

## Akumulacija kadmija i žive u jestivim saprotrofnim i ektomikoriznim gljivama

### Sažetak

Cilj ovog istraživanja bio je utvrditi koncentraciju kadmija i žive u 10 vrsta jestivih gljiva i supstratu tla sa područja Žumberka te prikladnost gljiva kao bioakumulatora navedenih elemenata. Analitički postupak određivanja koncentracija teških metala proveden je metodom induktivno spregnute plazme optičkom emisijom spektrometrije (ICP-OES; Optima 8000, Perkin Elemer, SAD) sa ugrađenim uređajem za automatsko uzorkovanje. Najviša prosječna koncentracija kadmija od 1,83 mg kg<sup>-1</sup> ustanovljena je u vrsti *Agaricus campestris*, dok je najviša vrijednost žive utvrđena u vrsti *Boletus aestivalis* (1,32 mg kg<sup>-1</sup>). Koncentracija kadmija i žive utvrđena u anatomskim djelovima istraživanih vrsta gljiva bila je različita, pri čemu je značajno veća ( $p < 0,05$ ) koncentracija navedenih metala utvrđena u klobuku u odnosu na stručak. Biokoncentracijski faktor za kadmij i živu u analiziranim gljiva bio je veći od 1. Istraživane saprotrofne vrste gljiva akumulirale su veće koncentracije ispitivanih metala u odnosu na simbiotske, izuzev vrsta roda *Boletus*, koje su se pokazale najbolji akumulacijski potencijal prema živi. Usporedbom koncentracija kadmija i žive u gljivama i propisanim zakonskim odredbama, može se zaključiti da konzumacija istih ne predstavlja negativan učinak na zdravlje ljudi.

**Cljučne riječi:** kadmij, živa, jestive gljive, bioakumulacija, ekologija

### Uvod

Povećanje broja stanovnika, intenzivna industrijalizacija i urbanizacija uzrokovali su povećanu emisiju štetnih supstanci u okolišu osobito teških metala. Brojni tehnološki napreci, poboljšani sustavi proizvodnje i zbrinjavanja otpada uz monitoring i direktive ograničavanja emisija doveli su do djelomičnog pada trenda emisije teških metala u Europi. Međutim, zbog njihovih akumulativnih svojstva sve je veća koncentracija teških metala u prirodi, čime se ugrožavaju živi organizmi i ekosustavi u kojima žive. Akumulacijom u živim organizmima, teški metali ometaju razne fiziološke procese, a vrsta metala i akumulirana koncentracija uvjetuju različite negativne učinke na rast i razvoj istih. Međutim, gljive kao zasebna mikrobiološka skupina organizama poznate su po mogućnosti akumulacije teških metala i razvoja u uvjetima toksičnim za većinu drugih vrsta (Falandysz i Borovička, 2013., Petkovšek i Pokorny, 2013; Širić i sur., 2016a). Navedeno ukazuje na činjenicu da gljive imaju učinkovit sustav koji im omogućuje usvajanje teških metala u oblicima koji negativno ne utječu na njihov rast i razvoj. Zbog iznimno učinkovitog sustava usvajanja i pohrane teških metala gljive imaju izuzetno dobar bioakumulacijski potencijal, a koji ovisi o mnogobrojnim vanjskim (okolišnim) čimbenicima i mehanizmima unutar gljive (Alonso i sur., 2000). Okolišni čimbenici poput razine organske tvari u supstratu na kojem rastu gljive, pH-vrijednosti supstrata i koncentracije metala u tlu te sama vrsta gljive odnosno morfološki dio plodišta (klobuk i stručak), vrijeme fruktifikacije i starosti micelija mogu utjecati na akumulaciju teških metala u gljivama (Kalač, 2010). Mnogobrojne su uloge gljiva u prirodi, od bio-razgrađivača, preko pospješivanja rasta biljaka mikorizom pa sve do njihove upotrebe kao hrane. Plodišta gljiva su cijenjena zbog njihovih kemijskih, nutritivnih i organoleptičkih svojstava, a samim time i mogućnosti primjene u prehrani. Uzevši u obzir

<sup>1</sup> Doc.dr.sc. Ivan Širić, Marko Mihaljević, bacc. ing. agr., prof.dr.sc. Ivo Grgić, doc.dr.sc. Ivica Kos  
Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet, Svetošimunska cesta 25, 10000 Zagreb, Hrvatska (isiric@agr.hr)

bio-akumulativna svojstva gljiva prema teškim metalima, gljive predstavljaju potencijalnu prijetnju za zdravlje ljudi konzumacijom istih. Živa i kadmij se koriste kao pouzdani indikatori onečišćenja okoliša teškim metalima. Kadmij u gljivama iz nezagađenih područja rijetko prelazi koncentraciju od  $10 \text{ mg kg}^{-1}$ , dok u zagađenim područjima može biti i nekoliko puta veća (Petkovšek i Pokorny, 2013). Gljive uspješno akumuliraju živu, čak i ako se u tlu nalazi u tragovima. Kako je živa jedan najtoksičnijih i najopasnijih zagađivača njena akumulacija u gljivama može biti opasna za konzumaciju. Gljive iz roda *Boletus* su poznate kao najbolji akumulatori žive od svih istraživanih vrsta gljiva, dosežući koncentraciju i do 400 puta veću od supstrata na kojem razvijaju plodno tijelo (Falandysz *i sur.*, 2007). Stoga, cilj rada bio je odrediti koncentraciju kadmija i žive u gljivama i tlu na kojem rastu, distribuciju navedenih metala po anatomskim dijelovima gljive te utvrditi mogućnost gljiva kao bioakumulatora teških metala i utvrditi njihovu potencijalnu toksičnost konzumacijom istih.

## Materijal i metode

Uzorkovanje gljiva i supstrata (tla) je provedeno na području Žumberka. Istraživano područje je prožeto mješovitom šumom u kojoj prevladavaju stabla vrsta *Quercus sp.*, *Fagus sylvatica* L. Uzorkovano je 10 vrsta jestivih gljiva, od svake po 20 uzoraka. Uzorkovane gljive sastojale su se od 4 vrste saprotrofa koji rastu na tlu (*Agaricus campestris* (L) Fries, *Clitocybe inversa* (Scop. ex Fr.) Pat., *Clitocybe nebularis* Batsch. ex Fr. i *Macrolepiota procera* (Scop. ex Fr.) Sing.), jedne saprotrofne vrste koja raste na odumrlom drveću (*Armillaria mellea* (Vahl. ex Fr.) Karst) i pet ektomikoriznih vrsta (*Boletus aestivalis* Paulet ex Fries, *Boletus edulis* Bull. ex Fries, *Lactarius deterrimus* Groger, *Tricholoma portentosum* (Fr.) Quelet, *Tricholoma terreum* (Schff. ex Fr.) Kummer). Nasumičnim odabirom uzorkovane su reprezentativne gljive potpuno razvijenog i zrelog plodnog tijela. Istovremeno je uzorkovano tlo na mjestima uzorkovanja gljiva. Odbačeni su svi oštećeni i deformirani primjerci gljiva. Determinacija navedenih vrsta gljiva provedena je prema Bošcu (2005 i 2008). Nakon toga, uzorci gljiva su očišćeni te su odvojeni stručni gljiva od klobuka i zasebno su analizirani. Zatim su uzorci sušeni do konstantne mase u peći na  $60^\circ\text{C}$  kroz 48 sati te su usitnjeni uz pomoć laboratorijskog mlina Retsch SM2000. Svaki uzorak je označen i dokumentiran te naknadno analiziran

### *Analiza pH – vrijednosti i sadržaj organske tvari*

Vrijednost pH u tlu određena je potenciometrijski u otopini tla i destiliranoj vodi u omjeru 1: 5 pomoću pH-metra IQ 150 (IQ Scientific Instruments, USA). Razina organske tvari u tlu određena je gravimetrijskom metodom. Suho tlo odvagano je u lončiću za žarenje. Potom je uzorak žaren na  $550^\circ\text{C}$  16 sati u peći za žarenje (Select-Horn. Selecta). Nakon toga se uzorak ponovo važe i razlika u masi prije i poslije žarenja ukazuje na razinu organske tvari u uzorku. Omjerom uzorka i mase organske tvari u uzorku dobiva se udio organske tvari u uzorku odnosno tlu.

### *Analiza teških metala*

Laboratorijsko posuđe za određivanje elemenata u tragovima prije analize je očišćeno namakanjem 24 sata u otopini etilen-diamin-tetraoctene kiseline (EDTA; Kemika, Hrvatska; 5% v/v), nakon čega je 24 sata bilo umočeno u  $\text{HNO}_3$  (10% v/v; TTT Ltd.). Uzorci su osušeni na konstantnu masu u peći na  $60^\circ\text{C}$  kroz 48 sati i usitnjeni laboratorijskim uređajem Retsch SM2000. Odvaganih 0,5 g uzorka preneseno je u PTFE posudice te im je dodano 5 mL

HNO<sub>3</sub> (65%, Suprapur, Merck, Njemačka). Tako pripremljeni uzorci stavljeni su mikrovalnu peć (Milestone microwave laboratory system, MLS 1200 mega, SAD) na razgradnju. Nakon razgradnje uzorci su ohlađeni u vodenoj kupelji, te preko lijevka preneseni u plastične tikvice i razrijeđeni do 25 mL deioniziranom vodom. Tako pripremljeni uzorci preneseni su u plastične epruvete i analizirani metodom induktivno spregnute plazme-optičkom emisijom spektrometrije (ICP-OES; Optima 8000, Perkin Elmer, SAD) sa ugrađenim uređajem za automatsko uzorkovanje. Koncentracije žive određene na AAS živinim analizatorom (AMA 254 Advanced Mercury Analyser, Leco, Poljska), koji koristi metodu direktnog izgaranja uzorka u atmosferi bogatoj kisikom.

Biokoncentracijski faktor je izračunat kao kvocjent koncentracije teških metala koji se nalaze u gljivama i supstratu tla gdje se razvijaju i rastu iste.

## Rezultati

Rezultati analize tla prikazani su u tablici 1. Vrijednosti pH u tlu bile su u rasponu od 4,11 do 7,42 kod najkalkalnijih dijelova, sa srednjom vrijednosti od 6,47. Razina organske tvari je varirala ovisno o uzorku. Najmanja izmjerena vrijednost iznosila je 3,30 %, dok je maksimalna vrijednost organske tvari iznosila 22,40 %. Srednja vrijednost organske tvari u tlu bila je 13,00 %. Izmjerene koncentracije kadmija bile su u rasponu od 0,22 do 0,79 mg kg<sup>-1</sup>, dok je prosječna vrijednost iznosila 0,51 mg kg<sup>-1</sup>. Nadalje, ustanovljene koncentracije žive u supstratu tla bile su između 0,05 i 0,09 mg kg<sup>-1</sup>, dok je utvrđena stradnja vrijednost od 0,061 mg kg<sup>-1</sup>.

**Tablica 1.** Vrijednost pH, organska tvar i koncentracija kadmija i žive u tlu istraživanog područja (mg kg<sup>-1</sup>)

**Table 1.** pH, organic matter and concentration of cadmium and mercury in soil supstrate from study area (mg kg<sup>-1</sup>)

	Srednja vrijednost ± sd	Min.	Max.	C.V.%
pH	6,47 ± 1,12	4,11	7,42	15,44
O.T. %	13,00 ± 13,34	3,30	22,4	102,61
Cd (mg kg <sup>-1</sup> )	0,51 ± 0,30	0,22	0,79	38,46
Hg (mg kg <sup>-1</sup> )	0,056 ± 0,02	0,05	0,09	16,39

Srednja vrijednost ± standardna devijacija; Min. – Najmanja vrijednost; Max. – najveća vrijednost; C.V. – koeficijent varijabilnosti; O.T – organska tvar. Mean ± standard deviation; Minimum; Maximum; C.V. - coefficient of variability; O.T. – organic matter.

Tablica 2 prikazuje ukupne prosječne vrijednosti kadmija u plodištu gljiva, prosječne koncentracije kadmija u anatomskim dijelovima klobuku i stručku te omjer koncentracije između klobuka i stručka. Iz navedne tablice razvidno je kako se koncentracija Cd značajno razlikovala između istraživanih vrsta gljiva, ali i između anatomskih dijelova plodnog tijela (klobuka i stručka). Pri tome, značajno veća ( $p < 0,05$ ) koncentracija Cd utvrđena je u klobuku u odnosu na stručak u svim analiziranim vrstama gljiva. Najveća razlika u koncentraciji kadmija između klobuka i stručka utvrđena za vrstu *T. terreum* (1,58). Najveća prosječna koncentracija kadmija utvrđena je u saprotrofnoj vrsti *A. campestris* (1,83 mg kg<sup>-1</sup>), dok je

najniža koncentracija ustanovljena u ektomikoriznoj vrsti *L. deterrimus* (0,63 mg kg<sup>-1</sup>). Sukladno navedenom, najveće prosječne koncentracije u anatomskim djelovima kolobuku i stručku utvrđene su u navedenoj vrsti *A. campestris* (2,23 i 1,42 mg kg<sup>-1</sup>), dok su najniže prosječne vrijednosti kadmija u klobuku i stručku utvrđene u vrsti *L. deterrimus* (0,73 i 0,52 mg kg<sup>-1</sup>). Koncentracije kadmija u ostalim analiziranim vrstama gljiva razvidne su iz tablice 2.

**Tablica 2.** Koncentracija kadmija u istraživanim saprotrofnim i ektomikoriznim vrstama gljiva (mg kg<sup>-1</sup>)

**Table 2.** Cadmium concentration in the analysed saprotrophic and ectomycorrhizal species of mushrooms (mg kg<sup>-1</sup>)

Vrsta	Plodno tijelo	Klobuk	Stručak	R.Z.	Q k/s
<i>Agaricus campestris</i>	1,83 ± 0,43 <sup>a</sup>	2,23 ± 0,25	1,42 ± 0,18	***	1,57
<i>Armillaria mellea</i>	0,78 ± 0,11 <sup>e</sup>	0,94 ± 0,03	0,61 ± 0,04	***	1,54
<i>Boletus aestivalis</i>	1,28 ± 0,12 <sup>c</sup>	1,37 ± 0,04	1,18 ± 0,03	*	1,16
<i>Boletus edulis</i>	1,40 ± 0,17 <sup>b</sup>	1,53 ± 0,06	1,27 ± 0,04	*	1,20
<i>Clitocybe inversa</i>	1,23 ± 0,09 <sup>c</sup>	1,32 ± 0,02	1,14 ± 0,03	**	1,16
<i>Clitocybe nebularis</i>	1,30 ± 0,08 <sup>bc</sup>	1,44 ± 0,04	1,16 ± 0,02	**	1,24
<i>Lactarius deterrimus</i>	0,63 ± 0,23 <sup>e</sup>	0,73 ± 0,16	0,52 ± 0,07	**	1,40
<i>Macrolepiota procera</i>	1,51 ± 0,37 <sup>b</sup>	1,74 ± 0,24	1,28 ± 0,06	***	1,36
<i>Tricholoma portentosum</i>	1,08 ± 0,14 <sup>d</sup>	1,20 ± 0,04	0,95 ± 0,07	**	1,26
<i>Tricholoma terreum</i>	0,71 ± 0,21 <sup>e</sup>	0,87 ± 0,13	0,55 ± 0,08	**	1,58

Rezultati su prikazani kao prosječne vrijednosti ± standardna devijacija.

Q k/s – kvocjent koncentracije kadmija između klobuka i stručka.

R.Z. – razina značajnosti u koncentraciji kadmija između klobuka i stručka: \*:p < 0,05; \*\*:p < 0,01; \*\*\*:p < 0,001.

<sup>a, b, c, d, e</sup>: vrijednosti unutar stupca označene različitim slovom značajno se razlikuju: p < 0,05.

Results are presented as least square means ± standard deviation

Q k/s - the quotient of the cadmium concentration between the cap and stem

Level of significance in cadmium concentration between the cap and stem: \*:p < 0.05; \*\*:p < 0.01; \*\*\*:p < 0.001.

<sup>a, b, c, d, e</sup>: values in the column marked with different letters are significantly different: p < 0.5.

U tablici 3 prikazane su ukupne prosječne koncentracije žive u istraživanim vrstama gljiva, prosječne koncentracije u anatomski djelovima klobuku i stručku te omjer koncentracije žive između klobuka i stručka. Najveća prosječna koncentracija žive u plodnom tuije-lu istraživanih vrsta gljiva od 1,32 mg kg<sup>-1</sup> ustanovljena je u ektomikoriznoj vrsti *Boletus*

*aestivalis*, dok je najniže vrijednosti utvrđene u saprotrofnoj vrsti *Armillaria mellea* (0,19 mg kg<sup>-1</sup>). Navedene vrste, akumulirale su i najviše odnosno najniže koncentracije žive u svojim anatomskim dijelovima klobuku i stručku (tablica 3). Značajno veća (p < 0,05; 0,01; 0,001) koncentracija žive utvrđena je u klobuku u odnosu na stručak u svim analiziranim vrstama gljiva. Pri tome, omjer koncentracije Hg između kolobuka i stručka bio je različit ovisno o vrsti gljive, a najveća razlika u koncentraciji između klobuka i stručka utvrđena je u vrsti *Armillaria mellea* (1,71).

**Tablica 3.** Koncentracija žive u istraživanim saprotrofnim i ektomikoriznim vrstama gljiva (mg kg<sup>-1</sup>)

**Table 3.** Mercury concentration in the analysed saprotrophic and ectomycorrhizal species of mushrooms (mg kg<sup>-1</sup>)

Vrsta	Plodno tijelo	Klobuk	Stručak	R.Z.	Q k/s
<i>Agaricus campestris</i>	1,13 ± 0,26 <sup>b</sup>	1,28 ± 0,14	0,97 ± 0,12	**	1,32
<i>Armillaria mellea</i>	0,19 ± 0,11 <sup>f</sup>	0,24 ± 0,05	0,14 ± 0,04	**	1,71
<i>Boletus aestivalis</i>	1,32 ± 0,18 <sup>a</sup>	1,51 ± 0,11	1,13 ± 0,07	***	1,34
<i>Boletus edulis</i>	1,25 ± 0,14 <sup>ab</sup>	1,46 ± 0,09	1,03 ± 0,05	***	1,42
<i>Clitocybe inversa</i>	0,76 ± 0,09 <sup>de</sup>	0,85 ± 0,03	0,66 ± 0,04	*	1,29
<i>Clitocybe nebularis</i>	0,85 ± 0,15 <sup>c</sup>	0,97 ± 0,09	0,72 ± 0,06	**	1,35
<i>Lactarius detterimus</i>	0,60 ± 0,12 <sup>e</sup>	0,69 ± 0,07	0,51 ± 0,05	**	1,35
<i>Macrolepiota procera</i>	0,96 ± 0,2 <sup>c</sup>	1,15 ± 0,17	0,77 ± 0,09	***	1,49
<i>Tricholoma portentosum</i>	0,80 ± 0,17 <sup>cd</sup>	0,87 ± 0,06	0,71 ± 0,08	*	1,21
<i>Tricholoma terreum</i>	0,31 ± 0,08 <sup>f</sup>	0,39 ± 0,05	0,23 ± 0,03	**	1,70

Rezultati su prikazani kao prosječne vrijednosti ± standardna devijacija.

Q k/s – kvocijent koncentracije žive između klobuka i stručka.

R.Z. – razina značajnosti u koncentraciji žive između klobuka i stručka: \*:p < 0,05; \*\*:p < 0,01; \*\*\*:p < 0,001.

<sup>a, b, c, d, e, f</sup>: vrijednosti unutar stupca označene različitim slovom značajno se razlikuju: p < 0,05.

Results are presented as least square means ± standard deviation

Q k/s - the quotient of the mercury concentration between the cap and stem

Level of significance in mercury concentration between the cap and stem: \*:p < 0.05; \*\*:p < 0.01; \*\*\*:p < 0.001.

<sup>a, b, c, d, e</sup>: values in the column marked with different letters are significantly different: p < 0.5.

U tablici 4. prikazane su vrijednosti biokoncentracijskog faktora u istraživanim vrstama gljiva za metale kadmij i živu. Iz navedene tablice razvidno je kako se vrijednosti BCF znatno razlikuju ovisno o vrsti gljive. Također, sukladno utvrđenim različitim koncentracijama teških metala u antomskim dijelovima plodnog tijela, izračunate su i različite vrijednosti biokoncentracijskog faktora između klobuka i stručka. Biokoncentracijski faktor za kadmij bio su u rasponu od 1,08 u stručku vrste *Tricholoma terreum* do 4,37 u klobuku vrste *Agaricus campestris*. Vrijednosti biokoncentracijskog faktora za živu bile su u rasponu od 4,11 za vrstu *Tricholoma terreum* do 26,96 za vrstu *Boletus edulis*.

**Tablica 4.** Biokoncentracijski faktori za istraživane vrste gljiva (BCF)

**Table 4.** Bioconcentration factors for the analysed species of mushrooms (BCF)

Vrsta	BCF					
	Cd			Hg		
	Ukupno	Klobuk	Stručak	Ukupno	Klobuk	Stručak
<i>Agaricus campestris</i>	<b>3,59</b>	<b>4,37</b>	2,78	20,18	22,86	17,32
<i>Armillaria mellea</i>			*			
<i>Boletus aestivalis</i>	2,51	2,69	2,31	<b>23,57</b>	<b>26,96</b>	20,18
<i>Boletus edulis</i>	2,75	3,00	2,49	22,32	26,07	18,39
<i>Clitocybe inversa</i>	2,41	2,59	2,24	13,57	15,18	11,79
<i>Clitocybe nebularis</i>	2,55	2,82	2,27	15,18	17,32	12,86
<i>Lactarius detterimus</i>	1,24	1,43	1,02	10,71	12,32	9,11
<i>Macrolepiota procera</i>	2,96	3,41	2,51	17,14	20,54	13,75
<i>Tricholoma portentosum</i>	2,12	2,35	1,86	14,29	15,54	12,68
<i>Tricholoma terreum</i>	<b>1,39</b>	1,71	<b>1,08</b>	<b>5,54</b>	6,96	<b>4,11</b>

\* Raste na odumrlom stablu; BCF – biokoncentracijski faktor.

\*Wood-decaying; BCF – bioconcentration factor

## Rasprava

Predmetnim istraživanjem utvrđeno je da sve analizirane vrste akumuliraju kadmij u znatno većim količinama u odnosu na supstrat na kojem rastu i razvijaju svoja plodna tijela. Kao najbolji sakupljač kadmija pokazala se vrsta *Agaricus campestris*, a što je u suglasju sa rezultatima istraživanja Petkovšeka i Pokornya (2013). U rezultatima istraživanja navedenih autora uzorkovanje je provedeno na šumskom nezagađenom području te blizu starog postrojenja za obradu metala u Sloveniji, a *Agaricus campestris* je bila vrsta koja akumulira kadmij u koncentraciji čak do 8.93 mg kg<sup>-1</sup>. Također, Kalač i Svoboda (2000) te

Sarikurkcu *i sur.* (2011) u svojim istraživanjima navode gljive iz roda *Agaricus* (10 – 55 mg kg<sup>-1</sup>) kao hiperakumulatore za kadmij. Nadalje, visoka koncentracija kadmija ustanovljena je i u vrsti *Macrolepiota procera* (1,51 mg kg<sup>-1</sup>), a zatim slijede ektomikorizne vrste gljiva iz roda *Boletus*. Suprotno navedenom, najniža koncentracija kadmija određena je u ektomikoriznoj vrsti *Lactarius deterrimus* što je jako slično rezultatima istraživanja Petkovšeka i Pokornya (2013). Širić (2014) pretpostavlja da je glavni razlog tako niske koncentracije kadmija u toj ektomikoriznoj vrsti (u odnosu na saprotrofe) dublji micelij i simbiotska veza sa smrekom (*Picea excelsa*) koja akumulira dio kadmija. Također, pretpostavlja se da saprotrofne vrste imaju veću sposobnost akumulacije kadmija radi svojstva kadmija koji je metal gornjih horizonata tla i samim time je više dostupan saprotrofnim vrstama koje razvijaju micelij na toj dubini u odnosu na ektomikorizne vrste. Nadalje, distribucija kadmija nije ravnomjerno raspoređena unutar plodnog tijela istraživanih gljiva. Znatno veća koncentracija kadmija utvrđena je u klobuku u odnosu na stručak, što potvrđuju rezultati istraživanja Thomet *i sur.* (1999), te Kojta *i sur.* (2012). Autori navode da na distribuciju kadmija u anatomskim dijelovima plodnog tijela nije utjecala vrsta gljive ni akumulacija drugih elemenata, što upućuje na zaključak da je usvajanje kadmija i njegova raspodjela kontrolirano s dva odvojena mehanizma. Temeljem utvrđenih koncentracija kadmija u supstratu tla i plodnom tijelu gljive, izračunate su vrijednosti biokoncentracijskog faktora. Ustanovljene vrijednosti biokoncentracijskog faktora bile su veće od 1 za sve analizirane vrste gljiva. Obzirom da je kadmij metal površinskog sloja tla, najbolja bioakumulacijska svojstva ustanovljena su u saprotrofnim vrstama gljiva *Agaricus campestris* i *Macrolepiota procera*. Navedeno potvrđuju Jarzynska *i sur.* (2011), koji su utvrdili vrijednosti BCF u vrsti *Macrolepiota procera* između 3,1 i 6,8 ovisno o lokalitetu uzorkovanja, dok Kojta *i sur.*, (2012) navode znatno veći BCF od 40 u prikazanoj vrsti. Također, Širić *i sur.* (2016b) navode iznimno dobra bioakumulacijska svojstva gljiva iz roda *Agaricus* i *Macrolepiota* prema metalu kadmiju, a što je sukladno rezultatima predmetnog istraživanja.

Iz rezultata istraživanja razvidno je bioakumulacijsko svojstvo istraživanih gljiva prema metalu živi. Tako je, najviša koncentracija žive utvrđena u vrstama roda *Boletus*, što je sukladno rezultatima istraživanja Falandysza *i sur.* (2002), Melgara *i sur.* (2009) te Širića *i sur.* (2016a). Iako još uvijek nema znanstvenog objašnjenja za ovaj fenomen iznimno visoke akumulacije žive od strane gljiva iz roda *Boletus*, Falandysz *i sur.*, (2007) smatraju da su cijevčice koje su dio plodišta gljiva iznimno bogate živom. Nadalje, saprotrofne vrste *Agaricus campestris* i *Macrolepiota procera* također akumuliraju znatne koncentracije žive. Nasuprot tome, saprotrofna vrsta koja raste na odumrlim stablima (*Armillaria mellea*) je sadržavala najnižu prosječnu koncentraciju žive, što potvrđuju rezultati istraživanja Žarskog *i sur.* (1999) i Širića *i sur.* (2017). Niska koncentracija žive u navedenoj vrsti pripisuje se supstratu na kojem raste, odnosno niskoj koncentraciji metalnih iona u stablu. Raspodjela toksičnog metala žive između ispitivanih anatomskih dijelova plodnog tijela gljiva bila je različita pri čemu je značajno veća koncentracija žive ustanovljena u klobuku u odnosu na stručak u svim analiziranim vrstama gljiva. Slične rezultate navode Melgar *i sur.* (2009), Širić *i sur.* (2016a), Širić *i sur.* (2016b), Falandysz, (2017), Širić *i sur.* (2017). koji su istraživali distribuciju žive između anatomskih dijelova plodnog tijela gljiva. Autori zaključuju kako spore na himeniju koje su sastavni dio klobuku akumuliraju veće koncentracije žive, jer sadrže više proteina i enzima na koje se veže živa, u odnosu na ostatak plodnog tijela gljiva. Nadalje, ustanovljene koncentracije žive u gljivama znatno su veće u odnosu na one u tlu (tablica 1). Sukladno tome, može se reći da su sve istraživane vrste

dobri sakupljači žive, jer su vrijednosti biokoncentracijskog faktora bile znatno veće od 1 u svim analiziranim vrstama gljiva. Navedeno je u skladu s rezultatima istraživanja Melgar *i sur.* (2009), te Falandysz *i sur.* (2011), Širić *i sur.* (2016a), Falandysz, (2017), Širić *i sur.* (2017) koji navode i veće vrijednosti biokoncentracijskog faktora, a što prpisuju vrsti gljive, odnosno području uzorkovanja.

Razina metala u samoniklim jestivim gljivama značajno je veća u odnosu na uzgojene gljive (Kalač *i sur.*, 2004). Moguće objašnjenje nije samo u različitom sastavu i zagađenosti supstrata, nego i u različitoj starosti micelija gljiva, koji može postojati nekoliko desetaka godina u prirodi, dok u uzgoju svega nekoliko mjeseci. Utvrđeni sadržaj kadmija i žive bio je znatno veći u odnosu na sadržaj u tipičnj biljnoj hrani kao što je voće, povrće i žitarice (Turkdogan *i sur.*, 2003). Međutim, mehanizam akumulacije teških metala u plodna tijela gljiva još uvijek je nedovoljno jasan. nagađa se da se radi o kelatnoj reakciji sa sulfhidrilnim skupinama metionina u tkivu gljiva (Melgar *i sur.*, 2009). Pritom treba uzeti u obzir da razlike u koncentracijama teških metala u gljivama mogu značajno proizlaziti iz razlika u području uzorkovanja, vremenu prikupljanja uzoraka, klimatskim prilikama (količini obočina na pojedinim lokalitetima), starosti gljiva, gustoći odnosno razvijenosti micelija te intervalu između fruktifikacije (plodonošenja) ispitivanih vrsta gljiva.

## Zaključci

Predmetnim istraživanjem utvrđena je koncentracija kadmija i žive u 10 samoniklim jestivih gljiva prikupljenih sa područja Žumberačke gore. Prikazani rezultati temelje se na uzorcima prikupljenim sa nezagađenog područja. Koncentracija istraživanih teških metala u gljivama uglavnom je bila pod utjecajem istraživane vrste gljive. Sve istraživane gljive okarakterizirane su kao dobri bioakumulatori kadmija i žive. Prosječna koncentracija istraživanih metala između anatomskih dijelova plodnog tijela bila je različita, pri čemu je veća koncentracija utvrđena u klobuku u odnosu na stručak. Temeljem utvrđenih koncentracija kadmija i žive u gljivama, a prema Pravilniku o najvećim dopuštenim koncentracijama u hrani (NN 154/2008), može se zaključiti kako konzumacija istih ne predstavlja negativan učinak na zdravlje ljudi. Međutim, razine teških metala u samoniklim jestivim gljivama potrebno je češće analizirati, kako bi identificirali, procijenili i kontrolirali moguću opasnost od izlaganja teškim metalima na lokalnoj, ali i regionalnoj razini.

## Napomena

Rad je izvod iz završnog rada studenta Marka Mihaljevića, bacc. ing. agr., studenta preddiplomskog studija Biljne znanosti.

## Literatura

- Alonso, J., Salgado, M.J., Garcia, M.A., Melgar, M.J. (2000) Accumulation of Mercury in Edible Macrofungi: Influence of Some Factors. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 38, 158-162.
- Božac, R. (2005) Enciklopedija gljiva 1. Školska knjiga Zagreb.
- Božac, R. (2008) Enciklopedija gljiva 2. Školska knjiga Zagreb.
- Falandysz, J., Bielawski, L., Kannan, K., Gucia, M., Lipka, K., Brzostowski, A. (2002) Mercury in wild mushrooms and underlying soil substrate from the great lakes land in Poland. *Journal of Environmental Monitoring*, 4, 473-476.
- Falandysz, J., Frankowska, A., Jarzyńska, G., Dryżałowska, A., Kojta, A.K., Zhang, D. (2011) Survey on composition and bioconcentration potential of 12 metallic elements in King Bolete (Boletus edulis) mushroom that emerged at 11 spatially distant sites. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 46, 231-246.
- Falandysz, J., Frankowska, A., Mazur, A. (2007) Mercury and its bioconcentration factors in King Bolete (Boletus edulis) Bull. Fr. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 42, 2089-2099.
- Falandysz, J., Borovička, J. (2013) Macro and trace minerals constituents and radionuclides in mushrooms: health benefits and risks. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 97 (2), 477-501.
- Falandysz, J. (2017) Mercury accumulation of three *Lactarius* mushroom species. *Food chemistry*, 214, 96-101.



Jarzyńska, G., Gucia, M., Kojta, A.K., Rezulak, K., Falandysz, J. (2011) Profile of trace elements in Parasol Mushroom (*Macrolepiota procera*) from Tucholskie Forest. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 46, 741-51.

Kalač, P. (2010) Trace element contents in European species of wild growing edible mushrooms: A review for the period 2000 – 2009. *Food Chemistry*, 122, 2-15.

Kalac, P., Svoboda, L. (2000) A review of trace elements concentrations in edible mushrooms. *Food Chemistry*, 69, 273-281.

Kalač, P., Svoboda, L., Havličková, B. (2004) Contents of detrimental metals mercury, cadmium and lead in wild growing edible mushrooms: a review. *Energy Education Science Technology*, 13, 31-38.

Kojta, A., Jarzyńska, G., Falandysz, J. (2012) Mineral composition and heavy metal accumulation capacity of Bay Bolete (*Xerocomus badius*) fruiting bodies collected near a former gold and copper mining area. *Journal of Geochem Exploration*, 121, 76-82.

Melgar, M.J., Alonso, J., Garcia, M.Á. (2009) Mercury in edible mushrooms and soil. Bioconcentration factors and toxicological risk. *Science of the Total Environment*, 407, 5328-5334.

Petkovšek, S.S., Pokorny, B. (2013) Lead and cadmium in mushrooms from the vicinity of two large emission sources in Slovenia. *Science of total environment*, 443, 944-954.

Sarikurkcü, C., Copur, M., Yildiz, D., Akata, I. (2011) Metal concentration of wild edible mushrooms in Soguksu National Park in Turkey. *Food Chemistry*, 128, 731-734.

Širić, I. (2014) Teški metali u jestivim saprofitnim i ektomikoriznim gljivama sjeverne i primorske Hrvatske. Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet, Doktorski rad.

Širić, I., Humar, M., Kasap, A., Kos, I., Mioč, B., Pohleven, F. (2016a) Heavy metals bioaccumulation by wild edible saprophytic and ectomycorrhizal mushrooms. *Environmental Science and Pollution Research*, 23 (18), 18239-18252.

Širić, I., Kos, I., Kasap, A., Petković, F.Z., Držaić, V. (2016b) Heavy metals bioaccumulation by edible saprophytic mushrooms. *Journal of central European agriculture*, 17, 884-900.

Širić, I., Kasap, A., Bedeković, D., Falandysz, J. (2017) Lead, cadmium and mercury contents and bioaccumulation potential of wild edible saprophytic and ectomycorrhizal mushrooms. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 52 (3), 156-165.

Thomet, U., Vogel, E., Krahenbuhl, U. (1999) The uptake of cadmium and zinc by mycelia and their accumulation in fruiting bodies of edible mushrooms. *European Food Research and Technology*, 209, 317-324.

Turkdogan, K.M., Kilicel, F., Kara, K., Tuncer, I., Uygan, I. (2003) Heavy metals in soil, vegetables and fruits in the endemic upper gastrointestinal cancer region of Turkey. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 13, 175-179.

Žarski, T.P., Žarska, H., Arkuszewska, E., Válka, J., Sokol, J., Beseda, I. (1999) The bioindicative role of mushrooms in the evaluation of environmental contamination with mercury compounds. *Ekologia Bratislava*, 18, 223-229.

Original scientific paper

## Accumulation of cadmium and mercury in edible saprotrophic and ectomycorrhizal mushrooms

### Abstract

The aim of this research was to determine concentration of cadmium and mercury in 10 species of edible mushrooms and substrate from Zumberak area. Also, the aim of this research was to determine bioaccumulation potential of analysed species of mushrooms. The analyses of heavy metals were carried out by method of inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-OES; Optima 8000, Perkin Elmer, SAD). The highest concentration of cadmium (1.83 mg kg<sup>-1</sup>) was determined in *Agaricus campestris*, while the highest concentration of mercury (1.32 mg kg<sup>-1</sup>) was determined in *Boletus edulis*. Significantly higher ( $p < 0.05$ ) concentrations of heavy metals were determined in caps rather than stipes in all analyzed mushrooms. Bioconcentration factor for cadmium and mercury was greater than 1 in all analyzed mushrooms. Analyzed saprophytic species of mushrooms had accumulated higher concentration of analyzed heavy metals compared to symbiotic, excluding genus *Boletus*, which had shown as the best mercury accumulators. Comparing concentrations of cadmium and mercury in mushrooms with prescribed law orders it can be concluded that consumption of same does not have negative benefits on human health.

**Keywords:** cadmium, mercury, edible mushrooms, bioaccumulation, ecology