

JERZY FALANDYSZ, ALEKSANDRA CHOJNACKA

## ARSEN, KADM, OŁÓW I RTĘĆ W PODGRZYBKU BRUNATNYM *XEROCOMUS BADIUS* A TOLERANCJE

### ARSENIC, CADMIUM, LEAD AND MERCURY IN BAY BOLETE *XEROCOMUS BADIUS* AND TOLERANCE LIMITS

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

*Zebrano i przeanalizowano dostępne dane z piśmiennictwa naukowego oraz badań własnych o występowaniu arsenu, kadmu, ołowiu i rtęci w owocnikach podgrzybka brunatnego ze stanowisk w Polsce i innych rejonach Europy. Maksymalnie dopuszczalną zawartość wymienionych pierwiastków w grzybach (susze) w kraju do 1 maja 2004 r. wyznaczało rozporządzenie ministra zdrowia z 2001 r. W Unii Europejskiej w grzybach (grzyby uprawowe) normowana jest zawartość kadmu (tolerancja 0,2 mg/kg masy mokrej) i ołowiu (tolerancja 0,3 mg/kg m.m.), a nie jest normowana zawartość tych metali w grzybach jadalnych dziko rosnących.*

**Słowa kluczowe:** żywność, środowisko, las, grzyby, metale

**Key words:** food, environment, woodland, mushrooms, fungi, metals

Grzyby jadalne są popularnym i cennym surowcem spożywczym, przetwarzanym w dużych ilościach zarówno w skali domowej jak i przemysłowej. Skup grzybów, rosnących dziko, w Polsce w roku 2003 wyniósł 2764 ton, a rok później już 5187 ton, i w tym aż 1489 ton przypadło na podgrzybki. Niemniej nie ma danych, jaką część z wymienionej masy surowca stanowiły podgrzybki brunatne [2]. Brak jest danych statystycznych o wielkości i strukturze spożycia grzybów *per capita* czy *per familia* w kraju. Kalač i Svoboda [30] podają, że w Czechach 72 % rodzin zbiera grzyby średnio w ilości po 7 kg rocznie *per familia* a indywidualnie wielkość spożycia grzybów (rosnących dziko) sięga 10 kg *per capita* rocznie.

Podgrzybek brunatny *Xerocomus badius* (Fr.) Kühn. ex Gilb.; rodzaj: Podgrzybek *Xerocomus* Quel.; rodzina: Borowikowate *Boletaceae* Chev. jest pospolicie występującym w kraju grzybem jadalnym [25, 26]. Posiada on specyficzny, raczej przyjemny smak i aromat. Spośród kilku gatunków z rodzaju *Xerocomus* podgrzybek brunatny jest jednym z bardziej popularnych. Poza cenionymi walorami smakowymi oraz odpornością na warunki przechowywania (w przeciwieństwie do wielu innych gatunków owocniki podgrzybka brunatnego nie pokrywają się tak łatwo szarym nalotem pleśni), jest on również chętnie skupowany i przetwarzany.

W handlu najczęściej jest on dostępny w formie suszu grzybowego (owocniki całe bądź też krojone), ale bywa także mrożony i marynowany.

Podgrzybek brunatny jest grzybem względnie bogatym w węglowodany takie jak: ramnoza, ksylloza, ryboza, glukoza i galaktoza, podczas gdy nie stwierdzono w „grzybniku” maltozy, laktozy oraz fruktozy [35]. Owocnik podgrzybka brunatnego zawiera też znaczne ilości lizyny, jednakże tylko niewielka jej część może być przyswojona przez organizm ludzki (tzw. lizyna dostępna) [36]. Oprócz lizyny wykazano również obecność tryptofanu i niewielkie ilości, tj. znacznie mniej niż w białku jaja kurzego, innych aminokwasów niezbędnych dla człowieka. Ponadto owocniki podgrzybka brunatnego są względnie bogate w składniki mineralne [21, 48, 49].

Grzyby wyższe - tak jadalne, niejadalne czy trujące dla człowieka poza pierwiastkami metalicznymi i metaloidami pożądanymi w żywieniu zawierają też te określane jako szkodliwe. Dysponują one grzybnią - niemal doskonałym medium kolonizującym i penetrującym różne podłoża (substraty) oraz wydajnie wchłaniającym z otoczenia różne pierwiastki nagromadzone w owocnikach. Badając skład mineralny wielu gatunków grzybów wykazywano tak podobieństwa jak i różnice w ich zasobności w poszczególne metale i metaloidy, ale nie znaleziono jak dotąd reguły tłumaczącej bardzo złożony proces bionagromadzania (współczynnik biokoncentracji;  $BCF > 1$ ) jednych a wykluczania ( $BCF < 1$ ) drugich pierwiastków [22, 27, 38-40, 42, 46, 47, 50, 61, 63].

Arsen, kadm, ołów i rtęć to pierwiastki powszechne uznawane za toksyczne dla człowieka, a ich maksymalnie dopuszczalna ilość w surowcach i produktach spożywczych w różnym zakresie była lub jest regulowana prawem [3, 53, 54]. Pogląd o ryzyku dla zdrowia ze strony wymienionych pierwiastków wynika z faktu, że popularne sole nieorganiczne arsenu, połączenia nieorganiczne kadmu oraz ołowiu, a także pary rtęci pierwiastkowej oraz niektóre sole organiczne (dietylortęć, dimetylortęć, metylortęć) jak i nieorganiczne (sublimat i inne dobrze rozpuszczalne w wodzie i łatwo dysocjujące) tego pierwiastka, to formy silnie toksyczne. Spośród wymienionych pierwiastków niektóre tworzą formy bardzo trudno dysocjujące lub niedysocjujące w ogóle w środowisku przewodu pokarmowego czy ciele (płyny ustrojowe) człowieka oraz w normalnych warunkach, nieulegające bionagromadzeniu, i zatem nie uznawane za toksyczne. Przykładem może być powszechnie występująca w niektórych materiałach środowiskowych czy surowcach spożywczych arsenobetaina (grzyby, ryby, skorupiaki, mięczaki) czy siarczek rtęci.

Ciekawe jest spojrzenie jak w kraju zmieniały się z upływem czasu wymagania sanitarno-higieniczne odnośnie zawartości wymienionych pierwiastków oraz cynku i miedzi na przykładzie takiego produktu spożywczego, jakim są grzyby. W stosownym rozporządzeniu ministra zdrowia z roku 2001 maksymalnie dopuszczalna zawartość (tolerancja) dla As, Cd, Pb i Hg w grzybach suszonych wynosiła odpowiednio: 0,20; 0,15; 0,50 i 0,05 mg/kg m.s. (normowano także zawartość cynku – 25,0 mg/kg m.s.); a w rozporządzeniu ministra zdrowia z roku 2003 odpowiednio: 0,50; 1,0; 2,0 i 0,50 mg/kg m.s., (ale, już bez cynku) [53, 54]. W obowiązującej w Polsce, od 1 maja 2004 r., dyrektywie Komisji Europejskiej w grzybach jest normowana jedynie maksymalna zawartość kadmu i ołowiu – ustalono ją na odpowiednio: 0,2 i 0,3 mg/kg świeżych grzybów, i dotyczy ona jedynie wszystkich gatunków uprawowych bez ich rozróżniania [3], a *de facto* nie jest normowana zawartość tych metali w grzybach jadalnych pozyskiwanych ze stanu dzikiego.

W niniejszym artykule przedstawiono dostępne dane analityczne o występowaniu arsenu, kadmu, ołowiu i rtęci w podgrzybku brunatnym (*Xerocomus badius*). Wcześniej wykazano, że owocniki borowika szlachetnego (*Boletus edulis*) pochodzące z terenów niezanieczyszczonych (a tym bardziej z terenów zanieczyszczonych), z reguły zawierają arsen, kadm, ołów i rtęć w ilościach znacznie przekraczających przywołane a obowiązujące do niedawna w kraju maksymalnie dopuszczalne zawartości wyznaczone dla grzybów [9]. Zawartość kadmu w borowiku szlachetnym z obszarów niezanieczyszczonych wyrażona w przeliczeniu na masę moką (świeży produkt) sięga do 2,0 mg/kg i jest to dziesięciokrotnie więcej niż ustalono w UE dla wszelkich gatunków grzybów z upraw [3].

### Arsen

W grzybach zidentyfikowano następujące formy arsenu: arsenobetainę (główna postać), kwas metyloarsenowy, kwas dimetyloarsenowy i arsenocholinę. Arsenocholinę jak dotąd wykryto w owocnikach zaledwie kilku gatunków i to w niewielkiej ilości. Arsenobetaina oraz arsenocholina są uważane za nietoksyczne formy arsenu [56].

Sporo arsenu ogółem nagromadzają: muchomor czerwony (*Amanita muscaria*) czy purchawka chropowata (*Lycoperdon perlatum*), a bardzo bogate w ten pierwiastek są lakówka ametystowa (*Laccaria amethystina*) i koronica ozdobna (*Sarcosphaera coronaria*), u których stężenia sięgają 250-2100 mg/kg masy suchej [56, 60]. Mało jest informacji o występowaniu arsenu w owocnikach podgrzybka brunatnego (tabela I), a nie ma danych o postaciach chemicznych (formy, specjacja) tego pierwiastka. Dostępne dane o zawartości arsenu ogółem w omawianym gatunku dotyczą tylko trzech stanowisk i kilkunastu owocników.

Tabela I. Arsen (mg/kg m. s.) w owocnikach podgrzybka brunatnego  
Arsenic contents (mg/kg d. m.) of the fruiting bodies of Bay Bolete

Miejsce i rok	Część owocnika*	Liczba próbek	Zawartość (mg/kg)		Poz. piśm.
			Średnia	Rozstęp	
Polska, p. 1979	C		0,091		[34]
Słowenia, p. 2001		15	0,55		[53]
Szwajcaria, p.1991		1		< 0,03	[58]

\*Część owocnika: C- cały owocnik (a whole fruiting body); p. (rok publikacji).

*Pokorny* i wsp. [51] w owocnikach podgrzybka brunatnego wykrywali arsen ogółem w ilości wynoszącej średnio 0,55 mg w kilogramie suszu. Autorzy publikacji cytowanych w tabeli I nie podają zanotowanych wartości maksymalnych stężenia arsenu ogółem w podgrzybku brunatnym. Bezspornie tak w aspekcie poznania składu mineralnego i higieny żywności potrzeba większej liczby danych analitycznych odnośnie zarówno występowania jak i form arsenu w podgrzybku brunatnym. W Unii Europejskiej zawartość arsenu w grzybach nie jest normowana [3]. W Polsce do niedawna tolerancja dla zawartości arsenu ogółem w grzybach wynosiła 0,20 mg/kg m.s. [53] i 0,50 mg/kg m.s. [54].

## Kadm

Kadm jest naturalnie rozproszony w litosferze i jego powiększona zawartość w tle geochemicznym może wynikać z określonego składu skały macierzystej (obecności rud, domieszek w rudach innych metali) lub działalności ludzkiej. Antropogeniczne źródła emisji (kopalnictwo i hutnictwo rud, sztuczne nawozy itp.) mogą doprowadzić do silnego zanieczyszczenia wierzchniej warstwy gleb tym metalem. W glebie ruchliwość kadmu jest uzależniona od pH roztworu glebowego. Kiedy pH roztworu glebowego jest  $< 5,5$  to kadm nie jest zatrzymywany przez cząstki gleby i przechodzi w formę labilną [37]. Na terenach z glebami zanieczyszczonymi kadm (okolice hut rąci, miedzi i ołowiu) zawartość tego pierwiastka w owocnikach podgrzybka brunatnego sięgała średnio do 2,5-5,2, a w pojedynczych okazach maksymalnie do 20 mg/kg m.s. [29, 37, 38, 64].

Kapelusze podgrzybka brunatnego są zasobniejsze w kadm (średnia:  $0,38 \pm 0,19$ - $2,1 \pm 1,7$  mg/kg m.s., a rozstęp: 0,04-5,3 mg/kg m.s.) niż trzony (średnia:  $0,13 \pm 0,06$ - $1,5 \pm 0,5$  mg/kg m.s., a rozstęp: 0,02-3,2 mg/kg m.s.).

W badaniach *Grzybka* i *Janczy* [24] zawartość kadmu w owocnikach podgrzybka brunatnego w północnej części Polski zawierała się w granicach do 1,1 mg/kg m.s., a południowej aż do 27 mg/kg. *Falandysz* i wsp. kadm w podgrzybku w Polsce północnej wykrywali średnio w ilości od 0,53 do 1,4 mg/kg m.s. [11,12], a *Malinowska* i wsp. w kapeluszach od 0,38 do 2,1 mg/kg m.s. [40]. Maksymalnie w kapeluszach i trzonach podgrzybka brunatnego z terenów niezanieczyszczonych na północy Polski kadm wykrywano w ilości do 5,3 i do 3,2 mg/kg m.s. (tab. II). W Europie, poza Polską, kadm w podgrzybku wykrywano w ilości od 0,14 do 46 mg/kg [5, 44] (tabela II).

Tabela II. Kadm (mg/kg m. s.) w owocnikach podgrzybka brunatnego (adaptowano)  
Cadmium contents (mg/kg d. m.) of the fruiting bodies of Bay Bolete (adapted)

Miejsce i rok	Część owocnika*	n	Zawartość (mg/kg)		Poz. piśm.
			Średnia	Rozstęp	
Woj. Wielkopolskie, 1978			0,39-0,64		33
Polska, cz. płn., 1987	C	1	1,1		24
Polska, cz. płd., 1987	C	3	13	3.1-27	24
Bory Tucholskie, 1989	C	2	0,84	0,58-1,1	11
	K	5	$0,98 \pm 0,43$	0,56-1,6	11
	T	5	$0,53 \pm 0,20$	0,37-0,87	11
Okolice Kościerzyny, 1994	K	4	$0,68 \pm 0,29$	0,45-1,1	12
	T	4	$1,3 \pm 0,8$	0,78-1,9	12
Bory Tucholskie, 1994	K	10	$0,81 \pm 0,4$	0,54-1,6	12
	T	10	$0,54 \pm 0,03$	0,51-0,57	12
Okolice Lubiany, 1994	K	13	$1,4 \pm 0,6$	0,65-2,6	12
	T	13	$1,0 \pm 0,5$	0,36-2,0	12
Małopolska, 1996		60	$0,59-0,85$	0,20-1,4	32
Okolice Bielska-Białej, 1996		60	$0,36-0,39$	0,16-0,50	32
Puszcza Augustowska, 1997-98	K	16	$0,38 \pm 0,19$	0,04-0,93	40
	T	16	$0,13 \pm 0,06$	0,02-0,24	40

Puszcza Białowiecka	K	11	0,55±0,26	0,23-1,1	40
	T	11	0,26±0,13	0,07-0,54	40
Puszcza Borecka, 1998	K	15	0,62±0,19	0,42-0,90	40
	T	15	0,44±0,18	0,18-0,70	40
Okolice Morąga i Łukty, 1997-98	K	16	1,0±0,9	0,35-4,0	40
	T	16	0,60±0,42	0,16-1,6	40
Pojezierze Iławskie	K	10	0,64±0,35	0,22-1,1	40
	T	10	0,30±0,19	0,12-0,66	40
Wdzydzki Park Krajobrazowy, 1995-96	K	15	1,3±0,6	0,64-2,6	40
	T	15	0,93±0,39	0,36-1,7	40
Bory Tucholskie	K	15	0,81±0,40	0,54-1,6	40
	T	15	0,54±0,03	0,51-0,57	40
Lasy Kaszubskie, 1996-97	K	15	1,4±0,6	0,65-2,6	40
	T	15	1,0±0,5	0,36-2,0	40
Zaborski Park Krajobrazowy, 1997-98	K	10	0,81±0,49	0,31-2,0	40
	T	10	0,40±0,29	0,11-1,1	40
Trójmiejski Park Krajobrazowy, 1995-96	K	15	1,7±0,3	1,3-2,2	40
	T	15	1,5±0,5	0,89-2,4	40
Okolice Koszalina, 1997-98	K	7	1,0±0,3	0,75-1,3	40
	T	7	0,47±0,19	0,30-0,85	40
Woliński Park Narodowy	K	21	2,1±1,7	0,21-5,3	40
	T	21	0,96±0,88	0,03-3,2	40
Słowacja, 1990-93		9	3,8±3,6		28
Słowacja, 1990-93/1997-99		20	2,5		64
Słowacja, 1990-93		9	5,2±3,5		28
Czechy, 1981	K		7,7-20		37
	T		2,6-8,8		37
Czechy, 1975-76	K	3	2,4±0,8		38
	T	3	1,6±0,5		38
Czechy, 1986-87		25	0,89±0,59	0,24-2,3	31
Czechy; ok. przemysłowe, 1987-89		19	2,7±1,4		27
Czechy, 1987-89		25	0,9±0,6		27
Austria, 1980			46		5
Słowenia, 2001		15	2,6		51
Francja, okolice Paryża, 1989-90			3,3		46
Hiszpania, 1994-95	H	7	0,98±0,42	0,56-1,8	43
	R.O.	7	0,55±0,31	0,27-1,2	
Turcja, p. 2004			0,14±0,01		44

\*Część owocnika: C- cały owocnik (a whole fruiting body); K- kapelusz (cap); T- trzon (stalk); H- hymenofor (hymenophore); R.O.- reszta owocnika (remaining part of the fruiting body); p. (rok publikacji).

W oparciu o dostępne od niedawna dane o zawartości kadmu w podgrzybku brunatnym z dużej liczby miejsc na obszarach niezanieczyszczonych na północy kraju, które uzyskano w analitycznie czystych warunkach (m.in. mineralizacja materiału w zamkniętych naczyniach teflonowych z użyciem mikrofal) można wnosić, że zawartość tego pierwiastka w ca-

łych owocnikach podgrzybka w warunkach naturalnych i na obszarach niezanieczyszczonych może być bliska wartości 5 mg/kg m.s. (0,5 mg/kg m.m.), a nie powinna jej przekraczać. Wymieniona wartość jest ponad dwukrotnie większa niż wspomniana tolerancja dla kadmu w grzybach z upraw określona w dyrektywie Komisji Europejskiej.

### Ołów

Tetraetylek ołowiu, zsyntetyzowany przez *Tomasza Midgleya* w roku 1921, był w XX wieku głównym czynnikiem zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego i gleb ołowiem. Związek ten był powszechnie i masowo dodawany do benzyny (benzyna ołowiowa) od roku 1924 [41]. Emitowane w gazach spalinowych lotne produkty przemian tetraetylku ołowiu takie jak bromek i chlorek ołowiu(II) spowodowały w XX wieku znaczne zanieczyszczenie ołowiem gleb - powiększenie się zawartości ołowiu w wierzchniej warstwie gleb o 46 % [46].

Na terenach o glebach silnie zanieczyszczonych ołowiem (do 650 mg Pb/kg m.s.) w wyniku 50-cio letniej działalności huty ołowiu w kapeluszach podgrzybka brunatnego wykrywano do 290, a w trzonach do 230 mg ołowiu w kilogramie w przeliczeniu na masę suchą [37, 38]. Z kolei na Słowacji na terenach zanieczyszczonych ołowiem zawartość tego metalu w owocnikach podgrzybka brunatnego była znacznie mniejsza i wynosiła 3,1-4,3 mg/kg m.s. [28, 64]. W odosobnionych, co do uzyskanych wyników, badaniach w Austrii i Francji w owocnikach podgrzybka wykrywano ołów w stężeniu średnio 12 i 18 mg/kg m.s. [5, 46].

Tabela III. Ołów (mg/kg m. s.) w owocnikach podgrzybka brunatnego (adaptowano)  
Lead contents (mg/kg d. m.) of the fruiting bodies of Bay Bolete (adapted)

Miejsce i rok	n	Kapelusze	Trzony	Poz. piśm.
Woj. Wielkopolskie, 1978		1,8-2,6 (C)		33
Polska, cz. pñ., 1987		2,2		24
Polska, cz. pñd., 1987		3,1		24
Polska, cz. pñd., 1987		4,2		24
Polska, cz. pñd., 1987		1,1		24
Bory Tucholskie, 1989	2	7,3 (5,7-8,8) (C)		11
		6,9±1,3 (5,6-8,5)	7,2±1,9 (4,6-9,3)	11
Bory Tucholskie	15	1,7±1,2 (0,53-3,1)	2,8±1,5 (1,0-5,1)	40
Woliński Park Narodowy,	21	0,54±0,38 (0,10-1,5)	1,6±0,9 (0,66-3,9)	40
Okolice Koszalina, 1997-98	7	0,42±0,18 (0,13-0,69)	0,89±0,47 (0,31-1,5)	40
Lasy Kaszubskie, 1996-97	15	0,50±0,06 (0,43-0,56)	2,2±0,7 (0,57-4,5)	40
Wdzydzki Park Krajobrazowy, 1995-96	15	1,6±0,8 (0,17-3,0)	2,0±1,0 (0,82-3,8)	40
Trójmiejski Park Krajobrazowy, 1995-96	15	8,2±2,8 (3,5-14)	7,9±1,9 (4,4-10)	40
Zaborski Park Krajobrazowy, 1997-98	10	1,6±0,9 (0,68-2,3)	1,4±0,7 (0,18-2,4)	40
Pojezierz Hławskie	10	0,50±0,44 (0,14-1,4)	1,2±0,7 (0,60-2,7)	40
Okolice Morąga i Łukty, 1997-98	16	3,7±1,0 (2,0-5,8)	4,8±1,8 (2,8-16)	40
Puszcza Borecka, 1998	15	1,1±0,4 (0,34-2,1)	1,4±0,4 (0,76-2,2)	40
Puszcza Augustowska, 1997-98	16	1,0±0,4 (0,24-1,6)	1,3±0,6 (0,33-2,4)	40

Puszcza Białowieska	11	0,66±0,37 (0,22-1,3)	1,7±1,0 (0,43-3,3)	40
Słowacja, 1990-93	9	4,3±2,8		18
Słowacja, 1990-93/1997-99	20	3,1		64
Czechy, 1975-76	3	2,5±1,2	1,7±0,5	38
Czechy, 1981		140-290	140-230	37
Czechy, 1986-87	25	1,3±0,9		27,31
Austria, 1980		12		5
Słowenia, 2001	15	0,35		52
Francja, okolice Paryża, 1989-90		18		47
Hiszpania, 1994-95	7(H)	0,37±0,12 (0,20-0,50)		21
	7(R)	0,52±0,21 (0,17-0,78)		
Turcja, p. 2004		8,9±0,8		45

\*Część owocnika (part of the fruiting body): C- cały owocnik (a whole fruiting body); K- kapelusz (cap); T- trzon (stalk); H- hymenofor (hymenophore); R.O.- reszta owocnika (remaining part of the fruiting body); p. (rok publikacji).

Na podstawie analizy reprezentatywnych partii podgrzybka brunatnego z 12 przestrzennie odległych miejsc na terenie Polski północnej wykazano, że zawartość ołowiu w kapeluszach i trzonach nie przekracza wartości 20 mg/kg m. s. [40]. Niemniej, można wykazać duże różnice w zawartości ołowiu w owocnikach tego gatunku pochodzących z przestrzennie zróżnicowanych miejsc na obszarach niezanieczyszczonych na północy kraju. (tab. III). Jakkolwiek w Polsce północnej zdecydowanie większe stężenia odnotowywano u grzybów z rejonu Morağa i Łukty (owocniki zebrane m.inn. na terenie byłych poligonów wojskowych) oraz Trójmiejskiego Parku Krajobrazowego niż gdzie indziej [40].

Jak wynika z danych zestawionych w tabeli III trzony podgrzybka cechuje co najmniej taka sama lub kilkakrotnie większa zawartość ołowiu niż kapelusze. Na podstawie dostępnych danych (tab. III) można przyjąć, że zawartość ołowiu w całych owocnikach podgrzybka brunatnego na obszarach niezanieczyszczonych tym metalem, czyli poza silnymi punktowymi źródłami emisji tego pierwiastka oraz z terenów leśnych oddalonych od szos nie przekroczy wartości 20 mg/kg m.s., czyli 2 mg/kg m.m. (zakładając, że zawartość wody w owocniku wynosi 90 %). Wymieniona maksymalna wartość, którą można akceptować jako „naturalną”, jest niemal dziesięciokrotnie większa niż wartość tolerancji dla grzybów z upraw podana w rozporządzeniu Komisji Europejskiej. Sugerowana wartość tolerancji ołowiu dla podgrzybka brunatnego to 20 mg/kg suszu.

## Rtęć

Część rtęci w grzybach (od 3 do 20 %) występuje w formie metylortęci, a duże stężenia rtęci ogółem w grzybach jadalnych mogą stanowić problemem [1, 53, 54].

Danych na temat zawartości rtęci ogółem w podgrzybku brunatnym z różnych miejsc w kraju jest względnie dużo (tabela IV). Kapelusze podgrzybka cechuje niemal dwukrotnie większa zawartość rtęci niż trzony, a w pojedynczych okazach na terenach niezanieczyszczonych tym metalem notowano od 0,01 do 2,1 mg Hg/kg m.s. (rozstęp wartości średnich od 0,026 do 0,81 mg/kg).

Tabela IV. Rtęć (mg/kg m. s.) w owocnikach podgrzybka brunatnego (adaptowano)  
Mercury contents (mg/kg d. m.) of the fruiting bodies of Bay Bolete (adapted)

Miejsce i rok	n	Kapelusze	Trzony	Poz. piśm.
Okolice Koszalina, 1997-98	15	0,20±0,07 (0,10-0,37)	0,08±0,03 (0,05-0,16)	15
Okolice Łubiany, woj. pomorskie, 1994	15	0,22±0,06 (0,10-0,36)	0,13±0,04 (0,07-0,19)	20
Okolice Jeziora Wdzydze, 1996-97	15	0,04±0,05 (0,13-1,9)	0,20±0,16 (0,03-0,62)	8
Wdzydzki Park Krajobrazowy, 1995-96	10	0,18±0,05 (0,11-0,28)	0,09±0,05 (0,02-0,17)	16
	4	0,12±0,06 (0,11-0,28)	0,026±0,009 (0,02-0,04)	
Zaborski Park Krajobrazowy, 1997-98	10	0,49±0,30 (0,26-1,2)	0,29±0,20 (0,14-0,80)	18
Trójmiejski Park Krajobrazowy, 1995-96	15	0,81±0,29 (0,47-1,3)	0,44±0,26 (0,78-1,0)	13
Mierzeja Wiślana, 1994	15	0,07±0,02 (0,04-0,10)	0,05±0,01 (0,03-0,07)	10
Polska, gminy Morąg i Łukta, 1997-98	16	0,14±0,08 (0,08-0,31)	0,07±0,04 (0,1-0,14)	19
Puszcza Borecka, 1998	16	0,30±0,07 (0,22-0,44)	0,24±0,08 (0,14-0,44)	14
Puszcza Augustowska, 1997-98	16	0,11±0,05 (0,06-0,22)	0,07±0,02 (0,03-0,10)	7
Gubin., 1994	16	0,29±0,16 (0,14-0,76)	0,16±0,12 (0,04-0,56)	17
Równina Tarnobrzeska, 1995	14	0,80±0,50 (0,28-2,1)	1,3±1,1 (0,35-3,5)	20
Słowacja, 1990-93/1997-99	20	6,9		64
Słowacja, 1990-93	9	5,2±3,5		28
Słowacja, 1997-98	3	3,9±2,4		62
Słowacja, 1992-93	4	4,8±3,6		62
Czechy, 1994-96	14	0,61±0,22	0,20-1,1	29
Czechy, 1986-87	25	0,38±0,28	0,05-1,4	31
Niemcy	5	0,43	0,15-0,75	55
Słowenia, 2001	15	0,24		51
Szwajcaria, 1973-75		0,44-0,57		52
Francja, okolice Paryża, 1989-90		32		46

\*Część owocnika (part of the fruiting body): C- cały owocnik (a whole fruiting body), K- kapelusz (cap), T- trzon (stalk), H- hymenofor (hymenophore), R.O.- reszta owocnika (remaining part of the fruiting body).

Podobną sytuację obserwuje się w przypadku innych krajów europejskich (tab. IV). Zawartość rtęci w podgrzybku brunatnym na obszarze uznanym za silnie zanieczyszczony w Słowacji wyniosła średnio od 3,9 do 6,9 mg/kg, a w Czechach od 0,38 do 0,61 mg/kg. W przypadku okolic aglomeracji paryskiej we Francji odnotowana wartość średnia stężenia rtęci ogółem w podgrzybku miałyby wynosić 32 mg/kg m.s., tj. o rząd wielkości więcej niż wykrywano u tego gatunku w najbliższej okolicy kopalni i huty tego metalu na Słowacji (tabela IV).

Z analizy dostępnych danych o występowaniu rtęci ogółem w podgrzybku (tab. IV) można przyjąć, że zawartość tego pierwiastka w pojedynczych owocnikach pozyskiwanych na terenach niezanieczyszczonych tym metalem w Polsce nie powinna przekraczać skrajnej wartości 5,0 mg/kg m.s., a dla partii grzybów wartości średniej 1,0 mg/kg m.s. Wartości większe niż 1.0 mg/kg m.s. (średnia dla partii suszu podgrzybka brunatnego) i 5,0 mg/kg m.s. (maksy-



malna zawartość w próbce jednostkowej) będą świadczyły o nadmiernym z punktu widzenia toksykologa żywności zanieczyszczeniu produktu. Zarazem mogą one wskazywać na duże zanieczyszczenie rtęcią podłoża glebowego z dużym udziałem bardzo silnie nagromadzonej w niektórych gatunkach grzybów i silnie toksycznej metylortęci [22].

Dawniej tolerancja dla zawartości rtęci ogółem w grzybach w kraju wynosiła: 0,05 mg/kg m.s. od roku 2001 [53] i 0,50 mg/kg m.s. od roku 2003 [54]. Jak wynika z zestawienia w tab. IV zawartość rtęci ogółem w owocnikach podgrzybka brunatnego z stanowisk w kraju niezanieczyszczonych tym metalem w praktyce zawsze przekraczała tolerancję 0,05 mg/kg a sporadycznie też tolerancję 0,50 mg/kg. W Unii Europejskiej zawartość rtęci w grzybach nie jest normowana [3].

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

J. Falandysz, A. Chojnacka

#### ARSEN, KADM, OŁÓW I RTĘĆ W PODGRZYBKU BRUNATNYM *XEROCOMUS BADIUS* A TOLERANCJE

##### Streszczenie

Przeanalizowano dostępne dane z piśmiennictwa naukowego na temat zawartości arsen, kadm, ołów i rtęć w owocnikach podgrzybka brunatnego na terenie Europy. Zawartość kadmu i ołowiu w podgrzybku brunatnym na obszarach niezanieczyszczonych tymi metalami sięga, odpowiednio, do 5 i 20 mg/kg masy suchej (do 0,50 i 2,0 mg/kg masy mokrej), i jest to znacznie więcej niż wynosiła dawniej wartość tolerancji dla tych metali w kraju, tj. 1,0 i 2,0 mg/kg masy suchej (dla wszystkich gatunków grzybów jadalnych). W świetle dostępnych danych analitycznych sugerowana wartość tolerancji dla kadmu w podgrzybku brunatnym winna wynosić 5 mg w kilogramie suszu, a ołowiu 20 mg w kilogramie suszu.

J. Falandysz, A. Chojnacka

#### ARSENIC, CADMIUM, LEAD AND MERCURY IN BAY BOLETE *XEROCOMUS BADIUS* AND TOLERANCE LIMITS

##### Summary

In the article are reviewed available data on arsenic, cadmium, lead and mercury contents of the fruiting bodies of Bay Bolete in Europe. Cadmium and lead contents of Bay Bolete at the sites unpolluted with those elements reaches up to 5 and 20 mg/kg dry matters, respectively (up to 0.50 and 2.0 mg/kg fresh weight), *i.e.* is a much more greater when compared to the tolerance limit of 1,0 and 2,0 mg/kg dry weight in force earlier in Poland. In the light of available analytical data a suggested tolerance limit for cadmium in Bay Bolete should be 5 mg per kg of dried fruiting bodies, and 20 mg per kg of dried fruiting bodies for lead.

## PIŚMIENNICTWO

1. *Alonso J., Salgado M.J., Garcia M.A., Melgar M.J.*: Accumulation of mercury in edible macrofungi: influence of some factors. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2000, 38, 158-62.
2. *Budna E., Grzybowska L., Żytecka-Karolak M.*: *Leśnictwo 2005*. Zakład Wydawnictw Statystycznych, 2005.
3. Commission regulation (EC) No 466/2001 of 8 March 2001 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs (Text with EEA relevance) (OJ L 77, 16.3.2001,p.1). Consolidated text produced by the CONSLEG system of the Office for Official Publications of the European Communities, CONSLEG: 2001R0466-05/05/2004. Office for Official Publications of the European Communities.
4. *Dembitsky V.M., Rezanka T.*: Natural occurrence of arseno compounds in plants, lichens, fungi, algal species, and microorganisms. *Plant Science*, 2003, 165, 1177-1192.
5. *Dolischka J., Wagner I.*: Investigation about lead and cadmium in wild growing edible mushrooms from differently polluted areas. *Recent Developments in Food Analysis*, 1982, 486-491.
6. *Falandysz J.*: Mercury in mushrooms and soil of the Tarnobrzaska Plain, South-eastern Poland. *J. Environ. Sci. Health.* 2002, 37A, 343-352.
7. *Falandysz J., Bielawski L., Kannan K., Gučia M., Lipka K., Brzostowski A.*: Mercury in soil and underlying substrate from the great lake land in Poland. *J. Environ. Monit.* 2002, 4, 473-476.
8. *Falandysz J., Brzostowski A., Kawano M., Kannan K., Puzyn T., Lipka K.*: concentrations of Merkury in Wild growing higher fungi and underlying substrate near lake Wdzydze, Poland. *Water Air and Soil Pollution*, 2003, 148, 127-137.
9. *Falandysz J., Chojnacka A., Frankowska A.*: Arsen, kadm, ołów i rtęć w borowiku szlachetnym *Boletus edulis* w świetle obowiązujących tolerancji. *Roczn. PZH.* 2006, 57, w druku.
10. *Falandysz J., Chwir A.*: The concentrations and bioconcentration factors of mercury in mushrooms from the Mierzeja Wiślana sand-bar, Northern Poland. *Sci. Total Environ.* 1997, 203, 221 - 228.
11. *Falandysz J., Danisiewicz D., Bona H.*: Metale w grzybach na terenie Borów Tucholskich i Lasów Kaszubskich. *Bromatol. Chem. Toksykol.* 1994, 27, 129-134.
12. *Falandysz J., Frankowska A., Gučia M., Piszczek M., Malinowska E., Bielawski L., Lipka K., Brzostowski A., Apanasewicz D., Strunniak K.*: Kadm w grzybach wielkoowocnikowych z wybranych stanowisk w Polsce. Kadm w środowisku - problemy ekologiczne i metodyczne. *Zeszyty Naukowe Komitetu „Człowiek i Środowisko” PAN*, 2000. 26, 285-291.
13. *Falandysz J., Gučia M., Brzostowski A., Kawano M., Bielawski L., Frankowska A., Wyrzykowska B.*: Kontent and bioconcentration of mercury in mushrooms from northern Poland. *Food Addit. Contam.* 2003, 20, 247-253.
14. *Falandysz J., Gučia M., Skwarzec B., Frankowska A., Klawikowska K.*: Total Mercury in mushrooms and underlying soil substrate from the Borecka Forest, Northeastern Poland. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 2002, 42, 145-154.
15. *Falandysz J., Jędrusiak A., Lipka K., Kannan K., Kawano M., Gučia M., Brzostowski A., Dadej M.*: Mercury in wild mushrooms and underlying soil substrate from Koszalin, North-central Poland. *Chemosphere*, 2004, 54, 461-466.
16. *Falandysz J., Kawano M., Swieczkowski A., Brzostowski A., Dadej M.*: Total mercury in wild-grown higher mushrooms and underlying soil from Wdzydze Landscape Park, Northern Poland. *Food Chem.* 2003. 81, 21-26.
17. *Falandysz J., Kryszewski K.*: Rtęć w grzybach i substracie spod grzybów z okolic Polanowic w gminie Gubin, województwo zielonogórskie. *Roczn. PZH.* 1996, 47, 376-388.
18. *Falandysz J., Lipka K., Gučia M., Kawano M., Strunniak K., Kannan K.*: Accumulation factors of Merkury in mushrooms from Zaborski Landscape Park, Poland. *Environ. Intern.* 2002, 28, 421-427.

19. *Falandysz J., Lipka K., Kawano M., Brzostowski A., Dadej M., Jędrusiak A., Puzyn T.*: Mercury content and its bioconcentration factors in Wild mushrooms at Łukta and Morąg, Northeastern Poland. *J. Agric. Food Chem.* 2003, 51, 2832-2836.
20. *Falandysz J., Marcinowicz A., Danisiewicz D., Galecka K.*: Rtęć w grzybach i substracie spod grzybów w rejonie Łubiany, gmina Kościerzyna. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1997, 30, 63-68.
21. *Falandysz J., Szymczyk K., Ichihashi H., Bielawski L., Gucia M., Frankowska A., Yamasaki S-I.*: ICP/MS and ICP/AES elemental analysis (38 elements) of edible wild mushrooms growing in Poland. *Food Addit. Contam.* 2000, 18, 503-513.
22. *Fisher RG, Rapsomanikis S, Andreae M.O., Baldini F.*: Bioaccumulation of methylmercury and transformation of inorganic mercury by macrofungi. *Environ. Sci. Technol.* 1995, 29, 993-999.
23. *García M.A., Alonso J., Fernández M.I., Melgar M.J.*: Lead content in edible Wild mushrooms in northwest Spain as indicator of environmental contamination. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 1998, 34, 330-335.
24. *Grzybek J. Janczy B.*: Ilościowe oznaczanie zawartości ołowiu, kadmu i niklu za pomocą spektroskopii absorpcji atomowej w suchych owocnikach grzybów wielkoowocnikowych w Polsce. *Acta Mycologica*, 1990, 26, 17-23.
25. *Gumińska B., Wojewoda W.*: Grzyby i ich oznaczanie. PWRiL, Warszawa, 1985.
26. <http://grzyby.strefa.pl/indexg.html>
27. *Kalač P., Burda J., Stašková I.*: Concentrations of lead, cadmium, mercury and copper in mushrooms in the vicinity of a lead smelter. *Sci Total Environ.* 1991, 105, 109-119.
28. *Kalač P., Niznanska M., Bevilaqua D., Stašková I.*: Concentrations of mercury, copper, cadmium and lead in fruiting bodies of edible mushrooms in the vicinity of a mercury smelter and a copper smelter. *Sci Total Environ.* 1996, 177, 251-258.
29. *Kalač P., Šlapetová M.*: Mercury contents in fruiting bodies of wild growing edible mushrooms. *Potrav. Vědy*, 1997, 15, 405-410.
30. *Kalač P., Svoboda P.*: Review of trace element content in edible mushrooms. *Food Chem.* 2000, 69, 273-281.
31. *Kalač P., Wittingerová M., Stašková I., Šimák M., Bastl J.*: Obsah rtuti, olova a kadmaia v houbách. *Čs. Hyg.* 1989, 34, 568-576.
32. *Krelowska-Kulas M., Popek S.*: Zawartość kadmu w wybranych grzybach pochodzących z Polski Północnej. Kadm w środowisku - problemy ekologiczne i metodyczne. *Zeszyty Naukowe Komitetu „Człowiek i Środowisko” PAN*, 2000, 26, 281-284.
33. *Lasota W., Florczak J.*: Poziom niektórych metali w grzybach. *Problemy Higieny*, 1980. 17, 97-108.
34. *Lasota W., Florczak J.*: Zawartość arsenu, miedzi i manganu w niektórych gatunkach grzybów wielkoowocnikowych. *Bromatol. Chem. Toksykol.* 1979, 12, 94-95.
35. *Lasota W., Florczak J., Sylwestrzak J.*: Zawartość i skład „grzybniaka” w niektórych gatunkach grzybów wielkoowocnikowych. *Bromatol. Chem. Toksykol.* 1980, 13, 411-414.
36. *Lasota W., Młodecki H., Włodarczyk Z.*: Zawartość lizyny „dostępnej” w niektórych grzybach. *Roczn. PZH.* 1968, 19, 459-462.
37. *Lepsova A., Kral R.*: Lead and cadmium in fruiting bodies of macrofungi in the vicinity of a lead smelter. *Sci. Total Environ.* 1988, 76, 129-138.
38. *Lepsova A., Mejstrik V.*: Accumulation of trace elements in the fruiting bodies of macrofungi in the Krusne Hory Mountains, Czechoslovakia. *Sci. Total Environ.* 1988, 76, 117-128.
39. *Malinowska E., Szefer P., Bojanowski R.*: Radionuclides content in *Xerocomus badius* and other commercial mushrooms from several regions of Poland. *Food Chemistry*, 2006, 97, 19-24.
40. *Malinowska E., Szefer P., Falandysz J.*: Metals bioaccumulation by bay bolete, *Xerocomus badius*, from selected sites in Poland. *Food Chemistry*, 2004, 84, 405-416.
41. *McGrayne B.*: Prometheans in the lab, Chapter 6. Leaded gasoline, safe regulations, and Thomas Midgley. McGraw-Hill, New York, 2002, ISBN 0071407952

42. *Mejstřík V., Lepšová A.*: Applicability of fungi to the monitoring of environmental pollution by heavy metals. *W Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment*. B. Markert (red.). 1993: VCH 365-378.
43. *Melgar M.J., Alonso J., Perez-Lopez M., Garcia M.A.*: Influence of some factors in toxicity and accumulation of cadmium from edible wild macrofungi in NW Spain. *J. Environ. Sci. Health*. 1998, 33B, 439-455.
44. *Mendil D., Uluozlu O., Hasdemir E., Caglar A.*: Determination of trace elements on some wild edible mushroom samples from Kastamonu, Turkey. *Food Chemistry*, 2004, 88, 281-285.
45. *Mendil D., Uluozlu O., Tuzen M., Hasdemir E., Sari H.*: Trace metal levels in mushroom samples from Ordu, Turkey. *Food Chemistry*, 2005, 91, 463-467.
46. *Michelot D., Siobud E., Dore J.C., 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.
47. *Mietelski J.W., Jasinska M., Kubica B., Kozak K., Macharski P.*: Radioactive contamination of Polish mushrooms. *Sci. Total Environ.* 1994, 157, 217-226.
48. *Młodecki H., Lasota W., Chocianowska I., Januszkiewicz M., Kubisa T., Pędzimaż A.*: Zawartość aminokwasów egzogennych, wapnia, fosforu, żelaza i substancji tłuszczowych w niektórych grzybach jadalnych. *Roczn. PZH*. 1968, 19, 239-244.
49. *Młodecki H., Lasota W., Włodarczyk Z.*: Zawartość tryptofanu w niektórych grzybach jadalnych. *Roczn. PZH*. 1968, 19, 453-457.
50. *Patra M., Bhowmik N., Bandopadhyay B., Sharma A.*: Comparison of mercury, lead and arsenic with respect to genotoxic effects on plant systems and the development of genetic tolerance. *Environ. Experim. Botany*. 2004, 52, 199-223.
51. *Pokorny B., Al Sayegh-Petkovsek S., Ribaric-Lasnik C., Vrtacnik J., Doganoc D.Z., Adamic M.*: Fungi ingestion as an important factor influencing heavy metal intake in roe deer: evidence from faeces. *Sci Total Environ*. 2004, 324, 223-34.
52. *Quinche J.*: La pollution mercurielle de diverses especes de champignons. *Revue Suisse Agric.* 1976, 8, 143-148.
53. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 27 grudnia 2001 r. w sprawie wykazu dopuszczalnych ilości substancji dodatkowych i innych substancji obcych dodawanych do środków spożywczych lub używek, a także zanieczyszczeń, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub używkach. *Dziennik Ustaw*, 2001, nr 9, poz. 72.
54. 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 substancji dodatkowych, substancji pomagających w przetwarzaniu albo na powierzchni żywności. *Dziennik Ustaw*, 2003, nr. 37, poz. 325 i 326.
55. *Seeger R.*: Quecksilbergehalt der Pilze. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1976, 160, 303-312.
56. *Slejkovec Z., Byrne A.R., Stijve T., Goessler W., Irgolic K.J.*: Arsenic compounds in higher fungi. *Appl. Organomet. Chem.* 1997, 11, 673-682.
57. *Soylak M., Saracoglu S., Tuzen M., Mendil D.*: Determination of trace metals in mushroom samples from Kayseri, Turkey. *Food Chemistry*, 2005, 92, 649-652.
58. *Stijve T., Besson R.*: Mercury, cadmium, lead and selenium concentration of mushroom species belonging to the genus *Agaricus*. *Chemosphere*, 1976, 51, 151-158.
59. *Stijve T., Bourqui B.*: *Arsenic in edible mushrooms*. *Deutsch. Lebensm.-Runds.* 1991, 87, 307-310.
60. *Stijve T., Vellinga E.C., Herrmann A.*: *Arsenic accumulation in some higher fungi*. *Persoonia*, 1990, 14, 161-166.
61. *Svoboda L., Havlíčková B., Kalač P.*: Contents of cadmium, mercury and lead in edible mushrooms growing in a historical silver-mining area. *Food Chemistry*, 2006, 96, 580-585.

62. Svoboda L., Zimmermannová K., Kalač P.: Concentrations of mercury, cadmium, lead and copper in fruiting bodies of edible mushrooms in an emission area of a copper smelter and a mercury smelter. *Sci. Total Environ.* 2000, 246, 61-67.
63. Wondratschek I., Roder U.: *Monitoring of heavy metals in soils by higher fungi*. Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment. B. Markert (red.). 1993: VCH 345-363.
64. Zimmermannová K., Svoboda L., Kalač P.: Mercury, cadmium, lead and copper contents in fruiting bodies of selected edible mushrooms in contaminated Middle Spis region, Slovakia. *Ekologia-Bra-tislava*, 2001, 20, 440-446.

**SZKOŁA GŁÓWNA GOSPODARSTWA WIEJSKIEGO**  
**WYDZIAŁ NAUK O ŻYWIENIU CZŁOWIEKA I KONSUMPCJI**  
**02-776 Warszawa, ul. Nowoursynowska 159C**

ogłasza nabór od października 2007 roku  
na zaoczne

**STUDIA PODYPLOMOWE**  
**PORADNICTWA ŻYWIENIOWEGO I DIETETYCZNEGO**

Studia są przeznaczone dla absolwentów posiadających dyplom ukończenia studiów wyższych na kierunkach: technologii żywności i żywienia człowieka, lekarskim, pielęgniarstwie, oraz innych związanych z ochroną zdrowia oraz nauczycieli specjalizujących się w propedeutyce żywienia człowieka.

Studia trwają trzy semestry w zakresie Poradnictwa Żywnościowego i Dietetycznego z możliwością ukończenia po zaliczeniu dwóch semestrów w zakresie Poradnictwa Dietetycznego. Studia są odpłatne.

Program studiów dwu semestralnych realizowany jest w ramach 20 zjazdów (272 godziny zajęć), natomiast trzy semestralnych - 27 zjazdów (356 godzin zajęć).

Zajęcia odbywają się w piątki po południu i w soboty.

Absolwenci otrzymują świadectwo ukończenia Studiów Podyplomowych według wzoru Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

**Szczegółowe informacje o studiach można uzyskać pod numerem tel.**

**(0-22) 5937005 (Małgorzata Miętus)**

**e-mail: malgorzata\_mietus@sggw.pl**