

*Anita Sapór, Anna Dryżałowska, Jerzy Falandysz*

## ZAWARTOŚĆ I WSPÓŁCZYNNIKI NAGROMADZANIA RTĘCI PRZEZ GOŁĄBKĘ BRUDNOŻÓŁTEGO (*Russula ochroleuca*)\*)

Zakład Chemii Środowiska i Ekotoksykologii Uniwersytetu Gdańskiego  
Kierownik: prof. dr hab. *J. Falandysz*

*Zbadano zawartość rtęci ogółem w kapeluszach i trzonach gołąbka brudnożółtego oraz w glebie z dwóch stanowisk w woj. pomorskim.*

Hasła kluczowe: grzyby, las, metale ciężkie, środowisko, żywność.

Key words: environment, food, forest, fungi, heavy metals, mushrooms, wild food.

Grzyby należą do nieodłącznych elementów życia człowieka. Farmacja, medycyna, rolnictwo, przemysł spożywczy, tradycyjna kuchnia, nauka i sztuka to jedne z gamy dziedzin naszego życia, w których odgrywają one rolę. Wśród tak dużej grupy organizmów, jakim są grzyby wyróżnić możemy łatwo dla nas zauważalne grzyby kapeluszowe. Tylko w Europie północnej liczbę gatunków grzybów kapeluszowych szacuje się na ok. 3000, a w tym aż 10% stanowią gołąbki (1). Grzyby należące do rodzaju gołąbek (*Russula*) poza Antarktydą występują na pozostałych kontynentach. Ich owocniki reprezentują całą gamę barw, zmienną w zależności od czynników siedliskowych bądź atmosferycznych, co stwarza problemy przy ich klasyfikacji, ale jeszcze większe przy identyfikacji (2).

W wielu ośrodkach naukowych na świecie od lat prowadzone są badania nad składnikami mineralnymi, odżywczymi czy toksycznymi grzybów a także wyjaśniające fakt i mechanizmy bionagromadzenia przez grzyby różnych pierwiastków, w tym tzw. metali ciężkich (3). Gołąbki ze względu na kruchość tkanek nie mają wartości handlowej. Ich wartość spożywcza też jest ograniczona. W naszym kraju wynika to m.in. z faktu małej znajomości, a praktycznie braku zdolności rozróżniania poszczególnych gatunków gołąbków przez „niedzielnych” miłośników grzybobrania. Kruchość struktury owocnika gołąbków nie jest problemem dla grzybów tych znawców mieszkających na terenach wiejskich. Gołąbki mogą mieć wartość jako środek spożywczy dla niektórych osób i rodzin, zwłaszcza mieszkających poza miastami. Niemniej ich wykorzystywanie do celów kulinarnych w kraju wydaje się być znacznie mniejsze dzisiaj niż było dawniej.

Badania własne miały na celu określenie zdolności nagromadzenia rtęci przez gołąbkę brudnożółtego. Ponadto, przedstawiono dostępne informacje o występowaniu i nagromadzeniu rtęci przez niektóre gatunki jadalne gołąbków ze stanowisk w Europie.

---

\*) Podziękowanie. Autorzy dziękują Pani *Karolinie Kokot* za pomoc w zebraniu i przygotowaniu materiału do analizy. Badania wsparte finansowo w ramach projektu nr. DS/8250-4-0092-9.

## MATERIAŁ I METODY

Okazy gołąbka brudnożółtego (*Russula ochroleuca*) Pers.: Fr. (2) oraz warstwa powierzchniowa (0–10 cm) gleby z miejsc gdzie wyrosły grzyby pochodziły z terenu Trójmiejskiego Parku Krajobrazowego (TPK) w okolicy Gdyni oraz z Leśnictwa Wojanowo i Sobowidz w gminie Trąbki Wielkie w woj. pomorskim. Grzyby i podłoże glebowe zbierano odpowiednio w 2006 i 2007 r. (tab. I). Z obu stanowisk zebrano po 15 próbek zbiorczych (35 i 37 owocników tworzących próbki zbiorcze) gołąbka brudnożółtego i korespondujące próbki gleby. Owocniki zbierano z miejsc odpowiednio oddalonych od siebie, tak, aby nie pochodziły z tej samej grzybni a próbki były reprezentatywne dla badanego obszaru. Jedną próbkę stanowił jeden do siedmiu wyrośniętych i niezarobaczonych owocników o różnej wielkości.

Owocniki, rozdzielone na kapelusze i trzony, suszono w czystym i przewiewnym miejscu w temperaturze pokojowej. Następnie dosuszano je do stałej masy w suszarce elektrycznej w temp. 40°C przez 48–72 godz. Wysuszone kapelusze i trzony, osobno ucierano na proszek w moździerzu porcelanowym, pakowano do czystych (nowych) woreczków strunowych z folii polietylenowej, i tak przechowywano w suchym i czystym miejscu do czasu analizy chemicznej. Sposób przygotowania grzybów i gleby do analizy przedstawiono w innym opracowaniu (4).

Zawartość rtęci ogółem w grzybach i glebie oznaczono na drodze termicznego rozkładu materiału z adsorpcją par rtęci na wełnie ze złota. Rtęć uwalniano z amalgamatu na drodze desorpcji termicznej w ok. 600°C. Pomiar stężenia rtęci dokonywano techniką zimnych par absorpcyjnej spektroskopii atomowej (CV–AAS) (Analizator rtęci typ MA–2000, Nippon Instruments Corporation, Takatsuki, Japonia). W badaniach własnych zawartość rtęci w materiale kontrolnym (CS-M-1; wysuszone owocniki maślaka sitarza; Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie) z deklarowaną zawartością  $0,174 \pm 0,018 \mu\text{g Hg/g ms}$ , wyniosła  $0,167 \pm 0,004 \mu\text{g Hg/g ms}$  ( $n = 3$ ) w jednej serii oznaczeń oraz  $0,171 \pm 0,008 \mu\text{g Hg/g ms}$  ( $n = 3$ ) w drugiej. Co każde 10 analiz grzybów i gleby analizowano 1 próbkę odczynnikową (ślepa próba).

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wyniki oznaczeń rtęci w kapeluszach, trzonach gołąbka brudnożółtego i w glebie oraz współczynniki nagromadzenia tego metalu przedstawiono w tab. I. W tab. II zestawiono dane o zawartości rtęci ogółem w owocnikach jadalnych gołąbków: grynszpanowego, wyborowego, słodkawego, oliwkowego i modrożółtego ze stanowisk w Europie. Gołąbek brudnożółty jest grzybem niejadalnym, tak jak wiele innych gołąbków. Wiedza o składzie mineralnym, sile i mechanizmach nagromadzenia pierwiastków czy możliwych właściwościach bioindykacyjnych gatunków grzybów niejadalnych lub trujących jest tak samo istotna jak w przypadku gatunków jadalnych dla człowieka. Ponadto grzyby niejadalne dla człowieka są pożywieniem dla zwierząt łącznie z gatunkami łownymi.

Owocniki gołąbka brudnożółtego z obu zbadanych stanowisk można określić jako mało zanieczyszczone rtęcią, tj. jako zawierające ten metal w ilości odzwierciedla-

jącej poziom tła geochemicznego pierwiastka w wierzchniej warstwie gleby leśnej. Warto zauważyć, że gleby te w przypadku TPK w okolicy Gdyni są znacznie mniej zanieczyszczone rtęcią niż wykazano to dla stanowisk w pobliżu Gdańska (ok. dzielnicy Niedźwiednik), tj. zawierające, odpowiednio:  $0,039 \pm 0,014$  ( $0,022-0,071$ )  $\mu\text{g/g}$  masy suchej oraz  $0,32 \pm 0,25$  ( $0,014-1,71$ )  $\mu\text{g/g}$  ms (1996) (tab. I) (4). Próbkę gleby pozyskane w innym miejscu na terenie parku w 2000 r. zawierały  $0,036 \pm 0,017$  ( $0,015-0,068$ )  $\mu\text{g Hg/g}$  ms (5). Niemniej wartości stężenia rtęci w glebach pochodzących z parku nie wskazują na silne zanieczyszczenie tym pierwiastkiem. Interesujący jest fakt, iż stężenie rtęci w glebie na terenie TPK, pomijając okolice dzielnicy Niedźwiednik, jest około dwukrotnie mniejsze od odnotowanego na stanowiskach w oddalonej od aglomeracji trójmiejskiej gminie Trąbki Wielkie (tab. I).

Tabela I. Zawartość rtęci, wartość ilorazu oraz wartość współczynnika bionagromadzania owocników gołąbka brudnożółtego (odpowiednio: średnia arytmetyczna, SD, przedział i mediana)

Table I. Mercury in fruiting bodies of yellow-ocher brittle gills ( $\mu\text{g/g}$  dw) and values of the quotients  $\text{Hg}_K/\text{Hg}_T$ ,  $\text{BCF}_K$  and  $\text{BCF}_T$  (arithmetic mean, SD, range and median, respectively)

Miejsce, rok i liczebność próbek	Zawartość rtęci			$\text{Hg}_K/\text{Hg}_T$	BCF	
	kapelusz	trzon	gleba		kapelusz	trzon
Leśnictwo Wojanowo i Sobowidz, gm. Trąbki Wielkie, woj. pomorskie, 2007; 15 (35)*	$0,058 \pm 0,030$ 0,030–0,13 0,052	$0,044 \pm 0,026$ 0,020–0,11 0,032	$0,098 \pm 0,044$ 0,043–0,19 0,089	$1,4 \pm 0,4$ 0,75–2,3 1,4	$0,79 \pm 0,78$ 0,16–3,2 0,50	$0,63 \pm 0,65$ 0,15–2,3 0,35
Trójmiejski Park Krajobrazowy, ok. Gdyni, woj. pomorskie, 2006; 15 (37)*	$0,19 \pm 0,11$ 0,063–0,43 0,17	$0,12 \pm 0,06$ 0,045–0,22 0,12	$0,039 \pm 0,014$ 0,022–0,071 0,036	$1,6 \pm 0,5$ 0,37–2,2 1,7	$5,2 \pm 3,4$ 0,96–13 4,3	$3,3 \pm 1,9$ 1,4–7,4 2,6

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

Gołąbki brudnożółte przeciętnie więcej zawierały rtęci w kapeluszach niż trzonach, a wartości ilorazu  $\text{Hg}_K/\text{Hg}_T$  są niemal takie same dla obydwu stanowisk (tab. I). Bardzo podobne wartości ilorazu  $\text{Hg}_K/\text{Hg}_T$  obserwowano u innych gołąbków, np. dla gołąbka wymiotnego (*R. emetica*) i żółciowego (*R. fellea*) z okolic Koszalina, odpowiednio,  $1,6 \pm 0,7$  i  $1,5 \pm 0,3$ , a dla gołąbka jadalnego (*R. vesca*)  $1,6 \pm 1,4$  (6, 7). Grzybem u którego ta wartość była znacznie większa i wyniosła  $4,0 \pm 3,9$ , był gołąbek słodkawy (*R. integra*) zebrany na terenie Wdzydzkiego Parku Krajobrazowego (8).

Gołąbki brudnożółte z obu stanowisk cechuje zdecydowana różnica w wartościach współczynnika bionagromadzania ( $\text{BCF}$ ; *bioconcentration factor*) rtęci ogółem. Okazy z terenu TPK w ok. Gdyni zdecydowanie nagromadzały ( $\text{BCF} > 1$ ), a te z lasów w ok. Granicznej Wsi wykluczały ( $\text{BCF} < 1$ ) ten pierwiastek. Uzyskane wyniki wskazują, że zawartość rtęci ogółem w kapeluszach i trzonach gołąbka

Tabela II. Rtęć w owocnikach *Russula* spp. w Europie ( $\mu\text{g/g}$  ms; adaptowano)Table II. Mercury in fruiting bodies of *Russula* spp. in Europe ( $\mu\text{g/g}$  dw; adapted)

Gatunek, miejsce i rok	Hg		Poz. piśm.
	owocnik		
	kapelusz	trzon	
<i>G. grynszpanowy (R. areuginea)</i>			
Okolice Gubina, 1994; (16)*	0,20±0,06 (0,12-0,35)	0,082±0,035 (0,030-0,13)	17
Mierzeja Wiślana, 1994; (15)	0,24±0,14 (0,10-0,60)	0,092±0,033 (0,043-0,15)	15
Kotlina Sandomierska, 1995; (15)	0,24±0,14 (0,10-0,60)	0,092±0,033 (0,043-0,15)	18
Czechy, 1987-89; (14)	0,90±1,4		21
Czechy, 1987-89; (10)	0,20±0,20		21
Finlandia, Helsinki, 1978 (1)	0,22		22
Finlandia, 1979 (1)	2,1		23
Finlandia, Helsinki, 1979-84; (1)	0,020		24
Niemcy, p. 1976; (1)	0,67		25
Słowacja, 1990-93, (1)	27		26
Słowacja, 1990-93; (3)	11		27
Słowacja, 1997-98	5,7		20
Szwajcaria, 1975 (1)	0,10		28
<i>G. wyborny (R. vesca)</i>			
Wdzydzki P. Krajobr., 1995-96; (15)	0,045±0,026 (0,012-0,10)	0,030±0,018 (0,013-0,066)	13
Hiszpania, p. 1988; (5)	0,041±0,018	0,032±0,015	29
Niemcy, p. 1976; (2)	0,62 (0,27-0,97)		25
Słowacja, 1997-98	18		20
Słowenia, Turjak, p. 1979	0,068		30
Szwajcaria, 1975 (1)	1,1		28
Włochy, p. 2006; (25)	0,39		31
<i>G. słodkawy (R. integra)</i>			
Ok. Jez. Wdzydze, 1996-97; (12)	0,12±0,07	0,076±0,050	14
Czechy, p. 1992	0,34		32
Słowenia, 1998-2001; (5)	0,080		33
Szwajcaria, 1975 (1)	0,17		28
<i>G. oliwkowy (R. olivacea)</i>			
Niemcy, p. 1976; (2)	0,50 (0,40-0,60)		25
Słowacja, 1990-93; (1)	112		26
Włochy, p. 2006; (12)	0,82		31
Włochy, Toskania, 1981-82 (1)	8,1		4
<i>G. modrożółty (R. cyanoxantha)</i>			
Czechy, p. 1992	1,2		32
Czechy, 1997-2000; (9)	0,80±0,90 (0,040-2,6)		34
Hiszpania, p. 1998; (10)	0,53±0,40 (0,20-1,6)	0,27±0,15 (0,12-0,64)	35
Niemcy, p. 1976; (4)	3,3 (2,5-4,1)		25
Słowacja, 1990-93; (7)	9,2±8,4		26
Słowacja, 1990-93; (10)	16		27
Słowenia, Tujrak, p. 1979	8,6		30
Słowenia, 1971-72; (3-30)	0,31-8,6	4,0-6,6	36
Szwajcaria, 1975	0,13-2,3		28
Turcja, Morze Czarne, p. 2001	0,13±0,04		37
Turcja, p. 1998	0,13		38
Turcja, 1997	0,15±0,040		39
Turcja, 2000	0,14±0,05		40
Włochy, Toskania, 1981-82 (4)	0,64-1,8	0,32-8,3	4
Włochy, p. 2006; (29)	1,3		31

Objaśnienia: \* liczebność próbek (w nawiasach); p, rok publikacji.

z obu miejsc w badanym przypadku wyraźnie i głównie zdeterminowana jest biodostępnością tego metalu (funkcja wielu czynników gatunkowych, środowiskowych i geochemicznych), a nie stopniem zanieczyszczenia gleby. Różnica w wartościach współczynnika BCF Hg dla gołąbków z obu zbadanych stanowisk jest zdecydowanie większa niż różnica w stopniu zanieczyszczenia rtęcią gleby. Jak wspomniano, gleby te w obu miejscach zawierają mało rtęci i należy sklasyfikować je jako niezanieczyszczone tym metalem.

Gatunki grzybów z rodzaju gołąbek cechuje na ogół mała zawartość rtęci ogółem, co zapewne wynika z tego, że często one wydają się wykluczać a nie akumulować rtęć. Na przykład wartości współczynnika BCF Hg u gołąbka agrestowego (*R. queletii*) z terenu Mierzei Wiślanej czy gołąbka brunatnego (*R. badia*) z okolic miasta Umeå w Szwecji były  $< 1$ , a u gołąbka grynszpanowego, wybornego czy słodkawego były  $> 1$  (7–12).

Wszystkie gołąbki o łagodnym smaku są jadalne, a te o ostrym mogą powodować zatrucia pokarmowe. Tę zasadę stosuje się tylko w przypadku gołąbków i mleczałów. Z tego powodu tradycyjnie grupę gołąbków o łagodnym smaku zwie się surojadkami (13). Najbardziej popularne i zarazem cenione ze względu na walory smakowe, wśród gatunków jadalnych, są m.in.: gołąbek modrożółty (*R. cyanoxantha*), wyborny (*R. vesca*), smaczny (*R. delica*) czy zielonawy (*R. virescens*). Z danych z dostępnego piśmiennictwa naukowego wynika, że wśród tych czterech gatunków zdecydowanie najwięcej rtęci gromadzi gołąbek modrożółty, tj. do  $112 \mu\text{g/g}$  m.s. (14).

Gołąbek brudnożółty tak jak kilka innych gatunków gołąbków ze stanowisk w północnej części kraju są zanieczyszczone rtęcią w małym stopniu. Niemniej z uwagi na wykazany przez autorów zagranicznych fakt występowania dużych stężeń rtęci w jadalnych gatunkach gołąbków na obszarach zanieczyszczonych, np. gołąbku grynszpanowym, wybornym, oliwkowym czy modrożółtym, przyszłe badania jakości zdrowotnej grzybów rosnących dziko w kraju winny objąć też tereny problematyczne z uwagi na stan zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego.

A. Sąpór, A. Dryżałowska, J. Falandysz

CONTENT AND BIOCONCENTRATION FACTORS OF MERCURY  
IN YELLOW-OSHER BRITTLE GILLS (*Russula ochroleuca*)

Summary

Total mercury content was determined in caps and stipes of Yellow-ocher brittle gills and underlying soil substrate collected from the forests of the Trójmiejski Landscape Park in the surrounding of the city of Gdynia and from the Graniczna Wieś forests in the Commune Trąbki Wielkie of the Pomorskie Voievodeship in 2006-2007. The method of mercury measurement was cold-vapour atomic absorption spectroscopy (CV-AAS) with amalgamation using gold wool. Mean values of mercury content in caps varied between  $0.058 \pm 0.030$  and  $0.19 \pm 0.11 \mu\text{g/g}$  dw and in stipes between  $0.044 \pm 0.026$  and  $0.055 \pm 0.030 \mu\text{g/g}$  dw. Forest soil at the Trąbki Wielkie sites showed higher contamination with mercury when compared to soil forest at the Trójmiejski Landscape Park, and mean values were  $0.098 \pm 0.044$  and  $0.039 \pm 0.014 \mu\text{g/g}$  dw, respectively. Availability of mercury to Yellow ochre brittle gills was much better at the Trójmiejski Landscape Park when compared to the Trąbki Wielkie sites, with BCF values of  $5.2 \pm 3.4$  and  $0.79 \pm 0.78$  for caps and  $3.3 \pm 1.9$  and  $0.63 \pm 0.65$  for stipes, respectively.

## PIŚMIENICTWO

1. *Evans S., Kibby G.*: Kieszonkowy atlas grzybów. Solis, Warszawa, 2007. – 2. *Skirgiello A.*: Grzyby, Gołąbek (*Russula*). PWN, Warszawa- Kraków, 1991; 20. – 4. *Falandysz J., Gucia M., Brzostowski A., Kawano M., Bielawski L., Frankowska A., Wyrzykowska B.*: Content and bioconcentration of mercury in mushrooms from northern Poland. *Food Addit. Contam.*, 2003; 20: 247-253. – 5. *Falandysz J., Bielawski L.*: Mercury and its bioconcentration factors in Brown Birch Scaber Stalk (*Leccinum scrabum*) from various sites in Poland. *Food Chem.*, 2007; 105: 635-640. – 6. *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. – 7. *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 Chem.*, 2003; 81: 21-26. – 8. *Falandysz J., Brzostowski A., Kawano M., Kannan K., Puzyn T., Lipka K.*: Concentrations of mercury in wild growing higher fungi and underlying substrate near lake Wdzydze, Poland, *Water Air Soil Pollution*, 2003; 148: 127-137. – 9. *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. – 10. *Falandysz J., Gucia M., Frankowska A., Kawano M., Skwarzec B.*: Total mercury in wild mushrooms and underlying soil substrate from the city of Umel and its surroundings, Sweden. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 2001; 67: 763-770.
11. *Falandysz J., Kryszewski K.*: Rtuć w grzybach i substracie spod grzybów z okolic Polanowic w gminie Gubin, województwo zielonogórskie. *Roczn. PZH*, 1996; 47: 376-388. – 12. *Falandysz J., Bielawski L., Kawano M., Brzostowski A., Chudzyński K.*: Mercury in mushrooms and soil from The Wileluńska Upland in south-central Poland. *J. Environ. Sci. Health.*, 2002; 37A: 1409-1420. – 13. *Snowarski M.*: Atlas grzybów, Agora SA, Warszawa, 2007: 72-79. – 14. *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.

Adres: 80-952 Gdańsk, ul. Sobieskiego 19.