

JERZY FALANDYSZ, KRZYSZTOF LIPKA, DOROTA DANISIEWICZ,
ANETA FRANKOWSKA, DOROTA APANASEWICZ, BEATA ŻURAŃSKA

ZAWARTOŚĆ RTĘCI W GRZYBACH JADALNYCH NA TERENIE GMIN MORAĞ I ŁUKTA

MERCURY CONTENT OF EDIBLE MUSHROOMS AT THE AREA OF MORAĞ AND ŁUKTA

Zakład Chemii Środowiska i Ekotoksykologii, Uniwersytet Gdański
80–952 Gdańsk, ul. Sobieskiego 19
Kierownik: prof. dr hab. J. Falandysz
E-mail: jfalandy@chemik.chem.univ.gda.pl

Metodą CV-AAS oznaczono rtęć w 7 gatunkach grzybów: pieprznik jadalny, podgrzybek brunatny, koźlarz czerwony, koźlarz babka, borowik szlachetny, gąska ziemista, twardzioszek przydrożny, zebranych na terenie gmin Morağ i Łukta w woj. warmińsko-mazurskim w latach 1997–98. Przedstawiono dane z dostępnego piśmiennictwa o zawartości rtęci w pieprzniku jadalnym i twardzioszku przydrożnym z niektórych stanowisk w Europie.

Rtęć jest pierwiastkiem silnie toksycznym i łatwo rozprzestrzenianym po świecie drogą atmosferyczną. Dlatego też ważne jest aby kontrolować ilość rtęci wnoszonej do środowiska przyrodniczego ze źródeł pochodzenia antropogenicznego, poznać i kontrolować drogi, którymi rtęć i jej związki przedostają się do środowiska oraz poznać i monitorować stan skażenia środowiska tym metalem. W wielu pracach wykazano, że dużo gatunków grzybów wyższych cechuje zdolność nagromadzania metali, a niektóre gatunki silnie nagromadzają także toksyczną rtęć. Stopień skażenia rtęcią grzybów zależy od wielu czynników, głównie od gatunku grzyba oraz stopnia skażenia substratu, w którym rozrasta się grzybnia. Na przykład stężenie rtęci w glebie z okolic huty rtęci w miejscowości Idrija w byłej Jugosławii wyniosło 6600 ng/g masy suchej [1], a w borowiku szlachetnym zebranym w okolicy huty rtęci Krompachy w Czechach sięgało 32000 ng/g masy suchej (dla rejonu nieskażonego wynosiło 2300 ng/g masy suchej) [11, 12]. W Polsce, tak jak w wielu innych krajach europejskich, grzybobranie i spożywanie jadalnych gatunków grzybów leśnych lub pochodzących z innych siedlisk ma długą tradycję i do dzisiejszego dnia jest bardzo popularne. Grzyby wyższe i ich zdolność do biokumulacji rtęci można spróbować wykorzystać jako bioindykatory w szeroko rozumianej problematyce ochrony środowiska.

W pracy przedstawiono wyniki badań stopnia skażenia rtęcią siedmiu gatunków grzybów jadalnych zebranych na terenie gmin Morąg i Łukta w województwie warmińsko-mazurskim.

MATERIAŁ I METODYKA

Grzyby: pieprznik jadalny *Cantharellus cibarius* Fr., koźlarz babka *Leccinum scabrum* (Bull.: Fr.) S. F. Gray, podgrzybek brunatny *Xerocomus badius* (Fr.) Kühn.ex Gilb., borowik szlachetny *Boletus edulis* Bull.: Fr., koźlarz czerwony *Leccinum rufum* (Schff.) Kreisel, gąska ziemista *Tricholoma terreum* (Schff.: Fr.) Kummer i twardzioszek przydrożny *Marasmius oreades* (Bolt.: Fr.) Fr., zebrano na terenie gmin Morąg i Łukta w latach 1997–98. Do badań przygotowano po 16 próbek zbiorczych grzybów (2–16 owocników w próbce) każdego gatunku. Owocniki oczyszczano z materiału roślinnego i piasku, a następnie suszono w temperaturze 40°C do czasu uzyskania stałej masy (około 24 godziny). Następnie próbki grzybów, oddzielnie trzony i kapelusze, poddawano mineralizacji ciśnieniowej. Mineralizację przeprowadzono w piecu mikrofalowym (Automatic Microwave Digestion System; MLS 1200, Suprapur®, Merck). Podczas procesu mineralizacji próbki roztwarzano w stężonym kwasie azotowym w bombach teflonowych. Rtęć oznaczano techniką zimnych par bezplamieniowej absorpcyjnej spektroskopii atomowej (CV-AAS) w zautomatyzowanym analizatorze rtęci (Mercury Monitor 3200, Thermo Separation Products, USA) [5].

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wyniki oznaczeń rtęci w kapeluszach i trzonach zbadanych grzybów zestawiono w tabeli I, a dostępne dane na temat zawartości rtęci w pieprzniku jadalnym i twardzioszku przydrożnym z niektórych rejonów Europy w tabeli II.

Spośród zbadanych siedmiu gatunków grzybów jadalnych z terenu gmin Morąg i Łukta zdecydowanie silnie skażone rtęcią są owocniki borowika szlachetnego (> 920 ng/g w trzonach i > 1800 ng/g masy suchej w kapeluszach), znacznie mniej koźlarza czerwonego, koźlarza babki i twardzioszka przydrożnego (średnio 350–480 ng/g w trzonach i 600–730 ng/g w kapeluszach), a w bardzo małym stopniu pieprznika jadalnego i gąski ziemistej (< 150 ng/g) (tabela I).

Borowik szlachetny jest gatunkiem należącym do tej grupy makrogrzybów, które nagromadzają rtęć do dużych stężeń w swoich owocnikach, zarówno gdy rosną na terenach nieskażonych jak i skażonych tym metalem [5, 7–11]. O ile łatwo można wytłumaczyć wyjątkowo silne skażenie rtęcią owocników borowika szlachetnego zebranych w okolicy hut rtęci czy miedzi (do 63000 ng/g m.s.), o tyle zdumiewa występowanie tego pierwiastka w bardzo dużym stężeniu (do 14000 ng/g masy suchej) w kapeluszach okazów pochodzących z nieskażonego tym metalem terenu Puszczy Boreckiej [6]. Również borowik usiatkowany (*Boletus aestivalis*) kumuluje duże stężenia rtęci w owocniku – na nieskażonych obszarach Czech wykrywano do 8600 ng/g w kapeluszach [9, 10].

Skład masy świeżego owocnika makrogrzyba to średnio w 90% woda, a pozostałe 10% to substancje nietlotne w temperaturze > 40°C. Ustawodawstwo w Polsce [20] nie normuje wartości dopuszczalnego stężenia rtęci odrębnie dla grzybów – tak uprawnych jak i rosnących dziko, a umożliwia zakwalifikowanie tych produktów do innych grup środków spożywczych, dla których wyznaczono dopuszczalną zawartość tego metalu. Grzyby należy zaliczyć do grupy II – pozostałe środki spożywcze i używki przywołanego

Tabela 1. Rtęć w grzybach jadalnych z terenu gmin Morąg i Łukta (ng/g m.s.)
Mercury in wild edible mushrooms from the area of the communes Morąg and Łukta (ng/g dry wt)

Gatunek	n	Kapelusz		Trzon		Hg kapelusz Hg trzon	
		x±SD	Rozstęp	x±SD	Rozstęp	x±SD	Rozstęp
Pieprznik jadalny <i>Cantharellus cibarius</i> Fr.	16 (162) ^a	25±14 ^b	5-54	-	-	-	-
Podgrzybek brunatny <i>Xerocomus badius</i> (Fr.) Kühn.ex.Gilb.	16 (72)	140±84	77-310	72±42	12-140	1,9±0,6	1,2-3,5
Koźlarz czerwony <i>Leccinum rufum</i> (Schff.) Kreisel	16 (28)	600±590	290-2400	450±390	62-1800	1,3±5,4	1,1-23
Koźlarz babka <i>Leccinum scabrum</i> (Bull.: Fr) S.F. Gray	16 (26)	700±270	140-400	350±140	98-660	2,0±0,5	1,0-2,8
Borowik szlachetny <i>Boletus edulis</i> Bull.: Fr	16 (24)	3000±1600	1800-71000	1800±900	920-3700	1,9±0,8	1,2-3,7
Gąska ziemista <i>Tricholoma terreum</i> (Schff.: F) Kummer	15 (75)	25±34	23-150	14±17	9-76	2,2±0,7	1,1-3,2
Twardzioszek przydrożny <i>Marasmius oreades</i> (Bolt.: Fr) Fr	16 (186)	730±390	230-1700	480±210	130-830	1,5±0,7	1,0-3,5

^a Liczba próbek zbiorczych i liczba owocników ogółem (w nawiasie); ^b cały owocnik (a whole fruiting body)

Tabela II. Stężenia rtęci (ng/g m.s.) w *Cantharellus cibarius* i *Marasmius oreades* w niektórych rejonach Europy
 The concentrations of mercury *Cantharellus cibarius* and *Marasmius oreades* (ng/g dry wt) from some areas of Europe

Gatunek, miejsce	Kapelusz	Rozstęp	Trzon	Rozstęp	Pozycja piśmiennictwa
Twardzioszek przydrożny <i>Marasmius oreades</i> (Bolt.: Fr.) Fr.					
<i>Polska</i>					
Rejon Morąga, 1997-98	730	230-1700	480	130-830	*
Rejon Gubina, 1994	4300	2300-6900	2300	1800-5300	4, 5
Gdańsk, 1989-93	1700	250-4700	2100	600-1200	3
<i>Finlandia</i>					
Rejon Mikkeli	2880	980-7300	-	-	16
Helsinki, 1978	-	680-16000	-	-	15
Mäntykarju, Veikkola, 1978-79	-	260-6400	-	-	14
<i>Szwajcaria</i>					
Rejon Vevey	490	-	-	-	17
Pieprznik jadalny** <i>Cantharellus cibarius</i> Fr.					
<i>Polska</i>					
Rejon Morąga, 1997-98	25	5-54	-	-	*
Puszcza Augustowska, 1997-98	14	8-24	-	-	2
Zaborski Park Krajobrazowy, 1997-98	50	12-81	-	-	19
Gdynia Orłowo, 1989-93	68	3,6-110	-	-	3
Woj. zielonogórskie, 1990-91	22	15-30	-	-	18
Woj. toruńskie, 1990-91	20	15-35	-	-	18
Woj. ostrołęckie, 1990-91	19	10-20	-	-	18
Woj. radomskie, 1990-91	49	12-80	-	-	18

Tabela II cd.

Gatunek, miejsce	Kapelusz	Rozstęp	Trzon	Rozstęp	Pozycja piśmiennictwa
Woj. warszawskie, 1990–91	51	-	-	-	18
Woj. lubelskie, 1990–91	46	-	-	-	18
<i>Czechy</i>					
Budziejowice, 1986–87	70	40–100	-	-	11
<i>Słowenia</i>					
Dvor. Dolenjska, 1971–72	38	-	-	-	1
<i>Finlandia</i>					
Helsinki, 1978	90	40–220	-	-	15
Mäntykarju, Veikkola	20	20–30	-	-	14
Rejony leśne	110	-	-	-	13

* - badania własne

** - cały owocnik

dokumentu. W myśl obowiązującego ustawodawstwa [20] dopuszczalne stężenie rtęci (ogółem) w niektórych produktach z grupy II.8 (warzywa, ziemniaki i przetwory warzywne) wynosi 0,02 mg/kg (czyli 20 ng/g), a z grupy II.16 (inne – silnie odwodnione) wynosi 0,03 mg/kg (czyli 30 ng/g).

Wartości rozstępu stężeń rtęci ogółem w kapeluszach i trzonach zbadanych borowików szlachetnych po przeliczeniu na masę moką mieszczą się w przedziale odpowiednio, od 180 do 710 i od 92 do 370 ng/g. Analogicznie w przypadku koźlarza czerwonego, koźlarza babki i twardzioszka przydrożnego średnie stężenie rtęci w kapeluszach i trzonach tych grzybów mieściło się w przedziale, odpowiednio od 60 do 73 ng/g i od 35 do 48 ng/g masy mokrej. Wymieniane wartości stężeń rtęci w grzybach świeżych są często znacznie większe niż przewiduje tolerancja dla tego metalu w warzywach i innych jadalnych produktach roślinnych w kraju, a susze grzybów z kolei zawierają jeszcze większe stężenia tego metalu.

Z danych zestawionych w tabeli II wynika, że pieprznik jadalny z różnych rejonów Europy zawierał rtęć w stężeniu do 220 ng/g m.s. (czyli do ~22 ng/g m.m.). Niemniej wymienionego gatunku nie można zaliczyć do grzybów silnie nagromadzających rtęć. Z kolei twardzioszek przydrożny (tabela II) z różnych rejonów Europy zawierał rtęć w stężeniu do 16000 ng/g m.s. (czyli do ~1600 ng/g m.m.). Można go więc zaliczyć do grupy grzybów, które biokumulują rtęć w umiarkowanym stopniu. Świeże kapelusze twardzioszka przydrożnego (jadalna część owocnika) z reguły zawierają więcej rtęci niż 30 ng/g, a okazy pochodzące z terenów zanieczyszczonych znacznie więcej niż 30 ng/g.

Na obszarze gmin Morąg i Łukta brak jest silnych punktowych źródeł skażenia środowiska rtęcią (należy on pod tym względem do terenów nieskażonych), więc obecność tego pierwiastka w badanych gatunkach grzybów może być spowodowana wpływem atmosfery oraz działalnością człowieka np.: transport, utylizacja odpadów, istniejący przemysł.

J. Falandysz, K. Lipka, D. Danisiewicz, A. Frankowska,
D. Apanasewicz, B. Żurańska

MERCURY CONTENT OF EDIBLE MUSHROOMS AT THE AREA OF MORĄG AND ŁUKTA

Summary

Mercury concentrations were determined in the caps and stalks of seven species of edible mushrooms: *Cantharellus cibarius*, *Xerocomus badius*, *Leccinum rufum*, *Leccinum scabrum*, *Boletus edulis*, *Tricholoma terreum* and *Marasmius oreades*, collected at the area of the communes Morąg and Łukta in the County of Ostróda in 1997–98. The method of mercury measurement was cold-vapour atomic absorption spectroscopy (CV-AAS) after wet digestion of the samples with concentrated nitric acid under pressure in teflon vessels in microwave oven. There were a large variation of mercury content between examined mushrooms species. *Boletus edulis* showed a highest mercury concentration, i.e. 3.000 ± 1.600 ng/g in the caps and 1.800 ± 900 ng/g dry matter in the stalks. The lowest mercury concentration was detected in *Cantharellus cibarius* and *Tricholoma terreum*.

PIŚMIENICTWO

1. *Byrne A.R., Ravnik V., Kosta L.*: Trace element concentrations in higher fungi. *Sci. Total Environ.* 1976, 6, 65–78.
2. *Falandysz J., Bielawski L.*: Total mercury content of wild edible mushrooms of the Augustowska Forest. *Polish J. Environ. Stud.* 2000, praca przesłana.
3. *Falandysz J., Danisiewicz D., Gatecka K.*: Rtęć w grzybach i glebie spod grzybów z terenu Gdańska i okolic. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1995, 27, 155–159
4. *Falandysz J., Kryszewski K.*: Rtęć w jadalnych gatunkach grzybów w rejonie Gubina. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1996, 29, 27–29.
5. *Falandysz J., Kryszewski K.*: Rtęć w grzybach i substracie spod grzybów z okolic Polanowic w gminie Gubin, województwo zielonogórskie. *Roczn. PZH* 1996, 47, 377–388.
6. *Falandysz J., Monkiewicz E.*: Total Mercury concentrations of wild mushrooms of the Borecka Forest and the adjacent area. *Polish J. Food Neutr. Stud.* 2000, praca przesłana.
7. *Falandysz J., Świeczkowski A., Danisiewicz D.*: Zawartość rtęci w grzybach jadalnych na terenie Wdzydzkiego Parku Krajobrazowego. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1999, 32, 201–205.
8. *Kalač P., Svoboda L.*: Těžké kovy jedlych houbáh. *Czech J. Food Sci.* 1998, 16, 110–116.
9. *Kalač P., Šlapetová M.*: Mercury contents in fruiting bodies of wild growing edible mushrooms. *Potrev. Vědy* 1997, 15, 405–410.
10. *Kalač P., Wittingerová M., Stašková J., Šimák M., Bastl I.*: Obsah rtuti, olova a kadmia v houbáh. *Čs. Hyg.* 1989, 34, 568–576.
11. *Kalač P., Burda J., Stašková J.*: Concentrations of lead, cadmium, mercury and copper in mushrooms in the vicinity of lead smelter. *Sci. Total Environ.* 1991, 105, 109–119.
12. *Kalač P., Niznamská M., Bevilacqua D., Stašková J.*: Concentrations of mercury, copper, cadmium and lead in fruiting bodies of edible mushrooms in the vicinity of a mercury smelter and copper smelter. *Sci. Total Environ.* 1996, 177, 251–258.
13. *Kojo M. R., Lodenius M.*: Cadmium and mercury in macrofungi – mechanism of transport and accumulation. *Angew. Botanik* 1989, 63, 279–292.
14. *Kuusi T., Laaksovirta K., Liukkonen-Lilja H., Lodenius M., Piepponen S.*: Lead, cadmium and mercury contents of fungi in the Helsinki area and in unpolluted control areas. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1981, 173, 261–267.
15. *Laaksovirta K., Lodenius M.*: Mercury content of fungi in Helsinki. *Ann. Bot. Fennici* 1979, 16, 208–212.
16. *Lodenius M., Kuusi t., Laaksovirta K., Liukkonen-Lilja H., Piepponen S.*: Lead, cadmium and mercury contents of fungi in Mikkeli, SE Finland. *Ann. Bot. Fennici* 1981, 18, 183–186.
17. *Stijve T., Roschnik R.*: Mercury and methyl mercury content of different species of fungi. *Trav. Chim. Aliment.* 1974, 65, 209–220.
18. *Statkiewicz U., Gayny B.*: Poziom zanieczyszczenia metalami niektórych grzybów jadalnych dziko rosnących. *Roczn. PZH* 1994, 45, 27–35.
19. Zakład Chemii Środowiska i Ekotoksykologii, Uniwersytet Gdański, 1999 (dane niepublikowane).
20. Zarządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej w sprawie wykazu substancji dodatkowych dozwolonych i zanieczyszczeń technicznych w środkach spożywczych i użytkach. *Monitor Polski*, 1993, Nr 22 z 11 maja.