

川滇山区几种野生食用蕈菌重金属含量分析

张 丹^{1,2}, 郑有良¹, 罗 英²

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

摘 要:报道了在川滇山区采摘的 6 种 野生食用蕈菌中的重金属(Hg, Cd, As, Pb, Cu, Ni, Cr, Zn, Fe, Mn) 含量。分析结果表明, 不同的蕈菌种类吸收重金属的能力不同, 具有种的特异性, 有地域性。松茸积累 Cd, Cu, Zn 的能力最强, 美味牛肝菌对 Hg、As 和 Pb 的积累最多, 松茸中的 Hg 含量也较高, 超出了正常值范围, 提示环境存在 Hg 污染; 黑木耳对 Ni、Mn 和 Cr 的积累能力最强; 银耳对几种重金属的反应迟钝, 对 Hg, Cd, Pb, Cu 和 Mn 的吸收均为最低值。提出应加强蕈菌担子果中重金属含量与生长基质相互关系的研究。由于蕈菌有高的重金属积累能力, 在点源和面源污染环境中栽培蘑菇及培养菌丝体, 在生物治污方面具有重要的现实意义; 蕈菌中重金属含量作为环境质量指示物方面的研究应该深入。

关键词: 重金属; 浓度; 蕈菌; 环境质量

中图分类号: S646

文献标识码: A

野生食用蕈菌(蘑菇)在许多国家是一种很普及的美味佳肴, 某些国家人均年消费量超过 10 kg。食用蕈菌子实体口感舒适、气味香浓、营养丰富。它还是药用食品, 在防治高血压、冠心病和癌症方面非常有用。

许多野生食用蕈菌种类能够积累高水平的重金属。有人报道过真菌中的金属浓度与金属点源污染的关系, 如冶炼厂和公路边^[1]。在自然条件下, 某些种类的野生食用菌中金属含量可能较高, 即使土壤的污染程度较低。食用菌中的重金属含量一般为 Cd 0.5~ 50 mg/kg, Cu 10~ 70 mg/kg, Pb 0.5~ 20 mg/kg, Fe 30~ 150 mg/kg, Zn 30~ 150 mg/kg, Mn 5~ 60 mg/kg, Cr 0.1~ 2, Ni 0.4~ 2 mg/kg 干物质^[2,3]。

重金属因为对生态质量有明显的影响而成为环境中一种主要的污染源, 人类活动导致环境中重金属污染增加。由于大气受工业污染, 重金属在土壤中积累, 从而影响附近的生态系统。与绿色植物比较, 蕈菌更能集结高浓度的某些重金属, 如 Pb, Cd 和 Hg, 因此被不同的学者用于作为检查重金属污

染的一种生物指示物。有几种蕈菌是 V(美丽毒蝇鹅膏菌: *Amanita muscaria*), Fe(斑粘盖牛肝菌: *Suillus variegatus*) 和 As(蜡蘑属 *Laccaria* sp) 或 Se(美味牛肝菌)等重金属很好的积累者。毒蘑菇和非食用蘑菇的重金属水平比食用蘑菇高^[4]。法国的 D. Michelot 等通过对拉丁美洲原始森林和法国巴黎城区的蕈菌作了重金属含量分析和比较后, 认为蕈菌可以作为中毒环境的一种指示物^[5]。

我国对食用蕈菌内含物的研究多注重于营养和保健价值, 而对重金属含量分布和与环境相互关系的研究未见报道, 本文分析了 6 种采自于川滇山区不同地方野生食用蕈菌的重金属含量, 初步尝试评价不同蕈菌对生长基质中重金属的积累能力及用蕈菌作为环境指示物评价当地环境质量。

1 材料和方法

松茸(*Tricholoma matsutake*)采自于四川省小金县离县城 10 km、海拔 2 700 m 的松林下; 短裙竹荪(*Dictyophora duplicata*)采自于通江县郊区竹林

收稿日期(Received date): 2004- 02- 19; 改回日期(Accepted): 2004- 03- 20。

基金项目(Foundation item): 中国科学院“西部之光”项目资助[Foundation Item: “Light of Western China” of CAS]

作者简介(Biography): 张丹(1962-), 女, 在读博士, 副研究员, 主要从事土壤肥力和土壤生态方面的研究工作, 发表论文 20 余篇, 主编出版专著 1 部, 获省级科技进步奖 3 项[Zhang Dan: Female, born 1962, Ph. D. Candidate, Associate Professor, studying soil fertility and ecopedology.]

下; 银耳(*Tremella fuciformis*) 和香菇(*Lentinus edodes*) 采自于通江县北效区; 美味牛肝菌和黑木耳(*Auricularia auricula*) 采自于大巴山, 云南松茸采自于云南香格里拉县。

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 克样品于磁坩锅中, 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。溶液直接上原子荧光分光光度计, 测定 As 和 Hg。

称 5 g 样品一式两份于磁坩锅中, 放入马福炉于 560℃灰化 4 h, 取出, 一份样品加入 1: 1: 1 的硫

酸、磷酸和水 1 ml, 转移定容至 25 ml, 用二苯炭酰肼比色法测定 Cr; 另一份样品中加入 1: 1 的盐酸 4 ml 转移定容至 25 ml, 溶液上原子吸收分光光度计测定 Cu, Zn, Fe, Mn, Pb, Cd, Ni。

2 结果和讨论

采集的野生食用蕈菌的种名、生境和可食性列于表 1^[6]。重金属含量与蕈菌的种类、菌丝体和子实体的菌龄、采样地点及与污染源的距离有关。蕈菌对重金属离子的吸收能力比植物强, 因此, 蕈菌种类的不同和生态系统的差异会导致其重金属浓度不同^[1]。

表 1 蕈菌的种类、生境及可食性
Table 1 Families, habitat and edibility of mushroom species

蕈菌的种名 Family and species of mushrooms	生境 Habitat	可食性 Edibility
松茸 <i>Tricholoma matsutake</i> S. Ito et Imai	在松林或针阔混交林中地上群生或散生, 或形成蘑菇圈	具有香气, 味道鲜美, 很好吃, 一种名贵的野生食用蕈菌
美味牛肝菌 <i>Boletus edulis</i> Bull. ex Fr.	林中地上单生或散生	好吃, 有抗癌作用
香菇 <i>Lentinus edodes</i> (Berk) Sing	生于阔叶树的倒木上	很好吃, 对癌细胞有抑制作用
黑木耳 <i>Auricularia auricula</i> (L. ex Hook) Under wood	生栎、榆、杨、榕、洋槐等阔叶树上, 或腐木及针叶树冷杉上, 密集成丛生长	好吃, 为棉、麻、毛纺织工人的保健食品
银耳 <i>Tremella fuciformis</i> Berk	生阔叶树腐木上	好吃, 入药有滋补补肾, 健脑强身之功效
短裙竹荪 <i>Dictyophora duplicata</i> (Bosc) Fisch.	在地上单生或群生	可食, 吃时将菌盖和菌托去掉, 因有臭味

从图 1 可看出在供试的野生食用蕈菌中, Hg 的最高浓度(1.794 mg/kg 干物质) 出现在牛肝菌, 最低浓度(0.023 mg/kg 干物质) 出现在银耳, 松茸的 Hg 浓度(1.735 mg/kg 干物质, 来自于四川; 1.242 mg/kg 干物质, 采自于云南) 也较高。过去的学者曾报道 Seeger, R 等 1976 年对 236 种野生蕈菌的

616 个样品作了 Hg 含量检查, 结果平均含量范围为 0.04~ 21.6 mg/kg 干物质, 其中 Hg 含量高的是口蘑科、蘑菇科和马勃的一些种, 在香菇中没有检查出 Hg^[7]。本次分析的结果与曾经报道过的研究基本一致, 但香菇中 Hg(0.138 mg/kg 干物质) 的测出可能是由于环境中 Hg 的污染所致。

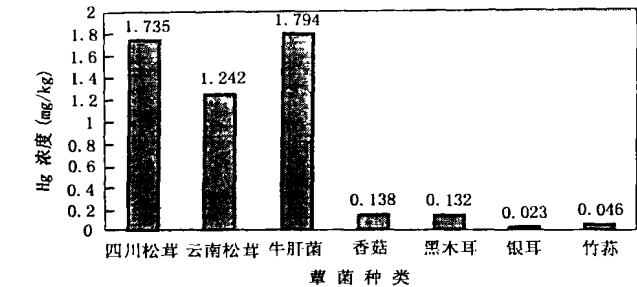


图 1 蕈菌中的 Hg 浓度

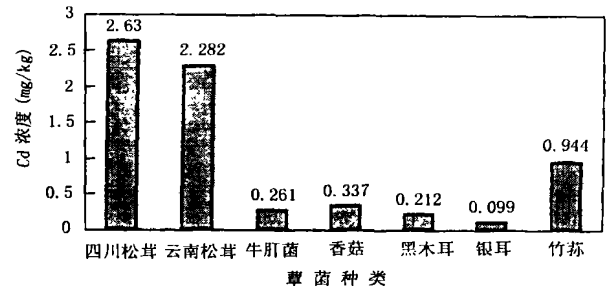


图 2 蕈菌中的 Cd 浓度

图 2 描绘了供试蕈菌 Cd 的浓度。Seeger, R 对 402 种蕈菌的 1 049 个样品作了 Cd 含量检查, 含量为 0. 10~ 120 mg/ kg 干物质, 86. 5% 的样品 Cd 含量低于 5 mg/ kg 干物质, 10% 的样品大于 10 mg/ kg 干物质, 含量高于 50 mg/ kg 干物质的是蘑菇属的几个种。本次实验测定的结果是四川松茸 Cd 含量 (2. 630 mg/ kg 干物质) 最高, 云南松茸次之 (2. 282 mg/ kg 干物质), 最低 (0. 099 mg/ kg 干物质) 为银

耳。数据说明采摘的蕈菌 Cd 浓度属于低值范畴, 采集地并未被 Cd 污染。

从图 3 可以看出, 几种食用蕈菌中 As 的最高浓度 (2. 312 mg/ kg 干物质) 出现在美味牛肝菌, 其次 (1. 812 mg/ kg 干物质) 为短裙竹荪, 最低 (0. 092 mg/ kg 干物质) 出现在银耳。据 Ayhan Bemirbas 对 18 种野生蕈菌分析的结果, As 的浓度为 0. 41~ 2. 31 mg/ kg 干物质^[8]。说明采摘环境未被 As 污染。

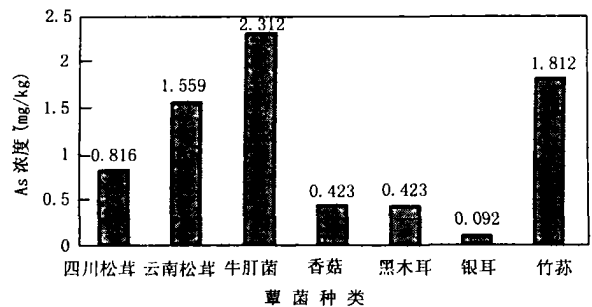


图 3 蕈菌中的 As 浓度

Fig. 3 Distribution of As content in mushroom species

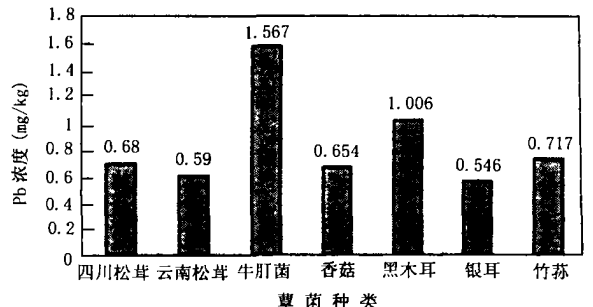


图 4 蕈菌中的 pb 浓度

Fig. 4 Distribution of pb content in mushroom species

图 4 描绘了供试蕈菌样品中 Pb 的浓度。美味牛肝菌中 Pb 浓度 (1. 567 mg/ kg 干物质) 最高, 最低 (0. 546 mg/ kg) 为银耳。据 Anderson 报道, Pb 在蕈菌中的浓度一般为 0. 5~ 20 mg/ kg 干物质^[1], Ayhan Demirbas 报道为 0. 12~ 4. 91 mg/ kg 干物质^[8], 张树庭报道香菇中 Pb 的含量为 0. 615 mg/ kg 干物质, 本次试验分析数据与以前学者的研究一致。

关学者曾经报道过的研究数据。据 Anderson^[2] 和 Ayhan Demirba^[8], 一般蕈菌中 Cu 的浓度分别为 10 ~ 70 mg/ kg 和 11. 0~ 92. 5 mg/ kg 干物质。P. Kalac 报道在距铅冶炼厂附近 6 km 地方采集的粗鳞环柄菇和紫丁香蘑 Cu 的含量分别高达 280 mg/ kg 干物质和 193 mg/ kg^[9]。可见, Cu 在蕈菌中的含量与生长环境有关。

图 5 描绘了供试蕈菌中 Cu 的浓度分布情况。最高和次高 Cu 浓度 (58. 23 mg/ kg 干物质采自于云南, 56. 19 mg/ kg 干物质采自于四川) 出现在松茸, 最低 (2. 32 mg/ kg 干物质) 出现在银耳, 均未超过有

供试蕈菌中 Ni 的最高浓度 (1. 15 mg/ kg 干物质) 出现在黑木耳, 最低浓度 (0. 270 mg/ kg 干物质) 出现在香菇 (图 6), 与 Anderson 报道的蕈菌中 Ni 浓度 (0. 4~ 2 mg/ kg 干物质) 接近, 比 Ayhan Demirbas

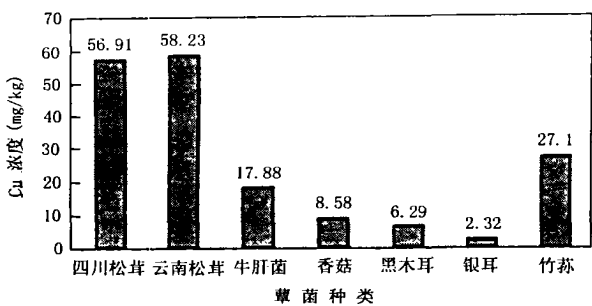


图 5 蕈菌中的 Cu 浓度

Fig. 5 Distribution of Cu content in mushroom species

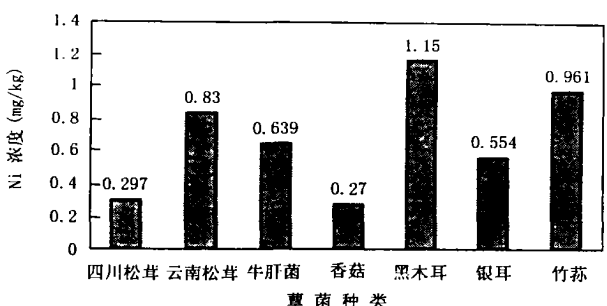


图 6 蕈菌中的 Ni 浓度

Fig. 6 Distribution of Ni content in mushroom species

报道的 Ni 浓度(44.6~145 mg/kg 干物质)低得多。Cr 的最高浓度(4.11mg/kg 干物质)出现在黑木耳,最低浓度(0.161 mg/kg 干物质)出现在四川松茸(图 7)。Ayhan Demirbas 的分析数据为 0.60~1.68 mg/kg 干物质。Anderson 报道的数据则为 0.1~2 mg/kg 干物质。本试验分析数据与过去有关学者的报道差异不大。

图 8 描绘了供试蕈菌中 Zn 的浓度,最高浓度(129.1 mg/kg 干物质)出现在云南松茸,而最低(23.48 mg/kg 干物质)则出现在黑木耳。Zn 对于植物和高等真菌而言是一种微量元素,生长环境中

的 Zn 含量一般能满足生物之需,而过高则易产生危害。本次分析结果与以往学者们的研究结果相符^[2,8,7]。图 9 描绘了供试蕈菌中 Fe 含量的分布情况,最高浓度(416.0 mg/kg 干物质)出现在黑木耳,与过去学者和报道相比,稍偏高,最低浓度(56 mg/kg 干物质)出现在香菇,与过去学者报道的结果吻合。图 10 为供试蕈菌中 Mn 的分布情况,最高浓度(47.46 mg/kg 干物质)出现在黑木耳,最低浓度(2.17 mg/kg 干物质)出现在银耳,与先前学者报道的生物忍耐极限值对照,属正常数值。

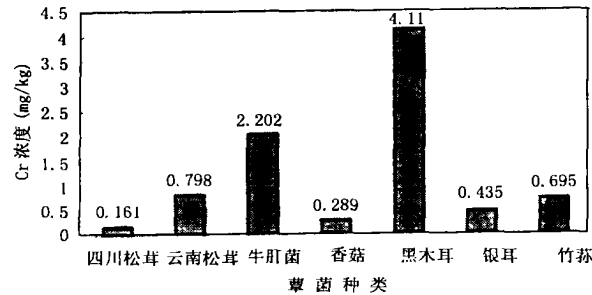


图 7 蕈菌中的 Cr 浓度

Fig.7 Distribution of Cr content in mushroom species

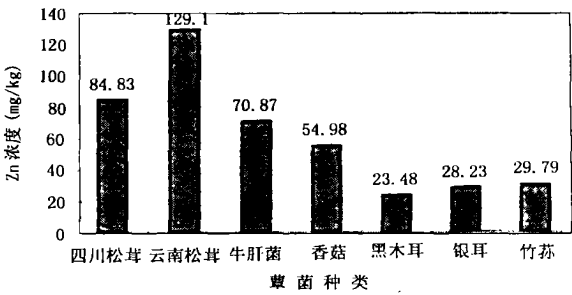


图 8 蕈菌中的 Zn 浓度

Fig. 8 Distribution of Zn content in mushroom species

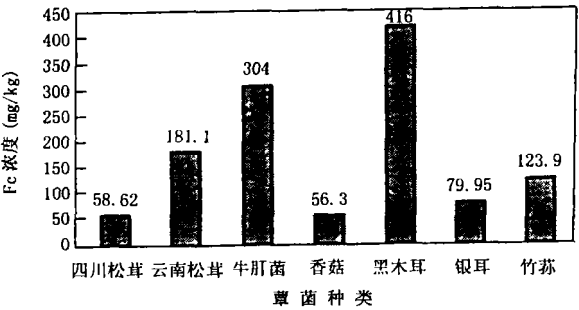


图 9 蕈菌中的 Fe 浓度

Fig. 9 Concentration of Fe in mushroom species

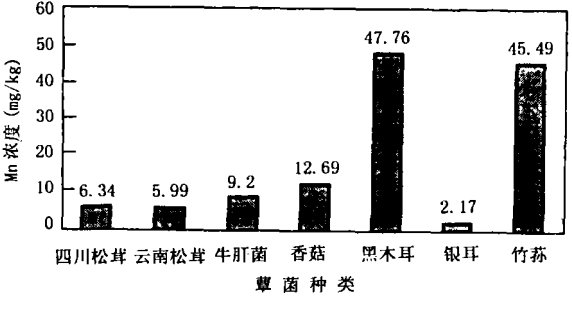


图 10 蕈菌中的 Mn 浓度

Fig. 10 Concentration of Mn in mushroom species

本次对 6 种野生食用蕈菌重金属含量分析表明,除松茸、牛肝菌、香菇中 Hg 的含量稍高,意指当地环境可能有潜在的 Hg 污染外,其余元素浓度值均属于正常范围。在 6 种野生食用蕈菌中,松茸积累 Cd、Cu、Zn 的能力最强,对 Hg 的积累也较高,牛肝菌对 Hg、As 和 Pb 的积累最高,黑木耳对 Ni、Mn 和 Cr 的积累能力最强。银耳对几种重金属的反应较为迟钝,Hg、Cd、Pb、Cu、Mn 含量均为最低值。

植物的残骸分解成简单的化合物,归还到环境中去。它们是分解纤维素、木质素和各种天然有机物的主力军,在完成自然界的生物循环和维持生态平衡中起着非常重要而不可缺少的作用。蕈菌对重金属的积累能力有种的特异性,其机理尚不清楚,但可利用那些吸收能力强的蕈菌作为重金属积累者处理环境(如废水、污水等),目前这项工作国内没有开展;蕈菌对重金属的吸收能力强于植物,作为环境质量指示物的指标作定量研究方面,应加强蕈菌对重

金属积累量与生长基质(如土壤、腐木、腐草)等相互关系的深入研究; 由于发展经济, 工厂排污水、废水、交通工具排废气等环境问题日益加剧, 开辟新的治污方法很有必要, 蕈菌由于其强的吸收重金属能力, 在面源和点源污染地区栽培蘑菇和培养蕈菌菌丝体作为处理污染源净化器的研究和应用具有现实意义。

参考文献(References):

- [1] Omer Isildak, Ibrahim Turkekul, Mahfuz Elmas, *et al.* Analysis of heavy metals in some wild grown edible mushrooms from the middle black sea region, Turkey[J]. *Food Chemistry*, 2004, **86** (4): 547~ 552.
- [2] A. Andersen, S. E. Lykke, M. Lange, *et al.* Trace elements in edible mushrooms[M]. Publ. 68, Stat. Levnedsmiddelinst., Denmark, 1982. 29.
- [3] Mustafa Tüzem, Mustafa Ozdemir, Ayhan Demiras. Study of heavy metals in some cultivated and uncultivated mushrooms of Turkish origin[J]. *Food Chemistry*, 1998, **63**(2): 247~ 251.
- [4] Mustafa Tuzem. Determination of heavy metals in soil, mushroom and plant samples by atomic absorption spectrometry[J]. *Microchemical Journal*. 2003, **74**(3): 289~ 297.
- [5] D. Michelot, F. Poirier, L. Wilmoth, *et al.* Metal content profiles in mushrooms collected in primary forests of Latin America[J]. *Toxicoenvironmental implication*. 1996, **34**(10): 1099.
- [6] Ma Qiming, Ying Jianzh, Xu Lianwan, *et al.* Edible Mushroom [M]. Beijing: Science Press, 1988, 84~ 206. [马启明, 应建浙, 徐连旺, 等. 食用蘑菇[M]. 北京: 科学出版社, 1988. 84~ 206.]
- [7] Yuan Mingsheng, Sun Peiqiong. Sichuan Mushroom [M]. Chengdu: Sichuan Science and Technology Press, 1995, 45~ 48. [袁明生, 孙佩琼. 四川蕈菌[M]. 成都: 四川科学技术出版社, 1995. 45~ 48.]
- [8] Ayhan Demirbas, Concentrations of 21 metals in 18 species of mushrooms growing in the East Black Sea region[J]. *Food Chemistry*, 2001, **75**: 453~ 457.
- [9] P. Kalac, J. Burda and I. Stas Ková. Concentration of Lead, Cadmium, Mercury and Copper in mushrooms in the vicinity of a lead smelter[J]. *The Science of The Total Environment*, 1991, **105** (6): 109~ 119.

Analysis of Heavy Metals in Some Wild Edible Mushrooms from Mountains in Sichuan and Yunan

ZHANG Dan^{1,2}, ZHENG Youliang¹, LUO Ying²

(1. Sichuan Agricultural university, Yaan 625014, China; 2. Institute of Mountain Hazards and Environment, Chinese Academy of Sciences & Ministry of Water Conservancy, Chengdu 610041, China)

Abstract: Concentrations of heavy metals (Hg, Cd, As, Pb, Cu, Ni, Cr, Zn, Fe, Mn) were determined in wild grown edible mushrooms collected from mountain area. The results indicated that different mushrooms have different ability in accumulating heavy metals. the highest concentration of Hg was up to 1.794 mg/kg dry matter in *Tricholoma matsutake*, which surpassed the normal Hg level and meant the environment pollution in *situ*. *Boletus edulis* has higher Hg concentration (1.375 mg/kg dry matter). The highest concentration of Cd, Cu and Zn are observed in *Tricholoma matsutake*. *Boletus edulis* was the best accumulator of Hg, As, and Pb among those mushroom species. The highest concentration of Ni, Mn and Cr was in *Auricularia auricula*. The reaction of *Tremella fuciformis* to heavy metals was insensitive, because it has lowest accumulating data in some elements such as Hg, Cd, Pb, Cu and Mn. According to the results, suggestions were put forward on enhancing the research of relation between heavy metal content in mushroom and growing substrate; mushroom cultivation in the environment contaminated by spot and extensive resource pollution and mushroom mycelium as accumulator of heavy metals for detoxification of contaminated effluents before their environmental discharge will be very useful; the heavy metal concentration in mushroom in *situ* can be considered as an indicator of environment quality.

Key words: heavy metal; mushroom; concentration; environment quality