

Anna Spodniewska*, Dariusz Barski*, Arkadiusz Zasadowski*

**ZAWARTOŚĆ KADMU I OŁOWIU W WYBRANYCH GATUNKACH
GRZYBÓW POCHODZĄCYCH Z WOJEWÓDZTWA
WARMIŃSKO-MAZURSKIEGO**

**CONCENTRATION OF CADMIUM AND LEAD IN SELECTED SPECIES
OF MUSHROOMS FROM WARMIA AND MAZURY REGION**

Słowa kluczowe: kadm, ołów, zawartość, grzyby.

Key words: cadmium, lead, concentration, mushrooms.

*Wild mushrooms may be considered as a one of the right bioindicators of environment pollution with heavy metals. For that reason, concentration of these elements in higher fungi, especially in edible species, has aroused great interest during recent years. The aim of the studies was to determine the level of cadmium (Cd) and lead (Pb) in *Cantharellus cibarius* and *Leccinum scabrum*. Mushrooms collected in 2007 from selected regions of Warmia and Mazury were used for investigations. Quantitative determinations of Cd and Pb were made by using the UNICAM 939 Solar atomic absorption spektrometer. Quantitative determination of Cd was made after extraction to organic phase APDC / MIBK.*

*All examined samples of *Cantharellus cibarius* and *Leccinum scabrum* contained analysed heavy metals, but their concentration varied depending on the harvest area. The mean level of these metals was 0.055 mg Cd/kg⁻¹ and 0.061 mg Pb/kg⁻¹ in *Cantharellus cibarius*, while in *Leccinum scabrum* was higher and amounted 0.223 mg Cd/kg⁻¹ and 0.065 mg Pb/kg⁻¹. Based on conducted investigations, it was ascertained that examined mushroom species i.e. *Cantharellus cibarius* and *Leccinum scabrum* from selected regions of Warmia and Mazury are safe for consumers' health, since the mean levels of analysed toxic metals did not exceed the acceptable for these elements limits in Poland as well as in European Union.*

* *Dr Anna Spodniewska, dr Dariusz Barski, prof. dr hab. Arkadiusz Zasadowski – Katedra Farmakologii i Toksykologii, Wydział Medycyny Weterynaryjnej, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, ul. Oczipowskiego 14, 10-719 Olsztyn; tel.: 89 523 33 63; e-mail: anspod@uwm.edu.pl*

1. WPROWADZENIE

Jednym z bioindykatorów skażenia środowiska metalami ciężkimi mogą być grzyby. Stąd też w ostatnich latach duże zainteresowanie budzi zawartość tych pierwiastków w grzybach wyższych, a zwłaszcza w gatunkach jadalnych.

Grzyby są pełnowartościowymi produktami spożywczymi ze względu na zawartość wszystkich podstawowych składników pokarmowych, takich jak: białka, węglowodany, tłuszcze, witaminy. Zawierają również substancje mineralne, zarówno niezbędne makro- i mikroelementy, jak i szkodliwe metale toksyczne [Malinowska i in. 2004, Rajewska i Bała-sińska 2004]. Dlatego, ze względu na swoje walory odżywcze, smakowe i zapachowe stanowią atrakcyjny produkt spożywczy dla konsumentów.

W zależności od gatunku, grzyby pobierają i kumulują znacznie więcej niż rośliny zielone metali ciężkich, które ze względu na swoją toksyczność mogą stanowić zagrożenie dla zdrowia człowieka [Kalač i Svoboda 2000]. Stąd też w ostatnich latach duże zainteresowanie toksykologów budzi zawartość tych metali w grzybach wyższych, a zwłaszcza w gatunkach jadalnych [Rudawska i Leski 2005, Cocchi i in. 2006, Falandysz i in. 2008].

Celem prezentowanych w niniejszym opracowaniu badań było określenie zawartości kadmu (Cd) i ołowiu (Pb) w pieprzniku jadalnym – kurce (*Cantharellus cibarius*) oraz koźlarzu babce (*Leccinum scabrum*) pochodzących z lasów z wybranych rejonów województwa warmińsko-mazurskiego, a także dostarczenie informacji z zakresu występujących przekroczeń najwyższych dopuszczalnych stężeń w analizowanym materiale biologicznym i ocena zagrożeń toksykologicznych.

2. MATERIAŁ I METODY

Badaniem objęto grzyby pozyskane w 2007 r. z lasów wybranych rejonów województwa warmińsko-mazurskiego. Kurki pochodziły z okolic Barcikowa, Wymoju, Barczewa, Kolna/k. Biskupca i Lidzbarka Warmińskiego, a koźlarze z Różynki, Kaplityn, Olsztynka i Kolna/k. Biskupca. Ilościowego oznaczenia kadmu (Cd) i ołowiu (Pb) w grzybach, po uprzedniej mineralizacji na sucho, dokonano metodą spektrofotometrii absorpcji atomowej przy użyciu spektrofotometru UNICAM 939 Solar.

Oznaczenia ilościowe Cd przeprowadzono po ekstrakcji do fazy organicznej APDC/MIBK [Żmudzki 1977, Żmudzki 1980, Szkoda i Żmudzki 1990]. Każdy pomiar powtarzano 3-krotnie, a uzyskane wyniki były średnią z tych oznaczeń. Odzysk Cd i Pb wynosił odpowiednio: 94,2% i 93,3%.

Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej, wykorzystując jednoczynnikową analizę wariancji ANOVA, którą wykonano testem Duncana. Za istotne przyjęto różnice między średnimi na poziomie $p \leq 0,05$ i $p \leq 0,01$.

3. WYNIKI I DYSKUSJA

Średnią zawartość kadmu (Cd) i ołowiu (Pb) w pieprzniku jadalnym i koźlarzu babce przedstawiono w tabelach 1 i 2, zamieszczając średnie arytmetyczne, błąd standardowy średniej (SEM), a także zakres stężeń (min.– maks.).

Metale toksyczne, w tym Cd i Pb, to pierwiastki szkodliwe dla zdrowia, których dopuszczalną zawartość w produktach spożywczych określono w rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 30 kwietnia 2004 r. [Rozporządzenie... 2004]. Po przystąpieniu Polski do Unii Europejskiej i przyjęciu norm unijnych dotyczących dopuszczalnych ilości zanieczyszczeń w żywności limitowana jest tylko zawartość kadmu i ołowiu w grzybach uprawnych, np. w pieczarce i boczniaku – odpowiednio 0,2 mg Cd·kg⁻¹ m.m. oraz 0,3 mg Pb·kg⁻¹ m.m. [Commission regulation (EC) No 466/2001]. Brak jest natomiast norm dla grzybów rosnących dziko.

W badaniach własnych wykazano obecność zarówno kadmu (Cd), jak i ołowiu (Pb) we wszystkich próbkach jednostkowych analizowanych gatunków grzybów, tj. pieprznika jadalnego oraz koźlarza babki (tab. 1 i 2).

Tabela 1. Średnia zawartość kadmu (Cd) i ołowiu (Pb) w pieprzniku jadalnym – kurce (*Cantharellus cibarius*) z wybranych rejonów województwa warmińsko-mazurskiego

Table 1. Average cadmium (Cd) and lead (Pb) concentration in yellow chanterelle (*Cantharellus cibarius*) from selected regions of Warmia and Mazury

Miejscowość		Metal	Cd	Pb
			(mg·kg ⁻¹ masy mokrej)	(mg·kg ⁻¹ masy mokrej)
1	Barcikowo n = 15	\bar{x}	0,041	0,093
		SEM	0,003	0,006
		min.	0,025	0,060
		maks.	0,050	0,110
2	Wymój n = 15	\bar{x}	0,044	0,045
		SEM	0,003	0,010
		min.	0,031	0,019
		maks.	0,056	0,038
3	Barczewo n = 15	\bar{x}	0,058	0,033
		SEM	0,003	0,001
		min.	0,050	0,014
		maks.	0,075	0,090
4	Kolno n = 15	\bar{x}	0,059	0,049
		SEM	0,003	0,006
		min.	0,044	0,025
		maks.	0,068	0,078
5	Lidzbark Warm. n = 15	\bar{x}	0,073	0,085
		SEM	0,003	0,009
		min.	0,063	0,043
		maks.	0,094	0,130
\bar{x} dla całego regionu			0,055	0,061
Istotność różnic			$P_{2-3,4} \leq 0,05$ $P_{1-3,4,5} \leq 0,01$ $P_{2-5} \leq 0,01$	$P_{1-2,3,4} \leq 0,01$ $P_{5-2,3,4} \leq 0,01$

Objaśnienie: \bar{x} – średnia; SEM – średni błąd standardowy; n – liczba prób.

Średnia zawartość Cd w pieprzniku jadalnym wynosiła 0,055 mg/kg⁻¹ tkanki. Najwyższe średnie stężenie Cd odnotowano w grzybach pochodzących z okolic Lidzbarka Warmińskiego (0,073 mg·kg⁻¹), a najniższe w grzybach z Barcikowa (0,041 mg·kg⁻¹). Średnie stężenie Pb wynosiło 0,061 mg·kg⁻¹. Najwyższy poziom tego pierwiastka stwierdzono w grzybach z okolic Barcikowa (0,093 mg·kg⁻¹) i Lidzbarka Warmińskiego (0,085 mg·kg⁻¹), a najniższy z Barczewa (0,033 mg·kg⁻¹). Pomimo obecności badanych metali toksycznych we wszystkich analizowanych próbkach pieprznika jadalnego (tab. 1), ich poziom był znacznie niższy od dopuszczalnych limitów w produktach pochodzenia roślinnego tj. 0,20 mg Cd·kg⁻¹ oraz 0,30 mg Pb·kg⁻¹ [Rozporządzenie Ministra Zdrowia... 2004].

W podobnych badaniach dotyczących zawartości Cd i Pb w pieprzniku jadalnym pochodzącym z terenu Podhala stwierdzano stężenie kadmu na poziomie 0,04–0,3 mg·kg⁻¹ m.m., a ołowiu 0,6 mg·kg⁻¹ m.m. [Grzybek 1991–1992]. Zbliżone wyniki uzyskali Widzicka i wsp. [2008], którzy w tym samym gatunku grzyba z puszczy Darżlubskiej (tereny Polski północnej) wykazali również niską zawartość Cd i Pb, odpowiednio: 0,39 mg Cd·kg⁻¹ s.m. oraz 0,48 mg Pb·kg⁻¹ s.m., czyli 0,039 mg Cd·kg⁻¹ m.m. i 0,048 mg Pb·kg⁻¹ m.m.

Tabela 2. Średnia zawartość kadmu (Cd) i ołowiu (Pb) w koźlarzu babce (*Leccinum scabrum*) z wybranych rejonów województwa warmińsko-mazurskiego

Table 2. Average cadmium (Cd) and lead (Pb) concentration in birch bolete (*Leccinum scabrum*) from selected regions of Warmia and Mazury

Miejscowość		Metal	Cd (mg·kg ⁻¹ masy mokrej)	Pb (mg·kg ⁻¹ masy mokrej)
1	Różynka n = 15	\bar{x}	0,303	0,069
		SEM	0,083	0,009
		min.	0,201	0,053
		maks.	0,553	0,095
2	Kaplityny n = 15	\bar{x}	0,098	0,072
		SEM	0,021	0,011
		min.	0,011	0,050
		maks.	0,151	0,130
3	Olsztynek n = 15	\bar{x}	0,122	0,060
		SEM	0,019	0,007
		min.	0,016	0,030
		maks.	0,277	0,130
4	Kolno n = 15	\bar{x}	0,372	0,059
		SEM	0,064	0,006
		min.	0,105	0,037
		maks.	0,808	0,090
\bar{x} dla całego regionu			0,223	0,065
Istotność różnic			P _{1-2,3} ≤ 0,01 P _{4-2,3} ≤ 0,01	–

Objaśnienie: \bar{x} – średnia; SEM – średni błąd standardowy; n – liczba prób.

W badaniach własnych średnia zawartość kadmu (Cd) w koźlarzu babce wynosiła 0,223 mg·kg⁻¹. W grzybach pochodzących z okolic Różynki i Kolna średni poziom Cd prze-

kraczał dopuszczalny w Polsce i Unii Europejskiej limit zawartości Cd w grzybach jadalnych, tj. $0,20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Stężenie Cd w koźlarzach z tych miejscowości wynosiło odpowiednio: $0,303 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ i $0,372 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Zawartość Cd w grzybach pochodzących z Kaplityn i Olsztynka wynosiła $0,098 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ oraz $0,122 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ i nie przekraczała wyznaczonych norm (tab.2).

Średnie stężenie Pb wynosiło $0,065 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Najwyższy średni poziom tego pierwiastka stwierdzono w grzybach z okolic Kaplityn ($0,073 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) i Różyńki ($0,069 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Zawartość ołowiu w grzybach z pozostałych miejscowości, tj. z Olsztynka i Kolna kształtowała się na zbliżonym poziomie (tj. odpowiednio: $0,060 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ i $0,059 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). W żadnej z analizowanych próbek jednostkowych nie został przekroczony dopuszczalny limit wynoszący $0,30 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że zwiększona kumulacja pierwiastków toksycznych (Pb, Cd) występowała w koźlarzu babce. W 23,3% badanych próbek koźlarza odnotowano nieznaczne przekroczenie przez stężenie Cd norm dopuszczalnych dla stężenia tego pierwiastka.

Mniejszą niż wykazana w badaniach własnych zawartość kadmu i ołowiu w koźlarzu babce z Puszczy Noteckiej odnotowali Rudawska i Leski [2005]. Poziom Cd wynosił $0,89 \text{ mg}\cdot\text{kg}$ s.m., a Pb $0,10 \text{ mg}\cdot\text{kg}$ s.m. Według autorów Cd był resorbowany przez owocniki grzybów niezależnie od jego stężenia w glebie.

Kowalewska i wsp. [2007a] badając zawartość analizowanych metali w koźlarzu czerwonym z terenu Wyżyny Lubelskiej, stwierdzili zawartość Cd wynoszącą $0,36 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m., a Pb $0,35 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. Ci sami autorzy w podobnych badaniach, ale dotyczących terenów Polski północnej, tj. Pojezierza Kaszubskiego i Słowińskiego, odnotowali większe stężenia Cd niż w lasach Wyżyny Lubelskiej, ale mniejsze Pb. Wynosiły one odpowiednio: $0,57 \text{ mg Cd}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m., $0,40 \text{ mg Cd}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. oraz $0,26 \text{ mg Pb}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. i $0,26 \text{ mg Pb}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. [Kowalewska i in. 2007b].

Zdolność grzybów do kumulacji metali jest przede wszystkim zależna od gatunku i ściśle wiąże się z występowaniem białek wiążących, które są ich cechą genetyczną [Malinowska i in. 2004]. Wykazany w badaniach własnych, jak też innych autorów [Kowalewska i in. 2007a,b] podwyższony poziom Cd w koźlarzu może sugerować, że koźlarz jest gatunkiem względnie silnie gromadzącym kadm.

Istotnym czynnikiem wpływającym na stężenie metali w grzybach jest także skład podłoża i zawartość materii organicznej, chociaż występują w tym zakresie dość duże różnice we wchłanianiu poszczególnych metali. Na przykład Cd, Hg i Cu są kumulowane w owocnikach, poziom Zn czy Mg w owocnikach i podłożu są natomiast porównywalne, a zawartość Pb i Fe jest mniejsza w owocnikach niż w podłożu [Kalač i Svoboda 2000]. Na pobieranie przez grzyby takich metali jak Cd, Al, Zn wyraźnie wpływa kwasowość gleby. Inne grzyby wykazują np. małą tendencję do kumulacji Pb, Mn i Fe zależną od pH [Babich i Stotzky 1980, Rudawska i Leski 2005].

Czynnikami determinującymi ilość pierwiastków gromadzonych w owocnikach grzybów są również wiek grzybni i okres wzrostu owocników oraz miejsce zbioru grzybów [Michelot i in. 1998]. Svoboda i wsp. [2006] na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzili, że zawartość Cd i Pb w różnych gatunkach grzybów pochodzących z obszarów uprzemysłowionych znacznie przewyższa poziom tych metali w grzybach z rejonów czystych ekologicznie. Tereny, z których zebrano materiał do badań własnych znajdują się w północno-wschodniej części Polski, gdzie uprzemysłowienie i liczba zakładów przemysłowych jest nieduża, stąd też pozyskane grzyby cechuje, w świetle obowiązujących norm, stosunkowo niska zawartość analizowanych pierwiastków toksycznych. Jednak ze względu na rozbieżność wyników zawartości metali toksycznych w grzybach pochodzących nie tylko z terenu Polski, ale i z terenu pozostałych państw Unii Europejskiej, jak również ze względu na bezpieczeństwo konsumentów, wskazane są dalsze badania dotyczące poziomu metali toksycznych w owocnikach grzybów.

4. WNIOSKI

1. Uzyskane wyniki wskazują, że badane gatunki grzybów, tj. pieprznik jadalny (*Canthareus cibarius*) oraz koźlarz babka (*Leccinum scabrum*), pochodzące z wybranych rejonów województwa warmińsko-mazurskiego, nie budzą zastrzeżeń higieniczno-toksykologicznych i są bezpieczne dla zdrowia konsumenta.
2. Nieznaczne przekroczenie średniej zawartości kadmu (Cd) w koźlarzu nie stanowi zagrożenia dla zdrowia ludzi, ze względu na niewielki udział grzybów w diecie.

PIŚMIENICTWO

- BABICH H., STOTZKY G. 1980. Environmental factors that influence the toxicity of heavy metal and gaseous pollutants to microorganisms. *Crit. Rev. Microbiol.* 8: 99–145.
- COCCHI L., VESCOVI L., PETRINI L.E., PETRINI O. 2006. Heavy metals in edible mushrooms in Italy. *Food Chem.* 98: 277–284.
- 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, 16.03.2001, p.1).
- Consolidated text produced by the CONSLEG system of the Office for Official Publications of the European Communities**, CONSLEG: 201R0466-05/05/2004. Office for Official Publications of the European Communities.
- FALANDYSZ J., KUNITO T., KUBOTA R., BIELAWSKI L., FRANKOWSKA A., FALANDYSZ J.J., TANABE S. 2008. Multivariate characterization of elements accumulated in King Bolete *Boletus edulis* mushroom at lowland and high mountain regions. *J. Environ. Sci. Health* 43A: 1692–1699.

- GRZYBEK J. 1991–1992. Oznaczanie zawartości ołowiu, kadmu i niklu za pomocą spektroskopii absorpcji atomowej w suchych owocnikach grzybów wielkoowocowych rosnących w Polsce. II. Acta Mycologica 26: 213–220.
- KALAČ P., SVOBODA L. 2000. A review of trace element concentrations in edible mushrooms. Food Chem. 69: 273–281.
- KOWALEWSKA I., BIELAWSKI L., FALANDYSZ J. 2007A. Niektóre metale i fosfor oraz ich współczynniki nagromadzenia w koźlarzu czerwonym *Leccinum rufum* z terenu Wyżyny Lubelskiej. Bromat. Chem. Toksykol. 40: 153–158.
- KOWALEWSKA I., BIELAWSKI L., FALANDYSZ J. 2007B. Niektóre pierwiastki i ich współczynniki bioakumulacji w koźlarzu czerwonym *Leccinum rufum* z terenu Polski północnej. Bromat. Chem. Toksykol. 40: 329–335.
- MALINOWSKA E., SZEFER P., FALANDYSZ J. 2004. Metals bioaccumulation by bay bolete, *Xerocomus badius*, from selected sites in Poland. Food Chem. 84: 405–416.
- MICHELOT D., SIOBUD E., DORE J.C., VIEL C., POIRIER F. 1998. Update on metal content profiles in mushrooms – toxicological implications and tentative approach to the mechanisms of bioaccumulation. Toxicon 36: 1997–2012.
- RAJEWSKA J., BAŁASIŃSKA B. 2004. Związki biologicznie aktywne zawarte w grzybach jadalnych i ich korzystny wpływ na zdrowie. Post. Hig. Med. Dośw. 58: 352–357.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 30 kwietnia 2004 r. w sprawie maksymalnych poziomów zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych, które mogą znajdować się w żywności, dozwolonych substancjach dodatkowych, substancjach pomagających w przetwarzaniu albo na powierzchni żywności.** Dz.U. Nr 120, poz. 1257.
- RUDAWSKA M., LESKI T. 2005. Macro- and microelements contents in fruiting bodies of wild mushrooms from Notecka forest in west-central Poland. Food Chem 92: 499–506.
- SVOBODA L., HAVLIČKOVA B., KALAČ P. 2006. Contents of cadmium, mercury and lead in edible mushrooms growing in a historical silver-mining area. Food Chem. 96: 580–585.
- SZKODA J., ŻMUDZKI J. 1990. Instrukcja dla ZHW. Państwowy Instytut Weterynaryjny, Puławy.
- WIDZICKA E., BIELAWSKI L., MAZUR A., FALANDYSZ J. 2008. Zawartość pierwiastków w owocnikach pieprznika jadalnego *Cantharellus cibarius* (Fr.) oraz w glebie spod owocników z terenu Puszczy Darżlubskiej. Bromat. Chem. Toksykol. 41: 121–128.
- ŻMUDZKI J. 1977. Oznaczanie zawartości ołowiu w materiale biologicznym metodą spektrofotometrii atomowo-absorpcyjnej. Medycyna Wet. 33: 179–181.
- ŻMUDZKI J. 1980. Oznaczanie zawartości kadmu w materiale biologicznym metodą absorpcyjnej spektrofotometrii atomowej. Bromat. Chem. Toksykol. 13: 77–81.