

ZAWARTOŚĆ RTĘCI W OWOCNIKACH PIEPRZNIKA JADALNEGO (*CANTHARELLUS CIBARIUS*) Z CZTERECH GEOGRAFICZNIE ODLEGŁYCH OD SIEBIE MIEJSC W POLSCE

MERCURY CONTENT OF COMMON CHANTERELLE (*CANTHARELLUS CIBARIUS*) FROM FOUR SPATIALLY DISTANT SITES IN POLAND

Ewelina Widzicka, Grażyna Jarzyńska, Leszek Bielawski, Jerzy Falandysz

Zakład Chemii Środowiska, Ekotoksykologii i Toksykologii Żywności
Uniwersytet Gdański

Słowa kluczowe: grzyby, metale, rtęć, żywność

Key words: food, fungi, metals, mushrooms, mercury, wild food

STRESZCZENIE

Oznaczono zawartość rtęci w 59 próbkach zbiorczych (od 3 do 6 owocników w próbce) pieprznika jadalnego zebranych z czterech stanowisk: okolic Helu, Ciechocinka i Zakopanego oraz z Puszczy Białowieskiej. Rtęć oznaczono stosując sprawdzoną metodykę analityczną i technikę zimnych par bezplamieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej (CV-AAS), z amalgamacją rtęci na wełnie ze złota i jej termiczną desorpcją (analizator MA-2000). Rozstęp stężeń rtęci w wysuszonych owocnikach pieprznika jadalnego z wymienionych rejonów kraju wyniósł od 29 ± 7 ng/g pod Ciechocinkiem do 46 ± 15 ng/g dla terenu Puszczy Białowieskiej. Spożywając posiłek sporządzony z 300 g świeżych kurek przeciętnie pobieramy od 0,87 (okolice Ciechocinka) do 1,4 μg Hg (rejon Puszczy Białowieskiej), a spożywając kurki w tej ilości przez cały tydzień pobieramy, odpowiednio, od 6,1 do 9,8 μg Hg. Wyliczone dawki spożycia rtęci są tylko niewielkim ułamkiem dawki referencyjnej czy wielkości PTWI wyznaczonych dla rtęci.

ABSTRACT

Mercury content have been determined in 59 composite samples (from 3 to 6 fruit bodies per sample) of Common Chanterelle collected near the towns of Hel, Ciechocinek and Zakopane, and in Białowieża Forest. Total mercury have been determined by cold-vapor atomic absorption spectrometry (CV-AAS) using validated analytical method with amalgamation on golden wool and further desorption of mercury (analyzer MA-2000).

Mercury content of the dried fruit bodies of Common Chanterelle depending on the site ranged from 29 for the outskirts of the Ciechocinek to 46 ng/g for the area of Białowieska Forest. A meal made of 300 g of fresh fruit bodies of Common Chanterelle will result in intake of 0.87 (Ciechocinek) to 1.4 μg Hg (Białowieska Forest), while eating daily Common Chanterelle at this rate within a week will result in intake from 6.1 to 9.8 μg Hg on an average, respectively. These assessed doses of mercury intake are only small portions of reference dose (RfD) and PTWI for mercury.

WSTĘP

Pieprznik jadalny (kurka), bardzo popularny i atrakcyjny grzyb jadalny, występuje gromadnie w różnych typach drzewostanu, głównie na siedliskach borowych, w mchu lub opadłych liściach. Grzyb ten tworzy mikoryzę z sosną i świerkiem, a także dębem, bukiem i grabem [18, 26].

Rtęć pierwiastkowa (metaliczna) i jej sole w warunkach normalnych to substancje silniej lub mniej toksyczne w każdym stanie skupienia i formie chemicznej. Na skali siły toksyczności wśród soli rtęci pierwsze

miejsce zajmuje wyjątkowo niebezpieczna dimetylortęć (CH_3HgCH_3), ale jako substancja zanieczyszczająca środowisko przyrodnicze czy żywność nie ma ona znaczenia. Monometylortęć (CH_3Hg^+ ; metylortęć), realnie, jako substancja zanieczyszczająca środowisko przyrodnicze i żywność, przedstawia dla człowieka największe ryzyko toksykologiczne [4].

Pary rtęci pierwiastkowej, ale i z soli rtęci redukowanych do względnie lotnej rtęci pierwiastkowej, zwłaszcza uwalniane podczas procesów termicznych - naturalnych (wybuchy wulkanów), i antropogenicznych (spalanie paliw kopalnych, biomasy roślinnej,

Adres do korespondencji: Jerzy Falandysz, Zakład Chemii Środowiska, Ekotoksykologii i Toksykologii Żywności, Uniwersytet Gdański, 80-952 Gdańsk, ul. Sobieskiego 19, tel. 58 5235372, fax 58 5235472, e-mail: jfalandy@chem.univ.gda.pl

odpadków komunalnych itp.), dobrze rozpuszczają się w powietrzu atmosferycznym. I tym sposobem, lotny, ale i trwały w atmosferze ($t_{1/2}$: 1-2 lata), metal ten jest efektywnie rozsiewany w środowisku przyrodniczym w skali całego świata. Jak wspomniano, jako substancja zanieczyszczająca środowisko przyrodnicze metylortęć przedstawia dużo większe ryzyko toksykologiczne niż inne związki rtęci. Metylortęć jest wydajnie nagromadzana u organizmów żywych – u człowieka głównie w centralnym układzie nerwowym. W rybach metylortęć jest łatwo biokumulowana w tkance mięśniowej, a ponadto jest ona zagęszczana do coraz większego stężenia w kolejnych ogniach łańcucha zależności troficznych (proces biomagnifikacji). Metylortęć jest też wydajnie bionagromadzana w owocnikach grzybów wyższych, chociaż opublikowano tylko fragmentaryczne dane na ten temat [14]. W owocniku grzyba metylortęć na ogół stanowi tylko niedużą część zawartości rtęci ogółem [7, 8, 25]. Niemniej w piśmiennictwie naukowym opublikowano niewiele danych na temat występowania metylortęci w grzybach.

Grzyby wyższe cechuje duża różnorodność odnośnie siły nagromadzenia rtęci - przede wszystkim dotyczy to różnic międzygatunkowych [9, 10, 13]. Zaobserwowano też znaczne różnice w sile nagromadzenia rtęci w owocnikach poszczególnych gatunków pochodzących z różnych i odległych geograficznie od siebie terenów niezanieczyszczonych tym metalem [1, 6, 17]. *Quinche* wykrył w owocnikach pieczarki *Agaricus bitorquis* rtęć w stężeniu 217 mg/kg masy suchej, co wydaje się maksymalną wartością, jaką wykazano u grzyba pochodzącego z terenu niezanieczyszczonego tym metalem [19].

Badania własne miały na celu rozpoznanie stopnia zanieczyszczenia rtęcią owocników pieprznika jadalnego (kurki) z czterech przestrzennie odległych od siebie stanowisk w kraju. Grzyby zebrano w Puszczy Białowieskiej (2000 r.) oraz w lasach w okolicy Ciechocinka (2004 r.), Helu (2004 r.) i Zakopanego (2006/2007 r.).

MATERIAŁ I METODY

Owocniki pieprznika jadalnego (*Cantharellus cibarius*) (Fr.) do badań zebrano na terenie Puszczy Białowieskiej (2000 r.) oraz w okolicach Helu, Ciechocinka (2004 r.), i Zakopanego (2006/2007 r.). Łącznie do badań pozyskano 59 próbek zbiorczych pieprznika jadalnego (*Cantharellus cibarius*) (Fr.). Na jedną próbkę zbiorczą składało się od 3 do 6 owocników.

Owocniki w miejscu zebrania oczyszczano plastikowym nożem z piasku i ewentualnie obecnych liści. Grzyby wstępnie suszono w temperaturze otoczenia w suchym i czystym miejscu, a następnie dosuszano do stałej masy w suszarce elektrycznej w temperaturze

80°C. Wysuszone owocniki ucierano na proszek w młynku agatowym, pakowano do czystych polietylenowych woreczków strunowych i tak przechowywano do czasu analizy. Zawartość rtęci oznaczono metodą zimnych par bezpłomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej (CV-AAS) z amalgamacją na welnie ze złota (analyzer rtęci MA-2000, Nippon Instruments Corporation, Takatsuki, Japonia). Poprawność metody sprawdzano analizując biologiczny materiał odniesienia – wysuszone i sproszkowane owocniki maślaka sitarza (CS-M1; deklarowana zawartość rtęci to 0,174±0,018 µg/g m.s.; materiał wyprodukowany przez Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie). W badaniach własnych zawartość rtęci w wymienionym materiale wyniosła 0,183±0,004 µg/g m.s. (n = 3). Z każdorazową partią 10 badanych próbek analizowano jedną ślepą próbę.

WYNIKI I DYSKUSJA

Wyniki oznaczeń rtęci w owocnikach pieprznika jadalnego pozyskanych na terenie Puszczy Białowieskiej oraz w okolicy Ciechocinka, Helu i Zakopanego przedstawiono w tabeli 1. W tabeli 2 zestawiono dostępne wyniki oznaczeń zawartości rtęci ogółem w owocnikach pieprznika jadalnego i pieprznika trąbkowego ze stanowisk w innych krajach europejskich. Wartości średnie stężeń rtęci w owocnikach pieprznika jadalnego ze stanowisk w okolicach Helu, Ciechocinka i Zakopanego są podobne, tj. wyniosły, odpowiednio: 36±3, 29±7 i 37±6 ng/g masy suchej, a w okazach z Puszczy Białowieskiej wykazano 46±15 ng/g (tab. 1).

Tabela 1. Rtęć (ng/g m.s.) w owocnikach pieprznika jadalnego (ng/g m.s.; średnia arytmetyczna, odchylenie standardowe, rozstęp i mediana)

Mercury in Common Chanterelle (ng/g dw; arithmetic mean, standard deviation, range and median)

Stanowisko	Liczba próbek	Zawartość rtęci
Okolice Helu	14 (64)*	36±3 (31-42) 37
Puszcza Białowieska	15 (69)	46±15 (23-66) 45
Okolica Ciechocinka	15 (68)	29±7 (22-41) 25
Okolice Zakopanego	15 (71)	37±6 (27-48) 36

Objaśnienia: *liczba próbek i liczba owocników (w nawiasie)

Dawka referencyjna (RfD; *reference dose*) jest szacunkową wielkością dziennego pobrania określonej substancji, która przyjmowana przez okres całego życia nie będzie szkodliwa dla zdrowia. Dla rtęci wielkość dawki referencyjnej (wpływy niekancerogenne) oszacowano na 0,0003 mg/kg masy ciała dziennie [15]. Z kolei wielkość tymczasowego tolerowanego tygodniowego pobrania (PTWI) rtęci określono na 0,005 mg/kg m.c., co odpowiada spożyciu 300 µg Hg tygodniowo dla oso-

Tabela 2 Zawartość rtęci w pieprzniku jadalnym, trąbkowym i żółtawym z wybranych stanowisk w Europie (ng/g m.s.; średnia arytmetyczna, odchylenie standardowe i rozstęp); adaptowano
Data on mercury content of Common Chanterelle, Funnel Chanterelle and Yellow Foot Chanterelle from selected sites in Europe (ng/g dw; arithmetic mean, standard deviation and range); adapted

Gatunek i pochodzenie	Cały owocnik	Pozycja piśm.
Pieprznik jadalny <i>Cantharellus cibarius</i>		
Polska; Zaborski Park Krajobrazowy; <i>n</i> = 16 *	50±20 (12-81)	11
Polska; Gmina Łukta i Morąg; <i>n</i> = 16 (162)	27±14 (10-54)	12
Polska; Puszcza Augustowska; <i>n</i> = 16 (240)	14±4 (8-24)	5
Czechy; rejon kopalni srebra; <i>n</i> = 6	250±200 (30-600)	21
Włochy; <i>n</i> = 27	160 (70-260)	3
Hiszpania; <i>n</i> = 6	740±350/390±200 #	1
Turcja	1210±460	24
Finlandia; obszar miejski; <i>n</i> = 4	90 (40-220)	17
Finlandia; obszar wiejski; <i>n</i> = 4	20 (20-30)	17
Norwegia	37 (kapelusze)	2
Pieprznik trąbkowy <i>Cantharellus tubaeformis</i>		
Finlandia; obszar miejski; <i>n</i> = 1	130	17
Finlandia; obszar wiejski; <i>n</i> = 1	90	17
Turcja	1010±200	24
Pieprznik żółtawy <i>Cantharellus lutescens</i>		
Włochy	210 (130-280)	3

Objaśnienia: * liczba próbek i owocników (w nawiasie); number of samples and number of specimens (in parentheses); # kapelusze/trzony (caps/stipes)

by o masie ciała 60 kg [16], a wielkość tę dla metylortęci określono na 0,0016 mg/kg m.c. [23].

W kraju brak danych statystycznych o wielkości spożycia grzybów rosnących w stanie dzikim. Szwedzi, szacunkowo, zjadają rocznie 1 kg grzybów (bez grzybów z upraw), a w tym głównie zasobnego w ergokaliferol (wit. D2) pieprznika jadalnego [20]. W Czechach 72% rodzin bierze udział w grzybobraniu i zbiera przeciętnie 7 kg grzybów *per familia* rocznie [22].

Posiłek zawierający 300 g świeżych grzybów (30 g suszu grzybowego) to przypuszczalnie ilość przeciętnie spożywana jednorazowo przez osobę o masie ciała 70 kg. Spożywając 300 g świeżych kurek przeciętnie pobieramy od 0,87 (okolice Ciechocinka) do 1,4 µg Hg (rejon Puszczy Białowieskiej), a spożywając kurki w tej ilości codziennie przez cały tydzień pobieramy odpowiednio od 6,1 do 9,8 µg Hg. Wyliczone dawki spożycia rtęci są tylko niedużym ułamkiem dawki referencyjnej czy wielkości tymczasowego tolerowanego tygodniowego pobrania (PTWI) rtęci wyznaczonych dla tego metalu. Można wyliczyć, że osoba o masie ciała wynoszącej 60 kg, aby przekroczyć wielkość PTWI musiałaby w ciągu tygodnia zjeść od ponad 65 kg (Puszcza

Białowieska) do ponad 103 kg (okolice Ciechocinka) świeżych owocników pieprznika jadalnego. Spożycie przez człowieka w ciągu tygodnia tak abstrakcyjnie dużych ilości popularnych kurek jest praktycznie nie-realne, ale dobrze opisuje brak ryzyka ze strony rtęci zawartej w tych grzybach pozyskiwanych na badanych terenach w kraju.

W dostępnym piśmiennictwie naukowym niewiele jest danych na temat rtęci w pieprzniku jadalnym ze stanowisk w kraju, ale uzyskano je w oparciu o analizę dużej liczby owocników [5, 11, 12]. Okazy pieprznika pozyskiwane na terenie Puszczy Augustowskiej, Zaborskiego Parku Krajobrazowego czy w rejonie Łukty i Morąga w latach 1990. zawierały przeciętnie od 14 do 50 ng Hg/g m.s. (tab. 2), tj. niemal tyle samo, co w badaniach własnych (tab. 1).

W badaniach w innych krajach, ale bez Norwegii i Finlandii, na ogół wykazywano większe niż w Polsce zanieczyszczenie rtęcią owocników pieprznika jadalnego. Z kolei okazy pieprznika jadalnego ze stanowisk w Norwegii i Finlandii cechowała podobna zawartość rtęci jak grzybów krajowych (tab. 2). Inne gatunki pieprznika np. pieprznik trąbkowy i pieprznik żółtawy ze stanowisk w innych krajach cechowała podobna zawartość rtęci jaką stwierdzano w przypadku pieprznika jadalnego (tab. 2).

WNIOSKI

1. Pieprznik jadalny ze stanowisk różnych rejonów kraju jest grzybem w małym stopniu zanieczyszczonym rtęcią.
2. Spożycie potrawy z kurek o przeciętnej masie (300 g) wnosi nieduży ułamek dawki referencyjnej oraz wielkości tymczasowego tolerowanego tygodniowego rtęci wyznaczonych dla rtęci.

Podziękowanie

Badania zrealizowane w ramach projektu DS/8570-4-0092-10

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, 158–162.
2. Allen R.O., Steinnes E.: Concentration of some potentially toxic metals and other trace elements in wild mushrooms from Norway. Chemosphere 1978, 4, 371–378.
3. Cocchi L., Vescovi L., Petrini L.E., Petrini O.: Heavy metals in edible mushrooms in Italy. Food Chemistry 2006, 98, 277–284.

4. Falandysz J.: The use of pesticides and their levels in food in Eastern Europe: The example of Poland. Chapter 26, 247-256. W: Contaminants in the Environment. A multidisciplinary assessment of risks to man and other organisms. A. Renzoni, N. Mattei, L. Lari. MC Fossi (red.) CRC Press, 1994, Boca Raton.
5. Falandysz J., Bielawski L., Kannan K., Gucia M., Lipka K., Brzostowski A.: Mercury in wild mushrooms and underlying soil substrate from the great lakes land in Poland. J. Environ. Monit. 2002, 4, 473-476.
6. 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.
7. Falandysz J., Frankowska A., Mazur A.: Mercury and its bioconcentration factors in King Bolete (*Boletus edulis*) Bull. Fr. J. Environ. Sci. Health Pt. A. 2007, 42, 2089-2095.
8. Falandysz, J., Gucia, M., Mazur A.: Content and bioconcentration factors of mercury by Parasol Mushroom *Macrolepiota procera*. Journal of Environmental Science and Health, Part B, 2007, 42, 735-740.
9. Falandysz J., Jędrusiak A., Lipka K., Kannan K., Kawano M., Gucia M., Brzostowski A. Dadej M.: Mercury in wild mushrooms and underlying soil substrate from Koszalin, North-central Poland. Chemosphere 2004, 54, 461-466.
10. Falandysz J., Kawano M., Świeczkowski A., Brzostowski A., Dadej M.: Total mercury in wild-grown higher mushrooms and underlying soil from Wdzydze Landscape Park, Northern Poland. Food Chemistry 2003, 81, 21-26.
11. Falandysz J., Lipka K., Gucia M., Kawano M., Strumnik K., Kannan K.: Accumulation factors of mercury in mushrooms from Zaborski Landscape Park, Poland. Environment International 2002, 28, 421-427.
12. Falandysz J., Lipka K., Kawano M., Brzostowski A., Dadej M., Jędrusiak A., Puzyn T.: Mercury content and its bioconcentration factors at Łukta and Morąg, Northeastern Poland. J. Agric. Food Chem. 2003, 51, 2835-2836.
13. Falandysz J., Szymczyk K., Ichihashi H., Bielawski L., Gucia M., Frankowska A., Yamasaki S.: ICP/MS and ICP/AES elemental analysis (38 elements) of edible wild mushrooms growing in Poland. Food Addit Contam. 2001, 18, 503-513.
14. Fischer R.G., Rapsomanikis S., Andreae M.O., Baldini F.: Bioaccumulation of methylmercury and transformation of inorganic mercury by macrofungi. Environ. Sci. Technol. 1995, 29, 993-999.
15. JECFA. Evaluation of certain food additives and contaminants. Sixty-seventh report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, WHO Technical Report Series 940, 2007.
16. JECFA. Evaluation of certain food additives and contaminants. Twenty-second report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, WHO Technical Report Series 631, 1978.
17. 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.
18. Pachlewski R., Strzelczyk E., Kermen I.: Studium of *Cantharellus cibarius* a mycorrhizal fungus of pine and spruce. Acta Mycol. 1996, 31, 143-150.
19. Quinche J.-P.: L'*Agaricus bitorquis*, un champignon accumulateur de mercure, de sélénium et de cuivre. Revue suisse Vitic. Arboric. Hort. 1979, 11, 189-192.
20. Rangel-Castro J.I., Staffas A., Danell E.: The ergocalciferol content of dried pigment and albino *Cantharellus cibarius* fruit bodies. Mycol. Res. 2002, 106, 70-73.
21. 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.
22. Šišák L.: The importance of forests as a sources of mushrooms and berries in the Czech Republic. Mykologický Sborník 1996, 73, 98-101.
23. US EPA. Peer review workshop on mercury issues. Environmental criteria and assessments office. Summary report, US Environment Protection Agency, Cincinnati, 1987.
24. Sesli E., Tüzen M.: Levels of trace elements in the fruiting bodies of macrofungi growing in the East Black Sea region of Turkey. Food Chemistry 1999, 65, 453-460.
25. Stijve T., Roschink R.: Mercury and methylmercury content of different species of fungi. Trav. Chim. Aliment. Hyg. 1974, 65, 209-220.
26. www.nagrzyby.pl/gatunek.php?id=268

Otrzymano: 04.02.2009

Zaakceptowano do druku: 04.01.2010