

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

Badanie zawartości cynku i ołowiu w grzybie jadalnym i glebie

Determination the content of zinc and lead in edible mushroom and soil

Ewa Wójcik, Magdalena Wójcik, Agata Więcaszek

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

ABSTRAKT: Metale ciężkie dostarczane w dużej ilości, mają toksyczny wpływ na organizmy żywe. W niniejszej pracy poruszono problem wpływu zanieczyszczeń przemysłowych związanych z występowaniem i przeróbką rud cynku i ołowiu na glebę oraz grzyby jadalne na terenie Nadleśnictwa Olkusz. Do oznaczenia zawartości cynku zastosowano metodę absorpcyjnej spektrometrii atomowej ASA, natomiast do oznaczenia ołowiu wykorzystano anodową voltamperometrię strippingową ASV. W pracy skupiono się głównie na porównaniu wyznaczonych wartości z wartościami literaturowymi oraz na ocenie czy zawartość metali ciężkich nie przekracza granicy wyznaczonej przez normę. Pomiar przeprowadzono na roztworach, które uzyskano poprzez mineralizację zebranych na terenie Nadleśnictwa Olkusz próbek grzyba oraz gleby.

ABSTRACT: Heavy metals delivered in large amount have a toxic effect on living organisms. This work refers to the problem of impact of industrial pollution and the occurrence of zinc and lead ores on edible mushrooms and soil in the Olkusz Forest District. The AAS atomic absorption spectrometry method was used to determine zinc content, while the ASV strontium voltammetry was used to determine lead. The work focuses mainly on the comparison of the determined values with the literature values and on the assessment whether the content of heavy metals does not exceed the limit set by the standard. The measurements were carried out on solutions, which were obtained by mineralization of the samples of fungus and soil obtained in the Olkusz Forest District.

1. Wstęp

Nadleśnictwo Olkusz położone jest w województwie śląskim i małopolskim, w trzech powiatach: olkuskim, zawierciańskim i powiecie miejskim Dąbrowa Górnicza. Obszar nadleśnictwa charakteryzuje się naturalnym ukształtowaniem terenu, które uległo zniekształceniu wskutek działalności ludzkiej, między innymi działalności kopalni, poprzez powstanie wyrobisk, zapadlisk czy też kamieniołomów. Łączna objętość 66 zapadlisk, skoncentrowanych głównie na terenach leśnictw Żurada i Pomorzany w bezpośrednim sąsiedztwie Olkusza wynosi około 270 tys. m³. Na przeważającym obszarze rzeźba terenu zachowała jednak swój naturalny charakter i dominują tam gleby biellicowe, torfowe oraz brunatne [1].

Ponadto w bezpośrednim sąsiedztwie oraz częściowo na terenie Nadleśnictwa Olkusz rozciągają się obszary górnicze, gdzie odbywa się eksploatacja piasku podsadzkowego, budowlanego i formierskiego oraz wydobywanie rud cynku i ołowiu. Działalność piaskowni na terenach przyległych spowodowała odwodnienie dużych powierzchni, powodując obniżenie poziomu wód podziemnych. Stałym zagrożeniem dla lasów Nadleśnictwa Olkusz są przemysłowe zanieczyszczenia powietrza i gleb. Obszar ten znajduje się pod stałą presją zanieczyszczeń emitowanych na terenie Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego oraz przez zakłady zlokalizowane w Trzebini, Jaworznie, Sierszy, Krakowie a także przez przemysł lokalny [1].

Gleba jest bardzo ważnym elementem środowiska przyrodniczego. Obok wody i atmosfery stanowi jego podstawowy, nieodnawialny element, dlatego jej jakość i zasoby powinny być szczególnie chronione. Bezpośrednią przyczyną pogarszania się walorów użytkowych gleb na terenie

Nadleśnictwa Olkusz jest emisją zanieczyszczeń przemysłowych zawierających toksyczne substancje chemiczne oraz występowanie złóż rud cynku i ołowiu.

Toksyczność metali ciężkich wynika nie tylko ze stopnia skażenia środowiska, ale także z ich biochemicznej roli, jaką spełniają w procesach metabolicznych oraz z dużego stopnia wchłaniania i małego wydalania ich przez organizmy żywe. Grzyby pobierają składniki pokarmowe w formach mineralnych z gleby i wód, w tym także niebezpieczne metale. Powoduje to, że stają się ich źródłem w pożywieniu ludzi i zwierząt. Zagrożenie ze strony metali ciężkich polega głównie na trwałym wchodzeniu ich do łańcucha pokarmowego. Dopuszczalne zawartości omawianych metali w grzybach jadalnych przedstawiono w **Tabeli 1** [2].

Większość grzybów kapeluszowych ma zdolność nagromadzania w owocniku różnych pierwiastków metalicznych i metaloidów, w tym metali ciężkich. Procesy wchłaniania metali ciężkich z podłoża, wewnętrznego transportu oraz akumulacji w owocniku zależne są od wielu czynników, w tym genetycznych i środowiskowych (klimat, gleba, czynniki antropogeniczne) [3].

Ołów należy do bardzo toksycznych pierwiastków w środowisku i jest mało mobilny w glebach, jednak w warunkach znacznego zanieczyszczenia jest łatwo pobierany przez rośliny zarówno z gleby, jak i z pyłu atmosferycznego. Intensywna sorpcja ołowiu w glebach związana jest z obecnością substancji organicznej, minerałów ilastych oraz uwodnionych tlenków Fe i Mn [3].

Cynk jest niezbędny dla roślin, jednak ze względu na dużą mobilność w glebie istnieje ryzyko nadmiernego pobierania tego pierwiastka przez rośliny. Pierwiastek ten jest silnie wiązany przez materię organiczną oraz tlenki Fe i Mn, zwłaszcza w glebach zanieczyszczonych [3].

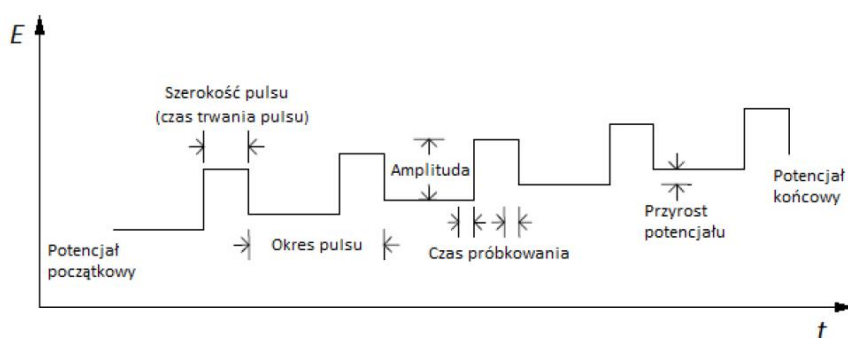
Przedmiotem badań było oznaczenie zawartości cynku i ołowiu w kapeluszu i trzonku grzyba oraz próbki gleby, pobranej bezpośrednio spod rosnącego na niej grzyba. Wszystkie próbki zostały pobrane na terenie Nadleśnictwa Olkusz. Oznaczenie wykonano za pomocą Anodowej Woltamperometrii Stripingowej, techniką impulsową różnicową oraz Atomową Spektrometrią Absorpcyjną.

Atomowa spektrometria absorpcyjna (ASA) jest techniką analityczną, której zadaniem jest oznaczenie zawartości wybranych pierwiastków chemicznych (głównie metali) w próbkach ciekłych. Zasada pomiaru opiera się na oddziaływaniu promieniowania elektromagnetycznego z zakresu bliskiego nadfioletu i światła widzialnego z atomami, a sygnałem analitycznym jest osłabienie mierzonego natężenia promieniowania na skutek absorpcji [4].

Anodowa woltamperometria stripingowa ASV jest jedną z metod woltamperometrycznych, która charakteryzuje się największą czułością. Jest to metoda dwuetapowa. Pierwszy to etap zateżnienia, podczas którego, poprzez elektrolizę, na elektrodzie gromadzi się oznaczany analit. Przy stałym potencjale i ciągłym mieszaniu roztworu, zachodzi elektrochemiczna redukcja oznaczanego składnika. Drugi etap nazywany jest strippingiem, podczas którego zachodzi elektrodowa reakcja depolaryzatora, w wyniku zmiany potencjału elektrody. W trakcie strippingu rejestrowana jest krzywa woltamperometryczna, a elektroda pracująca polaryzowana techniką impulsową różnicową [4].

Tabela 1. Dopuszczalne zawartości Pb i Zn dla grzybów jadalnych [5].

Lp.	Metal	Dopuszczalna zawartość [mg/kg]
1	Ołów	0,2 [4]
2	Cynk	W przypadku produktów wzbogacanych związkami cynku (Zn) - zawartość tego metalu powinna być taka, aby przy zalecanym dziennym dawkowaniu produktu ich pobranie nie przekraczało wartości zapotrzebowania dziennego [4]



Rysunek 1. Zmiany potencjału elektrody w technice impulsowej różnicowej.

2. Część doświadczalna

2.1. Preparatyka przygotowanie próbek

Próbki grzyba maślaka zwyczajnego pobrane z lasu sosnowego, leżącego na terenie Nadleśnictwa Olkusz zostały wstępnie oczyszczone, a następnie podzielone na części: trzon, kapelusz, a każda z nich pokrojona na mniejsze składowe. Badaniom została poddana również gleba, na której rósł grzyb, po wcześniejszym usunięciu zanieczyszczeń w postaci igieł, kamyków, elementów drzew. Następnie wszystkie próbki zostały umieszczone w suszarce SML 32/250 ZALMED. Po upływie 48 godzin próbki wyjęto i rozdrobniono przy użyciu młynka agatowego i zalano mieszaniną utleniającą powstałą z 2 ml H_2O_2 (30%) i 6 ml HNO_3 (60%). Tak przygotowane próbki umieszczono w mineralizatorze mikrofalowym Multiwave 3000 firmy Antonpaar do całkowitego odparowania mieszaniny utleniającej. Każdą próbkę rozcieńczono wodą destylowaną do objętości 50 ml.



Rysunek 2. Miejsce poboru próbek [fotografia własna].

Tabela 2. Masy naważek użyte do mineralizacji

Lp.	Próbka	Naważka [g]
1.	Trzon grzyba cz. 1	0.6315
2.	Trzon grzyba cz. 2	0.5513
3.	Kapelusz grzyba	0.7001
4.	Ziemia	1.0942

Tabela 3. Pobrane próbki

Lp	Próbka	Osoba pobierająca	Miejsce pobrania	Data i godzina pobrania	Sposób przechowywania
1.	Trzon grzyba cz. 1	Magdalena Wójcik	Teren Nadleśnictwa Olkusz	16.10.2018r, 10:10	Sterylnie pojemniki ze szczelnym zamknięciem
2.	Trzon grzyba cz. 2	Magdalena Wójcik	Teren Nadleśnictwa Olkusz	16.10.2018r, 10:10	Sterylnie pojemniki ze szczelnym zamknięciem
3.	Kapelusz grzyba	Magdalena Wójcik	Teren Nadleśnictwa Olkusz	16.10.2018r, 10:10	Sterylnie pojemniki ze szczelnym zamknięciem
4.	Ziemia	Ewa Wójcik	Teren Nadleśnictwa Olkusz	16.10.2018r, 10:15	Sterylnie pojemniki ze szczelnym zamknięciem

2.2. Pomiary metodą ASA

2.2.1. Sprzęt, aparatura i odczynniki

- Spektrometr ASA Perkin Elmer Model 3110 (prod. USA)
- Komputer z programem rejestrującym absorbancję
- Badanie wykonywano techniką płomieniową (łomień acetylen – powietrze) przy długości fali 213.9 nm (lampa jednopierwiastkowa HCL) i wielkości szczeliny monochromatora 0.7 nm.

Odczynniki:

- Woda bidestylowana
- Wzorce analityczne Zn o stężeniach 0.25; 0.5 i 0.75 [mg/l]

2.2.3. Przebieg oznaczenia

Przed rozpoczęciem pomiarów przygotowano 3 roztwory wzorcowe o znanych, rosnących stężeniach cynku. Zmierzono absorbancję tych roztworów przy długości fali 213.9 nm. Na podstawie pomiarów sporządzono krzywą kalibracyjną, przedstawiającą zależność absorbancji w funkcji stężenia cynku zawartego w roztworach wzorcowych. Następnie wykonywano pomiary absorbancji

roztworów zmineralizowanych próbek, które podane są w **Tabeli 3**, poddając je kolejno badaniu na obecność cynku. Następnie sprawdzono czy absorbancja próbek mieści się w zakresie liniowości.

2.3. Pomiary metodą anodowej woltamperometrii strippingowej - techniką impulsową różnicową

2.3.1. Sprzęt i aparatura

Anodowa woltamperometria strippingowa, technika impulsowa różnicowa

- Układ trójelektrodowy
 - Elektroda pracująca μ CGMDE
 - Elektroda odniesienia chlorosrebrowa Ag|AgCl, 3M KCl|3M KNO₃
 - Elektroda pomocnicza- drucik platynowy
- Element mieszający pokryty teflonem
- Przewody doprowadzające gaz obojętny
- Statyw elektrodowy mtm-anko Kraków M164
- Analizator elektrochemiczny mtm-anko M16
- Pipety automatyczne o różnych objętościach



Rysunek 3. Aparatura do pomiarów woltamperometrycznych [fotografia własna].

2.3.2. Odczynniki

- Woda bidestylowana
- Wzorce analityczne Zn, Cd, Pb (1000mg/l odpowiednio rozcieńczone, Merck)
- Argon do odtleniania o klasie czystości 99.999%

2.3.3. Parametry oznaczenia

Parametry prowadzenia pomiaru:

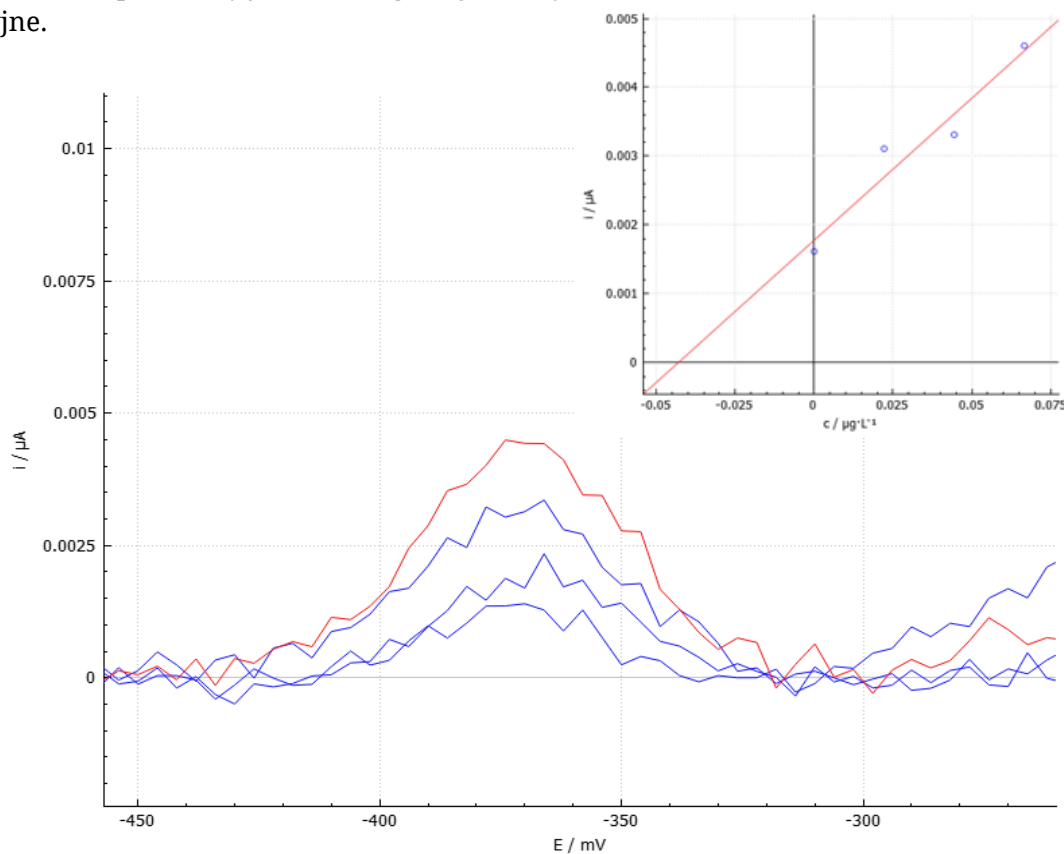
- Czas odtleniania: 5 minut
- Sposób rejestracji prądu: próbkowanie podwójne
- Potencjał początkowy E_p : -100 mV
- Potencjał końcowy E_k : 100 mV
- Czas zateżania: 30 s
- Potencjał schodka E_s : 1 mV
- Czas trwania impulsu: 20 ms

- Czas oczekiwania t_w : 10 ms
- Czas próbkowania t_p : 10 ms

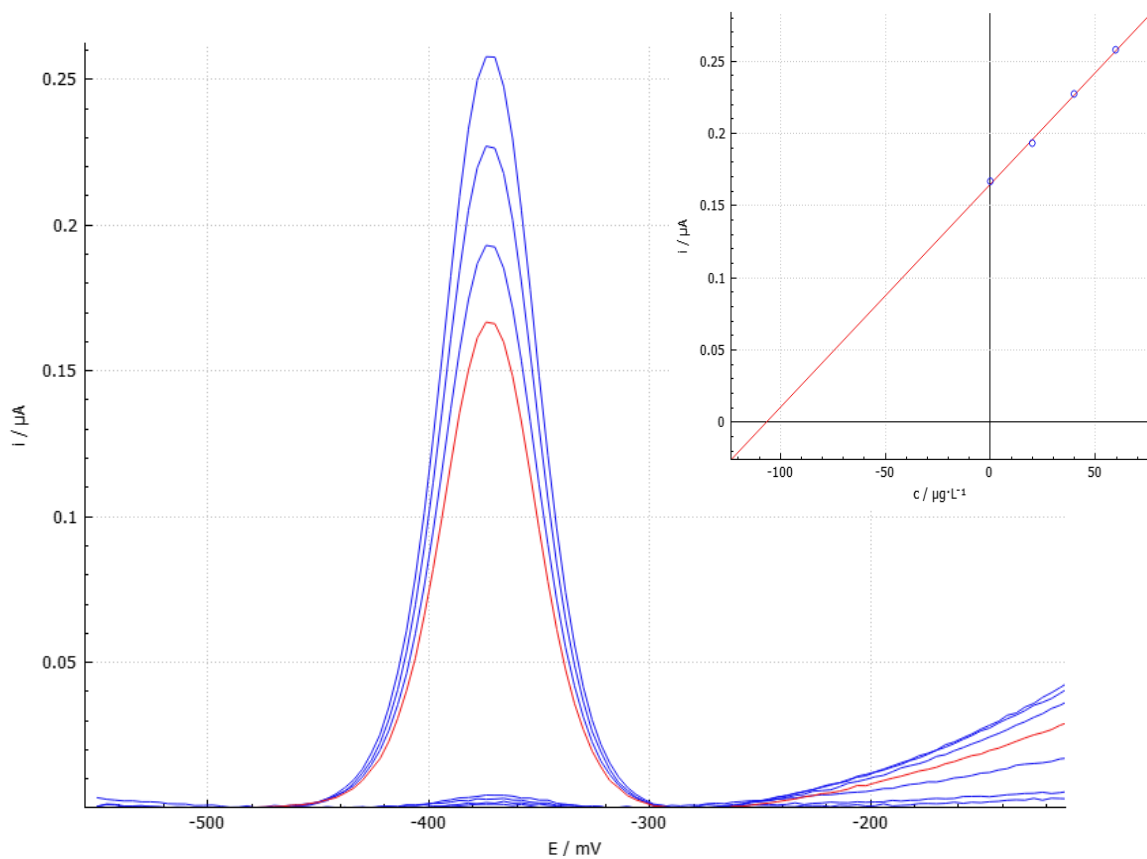
2.3.4. Wykonanie

Przed wykonaniem pomiarów złożono układ pomiarowy i oczyszczono elektrody za pomocą wody bidestylowanej. Kolejnym krokiem było sporządzenie roztworu elektrolitu podstawowego. W tym celu do naczynka o pojemności 5 ml wprowadzono 4 ml wody, 500 μl KNO_3 o stężeniu 3 mol/l. Bezpośrednio przed pomiarami ustalono wstępne parametry wykonywania oznaczenia, dokonano ich optymalizacji, dzięki czemu możliwe było ustalenie ostatecznych parametrów prowadzenia pomiaru, które najlepiej sprawdziły się podczas wykonywania badania. Pierwszy pomiar wykonano dla ślepej próby. Oznaczenie ołowiu w roztworach zmineralizowanych próbek wymienionych w **Tabeli 3**, przeprowadzono za pomocą metody wielokrotnego dodatku wzorca. Podczas oznaczania, do naczynka pomiarowego dodawano 500 μl próbki i trzykrotnie dodawano 10 μl wzorca analitycznego o stężeniu 10 mg/l i rejestrowano krzywe voltamperometryczne. Każdy pomiar powtórzono 3 razy. Otrzymane voltamogramy na **Rysunkach 3-7**, a w prawym górnym rogu odpowiadające im krzywe kalibracyjne uzyskane na podstawie metody dodatku wzorca, na których podstawie obliczono stężenie ołowiu w poszczególnych roztworach.

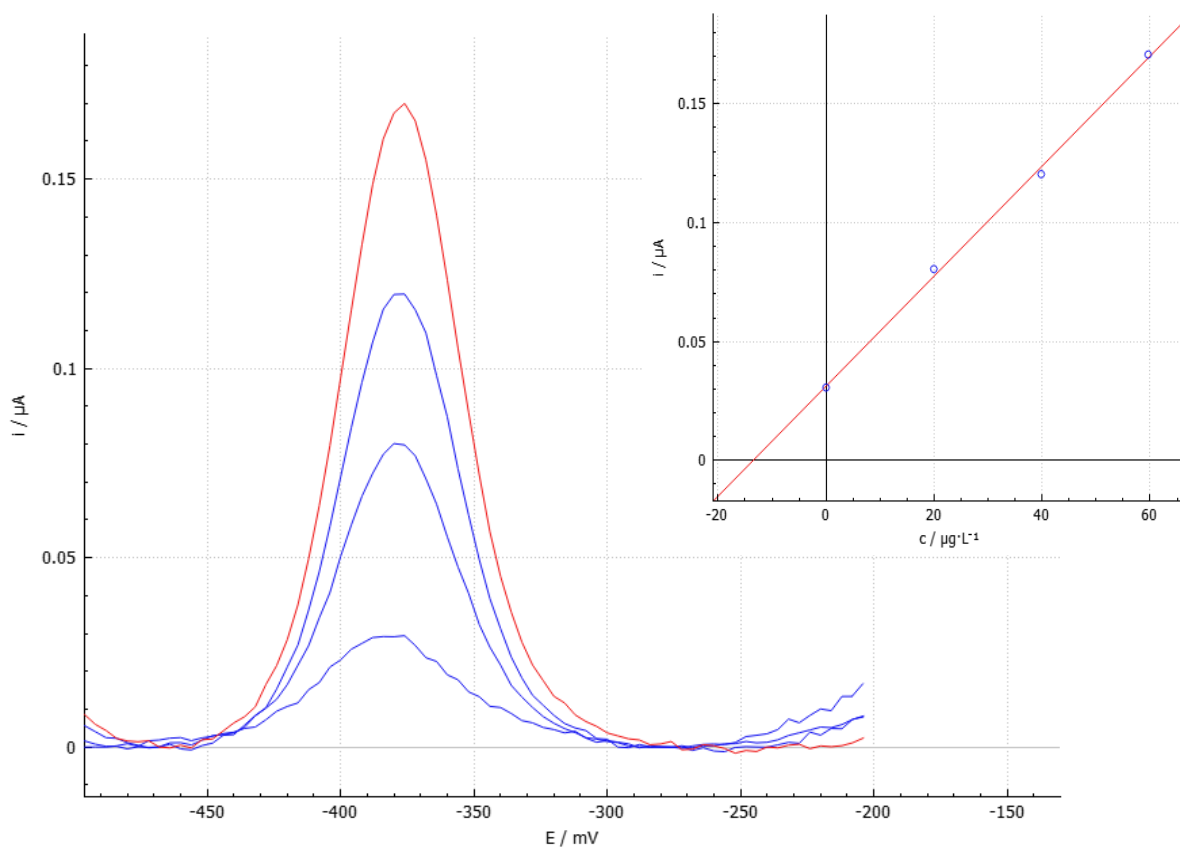
Rysunki 4-8 prezentują voltamogramy zarejestrowane podczas badań oraz zależności kalibracyjne.



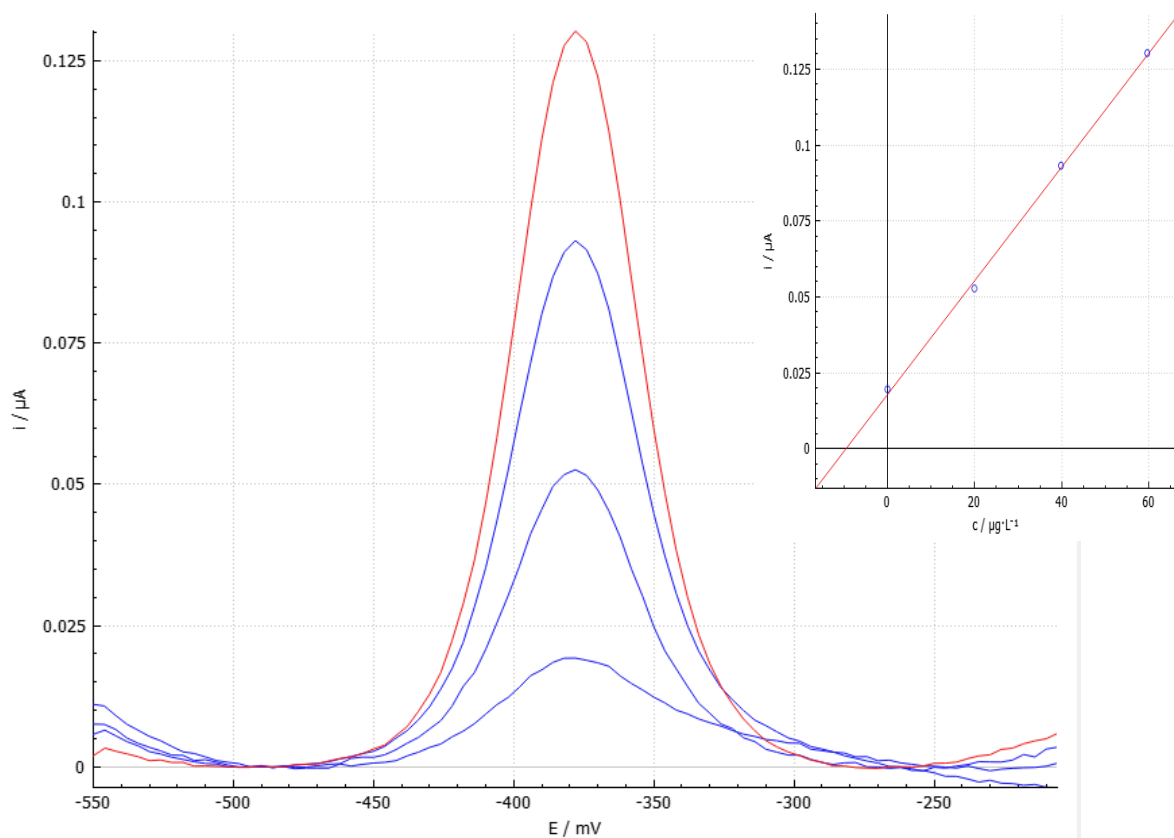
Rysunek 4. Voltamogramy oraz krzywa kalibracyjna dla ślepej próby.



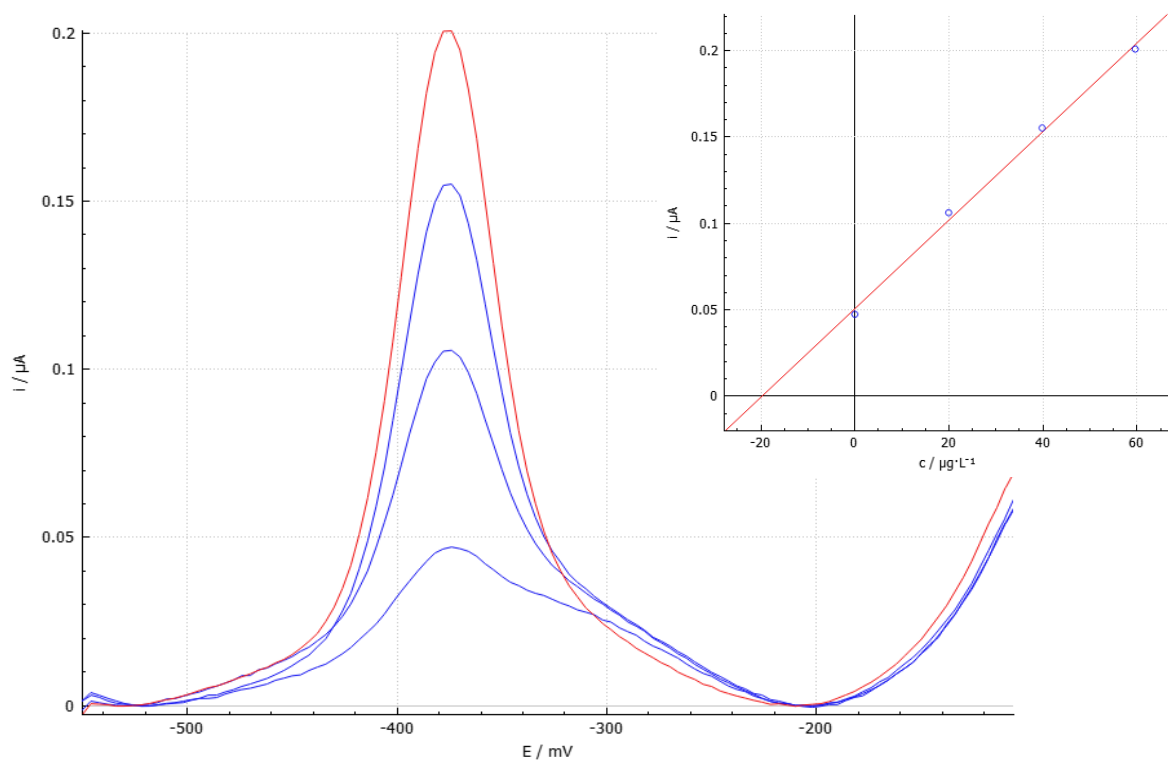
Rysunek 5. Woltamogramy oraz krzywa kalibracyjna dla próbki ziemi.



Rysunek 6. Woltamogramy oraz krzywa kalibracyjna dla próbki trzonu grzyba 1.



Rysunek 7. Woltamogramy oraz krzywa kalibracyjna dla próbki trzonu grzyba 2.



Rysunek 8. Woltamogramy oraz krzywa kalibracyjna dla próbki kapelusza grzyba.

3. Wyniki pomiarów i dyskusja

3.1. Oznaczanie cynku w próbkach metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej

Tabela 4. Wyniki pomiarów metodą ASA oraz obliczone rzeczywiste stężenia.

L.p.	Próbki	Wynik pomiaru [mg/l]	Obliczone stężenie [mg/l]
1.	Ślepa próba	0.0246 ± 0.0007	-
2.	Trzon grzyba cz. 1	19.99 ± 0.54	12.60 ± 0.32
3.	Trzon grzyba cz. 2	13.73 ± 0.12	11.00 ± 0.17
4.	Kapelusz grzyba	23.13 ± 0.10	13.97 ± 0.14
5.	Ziemia	36.46 ± 0.99	109.24 ± 0.58

Wyniki stężeń cynku uzyskane w poszczególnych częściach grzyba są zbliżone do siebie. Jednak można zaobserwować zróżnicowanie wyników w zależności od wybranego fragmentu grzyba, większe stężenie pierwiastka w kapeluszu niż w jego trzonie. Na tej podstawie można stwierdzić, że trzon grzyba jest tylko elementem wewnętrznego transportu składników mineralnych, które akumulują się w kapeluszu. Procesy wchłaniania metali ciężkich z podłoża zależne są od wielu czynników, w tym genetycznych i środowiskowych (klimat, gleba, czynniki antropogeniczne). Największe stężenie cynku, prawie dziesięciokrotnie wyższe uzyskano w próbkach ziemi pobranej z warstwy znajdującej się pod grzybem. Wykonane badania pozwala wnioskować, że znajdowanie się złóż rud cynku pod terenem nadleśnictwa, ma wpływ na zawartość tego pierwiastka w glebie jak i w grzybach rosnących na niej.

3.2. Oznaczanie ołowiu w próbkach metodą anodowej woltamperometrii strippingowej- techniką impulsową różnicową.

Tabela 5. Wyniki pomiarów uzyskanych metodą anodowej woltamperometrii strippingowej- techniką impulsowo- różnicową

Lp.	Nazwa	Wynik pomiaru [μg/l]	Wyznaczone stężenie w naczynku Pb [μg/l]
1	Ślepa próba	0.04 ± 0.01	-
2	Trzon grzyba cz. 1	13.20 ± 1.70	10.4 ± 0.7
3	Trzon grzyba cz. 2	9.60 ± 1.40	8.7 ± 0.9
4	Kapelusz grzyba	19.80 ± 2.20	14.1 ± 1.3
5	Ziemia	106.80 ± 1.80	48.8 ± 0.9

Otrzymane w wyniku badań stężenia cynku i ołowiu przeliczono na ilość metalu przypadającą na 1 kg suchej masy próbek. Do obliczeń wykorzystano masy naważek, z których, w wyniku mineralizacji, otrzymano 50ml roztwory, które następnie wykorzystano w badaniach. W Tabeli 5 zestawiono otrzymane zawartości metali z dopuszczalnymi zawartościami podanymi w literaturze.

Tabela 6. Porównanie obliczonych wyników z danymi literaturowymi.

Lp.	Nazwa	Stężenie	Stężenie cynku [mg/kg]	Stężenie ołowiu [mg/kg]
1	Trzon grzyba cz. 1		19.99	0.16
2	Trzon grzyba cz. 2	Obliczone	13.73	0.17
3	Kapelusz grzyba		23.13	0.2
		Dopuszczalne	[-]	0.2

Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Zdrowia [5] zawartość cynku w spożywanej żywności powinna być taka, aby przy zalecanym dziennym dawkowaniu produktu ich pobranie nie przekraczało wartości zapotrzebowania dziennego. Dzielne zapotrzebowanie na cynk zmienia się w zależności od wieku. Dla osób dorosłych jest to 10-15 mg. Wysoka zawartość tego pierwiastka w pobranych grzybach nie stanowi jednak znacznego problemu, gdyż cynk jest niezbędnym mikroelementem dla prawidłowego funkcjonowania organizmu. Istotnym problemem jest jednak wysoka zawartość ołowiu w omawianych próbkach. Dla trzonka grzyba jest niższa od dopuszczalnej wartości, natomiast w próbce kapelusza obliczone stężenie wyniosło 0.2 mg/kg czyli zrównało się z wartością dopuszczalną. Mimo, że dopuszczalne stężenie nie zostało przekroczone, to nawet taka ilość ołowiu może mieć niekorzystny wpływ na ludzkie zdrowie.

4. Wnioski

Położenie Nadleśnictwa Olkusz w bliskim sąsiedztwie kopalni rud cynku i ołowiu ma wpływ na zawartość tych metali ciężkich w glebach, grzybach i roślinności leśnej. Ilość metali jest największa w wierzchnich warstwach gleb, dlatego badana próbka została pobrana z 30 centymetrów głębokości. Grzyby również kumulują cynk i ołów, a ryzyko dla zdrowia i człowieka ze strony wymienionych pierwiastków wynika z faktu, że ich sole nieorganiczne to substancje toksyczne i stwarzają realne ryzyko dla zdrowia ludzi spożywających zanieczyszczone grzyby. Niskie stężenia tych pierwiastków w organizmie człowieka nie powodują od razu widocznych negatywnych skutków, dopiero po pewnym czasie. Badania wykonane potwierdziły negatywny wpływ obszarów górniczych na lasy.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że transport metali ciężkich z gleby poprzez korzeń grzyba i trzon, powoduje nadmierną ich kumulację w kapeluszu.

Literatura

- [1] <http://www.olkusz.katowice.lasy.gov.pl> (odwiedzona w dniu 10.11.18r.)
- [2] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 stycznia 2003 r. w sprawie maksymalnych poziomów zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych, które mogą znajdować się w żywności, składnikach żywności, dozwolonych substancjach dodatkowych, substancjach pomagających w przetwarzaniu albo na powierzchni żywności. (Dz.U. 2003 nr 37 poz. 326).
- [3] E.A. Adamiak, S. Kalembasa, B. Kuziemska, *Zawartość metali ciężkich w wybranych gatunkach grzybów jadalnych*, Katedra Gleboznawstwa i Chemii Rolniczej, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach.
- [4] *Instrumentalne metody analizy chemicznej*, pod red. W.W. Kubiaka, J. Gołasia, Wyd. Nauk. Akapit, 2006.
- [5] J.Namieśnik, *Przygotowanie próbek do analizy- klucz do sukcesu analitycznego*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 2000.