

JERZY FALANDYSZ, KRZYSZTOF LIPKA

SELEN W GRZYBACH

SELENIUM IN MUSHROOMS

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

Zebrano i przedyskutowano dostępne dane o występowaniu selenu w owocnikach grzybów jadalnych głównie z terenu Europy.

Słowa kluczowe: żywność, grzyby, metaloidy, żywienie

Key words: food, fungi, metalloids, nutrition

WSTĘP

Selen to metaloid niezbędny dla prawidłowego rozwoju i funkcjonowania organizmu człowieka i zwierząt a przypuszczalnie także roślin i grzybów. Występowanie selenu w surowcach i produktach żywnościowych pochodzenia roślinnego i zwierzęcego jest z jednej strony pochodną zawartości tego pierwiastka w glebie, a z drugiej jego biodostępności, czyli możliwości wchłaniania, metabolizowania i nagromadzania jego jonów i soli przez grzyby, rośliny i zwierzęta oraz ich przenoszenia w łańcuchu zależności troficznych. Gleby w skali świata cechuje różna zawartość selenu – dla tych bogatych wynosi ona 5 mg/kg masy suchej i więcej, a przeciętnie w powierzchniowych warstwach gleb jest < 0,5 mg Se/kg m.s. [7, 14]. W rejonach świata z glebami ubogimi w selen endemicznie występują u ludzi i zwierząt schorzenia wywołane niedoborem tego składnika w pożywieniu, np. w Chinach [7, 14]. Ludzie i zwierzęta chorują także, kiedy selenu jest za dużo w tle geochemicznym środowiska przyrodniczego (tereny z glebami torfowymi, alkalicznymi) [7]. Zatem zawartość selenu w lokalnie pozyskiwanych surowcach żywnościowych i wytwarzanych produktach spożywczych w skali świata bywa przestrzennie zróżnicowana. Przypuszczalnie to zjawisko jest silniej zaznaczone w przypadku surowców i produktów żywnościowych otrzymywanych na lądzie a słabiej dla produktów pochodzenia morskiego.

Niedobór i zaburzenia w gospodarce selenem u ludzi na tle wchłaniania i biokumulacji tego pierwiastka (gleba – woda – mikroorganizmy – grzyby wyższe – rośliny – zwierzęta – człowiek) prawdopodobnie występowały częściej dawniej niż obecnie. A wspomniane problemy toksykologiczne (niedobór lub nadmiar i skutki tego) wskazują na brak homeostazy tego pierwiastka.

Globalizacja i handel paszą oraz surowcami i produktami spożywczymi może łagodzić problem niedoborów selenu, gdyż zidentyfikowanych miejsc z lokalnym niedoborem tego pierwiastka w tle geochemicznym środowiska przyrodniczego i żywności jest znacznie mniej w porównaniu z obszarami wolnymi od tych problemów. Inny, pozytywny, ale o mniejszym znaczeniu czynnik od niedawna to okresowe migracje – podróże ludzi i okresowa zmiana struktury (skład, pochodzenie) posiłków. A jeszcze inny, wprowadzający zmienność w ładunkach i dystrybucji selenu w tle geochemicznym, to emisje tego pierwiastka do środowiska przyrodniczego ze źródeł antropogenicznych (głównie rafinacja ropy naftowej i spalania węgla) [7].

SPECJACJA SELENU W ŻYWNÓŚCI

Selen występuje na -2 , $+4$ i $+6$ stopniu utlenienia i tworzy wiązania kowalencyjne C-Se i Se-S. Brak jest naturalnych złóż rud selenu. Pierwiastek ten zazwyczaj towarzyszy złożom rud siarczkowych metali ciężkich pochodzenia wulkanicznego oraz niektórym pokładom węgla.

Seleniany (SeO_4^{2-}) są lepiej rozpuszczalne w wodzie niż seleniny (SeO_3^{2-}), i zatem to seleniany są łatwo wymywane z gleby do roztworu glebowego, transportowane wodami podskórnymi i powierzchniowymi oraz wchłaniane przez rośliny [2]. Wartość współczynnika biokoncentracji (BCF) selenu u roślin z rodziny złożone (*Compositae*), bobowate (*Fabaceae*, *Leguminosae*), krzyżowe (*Cruciferae*) oraz rodzaju czosnek (*Allium*) rosnących na glebach bogatych w ten pierwiastek może sięgać 1000 [2].

Uprawa niektórych gatunków roślin, grzybów i drożdży na podłożu wzmocnionym solami nieorganicznymi selenu (np. selenianem sodowym) umożliwia otrzymanie surowca bogatego w ten pierwiastek (np. selenizowanego czosnku zawierającego nawet do > 1000 mg Se/kg m.s.) [12, 21]. Dziko rosnące i względnie bogate w selen orzechy brazylijskie (orzechy para), ale nie z każdego rejonu (stanowiska) w Brazylii, czy czosnek znane są ze swych właściwości przeciwnowotworowych. W czosnku występuje γ -glutamyl-*Se*-metyloselenocysteina (GGMSC) – czynny przeciwnowotworowo dipeptyd a także jest metyloselenocysteina (MSC) [4]. γ -Glutamyl-*Se*-metyloselenocysteina jest w przewodzie pokarmowym ssaków hydrolizowana, przypuszczalnie przez peptydazy, do MSC [4]. Ogółem znanych jest, co najmniej 15 selenoprotein i selenoenzymów. Selenizowane rośliny takie jak warzywa – brokuły, liście pomidora i ogórki nagromadzają selen w postaci selenianów; w ziarnie pszenicy, ryżu, kukurydzy i soi oraz w drożdżach jest on nagromadzany w postaci selenometioniny, a w czosnku, cebuli, brukselce i porze w postaci MSC i GGMSC [21].

W wyrosłych na podłożu wzmocnionym w selen owocnikach grzybów – pieczarki dwuzarodnikowej (*Agaricus bisporus*) oraz shitake (*Lentinula edodes*), i w ten sposób wzbogaconych w ten pierwiastek, wykryto selenocysteinę, MSC, selenometioninę, niezidentyfikowane związki selenoorganiczne oraz nieorganiczne formy selenu [8, 21, 30].

ZAPOTRZEBOWANIE ORGANIZMU CZŁOWIEKA NA SELEN

W przypadku selenu, jak to podkreśla wielu autorów na uwagę zasługuje fakt, że istnieje tylko niewielki rozstęp pomiędzy wielkością dawki określanej jako dzienne zapotrzebowanie dla organizmu a dawka toksyczna [9, 29].

Dawkę toksyczna selenu dla człowieka określono na około 700 $\mu\text{g}/\text{dobę}$, natomiast dzienne zapotrzebowanie organizmu na ten pierwiastek na od 50 do około 200 $\mu\text{g}/\text{dobę}$. Wielkość zapotrzebowania na selen u mieszkańców Polski oszacowano na od 40 do 75 μg dziennie, ale bez rozróżniania, konkretnie, jakie związki selenu miały by być brane pod uwagę (Tabela I).

Tabela I. Normy zapotrzebowania na selen dla ludności Polski [cyt. za 36]
Assessed requirements of selenium to Poles [cit. after 36]

Grupa ludności	Zapotrzebowanie na selen ($\mu\text{g}/\text{dobę}$)	
	Dawka bezpieczna	Dawka zalecana
Dziewczęta 10-12 lat	40	45
Dziewczęta >12 lat i kobiety	50	60
Kobiety ciężarne	60	65
Kobiety karmiące	70	75
Chłopcy 10-12 lat	40	45
Chłopcy 13-15 lat	50	60
Chłopcy >15 lat i mężczyźni	60	70

Wchłanianie selenu z przewodu pokarmowego człowieka związana jest z determinowanymi stopniem utlenienia występujących połączeń metaloidu a mniej wiadomym jest o przyswajalności konkretnych związków selenu zawartych w żywności. Ogólnie selen spełnia w organizmie bardzo dużą rolę jako składnik wielu białek enzymatycznych. Jest on składnikiem m.in. peroksydazy glutationowej, która zapobiega utlenianiu lipidów i białek. Selen, tworząc selenki, chroni organizm człowieka przed toksycznym działaniem takich pierwiastków jak rtęć i kadm – wyłączając je z dalszych procesów biochemicznych. W badaniach na zwierzętach selen, poza rtęcią i kadmem, oddziałuje antagonistycznie także względem takich metali ciężkich jak: ołów, miedź i cynk oraz niektórych innych pierwiastków [13]. Mechanizm działania toksycznego selenu miałby polegać na jego kompetycyjnym działaniu z siarką i zaburzeniu prawidłowego fizjologicznego metabolizmu tego pierwiastka.

Przeprowadzono wiele badań nad toksycznością związków selenu, a dawka śmiertelna (LD_{50}) dla różnych gatunków zwierząt wynosi od 0,4 do 6,4 mg/kg masy ciała [1]. Organizmy wodne są bardziej wrażliwe na toksyczne działanie selenu niż lądowe.

SELEN W GRZYBACH

Opracowane na podstawie dostępnego piśmiennictwa naukowego i wyników badań własnych informacje o zawartości selenu w owocnikach lub częściach anatomicznych owocnika tak jadalnych jak i niejadalnych gatunków grzybów wyższych głównie z obszaru Europy zestawiono w tabeli II. Kolejność prezentacji gatunków grzybów przyjęto za układem systematycznym podanym przez *Gumińską i Wojewodę* [9]. Wartości średnie stężeń selenu oraz rozstęp stężeń podano z dokładnością do drugiej cyfry znaczącej jeżeli była ona inna od zera. Kursywą i znakiem zapytania (jako wątpliwe) zaznaczona w tabeli II wartości podane przez *Michelot* i wsp. [19], gdyż zawsze odbiegają one o rząd wielkości od wartości

podawanych dla tych samych gatunków przez innych autorów. O ile było to możliwe w kolumnie „liczba próbek” podano liczebność zbadanych okazów (próbek jednostkowych). Tam gdzie nie podano w wymienionej kolumnie żadnej cyfry, gdyż nie podał jej autor lub autorzy publikacji, wstawiono znak minus (-). Można założyć, że w tych przypadkach liczba zbadanych okazów (próbek) wynosiła nie więcej niż 1.

Z zestawienia w tabeli II wynika, że omawiane gatunki grzybów cechuje bardzo zróżnicowana zawartość selenu. Bardzo duże stężenia selenu sięgające wartości niemal 400 mg/kg suszu wykryto niedawno także w owocnikach bielaczka kozinogiego (*Albatrellus pres-caprae*) [33]. Wykazano, że często dużym stężeniom selenu w badanych grzybach towarzyszą duże stężenia rtęci [6]. Poza bielaczkiem kozinogim duże stężenia selenu wykrywano w bardziej popularnych gatunkach z rodzaju borowikowatych np.: borowiku szlachetnym (*Boletus edulis*) na Węgrzech do 30 mg/kg, a w Polsce do 70 mg/kg [5, 6, 35].

Skład masy świeżego owocnika grzyba średnio w 90 % to woda, a pozostała część w ok. 10 % to substancje nietłote w temperaturze > 40°C. Niemniej są odchylenia od tych wartości, ale z uwagi na pewną zmienność w zawartości wody w owocniku – pochodną aktualnych warunków atmosferycznych, wspomniane uogólnienie jest dopuszczalne i upraszcza obliczenia oraz porównania. Z uwagi na dużą zawartość selenu bezsprzecznie niektóre gatunki grzybów jadalnych rosnących w stanie dzikim mogą być cennym źródłem selenu dla człowieka. Teoretycznie przy dużym spożyciu naturalnie bogatych w selen grzybów może mieć miejsce nawet przekroczenie dawek dziennego zapotrzebowania selenu przytoczonych w tabeli I. Niemniej poza grzybami pozyskiwanymi z lasów i łąk bardzo bogate w selen są selenizowane produkty spożywcze – warzywa, drożdże i grzyby uprawowe, które są cennym składnikiem pożywienia o działaniu przeciwnowotworowym. Nawet spożywanie umiarkowanych ilości wymienionych produktów selenizowanych spowoduje przekroczenie dawek przytoczonych w tabeli I. Z drugiej strony np. selen zawarty w borowiku szlachetnym miałby być słabo wchłaniany z przewodu pokarmowego człowieka [20].

Bezsprzecznie dokładne poznanie i wyznaczenie wielkości dopuszczalnego spożycia (zapotrzebowania) selenu zawartego w dziennej racji żywności wraz z oceną pobieranych dawek oraz wielkości ryzyka dla zdrowia, a także specjalnych zaleceń („moja żywność – moje lekarstwo”), wymagają co najmniej znajomości zawartości form chemicznych (specjacji – konkretnych związków selenu a nie stopni utlenienia czy zawartości selenu ogółem) obecnych w poszczególnych produktach i wielkości ich wchłaniania z przewodu pokarmowego człowieka.

Jak wynika z zestawienia w tabeli II bogate w selen są niektóre gatunki z rodzaju bielaczek (*Albatrellus*) – u bielaczka kozinogiego zawartość selenu sięga do niemal 400 mg/kg suszu [33]. Za bogate w selen też można uznać: borowiki – szlachetnego a przypuszczalnie i niektóre inne; pieczarki i czubajki. Niektóre gatunki zawierają selen w ilości rzędu 1 mg/kg suszu lub nieco więcej – gaśówki, gałęziaki, sarniak, gaśki, a wiele mniej niż 1 mg/kg suszu (tabela II). Jakkolwiek z danych zestawionych w tabeli II wynika, że jest bardzo dużo luk odnośnie informacji o zawartości selenu w grzybach jadalnych, a formy (specjacja) tego pierwiastka w żywności, ich wchłaniania i rola w żywieniu są przedmiotem intensywnych dociekań.

Tabela II. Zawartość selenu w grzybach jadalnych (w mg/kg masy suchej; adaptowano)
Selenium contents of edible fungi (mg/kg dry matters; adapted)

Gatunek grzyba	Miejsce	n	Rok	Średnie stężenie	Rozstęp		Poz. piśm.
					6	7	
1	2	3	4	5	6	7	
Smardzowate (<i>Morchellaceae</i>); Smardz (<i>Morchella</i>)							
Smardz stożkowaty (<i>Morchella conica</i>)	Szwajcaria	3	1977	0,10 ^c	0,10-0,11		31
	Szwajcaria	3	1982	0,13 ^c	0,07-0,20		28
Smardz jadalny (<i>Morchella esculenta</i>)	Szwajcaria	1	1977	0,065 ^c	-		31
<i>Morchella vulgaris</i>	Szwajcaria	2	1982	0,12 ^c	0,08-0,16		28
Smardz wyniosły (<i>Morchella elata</i>)	Szwajcaria	2	1982	0,085 ^c	0,07-0,10		28
Mitrówka (<i>Mitrophora</i>)							
Mitrówka półwolna (<i>Mitrophora hybrida</i>)	Francja	-	1990	(?)44 ^c	-		19
Smardzówka (<i>Verpa</i>)							
Naparstniczka stożkowata (<i>Verpa conica</i>)	Francja	-	1990	(?)30 ^c	-		19
Truflowce (<i>Tuberales</i>); Truflowate (<i>Tuberaceae</i>); Trufia (<i>Tuber</i>)							
Trufia letnia (<i>Tuber aestivum</i>)	Szwajcaria	1	1977	0,03 ^c	-		31
Bezblaszkowce (<i>Aphyllophorales</i>); Chropiakowate (<i>Thelephoraceae</i>); Sarniak (<i>Sarcodon</i>)							
Sarniak dachówkowaty (<i>Sarcodon imbricatum</i>)	Słowenia	-	1976	1,7 ^c	-		3
	Szwajcaria	1	1977	1,7 ^c	-		31
	Szwajcaria	6	1982	1,9 ^c	0,61-3,28		28
Szaraczek (<i>Boletopsis</i>)							
Szaraczek luseczkowaty (<i>Boletopsis leuconelaena</i>)	Szwecja	-	1948	0,77			33
	Szwecja	-	1993	0,60			
	Szwajcaria	-	1985	0,61			
<i>Boletopsis grisea</i>	Szwajcaria	-	1982	0,26			
	Szwecja	-	1988	1,9			
<i>Boletopsis subsquamosa</i>	USA	-	1996	2,8			

1	2	3	4	5	6	7
	<i>Żagwica (Grifolia)</i>					
<i>Żagwica listkowa (Grifolia frondosa)</i>	USA	-	1992	<0,02		33
<i>Grifolia umbellata</i>	Szwajcaria	-	1995	<0,01		33
<i>Grifolia biennis</i>	Szwajcaria	-	1996	<0,01		33
	<i>Bielaczek (Albatrellus)</i>					
<i>Bielaczek postrastany (Albatrellus confluens)</i>	Chorwacja	-	-	1,7°	-	32
	Francja	-	-	11°	-	32
	Szwecja	-	1953	1,2°	-	32
	Szwecja	-	1972	1,6°	-	32
	Szwajcaria	-	1973	4,4°	-	32
<i>Bielaczek (Albatrellus hirtus)</i>	USA	-	1995	<0,01°	-	32
	USA	-	1996	0,089°	-	32
<i>Bielaczek grzebieńasty (Albatrellus cristatus)</i>	Francja	-	1991	3,1°	-	32
<i>Albatrellus flettii</i>	USA	-	1996	24°	-	32
<i>Albatrellus ellisii</i>	USA	-	1995	96°	-	32
	USA	-	1996	46°	-	32
	USA	-	1996	47°	-	32
<i>Bielaczek owcezy (Albatrellus ovinus)</i>	Finlandia	3	1982	0,47°	0,16-0,67	32
	Szwajcaria	5	1982	0,35°	0,03-1,3	32
<i>Bielaczek kozinogi (Albatrellus pes-caprae)</i>	Słowenia	-	1995	370°		33
	Włochy	-	1912	97°		33
	Szwajcaria	-	1979	74°		33
	Szwajcaria	-	1982	57°	41-74	33
	Szwajcaria	-	1983	73°	52-92	33
	Szwajcaria	-	1992	110°		33
	Szwajcaria	-	1996	105°		33
	Francja	-	1983	76°		33
	Francja	-	1991	155°		33
	Niemcy	-	1995	49°		33

1	2	3	4	5	6	7
	Borowikowce (<i>Boletales</i>); Borowikowate (<i>Boletaceae</i>); Zębiak (<i>Gyrodon</i>)					
Zębiak sinawy (<i>Gyrodon lividus</i>)	Szwajcaria	2	1982	0,27 ^c	0,24-0,31	28
	Borowiec (<i>Boletinus</i>)					
Borowiec dęty (<i>Boletinus cavipes</i>)	Szwajcaria	4	1982	0,26 ^c	0,12-0,56	28
	Maślak (<i>Suillus</i>)					
Maślak pstry (<i>Suillus variegatus</i>)	Polska Finlandia	2	1980 1982	3,4 ^c 0,48 ^c	2,7-4,1 0,45-0,52	16 23
Maślak sitarz (<i>Suillus bovinus</i>)	Słowenia Polska Finlandia	- 1	1976 1980 1982	0,49 ^c 2,46 ^c 0,05 ^c	- 1,73-3,28 -	3 16 23
Maślak zwyczajny (<i>Suillus luteus</i>)	Francja Szwajcaria Polska Szwajcaria Finlandia	- 3 - 1	1990 1977 1980 1982	(?)35 ^c 0,70 ^c 4,3 ^c 0,45 ^c	- 0,38-1,3 4,2-4,5 -	19 31 16 28
	Austria Francja	- -	1987 1990	1,1 ^c (?)27 ^c	- -	11 19
Maślak ziarnisty (<i>Suillus granulatus</i>)	Szwajcaria Szwajcaria	2 6	1977 1982	0,82 ^c 1,4 ^c	0,46-1,2 0,83-2,1	31 28
Maślak żółty (<i>Suillus grevillei</i>)	Szwajcaria Szwajcaria Francja	1 8 -	1977 1982 1990	0,19 ^c 0,45 ^c (?)42 ^c	- 0,27-0,71 -	31 28 19
	Podgrzybek (<i>Xeroocomus</i>)					
Podgrzybek brunatny (<i>Xeroocomus badius</i>)	Szwajcaria Szwajcaria Szwajcaria Austria Francja	1 - 8 - -	1977 1980 1982 1987 1990	0,09 ^c 12 ^c 0,24 ^c - (?)26 ^c	- 10-17 0,08-0,77 3,3-7,6 ^c -	31 16 28 11 19
Podgrzybek zajęczek (<i>Xeroocomus subtomentosus</i>)	Szwajcaria Szwajcaria Finlandia Francja	1 6 2 -	1977 1982 1982 1990	0,068 ^c 0,10 ^c 0,08 ^c (?)51 ^c	- 0,03-0,18 0,06-0,09 -	31 28 23 19

1	2	3	4	5	6	7
Podgrzybek złotawy (<i>Xerocomus chrysosporus</i>)	Szwajcaria	1	1977	0,16°	-	31
Podgrzybek wielobarwny (<i>Xerocomus versicolor</i>)	Szwajcaria	21	1982	0,12°	0,04-0,47	28
	Szwajcaria	2	1982	0,085°	0,08-0,09	28
Borowik (<i>Boletus</i>)						
Borowik omglony (<i>Xerocomus pulverulentus</i>)	Francja	-	1990	(?)51°	-	19
Borowik sosnowy (<i>Boletus pinicola</i>)	Szwajcaria	2	1982	43°	42-44	28
Borowik królewski (<i>Boletus regius</i>)	Szwajcaria	1	1982	14°	-	28
Borowik korzeniasty (<i>Boletus radicans</i>)	Szwajcaria	3	1982	2,4°	2,1-2,8	28
Borowik usiatkowany (<i>Boletus aestivalis</i>)	Szwajcaria	7	1982	11°	1,6-15	28
	Francja	-	1990	(?)50°	-	19
Borowik przyczepkowy (<i>Boletus appendiculatus</i>)	Francja	-	1990	(?)53°	-	19
Borowik wilezy (<i>Boletus lupinus</i>)	Francja	-	1990	(?)57°	-	19
Borowik ceglastopory (<i>Boletus erythropus</i>)	Szwajcaria	1	1977	6,6°	-	31
	Szwajcaria	2	1982	2,7°	2,6-3,1	28
	Francja	-	1990	(?)35°	-	19
Borowik szlachetny (<i>Boletus edulis</i>)	Słowenia	-	1976	-	19-22°	3
	Szwajcaria	9	1977	13°	4,1-20	31
	Polska	-	1980	16°	12-19	16
	Polska	7	1998	29	16-44	5
	Polska	11	1999	8,7	1,1-27	5
	Polska	10	2000	32	18-70	5
	Polska	16	2001	15	5,5-31	5
	Szwajcaria	17	1982	14°	4,5-19	28
	Finlandia	20	1982	17°	5,9-37	23
	Austria	-	1987	-	20-30°	11
	Węgry	-	1987	30°	-	35
	Francja	-	1990	-	16-31°	19

1	2	3	4	5	6	7
	Koźlarz (<i>Leccinum</i>)					
Koźlarz babka (<i>Leccinum scabrum</i>)	Szwajcaria Polska Polska Polska Polska Finlandia	2 - 15 15 15 9	1977 1980 2000 2000 2000 1982	0,23° 4,7° 0,52 0,50 1,5 0,69°	0,16-0,31 3,8-5,1 0,18-1,4 0,22-1,2 0,13-5,4 0,28-2,2	31 16 5 5 5 23
Koźlarz czerwony (<i>Leccinum rufum</i>)	Polska Szwajcaria Francja	- 3 -	1980 1982 1990	7,0° 1,3° (?)43°	6,9-7,0 1,0-1,7 -	16 28 19
Koźlarz pomarańczowożółty (<i>Leccinum versipelle</i>)	Finlandia	5	1982	0,61°	0,28-1,3	23
Koźlarz grabowy (<i>Leccinum griseum</i>)	Szwajcaria Francja	8 -	1982 1990	0,91° (?)42°	0,16-1,8 -	28 19
Koźlarz bruzdkowany (<i>Leccinum crocipodium</i>)	Francja	-	1990	(?)35°	-	19
Koźlarz topolowy (<i>Leccinum duriusculum</i>)	Francja	-	1990	(?)34°	-	19
Koźlarz dębowy (<i>Leccinum quercinum</i>)	Francja	-	1990	(?)29°	-	19
	Klejówkowate (<i>Gomphidiaceae</i>); Klejówka (<i>Gomphidius</i>)					
Klejówka kleista (<i>Gomphidius glutinosus</i>)	Szwajcaria Szwajcaria	1 2	1977 1982	0,05° 0,12°	- 0,6-0,18	31 28
	Klejek (<i>Chroogomphus</i>)					
Klejek lepki (<i>Chroogomphus rutilus</i>)	Szwajcaria	1	1982	0,10°	-	28
	Bocznikowce (<i>Agaricales</i>); Bocznikowate (<i>Pleurotaceae</i>); Bocznik (<i>Pleurotus</i>)					
Bocznik ostrogowaty (<i>Pleurotus ostreatus</i>)	Węgry Francja Szwajcaria Finlandia	- - 7 -	1987 1990 1994 p. 2001 1990	1,0° (?)37° 0,67° 0,15° (?)34°	- - 0,35-1,0 -	35 19 10 18 19
Bocznik lejkowaty (<i>Pleurotus cornucopiae</i>)	Francja	-	1990	(?)34°	-	19
<i>Pleurotus eryngii</i>	Francja	-	1990	(?)38°	-	19

1	2	3	4	5	6	7
Wodnichowate (<i>Hygrophoraceae</i>), Wodnica (<i>Hydrophorus</i>)						
Wodnica gołąbkowa (<i>Hygrophorus russula</i>)	Szwajcaria	4	1982	1,0°	0,57-1,4	28
Wodnica marcowa (<i>Hygrophorus marzuolus</i>)	Szwajcaria	10	1982	1,3°	0,63-2,1	28
Kopulek łąkowy (<i>Hygrophorus pratensis</i>)	Szwajcaria	1	1977	0,13°	-	31
<i>Hygrophorus miniatus</i>	Szwajcaria	1	1977	0,12°	-	31
Wilgotnica (<i>Hygrocybe</i>)						
Wilgotnica karminowa (<i>Hygrocybe punicea</i>)	Słowenia	-	1976	0,62°	-	3
Gąskowate (<i>Tricholomataceae</i>); Lakówka (<i>Laccaria</i>)						
Lakówka amethystowa (<i>Laccaria amethystina</i>)	Szwajcaria	2	1982	0,29°	0,075-0,50	28
Lękówka ziemnozwothna (<i>Clitocybe geotropa</i>)	Szwajcaria	2	1977	1,0°	0,88-1,2	31
	Szwajcaria	3	1982	2,2°	1,6-2,6	28
Gąska (<i>Tricholoma</i>)						
<i>Tricholoma acerbum</i>	Szwajcaria	3	1982	1,6°	1,0-2,2	28
<i>Tricholoma georgii</i>	Szwajcaria	-	1979	4,1°	3,4-5,8	27
	Szwajcaria	-	1979	15°	11-18	27
Gąska ziemista (<i>Tricholoma terreum</i>)	Szwajcaria	1	1977	0,076°	-	31
	Szwajcaria	7	1982	0,14°	0,02-0,33	28
	Francja	-	1990	(?) 3,2°	-	19
Ciemnobiałka (<i>Melanoleuca</i>)						
Ciemnobiałka subalpejska (<i>Melanoleuca evanosa</i>)	Słowenia	-	1976	1,6°	-	3
Majówka (<i>Calocybe</i>)						
Majówka wiosenna (<i>Calocybe gambosa</i>)	Szwajcaria	28	1982	7,8°	0,03-18	28
	Francja	-	1990	(?) 25°	-	19

1	2	3	4	5	6	7
	<i>Opienka (Armillariella)</i>					
Opieńka miodowa (<i>Armillaria mellea</i>)	Finlandia Szwajcaria Francja	1 2 -	1982 1982 1990	0,84° 0,32° (?)29°	- 0,25-0,38 -	23 28 19
	<i>Pieniążek (Collybia)</i>					
Pieniążek dębowy (<i>Collybia dryophila</i>)	Słowenia	-	1976	0,4°	-	3
	<i>Gąsówka (Lepista)</i>					
Gąsówka dwubarwna (<i>Lepista personata</i>)	Szwajcaria	9	1982	3,2°	2,3-4,5	28
Gąsówka naga (<i>Lepista nuda</i>)	Szwajcaria Węgry	13 -	1982 1987	1,1° 1,0°	0,09-2,7 -	28 35
	<i>Twardzioszek (Marasmius)</i>					
Twardzioszek przydrożny (<i>Marasmius oreades</i>)	Szwajcaria Finlandia Szwajcaria Francja	3 6 24 -	1977 1982 1982 1990	0,68° 1,6° 0,92° (?)40°	0,23-1,5 1,1-3,6 0,02-2,4 -	31 23 28 19
	<i>Wieruszkowate (Entolomataceae); Sądówka (Clitopilus)</i>					
Sądówka podsadka (<i>Clitopilus prunulus</i>)	Węgry Francja	- -	1987 1990	4,9° (?)39°	- -	35 19
	<i>Muchomorowate (Amaniteceae); Muchomor (Amanita)</i>					
Muchomor szyszkowaty (<i>Amanita strobiliformis</i>)	Szwajcaria	2	1982	13°	9,8-15	28
Muchomor (<i>Amanita solitaria</i>)	Szwajcaria Francja	2 -	1982 1990	9,3° (?)33°	8,2-10 -	28
Muchomor mglejarka (<i>Amanita vaginata</i>)	Szwajcaria Szwajcaria Francja	1 11 -	1977 1982 1990	0,12° 0,74° (?)33°	- 0,10-2,8 -	31 28 19
Muchomor twardawy (<i>Amanita spissa</i>)	Szwajcaria Francja Francja	3 - -	1982 1990 1990	2,0° (?)37° (?)28°	0,39-3,7 - -	28 19 19
Muchomor czerwony (<i>Amanita rubescens</i>)	Szwajcaria Szwajcaria Austria Francja	1 28 - -	1977 1982 1983 1990	0,65° 0,50° - (?)34°	- 0,17-1,3 <0,3-<1,8° 0,3-1,8	31 28 11 19

1	2	3	4	5	6	7
Piecarkowate (<i>Agaricaceae</i>): Czubajka (<i>Macrolepiota</i>)						
Czubajka kania (<i>Macrolepiota procera</i>)	Słowenia Szwajcaria Szwajcaria Węgry Polska Polska Polska Polska	- 2 6 - 12 3 4 2	1976 1982 1987 1999 2000 2000 2000	- 0,70 ^e 2,5 ^e 5,8 ^e 3,7 3,8 3,9 3,7	2,4-2,9 ^k 0,4-1,0 0,3-5,6 - 2,0-5,8 1,8-5,2 3,1-4,7 2,1-3,0	3 31 28 35 5 5 5 5
Czubajka czerwieniująca (<i>Macrolepiota rhacodes</i>)	Finlandia Szwajcaria Węgry	1 4 -	1982 1982 1987	5,6 ^e 5,2 ^e 7,6 ^e	- 3,6-7,1 -	23 28 35
Pieczarka (<i>Agaricus</i>)						
Pieczarka miejska (<i>Agaricus edulis</i>)	Szwajcaria	8	1977	5,0 ^e	2,1-7,8	19
Pieczarka wielkozarodnikowa (<i>A. macrosporus</i>)	Szwajcaria	1	1977	4,6 ^e	-	31
<i>Agaricus vaporarius</i>	Szwajcaria	1	1977	7,0 ^e	-	31
Pieczarka okazała (<i>Agaricus augustus</i>)	Szwajcaria	2	1977	1,3 ^e	0,8-1,8	31
Pieczarka langego (<i>Agaricus langei</i>)	Szwajcaria	1	1977	6,3 ^e	-	31
Pieczarka dwuzarodnikowa (<i>Agaricus bisporus</i>)	Szwajcaria Polska Szwajcaria Finlandia Austria Szwajcaria Finlandia Finlandia	2 - 4 8 - 29 1,5 ^{kg} 1,5 ^{kg}	1977 1980 1982 1982 1987 1994	1,6 ^e 9,2 ^e 0,75 ^e 0,85 ^e 1,7 ^e 2,5 ^e 1,4 ^e 3,2 ^e	1,0-2,2 9,0-9,4 0,63-0,85 0,45-1,2 - 1,3-5,2 - -	31 16 28 23 11 10 18 18
<i>odmiana biała</i> <i>odmiana brązowa</i>	Finlandia	1,5 ^{kg} 1,5 ^{kg}		1,4 ^e 3,2 ^e	-	18 18
Pieczarka polna (<i>Agaricus campestris</i>)	Holandia Słowenia Szwajcaria Szwajcaria Szwajcaria	- - 4 - 36	1976 1976 1977 1980 1982	1,8 ^e 4,2 ^e 3,6 ^e - 5,7 ^e	- - 1,8-7,7 1,0-1,3 ^e 0,99-2,2	30 3 31 25 28

1	2	3	4	5	6	7	
Pieczarka polowa (<i>Agaricus arvensis</i>)	Szwajcaria	1	1977	1,9 ^c	-	31	
	Szwajcaria	-	1979	8,4 ^c	-	27	
	Austria	-	1981	-	0,8-2,2 ^k	11	
	Szwajcaria	2	1982	1,5 ^c	1,4-1,5	28	
Pieczarka zarostlowa (<i>Agaricus silvicola</i>)	Węgry	-	1987	4,6 ^c	-	35	
	Francja	-	1990	-	(?)20-28 ^c	19	
	Szwajcaria	1	1977	3,9 ^c	-	31	
	Szwajcaria	-	1979	3,0 ^c	-	27	
Pieczarka łisniąca (<i>Agaricus silvaticus</i>)	Szwajcaria	-	1980	1,2 ^c	0,27-3,6	29	
	Szwajcaria	-	1980	-	0,60-1,5 ^c	26	
	Chorwacja	-	1990	0,62 ^c	-	17	
	Francja	-	1990	(?)23 ^c	-	19	
	Szwajcaria	-	1977	4,3 ^c	-	30	
	Szwajcaria	5	1982	6,2 ^c	3,5-8,1	28	
Pieczarka szlachetna (<i>Agaricus bitorquis</i>)	Francja	-	1990	(?)31 ^c	-	19	
	Hiszpania	-	1976	1,9 ^c	-	30	
	Szwajcaria	1	1977	1,9 ^c	-	31	
	Szwajcaria	-	1978	-	3,7-11 ^c	24	
Czemidlakowate (<i>Coprinaceae</i>); Czemidlak (<i>Coprinus</i>)	Szwajcaria	22	1982	5,8 ^c	1,0-11	28	
	Czemidlak kółpakowaty (<i>Coprinus comatus</i>)						
	Słowenia	-	1976	0,34 ^c	-	35	
	Szwajcaria	-	1977	0,10 ^c	-	29	
	Finlandia	6	1982	0,60 ^c	0,40-1,1	23	
	Szwajcaria	18	1982	0,65 ^c	0,06-2,7	29	
	Francja	-	1990	(?)36 ^c	-	19	
	Finlandia	4	1982	0,59 ^c	0,02-2,1	23	
	Szwajcaria	10	1982	1,0 ^c	0,17-3,2	28	
	Francja	-	1990	(?)32 ^c	-	19	
Czemidlak błyszczący (<i>Coprinus micaceus</i>)	Szwajcaria	6	1982	0,20 ^c	0,06-0,29	28	
	Austria	-	1987	0,3 ^c	-	11	
	Francja	-	1990	(?)34 ^c	-	19	

1	2	3	4	5	6	7
Pierścieniakowate (<i>Strophariaceae</i>); Pierścieniak (<i>Stropharia</i>)						
Pierścieniak wieńczony (<i>Stropharia coronilla</i>)	Szwajcaria	2	1982	0,05 ^e	0,014-0,09	28
Pierścieniak grynszpanowy (<i>Stropharia aeruginosa</i>)	Szwajcaria	3	1982	0,43 ^c	0,29-0,72	28
Masłanka (<i>Hypoholoma</i>)						
Masłanka wiązkowa (<i>Hypoholoma fasciculare</i>)	Slowenia	-	1976	0,3 ^c	-	3
	Szwajcaria	2	1977	0,20 ^c	0,16-0,25	31
	Francja	-	1990	(?)52 ^c	-	19
Masłanka lagodna (<i>Hypoholoma capnoides</i>)	Węgry	-	1987	2,1 ^e	-	35
Zasłonakowate (<i>Corinariaceae</i>); Zasłonak (<i>Corinarius</i>)						
<i>Corinarius praestans</i>						
	Slowenia	-	1976	1,0 ^c	-	3
	Szwajcaria	1	1977	1,0 ^c	-	31
	Szwajcaria	8	1982	1,4 ^c	0,72-2,3	28
Plachetka (<i>Rozites</i>)						
<i>Plachetka kolpakowata (Rozites caperata)</i>						
	Finlandia	1	1982	0,61 ^c	-	23
	Szwajcaria	7	1982	0,40 ^c	0,14-0,67	28
Goląbkowce (<i>Russulales</i>); Goląbkowate (<i>Russulaceae</i>); Goląbek (<i>Russula</i>)						
<i>Goląbek błotny (Russula paludosa)</i>						
	Szwajcaria	1	1977	0,11 ^c	-	31
	Finlandia	1	1982	0,15 ^c	-	23
<i>Goląbek modrzyłty (Russula cyanoxantha)</i>						
	Slowenia	-	1976	-	0,4-0,9 ^e	3
	Szwajcaria	20	1982	0,77 ^c	0,10-2,5	28
	Austria	-	1986	0,1 ^k	-	11
<i>Goląbek grynszpanowy (Russula aeruginea)</i>						
	Szwajcaria	1	1977	0,65 ^c	-	31
	Finlandia	3	1982	0,16 ^c	0,09-0,26	23
<i>Goląbek jasnożółty (Russula flava)</i>						
	Finlandia	2	1982	0,09 ^c	0,07-0,10	23
<i>Goląbek winny (Russula xerampelina)</i>						
	Finlandia	2	1982	0,08 ^c	0,05-0,10	23
<i>Goląbek podpalony (Russula adusta)</i>						
	Finlandia	1	1982	0,06 ^c	-	23
<i>Goląbek zielonawy (Russula virescens)</i>						
	Szwajcaria	5	1982	1,2 ^c	0,52-2,1	28

1	2	3	4	5	6	7
	Mleczaj (<i>Lactarius</i>)					
Mleczaj świerkowy (<i>Lactarius deterrimus</i>)	Austria	-	1986	1,7 ^k	-	11
Mleczaj smaczny (<i>Lactarius volemus</i>)	Słowenia	-	1976	0,7 ^c	-	3
	Austria	-	1987	0,64 ^c	-	11
Mleczaj rydzy (<i>Lactarius deliciosus</i>)	Słowenia	-	1976	-	0,2-1,3 ^c	3
	Szwajcaria	2	1977	0,59 ^c	0,39-0,79	31
	Finlandia	1	1982	0,89 ^c	-	23
	Szwajcaria	11	1982	1,1 ^c	0,52-1,8	28
Czasznica workowata (<i>Calvatia excipuliformis</i>)	Finlandia	1	1982	1,9 ^c	-	23
	Francja	-	1990	(?)38 ^c	-	19
	Purchawkowce (<i>Lycoperdales</i>); Purchawkiwate (<i>Lycoperdaceae</i>); Purchawka (<i>Lycoperdon</i>)					
Czasznica oczkowata (<i>Calvatia utriformis</i>)	Słowenia	-	1976	1,8 ^c	-	3
	Szwajcaria	4	1982	1,4 ^c	1,2-1,7	28
Purchawica olbrzymia (<i>Calvatia gigantea</i>)	Szwajcaria	2	1977	1,4 ^c	0,96-1,8	31
Purchawka chropowata (<i>Lycoperdon perlatum</i>)	Słowenia	-	1976	-	3,1-7,0 ^c	3
	Szwajcaria	3	1977	0,77 ^c	0,39-1,2	31
	Szwajcaria	23	1982	3,2 ^c	0,95-11	28
Purchawka brunatna (<i>L. umbrinum</i>)	Szwajcaria	1	1977	0,25 ^c	-	31
Purchawka gruszkowata (<i>Lycoperdon pyriforme</i>)	Szwajcaria	1	1977	0,06 ^c	-	31
	Szwajcaria	4	1982	1,0 ^c	0,24-1,6	28
Purchaweczka splaszczona (<i>Vascellium pratense</i>)	Francja	-	1990	(?)20 ^c	-	19
	Uszakowce (<i>Auriculariales</i>); Uszakowce (<i>Auriculariaceae</i>); Uszak (<i>Auricularia</i>)					
Ucho bżowe (<i>Auricularia auricula judaeae</i>)	Szwajcaria	1	1977	0,055 ^c	-	31
	Francja	-	1990	(?)39 ^c	-	19
Ucho (<i>Auricularia polytricha</i>)	Szwajcaria	-	1977	0,02	-	31

Objaśnienia: a = kapeluszyk; b = trzon; c = cały owocnik

Badania w części wsparte finansowo w ramach projektu nr DS/8025-4-0092-6.

J. Falandysz, K. Lipka

SELENIUM IN MUSHROOMS

Summary

In the article are reviewed available data from the scientific literature on content as well as speciation of selenium in mainly edible mushrooms collected in Europe. Some species of the genus *Albatrellus* were found exceptionally rich in selenium, and relatively less are some representatives of the genus *Boletus* (especially *Boletus edulis*), *Macrolepiota*, *Agaricus* or *Romaria*, while for many other is less than 1.0 mg/kg dry matters. Nevertheless, the available database on selenium in higher edible mushrooms is not so great if considering the number of wild growing as well as cultivated species and their spread in space.

PIŚMIENNICTWO

1. *Alloway B.J., Ayres D.C.*: Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska. Państwowe Wydawnictwa Naukowe, Warszawa, 1999.
2. *Baneulos G.S., Meek D.W.*: Selenium accumulation in selected vegetable. *J. Plant Nutr.* 1989, 12, 1255-.
3. *Byrne A.R., Ravnik V.*: Trace element concentrations in higher fungi. *Sci. Total Environ.* 1976, 6, 65-78.
4. *Dong Y., Lisk D., Block E., Ip C.*: Characterization of the biological activity of α -glutamyl-Semethylselenocysteine: A novel, naturally occurring anticancer agent from garlic. *Cancer Res.* 2001, 61, 2923-2928.
5. *Falandysz J.*: Selen w wybranych gatunkach grzybów z terenu Polski. *Roczn. PZH.* 2003, 54, 249-254.
6. *Falandysz J., Kubota R., Kunito T., Bielawski L., Brzostowski A., Gućia M., Jędrusiak A., Lipka K., Tanabe S.*: Relationships between selenium and mercury in the fruiting bodies of some mushrooms growing in Poland. *J. Physique*, 2003, 107, 443-446.
7. *Frankenberg W.T.Jr., Engberg R.A.* (red). *Environmental Chemistry of selenium.* Marcel Decker Inc., New York, USA, 1998.
8. *Gergely V., Kubachka K.M., Mounicou S., Fodor P., Caruso J.A.*: Selenium speciation in *Agaricus bisporus* and *Lentinula edodes* mushroom proteins using multi-dimensional chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.* 2006, 1101, 94-102.
9. *Gumińska B., Wojewoda G.*: Grzyby i ich oznaczanie. Wydawnictwo PWRiL., Warszawa 1985.
10. *Haldimann M., Bajo C., Haller T., Venner T., Zimmerli B.*: Vorkommen von arsen, blei, cadmium, quecksilber und selen in zuchtpilzen. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* 1995, 86, 463-484.
11. *Hedrich E.*: Short-time activation analysis of some Austrian mushrooms. *J. Trace and Microprobe Techniques*, 1988, 6, 583-602.
12. *Ip C., Lisk D. J.*: Enrichment of selenium in allium vegetables for cancer prevention. *Carcinogenesis (Lond.)*, 1994, 15, 1881-1885.
13. *Jędrzejczak R.*: Studia nad występowaniem rtęci i selenu w żywności pochodzenia roślinnego z uwzględnieniem walidacji metod oznaczania. Rozprawy i monografie. Wydawnictwo Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego, Olsztyn 2000.

14. *Kabata-Pendias A., Pendias H.*: Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN. Warszawa 1994.
15. *Kalač, P.; Svoboda, P.*: Review of trace element content in edible mushrooms. *Food Chem.* 2000, 69, 273-281.
16. *Lasota W., Kalinowski R.*: Zawartość selenu w niektórych gatunkach grzybów wielkoowocnikowych. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1985, 18, 7-10.
17. *Mandić M., Grgić J., Grgić Z., Trstenjak-Petrović Ž.*: The natural level of selenium in wildlife mushrooms in Eastern Croatia. *Prehrambeno-technol. Biotechnol.* 1991, 3-4, 159-161.
18. *Mattila P., Könkö K., Eurola M., Pihlava J-M., Astola J., Vahteristo L., Hietaniemi V., Kumpulainen J., Valtonen M., Piironen V.*: Contents of vitamins, mineral elements, and some phenolic compounds in cultivated mushrooms. *J. Agric. Food Chem.*, 2001, 49, 2343-2348.
19. *Michelot D., Siobud E., Dore J.-Ch., Viel C., Poirier F.*: Update on metal content profiles in mushrooms – toxicological implications and tentative approach to the mechanisms of bioaccumulation. *Toxicol.* 1998, 36, 1997-2012.
20. *Mutanen M.*: Bioavailability of selenium in mushrooms *Boletus edulis* to young women. *Internat. J. Vit. Nutr. Res.* 1986, 56, 297-301.
21. *Ogra Y., Ishiwata K., Ruiz Ezcimar J., Lobinski R., Suzuki K.T.*: Speciation of selenium in selenium-enriched shiitake mushroom, *Lentinula edodes*. *Anal. Bioanal. Chem.* 2004, 379, 861-866.
22. *Paczyńska B., Lobaszewski E.*: Wartość odżywcza grzybów jadalnych. *Przemysł Spożywczy*, 1991, 1, 15-17.
23. *Piepponen S., Liukkonen-Lilja H., Kuusi T.*: The selenium content of edible mushrooms in Finland. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1983, 177, 257-260.
24. *Quinche J.-P.*: L'Agaricus bitorquis, un champignon accumulateur de mercure, de selenium et de cuivre. *Revue Suisse Vitic. Arboric. Hortic.* 1979, 11, 189-192.
25. *Quinche J.-P.*: Teneurs en quelques elements trace de l'Agaricus campester. *Bull. Romand de Mycologie.* 1980, 2, 20.
26. *Quinche J.-P.*: L'Agaricus silvicola, un champignon accumulateur de metaux lourds. *Bull. Suisse de Mycologie.* 1980, 2, 138-140.
27. *Quinche J.-P.*: Accumulations de metaux lourds et de selenium chez quelques especes de champignons superieurs. *Bull. A.R.P.E.A.* 1982, 111, 42-46.
28. *Quinche J.-P.*: Les teneurs en selenium de 95 especes de champignons superieurs et de quelques terres. *Recherche agronom. en Suisse.* 1983, 22, 137-144.
29. *Quinche J.-P.*: Lycoperdon perlatum, un champignon accumulateur de metaux lourds et de selenium. *Mycologia Helvetica*, 1990, 3, 477-486.
30. *Stefánka Z., Ipolyi I., Dernovics M., Fodor P.*: Comparison of sample preparation methods based on proteolytic enzymatic processes for Se-speciation of edible mushroom (*Agaricus bisporus*) samples. *Talanta*, 2001, 55, 437-447.
31. *Stijve T., Besson R.*: Mercury, cadmium, lead and selenium of mushroom species belonging to the genus *Agaricus*. *Chemosphere*, 1976, 2, 151-158.
32. *Stijve T.*: Selenium content of mushrooms. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1977, 164, 201-203.
33. *Stijve T., Noorloos T., Byrne A.R., Slejkovec Z., Goessler W.*: High selenium levels in edible *Albatrellus* mushrooms. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 1998, 8, 94.
34. *Vetter J.*: Mineral element content of edible and poisonous macrofungi. *Acta alimentaria*, 1990, 19, 32-35.
35. *Vetter J.*: Selenium content of some higher fungi. *Acta alimentaria*, 1993, 22, 383-387.
36. *Zagrodzki P.*: Selen w żywieniu człowieka. *Bromat. Chem. Toksykol.* 2000, 33, 209-214.