

四川凉山州 9 种野生蘑菇的重金属含量*

张丹^{1,2**} 高健伟¹ 郑有良² 李登煜²

(¹中国科学院/水利部成都山地灾害与环境研究所 成都 610041;²四川农业大学农学院 四川雅安 625014)

摘要 报道了采集于四川凉山州 9 种野生蘑菇及相关土壤的重金属 Cd、Pb、Zn、Hg 和 As 的含量. 结果表明,供试土壤均未检出 Hg, 3 个采集地除会理林家山土壤样品有 Cd 的检出,另外两个样地土壤未检出 Cd. 土壤中 Pb、Zn 和 As 在干土中的含量分别为 52.806 4~274.731 0 mg/kg、18.747 5~164.585 8 mg/kg 和 3.970 9~10.749 9 mg/kg. 野生蘑菇对 Cd 和 Hg 具有很强的积累能力,在土壤中没有 Cd 和 Hg 检出的情况下,蘑菇中均测出了 Cd 和 Hg, Cd 含量高达 28.383 6 mg/kg 出现在梭孢环柄菇(*Lepita ventriospora*), Hg 含量最高为 0.860 7 mg/kg 出现在大白菇(*Russula delicata*). 在土壤受 Pb 污染的情况下,大白菇子实体积累 Pb 的能力最强,含量为 115.929 0 mg/kg. 本次蘑菇样品 Zn 的含量不高. 蘑菇对 As 的积累与土壤中 As 含量高低有关,最高含量为喇叭陀螺菌(*Gomphus floccosus*),为 4.003 5 mg/kg. 表明蘑菇对重金属的积累具有种特异性,与环境土壤重金属含量有关. 基于蘑菇对重金属的强积累能力,可考虑作为净化重金属污染环境的特种生物. 图 1 表 2 参 11

关键词 凉山州; 野生蘑菇; 重金属

CLC X173 : Q949.329.505 (271)

Heavy Metal Content of 9 Wild Mushrooms Growing in Liangshan, Sichuan*

ZHANG Dan^{1,2**}, GAO Jianwei¹, ZHENG Youliang² & LI Dengyu²

(¹Institute of Mountain Hazards and Environment, Chinese Academy of Sciences & Ministry of Water Conservancy, Chengdu 610041, China)

(²College of Agronomy, Sichuan Agricultural University, Ya'an 625014, Sichuan, China)

Abstract Heavy metal contents of Cd, Pb, Zn, Hg and As in mushrooms and related soil samples from Liangshan, Sichuan were studied. Hg was not found in all soil samples, while Cd only existed in the soil sample from the Lingjia Mountain in Huili County and did not in the other two soil samples. The contents of Pb, Zn and As in soil samples were 52.806 4~274.731 0, 18.747 5~164.585 8 and 3.970 7~10.749 9 mg/kg (dry weight), respectively. The ability of wild mushroom in accumulating Hg and Cd was found quite strong. Cd and Hg were found in all the mushrooms growing in the soil with no Cd and Hg, and the content of Cd was 28.383 6 mg/kg dry matter in *Lepita ventriospora* and that of Hg 0.860 7 mg/kg dry matter in *Russula delicata*. If the soil was contaminated by Pb, *R. delicata* had a strong ability to accumulate Pb (115.979 0 mg/kg dry matter). The content of Zn in all the mushroom samples was low, also the concentration of As in mushroom was related with that in soil, and the highest As concentration was 4.003 5 mg/kg dry matter in *Gomphus floccosus*. Genus-dependency of mushroom to heavy metal accumulation was proved and the characteristics of mushroom's accumulating heavy metal were related to heavy metal content in soil. Fig 1, Tab 2, Ref 11

Keywords Liangshan prefecture; wild mushroom; heavy metal

CLC X173 : Q949.329.505 (271)

与绿色植物比较,蘑菇更能集结高浓度的某些重金属,如 Pb、Cd 和 Hg,毒蘑菇和非食用蘑菇的重金属含量比食用蘑菇高^[1,2]. 一般蘑菇中重金属的含量为 Cd 0.5~50 mg/kg、Pb 0.5~20 mg/kg、Zn 30~150 mg/kg、Hg 0~0.057 mg/kg 和 As 0.41~2.31 mg/kg 干物质^[3]. 有关蘑菇中重金属的含量和子实体对重金属的积累,国外有较多报道. 我国在这方面的研究极少,

张丹曾对采自于大巴山的美味牛肝菌子实体作了重金属 Cd、Pb、Zn、Hg、As 的分析,分别为 0.261、1.567、70.870、1.794、2.312 mg/kg 干物质. 本研究对野外采集的蘑菇子实体和相关环境生长土壤的重金属 Cd、Pb、Zn、Hg、As 含量进行了分析测定,比较同一生长环境下不同蘑菇对重金属的积累能力及不同生长环境土壤下蘑菇对重金属的积累情况,为选择合适的蘑菇种类作为环境质量净化和指示生物提供基础依据.

1 材料和方法

1.1 野外采样

本试验的蘑菇样品采自于四川凉山州距会理县锌矿区 200 m 的林家山、位于西昌至普格公路 50 m 远距离的西昌市

收稿日期: 2005-02-24 接受日期: 2005-04-30

* 中国科学院"西部之光"和四川省科技攻关项目(04SG023-006-05)
资助 Supported by the "Western Light" Project of the Chinese Academy of Sciences and the Research Foundation of Sichuan Department of Science and Technology

** 通讯作者 Corresponding author (E-mail: daniezhang@imde.ac.cn)

大箐山林场和距 108 国道 250 m 的西昌市白河生态园. 土壤样品为采集蕈菌后除去表面与菌丝共生生长基质下的土壤.

1.2 重金属含量分析

蘑菇样品消化前,用蒸馏水洗干净,每个样品在 50 ℃ 下烘一夜,在研钵内研成粉末状.称 2 g 样品于磁坩锅中,加入 8 : 2 的硝酸和高氯酸 10 mL,低温微沸下消解至冒白烟,稍冷后,补加 0.5 mL 过氧化氢,再低温消解至冒白烟,直至棕色烟雾消失,样品全部变成黄白色,取下,稍冷,再加 1 : 1 的盐酸 2 mL,转移定容至 25 mL.重复 3 次.溶液直接上原子荧光分光光度计,测定 As 和 Hg.

另称 5 g 蘑菇样品于磁坩锅中,放入马福炉于 560 ℃ 灰化 4 h 后,取出,样品中加入 1 : 1 的盐酸 4 mL 转移定容至 25 mL.重复 3 次.溶液上原子吸收分光光度计测定 Cd、Pb 和 Zn.

去掉植株、石块和可见有机体的土壤样品室温下风干约 4 wk,用玛瑙研钵磨成细粉,通过 100 目尼龙筛,样品充分混匀后,于 40 ℃ 再烘 48 h,置于广口瓶中备用.土壤样品中的 Cd、Pb 和 Zn 元素的测定用原子吸收分光光度法. Hg 和 As 的测定用原子荧光光度法.重复 3 次.

2 结果和讨论

蘑菇中的天然化合物包括其中的毒素对蘑菇分类具有极其重要的意义^[4].某种(或属)蘑菇中的重金属含量也是很有用的,它们被不同的学者用于作为检测重金属污染的一种环境指示物,蘑菇体内重金属的含量可以指示环境中毒与否^[5].本研究采集蘑菇的分类、生境和可食性列于表 1^[6].采集地环境土壤样品中的重金属含量分析结果列于表 2.

表 1 蘑菇样品的生境、可食性和种名
Table 1 Habitat, edibility and species names of mushroom samples

序号 No.	蘑菇的种名 Species names	生境和来源 Habitat and sampling site	可食性 Edibility
1	栗色牛肝菌 <i>Boletus umbriniporus</i>	夏秋季于林中地上群生.采于会理林家山 Growing in groups on forest ground in summer & autumn, and collected in the Lingjia Mountain in Huili	非食用 Non-edible
2	喇叭陀螺菌 <i>Gomphus floccosus</i>	在针叶或阔叶林中地上群生或单生,可能为外生菌根菌.采于会理林家山 Growing in groups or singly on the ground of coniferous or broad-leaved forest, possibly belonging to ectomycorrhizal fungi, and collected in the Lingjia Mountain in Huili.	采集地有食用习惯,但云南报道食用后中毒 It was reported edible in its collecting area, but toxic in Yunnan
3	乳黄粘盖牛肝菌 <i>Suillus lactifluus</i>	松林地单生.采于会理林家山 Singly growing on the ground of pine forest, and collected in the Lingjia Mountain in Huili	有轻微毒素,食用后引起拉痢疾 It is lightly poisonous. People having diarrhea after eating it
4	美味牛肝菌 <i>Boletus edulis</i>	夏秋季林中地上单生或群生.与多种树木形成外生菌根.采于会理林家山 Growing in groups or singly on forest ground in summer & autumn, forming ectomycorrhiza with many trees, and collected in the Lingjia Mountain in Huili	可食用,味道鲜美 Edible and delicious
5	白杯伞 <i>Clitocybe phyllophila</i>	一般在林中地上群生,有时近似群生.采于会理林家山 Growing in groups on forest ground, and collected in the Lingjia mountain in Huili	有毒 Poisonous
6	大白菇 <i>Russula delica</i>	夏秋季于针叶或混交林地上单生、散生.同云杉、高山栎等形成外生菌根.采于会理林家山 Growing and scattering singly on the ground of coniferous forest or coniferous and broad-leaved forest in summer & autumn, forming ectomycorrhiza with spruce and oak trees, and collected in the Lingjia Mountain in Huili	可食用,味道较好 Edible with good taste
7	草黄丝膜菌 <i>Cortinarius colymbadius</i>	夏秋季于林中地上群生或散生.采于西昌大箐山林场 Growing and scattering singly on forest ground in summer & autumn, and collected in the Daqing Forest Farm in Xichang	非食用 Not edible
8	短柄粘盖牛肝菌 <i>Suillus brevipes</i>	夏秋季于林中地上单生或群生,属树木外生菌根菌.采于西昌大箐山林场 Growing in groups or singly on forest ground in summer & autumn, belonging to ectomycorrhizal fungi, and collected in the Daqing Forest Farm in Xichang	可食用 Edible
9	梭孢环柄菇 <i>Lepiota ventriosospora</i>	夏秋季于林中、林缘及草地上散生或单生.采于西昌白河生态园 Growing and scattering singly on forest ground and grassland in summer and autumn, and collected in the Ecological Park in Xichang	可食用 Edible

表 2 蘑菇采集地土壤重金属含量 ($w/\text{mg kg}^{-1}$)
Table 2 Heavy metal contents in soil samples from mushroom growing areas ($w/\text{mg kg}^{-1}$)

采样地名 Name of sampling site	Cd	Pb	Zn	Hg	As
会理林家山 Lingjia Mountain in Huili	0.4954	60.3618	164.5858	0	10.7499
西昌大箐山林场 Daqing Forest Farm in Xichang	0	52.8064	74.8549	0	4.4895
西昌白河生态园 Baihe Ecological Park in Xichang	0	274.7310	18.7475	0	3.9709

2.1 蘑菇对 Cd 的积累

图 1-A 描绘出 9 种野生蘑菇对 Cd 的积累情况,其中采集于西昌白河生态园的梭孢环柄菇具有最高的 Cd 含量 (28.393 6 mg/kg 干物质),栗色牛肝菌子实体未检出 Cd 的存在.世界土壤中 Cd 的平均含量为 0.5 mg/kg^[7].表 2 数据显示,采集地土壤未出现 Cd 污染情况. Kalac 分析研究了生长在铅冶炼厂附近的野生蘑菇中 Cd、Hg 和 Cu 的浓度,其中美味牛肝菌中的 Cd 浓度为 15.2 mg/kg 干物质^[8].在西昌大箐山林场和西昌白河生态园土壤未检出 Cd 的情况下,所采集蘑菇均有 Cd 的检出,说明蘑菇对 Cd 具有强烈的积累能力,以梭孢环柄菇为最强.

2.2 蘑菇对 Pb 的积累

世界土壤中 Pb 的平均含量为 10 ~ 16 mg/kg^[7].本次采集蘑菇样品的地方均不同程度地出现 Pb 污染的情况.

林家山位于会理锌矿地区,西昌大箐山林场和白河生态园在交通繁忙的西(昌) - 普(格)公路和国道附近,受汽车尾气的影响,土壤中 Pb 含量较高,分别为 60.361 8、52.806 4、274.731 0 mg/kg 干土,生态园的高 Pb 含量可能还有施肥的影响.

Kalac 的分析结果表明, Pb 被粗鳞环柄菇 (*Lepiota rhacodes*) 强烈地积累,浓度高达 100 mg/kg 干物质.从图 1-B

可看出,本试验结果是美味牛肝菌对 Pb 的积累较强 (26.906 0 mg/kg 干物质),超过了正常情况下一般蘑菇中 Pb 的含量 (0.5 ~ 20 mg/kg 干物质),大白菇对 Pb 的积累最强,子实体中 Pb 含量高达 115 mg/kg 干物质,表明会理林家山受锌矿的影响,已有 Pb 的污染.有学者报道,毛头鬼伞 (*Coprinus comatus*) 可作为环境 Pb 污染的指示生物^[9].参照我国食用菌国内标准要求,双孢蘑菇 (*Agaricus bisporus*) 食用标准为子实体 Pb 含量 ≤ 5 mg/kg 干物质^[10],这两种蘑菇 Pb 的过量积累使它们的食用安全性受到影响.其他几种蘑菇中的 Pb 含量并没有突出表现,属于正常范围,表明其对环境中的 Pb 反应迟钝,如为食用菌则食用安全.

2.3 蘑菇对 Zn 的积累

我国土壤中 Zn 的平均含量为 100 mg/kg.表 1 的数据表明,会理林家山土壤 Zn 的浓度较高,但本次采集的野生蘑菇对 Zn 的积累并不高,均在正常值范围 (图 1-C).生长于黑海地区的一种丝膜菌 (*Cortinarius subbalastinus*)、硫磺多孔菌 (*Polyporus sulphureus*) 和竹林毛柄网褶菌 (*Paxillus atrotomentosus*),在环境未受任何污染的情况下,子实体中的 Zn 含量均达到或超过 150 mg/kg 干物质 (分别为 169、150、252 mg/kg 干物质)^[7].说明不同蘑菇种类对 Zn 的积累能力明显不同.

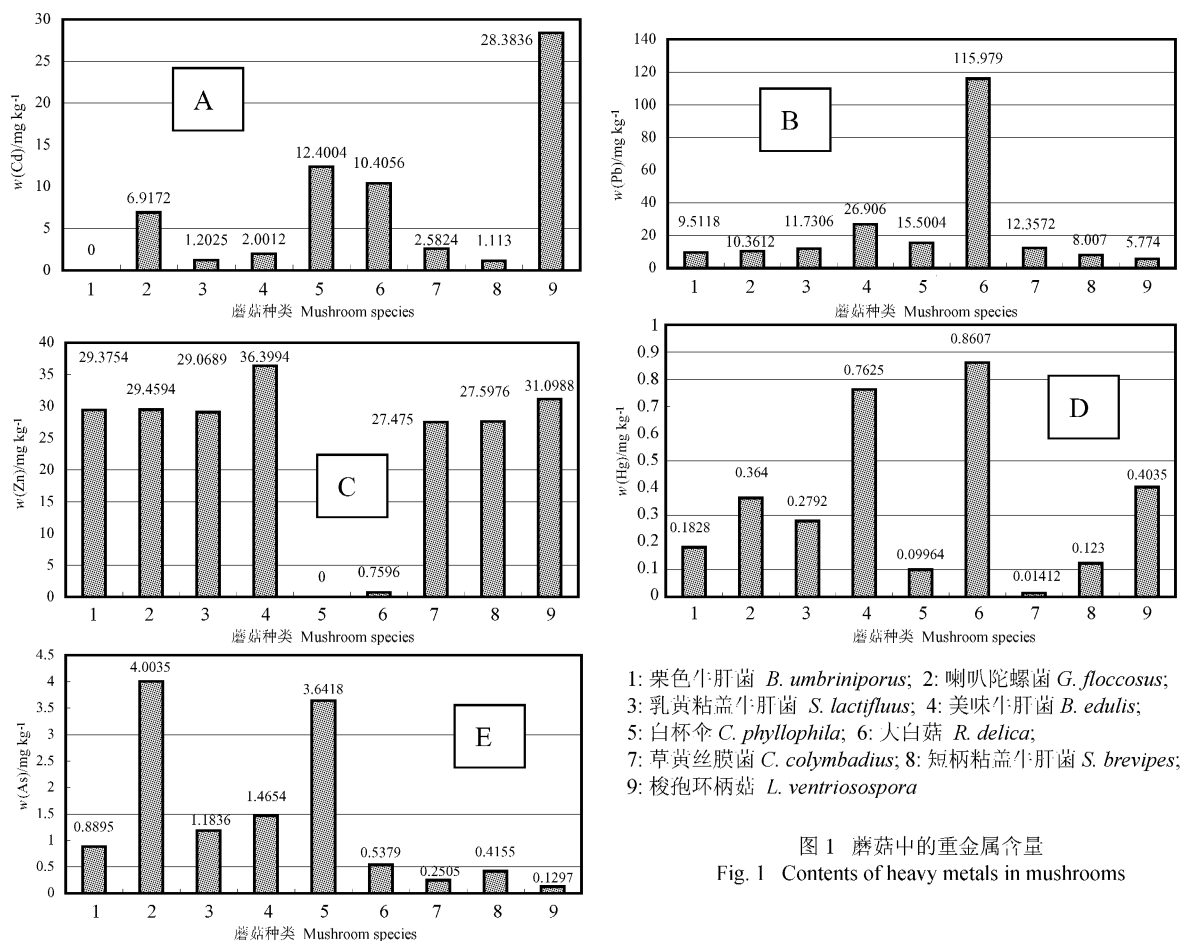


图 1 蘑菇中的重金属含量
Fig. 1 Contents of heavy metals in mushrooms

2.4 蘑菇对 Hg 的积累

本次蘑菇采集地土壤均未测出 Hg,表明土壤没有 Hg 的污染.但采集于三地的子实体均无一例外地检测出了 Hg 的存在

(图 1-D),说明蘑菇对 Hg 具有强烈的积累能力,这一结果与国外学者得出的结论是一致的. Kalac 的报道中指出,粗鳞环柄菇的 Hg 浓度达 6.5 mg/kg 干物质^[8],而 Demirbas 则认为,毒

蝇蘑菇(*Agaricus muscaria*)是最好的 Hg 积累者^[11]。根据蘑菇的这一特点,可考虑将蘑菇的子实体或菌丝体作为 Hg 污染环境的净化物。

2.5 蘑菇对 As 的积累

世界土壤 As 的平均含量为 1.7 ~ 5.0 mg/kg^[7]。会理林家山因附近锌矿的影响,土壤中 As 的浓度较高(10.749 9 mg/kg)。从图 1-E 可以看出,采于林家山的喇叭陀螺菌和白杯伞对 As 表现出强烈的积累(分别为 4.003 5、3.641 8 mg/kg 干物质),测定值已高出一般蘑菇的正常值,说明该两种蘑菇对 As 具有一定积累能力。其他几种采于会理锌矿林家山的蘑菇子实体中 As 的含量在正常测定值范围,但草黄丝膜菌、短柄粘盖牛肝菌和梭孢环柄菇采集地的土壤 As 含量比林家山低(大箐山土壤 4.489 5 mg/kg,白河生态园土壤 3.970 9 mg/kg 干土),可以推断,子实体中 As 的含量与土壤中 As 的含量高低有关。

3 结 论

不同种类的蘑菇对重金属的积累能力不同,即蘑菇对重金属的积累具有种的特异性。本次分析测定结果表明,多数蘑菇对 Hg 和 Cd 具有很强的积累能力,这与以前国外学者报道的结果一致。不同生长环境下采集的蘑菇其重金属含量不同,故环境土壤中的重金属含量影响某些蘑菇对该金属元素的吸收。某些蘑菇对重金属有很强的积累能力,可利用它们作为重金属污染环境的净化物,某些食用蘑菇对重金属反应迟钝,即使在环境重金属含量较高的情况下,蘑菇子实体内同种金属的含量也低,在食用安全方面则减少了风险。蘑菇子实体对重金属的强积累能力已得到证实,这一特点奠定了它作为环境质量净化特种生物的基础。但蘑菇子实体的培养相对复杂,相比之下菌丝体的培养容易得多,蘑菇菌丝体对重金属吸着能力的研究在我国尚为空白,有待填补。可以推测,蘑菇菌丝体对重金属强烈的富集能力将为重金属污染环境的治理开辟一条新的途径。

References

- 1 Sesli E, Tuzen M. Levels of trace elements in the fruiting bodies of macrofungi growing in the East Black Sea region of Turkey. *Food Chem*, 1999, **65**: 453 ~ 460
- 2 Tuzen M. Determination of heavy metals in soil, mushroom and plant samples by atomic absorptions spectrometry. *Micro-chem J*, 2003, **74** (3): 289 ~ 297
- 3 Zhang D (张丹), Zheng YL (郑有良), Luo Y (罗英). Analysis of heavy metals in some wild edible mushrooms from mountains in Sichuan and Yunnan. *J Mount Sci* (山地学报), 2004, **22** (6): 767 ~ 769
- 4 Michelot D, Siobud E, Dore JC, Viel C, Poirier F. Update on metal content profiles in mushroom-toxicological implications and tentative approach to the mechanisms of bioaccumulation. *Toxicon*, 1998, **36** (12): 1997 ~ 2012
- 5 Michelot D, Poirier F, Melendez - Howell LM. Metal content profiles in mushroom collected in primary forest of Latin America. *Archives Environ Contam & Toxicol*, 1999, **36**: 256 ~ 263
- 6 Mao XL (卯晓岚). The macrofungi in China. Luoyang (洛阳): Henan Science and Technique Press (河南科学技术出版社), 2000
- 7 曾水泉. 华南地区自然土壤中若干重金属元素的化学特征. 环境中重金属研究文集. 北京: 科学出版社, 1988
- 8 Kalac P, Burda J, Ková IS. Concentrations of lead, cadmium, mercury and copper in mushrooms in the vicinity of lead smelter. *Sci Total Environ*, 1991, **105** (6): 109 ~ 119
- 9 Garcia MA, Alonso J, Fernandez MI, Melgar MJ. Lead content in edible wild mushrooms in Northwest Spain as indicator of environmental contamination. *Arch Environ Contam & Toxicol*, 1998, **34**: 330 ~ 335
- 10 曹德宾, 孙庆温, 王世东. 绿色食用菌标准化生产与营销. 北京: 化学工业出版社, 2004
- 11 Demirbas A. Concentrations of 21 metals in 18 species of mushrooms growing in the East Black Sea region. *Food Chem*, 2001, **75**: 453 ~ 457