

# VALIDAÇÃO DE UMA METODOLOGIA POR EAA/AE PARA AVALIAÇÃO DOS NÍVEIS DE CRÓMIO TOTAL E CRÓMIO HEXAVALENTE EM COGUMELOS

Figueiredo, A. E.; Soares, M. E.; Baptista, P.; Castro, M.; Bastos, M. L.\*  
REQUIMTE / Serviço de Toxicologia, Faculdade de Farmácia, Universidade do Porto  
R. Aníbal Cunha, 164, 4050-047 Porto, Portugal.

**Palavras – Chave:** cogumelos, crómio total, crómio hexavalente, Espectrometria de Absorção Atómica com Atomização Electrotérmica

**Resumo:** Os cogumelos têm sido utilizados como bioindicadores da contaminação ambiental provocada por alguns metais pesados, tais como, o cádmio, cobre, chumbo, crómio, mercúrio e zinco. Vários autores referem que foram observadas grandes concentrações de metais pesados nestes macromicetes colhidos em zonas muito poluídas, como sejam, a proximidade de estradas com muito trânsito, zonas industriais onde haja emissão de gases e resíduos, bem como, zonas próximas de fundições e minas.

Os mecanismos de acumulação dos metais presentes nos cogumelos ainda não são bem conhecidos, mas pensa-se que estão associados à formação de quelatos com grupos sulfidrilo nomeadamente, péptidos, aminoácidos ou ácidos orgânicos.

Neste trabalho foram estudadas algumas espécies como, *Tricholoma acerbum*, *Macrolepiota procera*, *Lactarius deliciosus* e *Amanita spp.*, por serem boas indicadoras de bioacumulação dos metais pesados presentes em grande quantidade nos solos de zonas muito poluídas. Os cogumelos para análise e os solos adjacentes aos mesmos foram colhidos nas regiões da Beira Interior e Trás-os-Montes.

A técnica de Espectrometria de Absorção Atómica com Atomização Electrotérmica foi devidamente validada para o doseamento de crómio total e crómio hexavalente em cogumelos (precisão e exactidão, limite de detecção e quantificação e estudo de interferências).

A preparação das amostras consistiu na dissolução ácida para a determinação de crómio total, e na extracção em meio alcalino para o crómio hexavalente, com controlo de todas as fontes de contaminação.

Com o fim de comparar os níveis de crómio presentes nas diferentes partes constituintes dos cogumelos, as amostras foram separadas em chapéu, pé e em alguns casos, volva.

Os resultados obtidos para crómio total e crómio hexavalente foram analisados na perspectiva da possível influência da região onde se efectuou a colheita, da contaminação provocada pelo solo e da diferença entre as espécies micorrízicas e saprófitas.

## 1. INTRODUÇÃO

Com o crescimento da actividade antropogénica ao nível da agricultura e da indústria, a presença de metais pesados tem aumentado no meio ambiente. Diariamente grandes quantidades destes elementos são lançados na água, ar e solo que, por fim, são absorvidos pelos organismos vivos. Desde há muito tempo, que se tem verificado a presença de poluentes ambientais em peixes, fungos e outros seres vivos, e desde aí, surgiu a necessidade da urgente protecção ambiental.

Vários metais pesados, já mencionados por alguns autores [1-4] foram doseados em cogumelos edíveis, como o cádmio, chumbo, mercúrio, ferro, níquel, prata, cobre, cobalto e zinco. A relação existente entre a quantidade de metal contido no cogumelo e o substrato

depende de vários factores, entre os quais, o tipo de metal, a espécie do cogumelo, a sua ecologia, a constituição do solo, o local proveniente do fungo, entre outros [2-4].

O crómio é um dos contaminantes presentes no ambiente, no qual existe principalmente sob a forma de crómio trivalente [Cr(III)] e hexavalente [Cr(VI)]. A fonte de contaminação da última forma deste metal é essencialmente de origem industrial, proveniente de refinarias petrolíferas, e indústria eléctrica [5-7].

Este trabalho teve como finalidade validar uma técnica para o doseamento de Cr total e hexavalente em cogumelos, por Espectrometria de Absorção Atómica com Atomização Electrotérmica (EAA/AE).

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

As espécies utilizadas para a realização deste trabalho foram colhidas, com ajuda de material não metálico, em várias zonas das regiões da Beira Interior e de Trás-os-Montes. Na beira Interior foram colhidas 16 amostras, sendo 3 saprófitas (*Agaricus silvicola* (1) e *Volvariella speciosa* (2)), e 12 micorrízicas (*Amanita rubescens* (1), *Amanita ponderosa* (8), e *Boletus regius* (3)). Em Trás-os-Montes foram colhidas 20 amostras das quais, 6 eram saprófitas (*Hypholoma fasciculare* (1), *Leucopaxillus giganteus* (1), *Macrolepiota procera* (4)), e 14 micorrízicas (*Amanita muscaria* (2), *Lactarius deliciosus* (4), *Lactarius piperatus* (1), *Lactarius vellenus* (1), *Suillus granulatus* (1), *Suillus luteus* (1) e *Tricholoma acerbum* (4)). As amostras previamente desidratadas foram submetidas a uma digestão ácida para a quantificação Cr total e a uma extracção alcalina para o doseamento crómio hexavalente sendo posteriormente analisadas por EAA/AE.

A técnica de EAA/AE foi devidamente validada, determinando-se a precisão e exactidão, limite de detecção e quantificação, bem como o estudo de interferências

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O método implementado para o doseamento de crómio total e hexavalente apresenta uma boa repetibilidade, com coeficiente de variação inferior a 10% e percentagens de recuperação superiores a 90%.

A técnica foi aplicada no doseamento de crómio total e crómio hexavalente em 36 amostras de cogumelos e 36 amostras de solo.

Os valores encontrados nas amostras de cogumelos variam entre 0.02 – 13.84 µg/g e <0.0085 – 0.58 µg/g no chapéu e 0.04 – 6.50 µg/g e <0.0085 - 0.81 µg/g no pé, para crómio total e crómio hexavalente, respectivamente. No solo os valores encontrados variam entre 5.75 – 343 µg/g e 0.069 – 1.78 µg/g para crómio total e crómio hexavalente, respectivamente. Não se notaram diferenças significativas nos conteúdos em crómio total nos cogumelos colhidos na Beira Interior e os de Trás-os-Montes. Também não se encontraram diferenças entre as espécies saprófitas e micorrízicas para este elemento.

Ao comparar-se a quantidade de crómio hexavalente nas diferentes estruturas dos cogumelos saprófitas, verificou-se que a concentração encontrada nos pés era superior ao dos chapéus. Esta diferença também se verificou nos cogumelos colhidos em Trás-os-Montes.

#### 4. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Sr. Manuel Pires Henriques, Sr. António José Correia Pereira, Sr. José Luís Leite Chapado e ao Eng. José António Figueiredo a recolha das amostras e também ao Dr. João Marques, Eng. Lopes Dias e ao Eng. Carlos Felício, da Direcção Regional da Agricultura da Beira Interior, DRABI a recolha e a identificação dos cogumelos.

#### 5. REFERÊNCIAS

- [1] – G.M. Gadd. “Interaction of fungi with toxic metals”. *New Phytol.* **124** (1993) 25-60
- [2] – J. Alonso , M.J. Salgado, M.A. Garcia, M.J. Melgar - “Accumulation of mercury in edible macrofungi: Influence of some factors”. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **38** (2000) 158-162
- [3] – P. Kalac, L. Svoboda - “A review of trace element concentrations in edible mushrooms”. *Food Chemistry.* **69** (2000) 273-281
- [4] – D. Michelot , E. Siobud, J.C. Dore, C. Viel, F. Poirier - “Update on metal content profiles in mushrooms – toxicological implications and tentative approach to the mechanisms of bioaccumulation”. *Toxicon.* **36 (12)** (1998) 1997-2012
- [5] V.K. Gupta, A.K. Shivastava, N. Jain - “Biopsoption of Chromium(VI) from aqueous solution by green algae *Spirogyra* species”. *Wat. Res.* **35 (17)** (2001) 4079-4085
- [6] N.S. Bolan, D.C. Adriano, R. Natesan, B-J. Koo -“Effects of Organic Amendments on the Reduction and Phytoavailability of Chromate in Mineral Soil”. *J. Environ. Qual.* **32** (2003) 120-128
- [7] V.K. Singh, P.N. Tiwari - “Removal and Recovery of Chromium(VI) from Industrial Waste Water”. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **69** (1997) 376-382