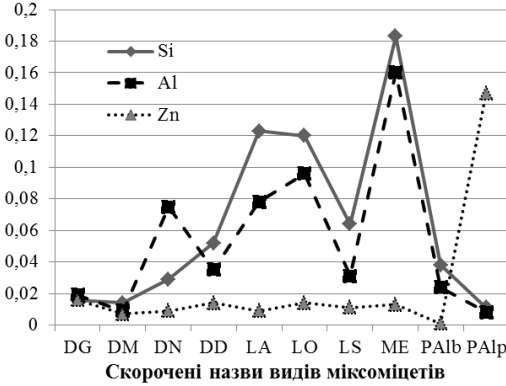


| Вид  | Вміст Mn |      | Вміст Mg |      | Вміст Fe |      |
|------|----------|------|----------|------|----------|------|
|      | мкг/г    | %    | мкг/г    | %    | мкг/г    | %    |
| DG   | 183      | 0,02 | 615      | 0,06 | 232      | 0,02 |
| DM   | 9705     | 0,97 | 595      | 0,06 | 75       | 0,01 |
| DN   | 3400     | 0,34 | 653      | 0,07 | 1240     | 0,12 |
| DD   | 136      | 0,01 | 1016     | 0,1  | 424      | 0,04 |
| LA   | 205      | 0,02 | 1808     | 0,18 | 1467     | 0,15 |
| LO   | 840      | 0,08 | 2080     | 0,21 | 1280     | 0,13 |
| LS   | 886      | 0,09 | 1032     | 0,1  | 436      | 0,04 |
| ME   | 1753     | 0,18 | 2967     | 0,3  | 4667     | 0,47 |
| PALb | 283      | 0,03 | 1016     | 0,1  | 75       | 0,01 |
| PALp | 5283     | 0,53 | 1162     | 0,12 | 83       | 0,01 |
| CP   | 2267     | 0,23 | 1294     | 0,13 | 998      | 0,1  |

Рис. 2 – Вміст марганцю, магнію та заліза в плодкових тілах нівальних міксоміцетів (скорочення, як на рис. 1)

Кремній належить до найпоширеніших елементів на Землі, проте у досліджених видів міксоміцетів його присутність вимірюється тисячними долями відсотків (рис. 3). Виняток становлять представники роду *Lamproderma*, а у представника спорідненого роду *Meriderma echinulatum* зареєстровано максимальне значення цього елемента – 1833 мкг/г. Можливо саме плівкою диоксиду кремнію SiO<sub>2</sub> на поверхні може бути обумовлений райдужний блиск перидію у цих видів. До того ж відомо, що кремнійорганічні сполуки можуть формувати опорні утвори у деяких рослин та водоростей, тому можна припустити, що сполуки Si входять до складу розгалужених ниток капіліцію родів *Lamproderma* та *Meriderma* темного кольору. Свій внесок до блиску перидію цих родів можуть додати сполуки алюмінію, оскільки його вміст корелює із співвідношенням кремнію в досліджених зразках з максимумом у *Meriderma echinulatum* (1600 мкг/г). Виключенням із загальної картини відповідності співвідношення Si та Al стала *Diderma niveum*, де частка кремнію становить 293 мкг/г, а алюмінію – 747 мкг/г. У інших видів співвідношення вмісту кремнію та алюмінію виглядають наступним чином: *Diderma globosum* – 158 та 187, *D. meyeriae* – 135 та 85, *Didymium dubium* – 521 та 352, *Lamproderma splendens* – 1225 та 783, *L. ovoideochinulatum* – 1200 та 960, *L. spinulosporum* – 641 та 310, *Meriderma echinulatum* – 1833 та 1600, *Physarum albescens* – 382 та 242, *Ph. alpestre* – 114 та 76 мкг/г.

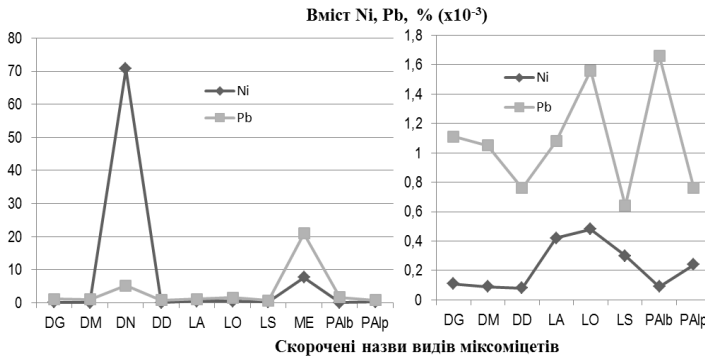
Вміст Si, Al, Zn, %



| Вид       | Вміст Si   |              | Вміст Al   |              | Вміст Zn   |              |
|-----------|------------|--------------|------------|--------------|------------|--------------|
|           | мкг/г      | %            | мкг/г      | %            | мкг/г      | %            |
| DG        | 158        | 0,016        | 187        | 0,019        | 155        | 0,016        |
| DM        | 135        | 0,014        | 85         | 0,009        | 65         | 0,007        |
| DN        | 293        | 0,029        | 747        | 0,075        | 93         | 0,009        |
| DD        | 521        | 0,052        | 352        | 0,035        | 136        | 0,014        |
| LA        | 1225       | 0,123        | 783        | 0,078        | 92         | 0,009        |
| LO        | 1200       | 0,12         | 960        | 0,096        | 144        | 0,014        |
| LS        | 641        | 0,064        | 310        | 0,031        | 109        | 0,011        |
| ME        | 1833       | 0,183        | 1600       | 0,16         | 127        | 0,013        |
| PAIb      | 382        | 0,038        | 242        | 0,024        | 12         | 0,001        |
| PAIp      | 114        | 0,011        | 76         | 0,008        | 1466       | 0,147        |
| <b>СР</b> | <b>650</b> | <b>0,065</b> | <b>534</b> | <b>0,053</b> | <b>240</b> | <b>0,024</b> |

Рис. 3 – Вміст кремнію, алюмінію та цинку в плодкових тілах нівальних міксоміцетів (скорочення, як на рис. 1)

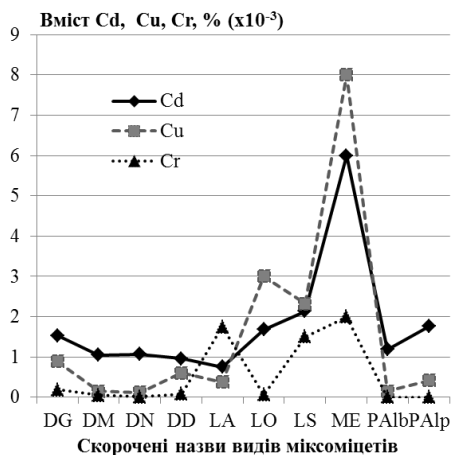
Цинк відносять до токсичних металів, тому його відносно низькі концентрації в досліджених зразках нівальних міксоміцетів можна вважати позитивною інформацією. У порівнянні з даними про високі концентрації цинку у *Fuligo septica* [5], для нівальних міксоміцетів встановлено відносно низькі концентрації (в середньому 240 мкг/г) цього токсичного для живих організмів елементу (рис. 3). Виключенням став *Physarum alpestre*, у якого зареєстрований максимальний вміст цинку 1466 мкг/г, в той час як вміст цього елементу в інших зразках знаходиться в межах від 12 мкг/г у *Ph. albescens* до 155 мкг/г у *Diderma globosum*.



| Вид       | Вміст Ni     |                | Вміст Pb     |                |
|-----------|--------------|----------------|--------------|----------------|
|           | мкг/г        | %              | мкг/г        | %              |
| DG        | 1,11         | 0,00011        | 11,06        | 0,00111        |
| DM        | 0,9          | 0,00009        | 10,5         | 0,00105        |
| DN        | 706,7        | 0,07067        | 52           | 0,0052         |
| DD        | 0,8          | 0,00008        | 7,6          | 0,00076        |
| LA        | 4,17         | 0,00042        | 10,83        | 0,00108        |
| LO        | 4,8          | 0,00048        | 15,6         | 0,00156        |
| LS        | 3            | 0,0003         | 6,36         | 0,00064        |
| ME        | 76,7         | 0,00767        | 210          | 0,021          |
| PAIb      | 0,9          | 0,00009        | 16,6         | 0,00166        |
| PAIp      | 2,41         | 0,00024        | 7,59         | 0,00076        |
| <b>СР</b> | <b>80,15</b> | <b>0,00801</b> | <b>34,81</b> | <b>0,00348</b> |

Рис. 4 – Вміст нікелю та свинцю в плодкових тілах нівальних міксоміцетів (скорочення, як на рис. 1; на другому графіку дані представлені без врахування показників *Diderma niveum* та *Meriderma echinulatum*, оскільки у них концентрація Ni та Pb значно вища)

Вміст нікелю в плодкових тілах більшості досліджених нівальних міксоміцетів знаходиться у діапазоні від 4,8 до 0,8 мкг/г, а свинцю – від 16,6 до 6,36 мкг/г, що набагато менше, ніж інших згаданих елементів. Виключення становлять показники у *Diderma niveum* (Ni – 706,7 та Pb – 52 мкг/г) та *Meriderma echinulatum* (Ni – 76,7 та Pb – 210 мкг/г), що значно перевищує концентрацію цих елементів в інших проаналізованих зразках міксоміцетів.



| Вид       | Вміст Cd     |                 | Вміст Cu     |                | Вміст Cr            |                     |
|-----------|--------------|-----------------|--------------|----------------|---------------------|---------------------|
|           | мкг/г        | %               | мкг/г        | %              | мкг/г               | %                   |
| DG        | 1,53         | 0,000153        | 0,89         | 0,000089       | 0,19                | 0,000019            |
| DM        | 1,05         | 0,000105        | 0,15         | 0,000015       | 0,045               | 0,000005            |
| DN        | 1,07         | 0,000107        | 0,12         | 0,000012       | 0,008               | 0,000001            |
| DD        | 0,96         | 0,000096        | 0,6          | 0,00006        | 0,088               | 0,000008            |
| LA        | 0,75         | 0,000075        | 0,38         | 0,000038       | 1,75                | 0,000175            |
| LO        | 1,68         | 0,000168        | 3            | 0,0003         | 0,06                | 0,000006            |
| LS        | 2,14         | 0,000214        | 2,32         | 0,000232       | 1,5                 | 0,00015             |
| ME        | 6            | 0,0006          | 8            | 0,0008         | 2                   | 0,0002              |
| PALb      | 1,19         | 0,000119        | 0,15         | 0,000015       | <3x10 <sup>-5</sup> | <3x10 <sup>-9</sup> |
| PALp      | 1,76         | 0,000176        | 0,42         | 0,000042       | 0,0041              | 0,0000004           |
| <b>СР</b> | <b>1,813</b> | <b>0,000181</b> | <b>1,603</b> | <b>0,00016</b> | <b>0,5645</b>       | <b>0,000056</b>     |

Рис. 5 – Вміст кадмію, міді та хрому в плодових тілах нівальних міксоміцетів (скорочення, як на рис. 1)

Елементи Cd, Cu та Cr у досліджених зразках виявлені в найменших концентраціях, що у більшості випадків не перевищувала 2 мкг/г, а у *Physarum albescens* концентрація Cr виявилась менш ніж 0,00003 мкг/г (рис. 5). Виключення становлять показники у *Meriderma echinulatum* (Cd – 6, Cu – 8, Cr – 2 мкг/г) та *Lamproderma spinulosporum* (Cd – 2,14 та Cu – 2,32 мкг/г). Однак слід зауважити, що Cd відноситься до токсичних і одночасно рідкісних та розсіяних елементів, наприклад, насіння соняшника містить всього 0,2–2,5 мкг/г кадмію, а в листках тютюну – 0,5–1 мкг/г, що вважається досить високою концентрацією, у порівнянні з іншими біооб'єктами. В певному сенсі *Meriderma echinulatum* можна віднести до біоаккумуляторів Cd, проте цей аспект потребує подальших досліджень.

### Обговорення та висновки

З проаналізованих елементів найбільша концентрація виявлена для Ca, середнє значення якого для досліджених нівальних міксоміцетів складає 5,37% від загальної біомаси плодових тіл, що значно більше, ніж середній елементарний вміст Ca 0,5% в живій речовині [13]. У перерахунку на суху речовину вміст Ca в рослинах коливається від 1,25 до 1,8%, а складова золи може досягати 36% (наприклад, в деревині бука *Fagus sylvatica*) від загальної суми мінеральних речовин. У представників тваринного світу доля Ca в сухій речовині становить 0,02–8,5% [13]. Високий вміст кальцію у проаналізованих зразках нівальних міксоміцетів пояснюється тим, що всі вони належать до порядку Physarales, для якого вапняні структурні елементи плодових тіл є однією з ключових ознак. Закономірно, що найбільше Ca було виявлено у представників родів *Diderma*, *Didymium* та *Physarum*, для яких характерний товстий шар вапняного перидію та включення сполук Ca в інші морфологічні структури. Крім того, іони кальцію регулюють широке коло різноманітних клітинних процесів.



Досліджені зразки відрізняються високим вмістом Mn (середнє значення – 0,23%), особливо у порівнянні з відомостями про незначну кількість цього елемента у живій речовині – 0,001%, або 0,75% зольного вмісту [13]. Серед рослин відносно високим вмістом Mn відрізняється лавровишня *Prunus laurocerasus*, у листі якої було виявлено 15% у перерахунку на зольні мінеральні речовини [13]. У рослин цей елемент задіяний в окисно-відновних реакціях фотосинтезу та дихання, а також впливає на жировий, білковий та вуглеводний обмін. Яку роль Mn відіграє у міксоміцетів поки що остаточно не з'ясовано. Можна було б припустити, що висока концентрація Mn пов'язана з пігментним складом темнозабарвлених спорангіїв родів *Lamproderma* та *Meriderma*, проте його найвища концентрація виявлена у *Diderma meyeri* (0,97%), *Physarum alpestre* (0,53%) та *Diderma niveum* (0,34%), для яких характерний жовтувато-білий вапняний перидій.

Середній вміст магнію в обстежених нівальних видах становить 0,13%, що на порядок вище, ніж середнє значення в живій речовині (0,04%) [13]. Це важливий біогенний елемент, що в значній кількості міститься в тканинах тварин та рослин, виступаючи кофактором багатьох ферментативних реакцій. Зокрема, Mg необхідний на всіх етапах синтезу білків, а також для перетворення креатинфосфату в АТФ, що переносить енергію для всіх клітинних процесів. Засвоєнню магнію може заважати надлишок Ca.

Середній вміст заліза у проаналізованих зразках нівальних міксоміцетів ідентичний такому у живій речовині – 0,01% [13]. Залізо в усіх живих організмах є важливим мікроелементом, що каталізує процеси кисневого обміну, а основним внутрішньоклітинним депо Fe служить глобулярний білковий комплекс – ферритин. Комплекси заліза також наявні у ферменті рибонуклеотид-редуктаза, який бере участь в синтезі ДНК. Проте надлишкове накопичення заліза в організмі викликає токсичну дію і стимулює утворення вільних радикалів.

Середнє значення вмісту міді в міксоміцетах (0,00016%) еквівалентне такому в інших живих організмах (0,0002%) [13]. Мідь є важливим елементом для живих організмів і присутня у багатьох ферментах. Припускається, що мідь і цинк конкурують в процесі метаболізму, тому надлишок одного з елементів може викликати нестачу іншого. Відомо, що міді притаманні бактерицидні властивості.

Із проаналізованих елементів Cd та Pb вважаються найбільш токсичними. У порівнянні з іншими проаналізованими елементами, вміст Cd та Pb в досліджених зразках незначний: 0,00018% та 0,003% відповідно. Однак відсоткове співвідношення свинцю в міксоміцетах на кілька порядків перевищує його вміст в інших живих організмах (0,00005%). Свинець та всі його сполуки також є токсичними зі здатністю накопичуватись в живих організмах, де органічні сполуки Pb перетворюються на неорганічні, тим самим підвищуючи його отруйні властивості. Кадмій відноситься до кумулятивних отрут і всі його сполуки токсичні. Механізм токсичної дії кадмію полягає у зв'язуванні карбоксильних, аміних та сульфгідрильних груп білкових молекул, внаслідок чого пригнічується активність ферментних систем та сірковмісних амінокислот. Вважається, що у живих організмів немає спеціальних шляхів засвоєння кадмію, а використовуються стандартні шляхи, як і для інших важких металів, що утворюють двовалентні іони (цинку, заліза, марганцю та кальцію). Нестача якогось з цих елементів одразу призводить до підвищеного

засвоєння кадмію. Кадмій вилуговується і з водою потрапляє в ґрунт [14], де його може поглинути плазмодій міксоміцетів на стадії живлення.

Алюміній значно поширений в природі, але вважається, що жоден живий організм не використовує цей метал в метаболізмі. Дані дослідження виявили, що у міксоміцетів вміст цього елемента на порядок більший (0,053%) середнього відсоткового співвідношення, задекларованого для живої речовини (0,005%) [13]. Для Al характерний незначний токсичний вплив, а найбільш отруйні – хлориди, нітрати, ацетати та сульфати.

Власне кажучи, будь-який з проаналізованих елементів перетворюється на токсичний за певних умов. Зокрема, отруйна дія Mn проявляється в порушенні метаболізму заліза. Одночасно марганець міститься практично в усіх живих організмах, відіграючи роль мікроелементу, необхідного для повноцінної життєдіяльності. Зазвичай його концентрація вимірюється тисячними долями відсотків, найбільше його в листі буряку (0,03%), в організмі рудих комах (0,05%), а деякі бактерії містять до кількох відсотків цього елемента. У досліджених нівальних міксоміцетів середній вміст Mn (0,23%) значно перевищував відомі середні значення, характерні для інших живих організмів (0,001%).

Цинк міститься в багатьох ферментах, що каталізують гідроліз білків, складних ефірів, утворення альдегідів, полімеризацію ДНК та РНК. У складі ферментів іони  $Zn^{2+}$  викликають поляризацію молекул води та органічних речовин, що сприяє їх депонуванню. Нестача цинку в живих організмах призводить до накопичення заліза, міді, кадмію, свинцю. У великій кількості всі солі цинку, особливо сульфати та хлориди, можуть викликати отруєння внаслідок токсичності іонів  $Zn^{2+}$ . У даних дослідженнях не виявлено здатності нівальних видів накопичувати цей елемент, і його середнє відсоткове значення (0,024%) нижче, ніж таке у інших живих організмів (0,05%) [13]. Концентрації цинку в плодovих тілах макроміцетів в середньому становлять 100 мг/кг сухої речовини, а у грибоподібних протистів, наприклад, в еталіях міксоміцету *Fuligo septica*, цей показник досягає 395–3600 мг/кг, що в 240 разів перевищує вміст Zn в листі чорниці *Vaccinium* (10–160 мг/кг) [15].

Нікель також необхідний для нормального розвитку живих організмів, але про його роль відомо небагато, хіба що про участь у ферментативних реакціях, зокрема, прискорення переходу сульфгідрильних груп в дисульфідні. Підвищений вміст нікелю в ґрунті призводить до ендемічних захворювань рослин та тварин. Натомість концентрація цього елемента на кілька порядків вища у досліджених нівальних міксоміцетів (0,008%), ніж середнє значення в живій речовині (0,00005%) [13].

Хром постійно входить до складу тканин рослин і тварин, де бере участь в обміні ліпідів, білків та вуглеводів. У чистому вигляді цей елемент та деякі його сполуки токсичні. У плодovих тілах міксоміцетів виявлено менше Cr (0,000056%), ніж його усереднений вміст в живій речовині (0,0001%) [13].

Для деяких організмів кремній є важливим біогенним елементом і його частка в живій речовині в середньому становить 0,2%. Натомість, вміст цього елемента в проаналізованих міксоміцетах значно менший – 0,065%. Більшість кремнійорганічних сполук в контактi з повітряним киснем та водяними парами окислюється або гідролізується з утворенням  $SiO_2$ , а діоксид кремнію здатен утворювати непроникну плівку на поверхні.

Темний блискучий перидій з райдужним відливом видів родів *Lamproderma* та *Meriderma* може бути обумовлений різноманітними сполуками Al,

Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Si. Наприклад, іони міді можуть з'єднуватись координаційними зв'язками з аміногрупами амінокислот, утворюючи кристалізовані внутрішньокмплексні (хелатні) солі синього кольору, наприклад, гліцинат міді темно-синій. Сполуки заліза мають бурі кольори, а інтенсивність відтінку залежить від кількісного співвідношення різних сполук заліза, наприклад, домішки сполук двовалентного заліза обумовлюють помітний зелений відтінок [14]. Райдужний блиск *Lamproderma* та *Meriderma* може бути обумовлений плівкою диоксиду кремнію  $\text{SiO}_2$  на поверхні спорангіїв міксоміцетів. До того ж відомо, що кремнійорганічні сполуки можуть формувати опорні утвори у деяких рослин та водоростей, тому можна припустити, що сполуки Si входять до складу розгалужених ниток капіліцію цих родів міксоміцетів. Свою частку до блиску перидію цих родів можуть додати сполуки алюмінію, оскільки його вміст корелює із співвідношенням кремнію в досліджених зразках з максимумом у *Meriderma echinulatum* (0,16%). Неповторний колір представників родів *Lamproderma* та *Meriderma*, який складається з цілої гама відтінків (блакитний, синій, фіолетовий, зеленуватий), може бути спричинено сумішшю різних речовин та пігментів. Але питання, які саме сполуки задіяні у формуванні кольору міксоміцетів, все ще потребує подальшого з'ясування та дослідження. Білий колір перидію у досліджених представників родів *Diderma*, *Didymium* та *Physarum* варіював від яскраво-жовтого до темно-коричневого, в залежності від виду та місцезнаходження зразка. Можливо, саме в залежності від вмісту елементів у ґрунті та субстраті зразки *Physarum albescens* з різних місцезнаходжень так відрізняються за кольором – від білого з яскраво-жовтим до темно-жовтого, майже коричневого забарвлення.

Дослідження особливостей накопичення нівальними міксоміцетами різноманітних елементів розкриває нові аспекти кругообігу речовин в навколишньому середовищі. Здатність деяких видів міксоміцетів накопичувати токсичні елементи відкриває перспективи їх використання в якості нових об'єктів біоіндикації та біоремедіації для практичного використання у сфері екологічної безпеки.

У результаті дослідження зроблені наступні висновки:

1. За кількістю вмісту в нівальних міксоміцетах всі елементи розподілилися на 5 основних груп: 1) Ca – середня концентрація складає 5,37%; 2) Mn (0,23%), Mg (0,13%) та Fe (0,10%); 3) Si (0,065%), Al (0,053%) та Zn (0,024%); 4) Ni (0,008%) та Pb (0,004%); 5) Cd (0,00018%), Cu (0,00016%) та Cr (0,000056%).

2. Високий вміст Ca обумовлений тим, що всі проаналізовані види міксоміцетів належать до порядку Physarales, для представників якого наявність вапна в структурних елементах плодових тіл є однією з ключових ознак.

3. Середній вміст в досліджених міксоміцетах Ca, Mn, Mg, Al, Ni, а також токсичних елементів Pb та Cd перевищує середні значення, прийняті для живої речовини; натомість концентрація Si, Zn та Cr у міксоміцетів менша, ніж у більшості живих організмів, а Fe та Cu – ідентична їх середньому процентному співвідношенню для інших біооб'єктів.

4. Колір морфологічних структур міксоміцетів може бути наслідком суміші різних речовин та пігментів: біле забарвлення видів роду *Diderma* та *Didymium* є результатом вапняних включень в морфологічні структури плодових тіл; жовтуваті відтінки *Physarum albescens* і *Ph. alpestre* змінюються в залежності від складу елементів у ґрунті; темний блискучий перидій

з райдужним відливом видів родів *Lamproderma* та *Meriderma* можливо обумовлений різноманітними сполуками Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Si.

5. Виявлена здатність досліджених міксоміцетів накопичувати Mn: найвища концентрація у *Diderma meyeræ* – 0,97%, *Physarum alpestre* – 0,53% та *Diderma niveum* – 0,34%, що значно перевищувало відомі середні значення, характерні для більшості інших живих організмів.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Сибиркина А.Р. Биогеохимическая оценка содержания тяжелых металлов в листьях кустарниковых растений соснового бора Семипалатинского Прииртышья // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. – 2013. – Часть I. – № 11 (58). – С. 74–77.
2. Кривомаз Т.І. Паспортизація об'єктів біорізноманітності в системі управління екологічної безпеки / Т.І. Кривомаз // Науковий вісник Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу. – 2015. – № 1(11). – С. 149–154.
3. Чорнобай Ю.М. Трансформація рослинного детриту в природних екосистемах / Ю.М. Чорнобай – Львів : Вид-во ДПМ НАН України, 2000. – 352 с.
4. Stephenson S. L., Mc Quattie C. J. Assessing the potential use of myxomycetes as bio-monitors of heavy metals in the environment // Proceedings of the West Virginia Academy of Science. – 2000. – 72. – P. 32–33.
5. Zhulidov D.A., Robarts R.D., Zhulidov A.V., Zhulidova O.V., Markelov D.A., Rusanov V.A., Headley J.V. Zinc Accumulation by the Slime Mold *Fuligo septica* (L.) Wiggers in the Former Soviet Union and North Korea // Journal of Environmental Quality. – 2002. – № 31 (3). – P. 1038–1042.
6. Latowski D., Lesiak A., Jarosz-Krzeminska E., Strzalka K. *Fuligo septica*, as a new model organism in studies on interaction between metal ions and living cells // Metal Ions in Biology and Medicine. – 2008. – 10. – P. 204–209.
7. Keller H.W., Everhart S.E. Importance of Myxomycetes in Biological Research and Teaching // Fungi. – 2010. – 3(1). – P. 13–27.
8. Stephenson S.L. Novozhilov Yu.K., Schnittler M. Distribution and ecology of myxomycetes in high-latitude regions of the northern hemisphere // J. Biogeogr. – 2000 – 4. – P. 741–754.
9. Poulain M., Meyer M., Bozonnet J. Les Myxomycètes. 2 vol. – Delémont: FMBDS, 2011. – 1119 p.
10. Отто М. Современные методы аналитической химии, 1 т. – М.: Техносфера, 2003. – 416 с.
11. Методические указания 4.1.1482-03 «Определение химических элементов в биологических средах и препаратах методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой». – М.: Минздрав России, 2003. – 16 с.
12. Томсон М., Уолш Д.Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно связанной плазмой. – М.: Недра, 1988. – 288 с.
13. Алексеенко В.А., Алексеенко А.В. Химические элементы в геохимических системах. Кларки почв селитебных ландшафтов. – Ростов н/Д.: Изд-во Юж. федер. ун-та, 2013. – 383 с.
14. Добровольский В.В. Основы биогеохимии. – М.: Академия, 2003. – 342 с.
15. Stijve, T., Andrey D. Accumulation of various metals by *Fuligo septica* (L) Wigger sand by some other slime molds (myxomycetes) // Australasian Mycologist. – 1999. – 18(2) – P. 23–26.

Стаття надійшла до редакції 27.08.2015