

## Ilościowe oznaczanie zawartości ołowiu, kadmu i niklu za pomocą spektroskopii absorpcji atomowej w suchych owocnikach grzybów wielkoowocnikowych w Polsce. I.

JAN GRZYBEK, BOGUSŁAW JANCZY

Katedra i Zakład Botaniki Farmaceutycznej Akademii Medycznej w Krakowie, Krupnicza 16,  
31-123 Kraków

Grzybek J., Janczy B.: (Department of Pharmaceutical Botany at the Medical Academy, 16 Krupnicza Str., 31-123 Cracow, Poland). *Quantitative estimation of lead, cadmium, and nickel contents by means of Atomic Absorption Spectroscopy in fruitbodies of some macromycetes in Poland. I.* Acta Mycol. XXVI (2): 17-23, 1990.

The contents of lead, cadmium and nickel in dry fruitbodies of 13 species of macromycetes collected in Poland from 33 natural habitats by means of Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) were estimated.

### WSTĘP

Antropogeniczne zanieczyszczenie środowiska naturalnego pochodzące ze źródeł przemysłowych oraz silników spalinowych, nie wyposażonych w odpowiednie zabezpieczenia chroniące przed emisją substancji toksycznych, m. in. związków ołowiu, kadmu i niklu, może być również powodem skażenia mikoflory.

Oznaczenie zawartości pierwiastków w owocnikach ma znaczenie poznawcze i praktyczne, pozwala bowiem ocenić zdolność kumulacji przez określone gatunki grzybów, zwłaszcza jadalnych, pierwiastków toksycznych dla człowieka. Może być także podstawą do oceny toksycznego wpływu omawianych substancji na organizm ludzki oraz florę grzybów.

Wpływ metali ciężkich na organizmy grzybowe omawiają m. in. Gold, Mowli, White, Newly (1986); Pachlewski, Chruściak (1986);

Ross (1975), natomiast Burzyński (1987) szeroko analizuje wpływ ołowiu na procesy fizjologiczne roślin wyższych. Niektóre wnioski zawarte w omawianej pracy można również odnieść do grzybów. Jason i Pollak (1977) publikują dane dotyczące zawartości metali ciężkich w świeżych grzybach jadalnych i przetworach grzybowych a Liukkonen - Lilja i Kuosi (1982) uwzględnili wpływ przemysłowych źródeł skażenia na kumulację ołowiu, kadmu i rtęci w grzybach.

#### MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań w postaci owocników 13 gatunków grzybów wielkoowocnikowych zebrano w 1987 r. w różnych częściach kraju (ryc. 1, 2, tab. 1). Zawartość ołowiu, kadmu i niklu oznaczono w wysuszonych w temp. 40°C i rozdrobnionych owocnikach omawianych gatunków; oznaczenie za pomocą spektroskopii absorpcji atomowej w próbkach przygotowanych w następujący sposób: do wymytych i wygotowanych przez 2 godziny w wodzie destylowanej porcelanowych tygli, następnie przemytych redestylowaną wodą i wysuszonych, odważono po 1 g rozdrobnionego suchego surowca.

Do każdej próbki dodano po 5 cm<sup>3</sup> dymiącego kwasu azotowego (zawsze używano odczynników chemicznych cz. d. a.) i odstawiano na 24 godziny. Całość odparowano do sucha na łaźni wodnej i poddano mineralizacji w piecu muflowym, w temp. 450°C, przez 12 godzin, aż do uzyskania białego popiołu. Po ochłodzeniu, do próbek dodano po 10 cm<sup>3</sup> perhydrolu i ponownie odparowano do sucha.

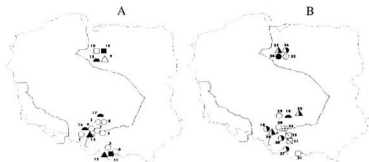
Z kolei, poszczególne próbki rozpuszczono w 6 cm<sup>3</sup> 1 n kwasu azotowego. Roztwory sączono przez sączki Schotta G 4, przesącze przeniesiono do wygotowanych i przemytych wodą redestylowaną probówek zamkniętych szklanymi korkami ze szlifem.

Zawartość omawianych pierwiastków oznaczono za pomocą spektrofotometru absorpcji atomowej „Atomspek”, Hilger (Anglia), przy długościach fal: 216 nm dla Pb, 228 nm dla Cd i 231 nm dla Ni.

W analizie używano również substancji wzorcowych oznaczanych pierwiastków, w stężeniach: 10<sup>-3</sup>, 10<sup>-4</sup>, 10<sup>-5</sup> i 10<sup>-6</sup> g/cm<sup>3</sup>. Próby odniesienia składały się z dymiącego kwasu azotowego i perhydrolu w ilościach używanych do sporządzania prób analizowanych. Pozostałości po odparowaniu rozpuszczono w 1 n kwasie azotowym (tab. 1).

## OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Oznaczono zawartość ołowiu, kadmu i niklu za pomocą spektroskopii absorpcji atomowej w powietrznie suchych owocnikach 13 gatunków grzybów wielkoowocnikowych zebranych z 33 stanowisk zlokalizowanych w różnych rejonach kraju (ryc. 1 A, B). Omawiane stanowiska można podzielić na 3 grupy, biorąc za podstawę podziału ich usytuowanie w odniesieniu do odległości zakładów przemysłowych oraz dużych aglomeracji miejskich i szos. Najbardziej narażonymi na skażenie były materiały pochodzące z następujących stanowisk: Jaworzno, Jaroszewiec Olkuski, Klucze, Kraków – Las Wolski, Tenczynek, Kielce – Posłowice i Wieliczka. Stanowiskami najbardziej oddalonymi od źródeł skażeń przemysłowych oraz pochodzących z pojazdów mechanicznych są: Sucha Dolina koło Piwnicznej, Rytebłota na Pojezierzu Brodnickim, Włoszczowa, Klimontów koło Tunelu, Pyzówka koło Nowego Targu oraz Moczydło koło Książa Wielkiego. Pozostałe stanowiska, z których pochodził materiał do badań, można zaliczyć do średnio zagrożonych pod względem skażeń metalami ciężkimi.



Ryc. 1. A, B. Stanowiska, z których pochodzą owocniki grzybów do analizy  
(Numeracje i wykaz stanowisk podano w tab. 1)

Sites from which the mushroom fruitbodies were collected for analysis  
(The numbering and list of sites are given in the Tab. 1)

Tabela 1 - Table 1

Zawartość ołowiu, kadmu i niklu w powietrznie suchych owocnikach z 1987 r.  
Lead, cadmium and nickel content in air-dried fruitbodies in 1987

Gatunek Species	Stanowisko Site	Data zbioru Date of sampling	Zawartość - Contents		
			(mg/kg)		
			Pb	Cd	Ni
<i>Armillariella mellea</i> (Wahl. : Fr.) P. Karst.	1. Jaworzno - Jeleń	20.09	12,2	11,1	01,2
	2. Szczawnica	30.08	00,0	03,6	01,6
	3. Klimontów	02.09	02,1	04,1	02,2
	4. Jaroszewiec Olkusi	03.09	03,5	01,1	02,0
	5. Kraków - Las Wolski	15.09	02,7	04,5	02,5
	6. Sucha Dolina k. Piwnicznej	02.09	01,0	08,8	01,7
	7. Tenczynek	05.09	04,1	15,4	02,5
	8. Moczydło k. Książa Wlk.	29.08	04,1	04,1	01,7
<i>Boletus edulis</i> Bull. : Fr.	9. Rytebłota k. Brodnicy	15.08	01,3	04,3	02,5
<i>Cantharellus cibarius</i> Fr.	10. Rytebłota k. Brodnicy	15.08	00,0	00,4	02,5
<i>Lactarius deliciosus</i> (L.) S. F. Gray	11. Piwniczna	30.08	00,0	01,1	01,7
	12. Jaroszewiec Olkusi	30.09	06,1	13,1	01,7
	13. Szczawnica	30.08	05,1	12,0	01,1
<i>Leccinum rufum</i> (Schaeff.) Kreisel	14. Rytebłota k. Brodnicy	15.08	02,1	00,4	01,7
<i>Leccinum scabrum</i> (Bull. Fr.) S. F. Gray	15. Rytebłota k. Brodnicy	15.08	00,0	02,8	01,1
	16. Jaworzno - Jeleń	16.09	05,5	07,0	02,0
	17. Włoszczowa	14.09	00,0	06,6	01,8
<i>Leccinum versipelle</i> (Fr.) Smell	18. Włoszczowa	20.09	00,0	02,3	00,3
<i>Macrolepiota procera</i> (Scop.: Fr.) Sing.	19. Jaworzno - Jeleń	20.09	76,3	19,3	01,1
	20. Wieliczka	19.09	30,6	07,2	02,0
<i>Suillus grevillei</i> (Klotzsch) Sing.	21. Gdów	15.09	04,2	03,1	02,1
	22. Wieliczka	05.09	02,2	01,7	02,6
<i>Suillus luteus</i> (L.) S. F. Gray	23. Rytebłota k. Brodnicy	15.08	03,5	00,8	01,1
	24. Jaworzno - Jeleń	16.09	06,2	04,1	02,6
	25. Kielce - Posłowice	02.10	06,2	01,1	00,3
<i>Tylopilus felleus</i> (Bull. ex Fr.) P. Karst.	26. Rytebłota k. Brodnicy	15.08	00,0	00,7	02,1
	27. Pyzówka	20.08	05,2	01,4	02,0
<i>Xerocomus badius</i> (Fr.) Kühn. ex Gills.	28. Rytebłota k. Brodnicy	15.08	02,2	01,1	01,2
	29. Włoszczowa	20.09	03,1	10,3	02,5
	30. Klucze	25.09	04,2	27,0	01,7
	31. Sucha Dolina k. Piwnicznej	21.09	01,1	03,1	02,2
<i>Xerocomus chrysenteron</i> (Bull.) Quél.	32. Rytebłota k. Brodnicy	15.08	04,1	00,4	02,0
	33. Kraków - Las Wolski	29.08	03,1	08,9	02,1

Wyniki ilościowego oznaczania omawianych pierwiastków znalazły potwierdzenie w przyjętym podziale stanowisk. Szczególnie dotyczy kadmu w/w opinia, którego największa zawartość (w mg/kg powietrznie suchych owocników) występuje w materiale zebranym w Jaworznie - Jeleniu (I), Kluczach (II),

Jaroszowcu Olkuskim (III) i Tenczynku (IV), mianowicie w *Armillariella mellea*: 11,1 (I) i 15,4 (IV), w *Lactarius deliciosus*: 13,1 (III), w *Macrolepiota procera*: 19,3 (I), w *Xerocomus badius*: 27,0 (II) (tab. 1).

Zwraca również uwagę stosunkowo duża zawartość kadmu w materiale zebranym ze stanowisk mniej narażonych na skażenie metalami ciężkimi ze względu na znaczną odległość od źródeł emisji, np. w próbkach zebranych w Szczawnicy (V) i Włoszczowej (VI) oznaczono w *Lactarius deliciosus*: 12,0 (V), w *Xerocomus badius*: 10,3 (VI) (tab. 1). Na tej podstawie można przypuszczać, że niektóre gatunki grzybów wielkoowocnikowych mogą wybiórczo gromadzić pewne pierwiastki z grupy metali ciężkich i kumulować je w większych ilościach. Biorąc pod uwagę wyniki przeprowadzonych oznaczeń, do gatunków gromadzących kadm w większych ilościach w porównaniu z innymi, należy zaliczyć *Macrolepiota procera*, *Lactarius deliciosus* oraz *Xerocomus badius* (tab.1). Taka sama uwaga odnosi się do kumulacji ołowiu przez *Macrolepiota procera*. Owocniki czubajki zebrane w Jaworznie – Jeleniu oraz w Wieliczce zawierają zdecydowanie więcej ołowiu w porównaniu z owocnikami innych gatunków zebranych z omawianych dwóch stanowisk (tab. 1). Zawartość niklu we wszystkich badanych gatunkach pochodzących z 33 stanowisk nie przekroczyła 2,5 mg/kg suchego surowca. Oznaczane pierwiastki, tzn. ołów, kadm i nikiel, zaliczane są do toksycznych po przekroczeniu określonych stężeń w ustroju ludzkim. Mogą być pobierane przez grzyby z gleby, powietrza i wody. Toksyczność ołowiu związana jest m. in. z wywoływaniem zaburzeń biosyntezy hemu, uszkodzeniem centralnego systemu nerwowego oraz działaniem mutagennym. Tygodniowe pobranie ołowiu przez organizm człowieka, według norm Światowej Organizacji Zdrowia (WHO), nie powinno przekroczyć 3 mg, co w stosunku do przeciętnej wagi ciała dorosłego człowieka wynosi 50 mg/kg (N i k o n o r o w, 1979). Biorąc pod uwagę cytowaną normę, jedynie spożycie owocników *Macrolepiota procera* zebranych w Jaworznie – Jeleniu, zawierających 76,3 mg Pb/kg suchego surowca oraz pochodzących z Wieliczki (30,6 mg/kg), stanowiłoby zagrożenie dla zdrowia konsumenta.

Kadm i jego związki wykazują działanie rakotwórcze po podaniu drogą oddechową lub pozajelitowo. Ponadto działają toksycznie na układ moczowy i krążenia. Według norm WHO, tygodniowe pobranie kadmu przez człowieka, uznawane za dopuszczalne, wynosi 0,7-0,8 mg/kg ciężaru ciała dorosłego człowieka (N i k o n o r o w, 1979). Biorąc pod uwagę przytoczoną wartość normy, spożycie owocników następujących badanych gatunków stanowiłoby zagrożenie dla zdrowia człowieka: *Armillariella mellea* (Jaworzno – Jeleń, Tenczynek), *Lactarius deliciosus* (Jaroszowiec Olkuski, Szczawnica),

*Macrolepiota procera* (Jaworzno — Jeleń), *Xerocomus badius* (Włoszczowa, Klucze), *Xerocomus chrysenteron* (Kraków — Las Wolski).

Oznaczone zawartości niklu w badanym materiale pochodzącym z 33 stanowisk nie przekraczają 2,5 mg/kg suchego surowca i nie stanowią zagrożenia dla ludzkiego zdrowia po spożyciu owocników badanych gatunków.

Wniosek zasadniczy z uzyskanych wyników oznaczeń jest następujący: należy przeprowadzić badania zawartości metali ciężkich w gatunkach grzybów rosnących na terenie kraju i zbieranych do celów spożywczych. Na podstawie przeprowadzonych badań można będzie wskazać gatunki gromadzące niebezpieczne dla zdrowia ilości metali ciężkich a także poznać tereny, na których powinien obowiązywać zakaz zbioru grzybów dla celów spożywczych. Omawiając toksyczność badanych metali, należy również uwzględnić ich szkodliwość w odniesieniu do świata roślinnego. Grzybek i Kohlmeier (1980) zbadali wpływ związków ołowiu na merystematyczne komórki roślinne. Zauważono, iż ołów wywoływał m. in. marginację chromatyny w jądrach komórkowych, zjawisko pyknozy, rozpad substancji jądrowej, fragmentację jąder komórkowych, zjawisko c-mitozy, aglutynację chromosomów oraz ich skrócenie. Przytoczone wyniki dowodzą, że związki ołowiu posiadają wyraźnie cytotoksyczne właściwości w odniesieniu do merystematycznych komórek roślinnych. Obserwowane zjawisko może stanowić jedną z przyczyn zaniku określonych gatunków świata roślinnego, w tym także grzybów, rosnących na terenach skażonych metalami ciężkimi.

Autorzy składają wyrazy wdzięczności prof. dr hab. Władysławowi Wojewodzie, kierownikowi Zakładu Mikologii Instytutu Botaniki PAN w Krakowie, za pomoc w oznaczeniu gatunków grzybów wymienionych w niniejszej pracy, która była finansowana z funduszy CPBP 04. 04. B.

#### LITERATURA

- Burzyński M., 1987. Wpływ ołowiu na procesy fizjologiczne roślin. Wiad. Bot. 31: 87-96.
- Gold G. M., Mowli J. M., White C., Newly P. J., 1986. Methods for assessment of heavy metals toxicity towards fungi and yeasts. Toxic Assessm. 1: 169-185.
- Grzybek J., Kohlmeier, 1980. Wpływ wybranych związków ołowiu na merystematyczne komórki roślinne. Brom. Chem. Toksykol. 13: 305-310.
- Jason K., Pollak M., 1977. Badania nad zawartością niektórych metali w grzybach świeżych i przetworach grzybowych. Mat. V Kraj. Zjazdu Mikol. Łódź, 6-7.
- Liukkonen-Lilja M., Kousi T., 1983. The Effect of Lead Processing Works on the Lead, Cadmium and Mercury Contents of Fungi. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 2: 120-123.
- Nikonorow M., 1979. Toksykologia żywności. PZWL, Warszawa.
- Pachlewski R., Chruściak E., 1986. Effect of lead and zinc on the growth of some mycorrhizal fungi in vitro. Acta Mycol. 22: 73-77.
- Ross I. S., 1975. Some effects of heavy metals on fungal cells. Trans. Br. Mycol. Soc. 64: 175-193.

## SUMMARY

The contents of lead, cadmium and nickel were determined in 13 species of mushrooms with large fruitbodies collected from 33 sites and occurring throughout the country. The highest lead content in conversion to air-dry weight (mg/kg) was noted in: *Macrolepiota procera* (Scop.: Fr.) Sing. — amounting to 76,3 (Jaworzno – Jeleń) and 30,6 (Wieliczka), the respective values for cadmium were: for *Macrolepiota procera* (Scop.: Fr.) Sing. 19,3 (Jaworzno – Jeleń), *Lactarius deliciosus* (L.) S. F. Gray 13,1 (Jarosławiec Olkuski) and 12,0 (Szczawnica), *Xerocomus badius* (Fr.) Kohn ex Gilb. 27,0 (Kluze) and 10,3 (Włoszczowa). The revealed contents of these elements are a threat to human health when ingested with the mushrooms. It was, moreover, noted that the fruitbodies of *Macrolepiota procera* may accumulate greater amounts of lead and cadmium as compared with other species from the same sites. The nickel content determined in the examined material does not exceed 2,5 mg/kg dry weight and is not dangerous to human health.