

ZAWARTOŚĆ METALI CIĘŻKICH W WYBRANYCH GATUNKACH GRZYBÓW JADALNYCH

Elżbieta Anna Adamiak, Stanisław Kalembasa, Beata Kuziemska

Katedra Gleboznawstwa i Chemii Rolniczej, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach
ul. Prusa 14, 08-110 Siedlce
e-mail: kalembasa@uph.edu.pl

Streszczenie. Grzyby rosnące dziko, które są popularnym i cennym surowcem dla przetwórstwa, jak i bezpośredniego spożycia, mogą zawierać w owocnikach metale ciężkie w dużym stężeniu – czasami w reakcji na zanieczyszczenie nimi gleby. Celem pracy było określenie zawartości metali ciężkich w trzech gatunkach grzybów jadalnych, tj. podgrzybku brunatnym (*Xerocomus badius*), koźlarzu czerwonym (*Leccinum aurantiacum*), borowiku szlachetnym (*Boletus edulis*). Pobrano 10 próbek każdego gatunku grzyba z lasów mieszanych Wysoczyzny Siedleckiej z terenu gminy Wodynie (N 52,1 i E 22,03). Grzyby przygotowano według ogólnych zasad zawartych w normie PN-EN 13804:2003, następnie wysuszono je w temperaturze 30-40°C i rozdrobniono w młynku laboratoryjnym. Otrzymane susze poddano mineralizacji „suchej” według normy PN-EN 14082:2004 w celu oznaczenia Pb, Cd, Cr, Cu, Zn i Ni – metodą FAAS oraz według normy PN-EN 14546:2005 w celu oznaczenia As – metodą HG AAS. Rtęć oznaczono w suszach grzybowych po mineralizacji na „mokro” według normy PN-EN 13806:2003 – metodą CV AAS. Zawartość badanych metali w suszu grzybowym układa się w następujących szeregach malejących wartości: w podgrzybku brunatnym Zn>Cu>Cr>Ni>Cd>Pb>As>Hg; w koźlarzu czerwonym Zn>Cu>Cr>Ni>Cd>As>Pb>Hg; w borowiku szlachetnym Zn>Cu>Ni>Cr>Cd>Pb>Hg>As. Wyniki badań potwierdziły fakt zróżnicowanej zawartości oznaczanych pierwiastków w zbadanych gatunkach grzybów.

Słowa kluczowe: grzyby jadalne, metale ciężkie, zanieczyszczenie środowiska

WSTĘP

Duże zainteresowanie budzi zawartość metali ciężkich i innych pierwiastków w grzybach wyższych, a zwłaszcza w gatunkach jadalnych. Wynika to po części z faktu, że skład mineralny (metale) owocników do pewnego stopnia jest zależny od obfitości i dostępności metali w glebie, co może też wiązać się z zanieczyszczeniem gleb metalami. Grzyby są popularnym i cennym surowcem spożywczym, przetwarzanym w dużych ilościach w skali domowej oraz przemysłowej. Maja

one niecenione walory smakowe, dodatkowo cechują się dużą odpornością na zmiany warunków przechowywania. Są one również chętnie skupowane i przetwarzane. W handlu najczęściej są dostępne w formie suszu grzybowego (owocniki całe bądź też krojone), bywają też mrożone i marynowane (Falandysz i Chojnacka 2007, Spodniewska i in. 2009).

Większość grzybów kapeluszowych ma zdolność nagromadzania w owocniku różnych pierwiastków metalicznych i metaloidów, w tym metali ciężkich. Procesy wchłaniania metali ciężkich z podłoża, wewnętrznego transportu oraz akumulacji w owocniku zależne są od wielu czynników, w tym genetycznych i środowiskowych (klimat, gleba, czynniki antropogeniczne).

Toksyczność metali ciężkich wynika nie tylko ze stopnia skażenia środowiska, ale także z ich biochemicznej roli, jaką spełniają w procesach metabolicznych oraz z dużego stopnia wchłaniania i małego wydalania ich przez organizmy żywe. Grzyby pobierają składniki pokarmowe w formach mineralnych z gleby, wód, w tym niebezpiecznych metali a jednocześnie są ich źródłem w pożywieniu ludzi i zwierząt. Zagrożenie ze strony metali ciężkich polega głównie na trwałym wchodzeniu ich do łańcucha pokarmowego. Przechodzenie metali ciężkich od najniższych do najwyższych ogniw łańcucha pokarmowego jest uzależnione od naturalnych barier biologicznych.

Ryzyko dla zdrowia człowieka ze strony wymienionych pierwiastków wynika z faktu, iż popularne sole nieorganiczne arsenu, połączenia nieorganiczne kadmu oraz ołowiu, a także sole rtęci, a w tym metylortęć, to substancja toksyczna i stwarzająca realne ryzyko dla zdrowia ludzi spożywających m.in. zanieczyszczoną żywność (Romińska i in. 2008).

Kadm, ołów, rtęć i arsen są pierwiastkami szczególnie niebezpiecznymi dla organizmów żywych. Ich maksymalnie dopuszczalna ilość w surowcach i produktach spożywczych w różnym zakresie była lub jest regulowana prawem. Obowiązujące aktualnie rozporządzenie Komisji (WE) nr 1881/2006 ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych (Dz. Urz. UE L 364 z 20.12.2006, z późniejszymi zmianami), podaje limity zawartości pierwiastków szkodliwych dla zdrowia, takich jak ołów i kadm w grzybach uprawnych, odpowiednio na poziomie $0,30 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ oraz $0,20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ świeżej masy i kadm w grzybach dziko rosnących $1,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Wszystkie wymienione powyżej pierwiastki kumulują się w organizmie. Widoczne, kliniczne objawy chorobowe przy niskich poziomach narażenia na te pierwiastki nie występują od razu, skutki ich działania można obserwować jedynie na poziomie fizjologicznym lub biochemicznym. Tymczasowe tolerowane tygodniowe pobranie (PTWI) dla człowieka, ustalone przez Komitet Ekspertów FAO/WHO ds. Substancji Dodatkowych (JECFA), wynosi aktualnie dla Cd – $2,5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ masy ciała i podlega ciągłej weryfikacji na podstawie badań toksykologicznych. Dla ołowiu przy

najniższych dawkach wyznaczających $BDML_{01}$ dla dzieci (działanie neurotoksyczne) $0,50 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ m.c. na dzień, a dla dorosłych $BDML_{10}$ $0,63 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ m.c. na dzień (działanie nefrotoksyczne) oraz $BDML_{01}$ $1,50 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ m.c. na dzień (zaburzenia sercowo-naczyniowe) wskazuje na potrzebę zaostrzenia oceny i konieczność weryfikacji limitów w ustawodawstwie. Dla rtęci ogólnej ($5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ m.c.) JECFA wprowadził wartość $4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ m.c. dla rtęci nieorganicznej, a także dla arsenu nieorganicznego wskazując do oceny ryzyka $BMDL_{0,5}$ na poziomie $3,0 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ m.c. na dzień.

Celem pracy było zbadanie zawartości i ocena ryzyka ze strony metali ciężkich (kadmu, ołowiu, rtęci, arsenu, miedzi, chromu, cynku i niklu) w gatunkach grzybów z lasów Wysoczyzny Siedleckiej, metali mających zarazem kluczowe znaczenie w ocenie stanu zanieczyszczenia środowiska naturalnego tego regionu.

MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiły trzy gatunki grzybów świeżych – podgrzybek brunatny (*Xerocomus badius*), koźlarz czerwony (*Leccinum aurantiacum*), borowik szlachetny (*Boletus edulis*). Próbki pochodziły z regionu Wysoczyzny Siedleckiej z lasu na terenie gminy Wodynie. Pozyskano je w okresie sierpnia i września 2010 roku. Grzyby zebrano po 10 okazów owocników na jedną próbę, prób pobrano 10 każdego gatunku z lasów o mieszanym drzewostanie. Owocniki dokładnie oczyszczano z piasku oraz ściółki za pomocą plastikowego noża, suszono w temperaturze pokojowej w przewiewnym, suchym i czystym miejscu, a następnie dosuszano w elektrycznej suszarce (w temperaturze $30\text{--}40^\circ\text{C}$) do momentu uzyskania stałej masy ($48\text{--}72$ godzin) i rozdrobniono w młynku laboratoryjnym.

Po dokładnym wysuszeniu grzyby zmineralizowano według – trzech niezależnych procedur:

- Ołów, kadm, chrom, miedź, cynk i nikiel – według metody mineralizacji „na sucho” – według normy PN-EN 14082:2004.

Do tygli porcelanowych odważono po 1 g zhomogenizowanych próbek grzybów. Zawartość spopieleno w piecu muflowym, nastawionym na postępujące zwiększanie temperatury od 20°C do 450°C , do doszczętnego spopielenia próbki. Po całkowitym utlenieniu organicznych związków zawartych w próbce popiół w tygłu zalano 5 cm^3 roztworu HCl (1:1) w celu rozłożenia węglanów, wydzielienia krzemionki oraz uzyskania anionów kwasów nieorganicznych i chlorków badanych kationów. Nadmiar kwasu solnego odparowano na łaźni piaskowej do sucha. Zawartość tygla powtórnie zalano roztworem HCl (10%) i uzyskany roztwór przesączono przez twardy sączek w celu oddzielenia krzemionki, do kolb miarowych o pojemności 10 cm^3 do oznaczenia ołowiu i kadmu, natomiast do oznaczenia chromu, miedzi, cynku i niklu do kolb o pojemności 25 cm^3 . Zawartość na sączku trzykrotnie przemyto rozcieńczonym roztworem HCl, a zawartość kolb uzupełniono do kreski. Mineralizację próbek przeprowadzono w dwóch powtórzeniach.

- Rtęć – według metody mineralizacji „na mokro” – według normy PN-A-86939-1:1998.

Do kolby Kjeldahla o pojemności 500 cm³ odważono 1 g zhomogenizowanego materiału organicznego, dodano 20 cm³ stężonego roztworu HNO₃ i pozostawiono na 30 minut. Następnie dodano powoli 5 cm³ 30% roztworu perhydrofluorowodoru i po wymieszaniu ogrzewano do całkowitego rozтворzenia próbki i zaniku wydzielania się tlenków azotu (około 30 minut). Zimne roztwory przeniesiono ilościowo do kolb o pojemności 100 cm³, oddzielając krzemionkę na twardym sączku oraz przemywając kilkakrotnie kolbę Kjeldahla małymi porcjami wody. Potem uzupełniono wodą do kreski.

Stopień spoielenia i rozтворzenia próbek grzybów oceniono wizualnie. W obu przypadkach po rozтворzeniu uzyskano klarowne, bezbarwne roztwory, a w przypadku metody mineralizacji „na mokro” – lekko żółte.

- Arsen – według mineralizacji „na sucho” – według normy PN-EN 14546:2005.

Do tygla porcelanowego odważono po 1 g zhomogenizowanych próbek grzybów oraz zalano 50% roztworem azotanu magnezu. Zawartość spoielono w piecu muflowym, nastawionym na postępujące zwiększanie temperatury od 20°C do 500°C w ciągu 4 godzin, a następnie poddano mineralizacji w temperaturze 500°C przez 12 godzin. Po całkowitym utlenieniu organicznych związków zawartych w próbce popiół w tyglu zalano 10 cm³ roztworem HCl (10%) w celu rozpuszczenia suchego mineralizatu, a uzyskany roztwór przeniesiono do kolby miarowej o pojemności 100 cm³. Następnie zawartość kolby zredukowano 18% roztworem jodku potasu w kwasie askorbinowym i uzupełniono wodą destylowaną do kreski. Mineralizację próbek przeprowadzono w dwóch powtórzeniach.

Istotność różnic w średnich zawartościach oznaczonych pierwiastków oceniono przy zastosowaniu analizy wariancji (test – Fishera-Snedecora), a w przypadku oceny pozytywnej wielkość wartości NIR_{0,05} wyliczono metodą Tukey`a.

Dla każdej metodyki i serii oznaczeń sporządzono próby ślepe – odczynnikowe. Do oceny precyzyjności i dokładności oznaczeń zastosowanych procedur badawczych (analizowanych pierwiastków) wykorzystano certyfikowany materiał kontrolny CS-MS-1 (suszone owocniki maślaka sitarza), wyprodukowanego przez Instytut Chemii i Techniki Jądrowej (ICHTJ) w Warszawie.

Zawartość badanych pierwiastków szkodliwych dla zdrowia oznaczono niżej podanymi technikami analitycznymi:

- ołowiu, kadmu, chromu, miedzi, cynku i niklu oznaczano metodą FAAS – według normy PN-EN 14082:2004,
- arsenu metodą płomieniową z zastosowaniem generacji wodorków (HG AAS) – według normy PN-EN 14546:2005,
- rtęci metodą „zimnych par” (CV AAS) – według normy PN-EN 13806:2003.

WYNIKI I DYSKUSJA

Zawartość oznaczonych pierwiastków w biomacie badanych gatunków grzybów podano w tabeli 1.

Tabela 1. Średnia zawartość pierwiastków w suchej masie grzybów jadalnych (n = 10), mg·kg⁻¹
Table 1. Mean concentration of elements in dry matter of edible mushrooms (n = 10), mg·kg⁻¹

Pierwiastek Element	Gatunek grzyba jadalnego – Edible mushroom species			NIR _{0,05} LSD _{0,05}
	Podgrzybek brunatny Bay Bolete (<i>Xerocomus badius</i>)	Koźlarz czerwony Red-capped bolete (<i>Leccinum aurantiacum</i>)	Borowik szlachetny Penny bun (<i>Boletus edulis</i>)	
	\bar{x}	\bar{x}	\bar{x}	
	Zakres – Range	Zakres – Range	Zakres – Range	
	mg·kg ⁻¹			
Pb	0,234 (0,142-0,357)	0,732 (0,630-0,909)	0,513 (0,440-0,552)	0,076
Cd	0,746 (0,721-0,767)	2,35 (2,26-2,43)	1,84 (1,77-1,90)	0,047
As	0,182 (0,170-0,186)	0,791 (0,763-0,829)	0,282 (0,267-0,288)	0,014
Hg	0,133 (0,129-0,140)	0,267 (0,262-0,271)	0,416 (0,396-0,441)	0,010
Cr	2,07 (1,69-2,53)	2,83 (2,64-3,33)	4,83 (4,71-5,05)	0,220
Cu	23,4 (22,3-25,4)	12,3 (10,6-13,5)	30,9 (30,6-31,8)	1,02
Zn	126 (121-131)	186 (180-190)	137 (131-140)	2,61
Ni	1,66 (1,44-2,14)	2,53 (2,25-3,25)	5,16 (4,62-5,78)	0,310
Suma metali ciężkich Sum of heavy metals	154	208	181	–

\bar{x} – średnia zawartość – mean value, NIR – najmniejsza istotna różnica przy p < 0,05 dla n = 10 – LSD – least significant difference at p < 0.05 for n = 10.

Porównując badania własne z doniesieniami literaturowymi (Kabata-Pendias i Pendias 1999, Stolarska i Przybulewska 2006), ustalono, że zawartość metali ciężkich była zróżnicowana i zależna od gatunku grzyba. Dla podgrzybka brunatnego wartość stężeń w szeregu malejącym układa się następująco: Zn>Cu>Cr>Ni>Cd>Pb>As>Hg, dla koźlarza czerwonego Zn>Cu>Cr>Ni>Cd>As>Pb>Hg, a dla borowika szlachetnego Zn>Cu>Ni>Cr>Cd>Pb>Hg>As.

Analiza statystyczna wykazała istotne różnice w zawartości oznaczonych pierwiastków w biomacie badanych grzybów.

Bogaty w badane metale ciężkie był koźlarz czerwony (*Leccinum aurantia-cum*), w którym oznaczono sumaryczną ich zawartość – 208 mg·kg⁻¹ s.m..

Zbadane grzyby w przeliczeniu na suchą masę cechowała mała zawartość ołowiu, od 0,2 mg·kg⁻¹ s.m. do 0,7 mg·kg⁻¹ s.m. W żadnym z analizowanych suszów grzybowych zawartość Pb nie osiągnęła nawet 50% najwyższej dopuszczalnej zawartości, wg Rozporządzenia (WE) nr 882/2004. Analiza wyników badań własnych i doniesień literaturowych dotyczących zawartości ołowiu w różnych gatunkach grzybów (Podlasińska i in. 2007) wykazała niewielkie różnice, spowodowane prawdopodobnie pochodzeniem badanego materiału biologicznego. Rezultaty badań były porównywalne z wynikami badań podanymi przez Spodniewską i jej współpracowników (2009).

W borowiku i koźlarzu stwierdzono 2-3 krotnie większą zawartość kadmu, w stosunku do podgrzybka. Otrzymane wyniki oznaczeń kadmu w badanych grzybach potwierdzają doniesienia literaturowe (Falandysz i Frankowska 2007, Karmańska i Wędzisz 2010).

Dużą zawartość arsenu oznaczono w suszu koźlarza, wynoszącą średnio powyżej 0,70 mg·kg⁻¹ s.m. Owocniki grzybów z gatunku podgrzybek i borowik nie wykazywały tendencji do nadmiernego kumulowania w swojej strukturze związków arsenu (Falandysz i in. 2006).

Wykazane wartości średniego stężenia rtęci we wszystkich analizowanych suszach grzybowych były niskie i nie potwierdzały faktu kumulowania tego pierwiastka w owocnikach grzybów, postulowanego przez Wojciechowską-Mazurek i in. (2011). Jak donosi Falandysz i Bielawski (2001), Falandysz i Chojnacka (2007) oraz Kowalska wraz ze współpracownikami (2008), na tle względnie dużych wartości stężeń rtęci ogółem notowanych w borowiku szlachetnym z terenów niezanieczyszczonych, owocniki badanych gatunków – koźlarza czerwonego i podgrzybka można zaliczyć do grzybów słabo nagromadzających rtęć.

Najwięcej cynku średnio 186 mg·kg⁻¹ s.m. stwierdzono w suszu koźlarza czerwonego, a w suszu podgrzybka brunatnego i borowika szlachetnego było go znacznie mniej. Wartości te kształtowały się na porównywalnym poziomie śred-

nich zawartości i wynosiły odpowiednio dla suszu podgrzybka 126 mg·kg⁻¹ s.m. oraz dla suszu borowika 137 mg·kg⁻¹ s.m.

Największą koncentrację miedzi stwierdzono w suszu borowika szlachetnego (30,9 mg·kg⁻¹ s.m.), znacznie więcej niż w suszu podgrzybka brunatnego (23,4 mg·kg⁻¹ s.m.) oraz w suszu koźlarza czerwonego (12,3 mg·kg⁻¹ s.m.).

Stankiewicz i Gayny (1994) w swoich badaniach uzyskali podobne wyniki zawartości cynku i miedzi w suszach grzybowych.

W badanych grzybach stwierdzono także znaczną zawartość chromu i niklu. W owocnikach borowika szlachetnego zawartość tych pierwiastków była największa i wynosiła odpowiednio dla chromu 4,83 mg·kg⁻¹ s.m. oraz dla niklu 5,16 mg·kg⁻¹ s.m. Susz koźlarza zawierał 2-krotnie niższe ich stężenia (Cr – 2,83 mg·kg⁻¹ s.m. i Ni – 2,53 mg·kg⁻¹ s.m.). Ilości chromu i niklu oznaczone w podgrzybku wynosiły średnio Cr – 2,07 mg·kg⁻¹ s.m. i Ni – 1,66 mg·kg⁻¹ s.m.

Stolarska i Przybulewska (2006) w swoich badaniach stwierdziły, że koncentracja niklu w suszu podgrzybka brunatnego wynosiła około 3 mg·kg⁻¹ s.m. Z kolei Kowalewska i inni (2007) podaje, że zawartość średnia niklu i chromu w suszach owocników koźlarza czerwonego wynosiły odpowiednio: dla niklu 0,26 mg·kg⁻¹, dla chromu 0,14 mg·kg⁻¹.

Tabela 2. Zawartość metali ciężkich w materiale certyfikowanym (n = 5)

Table 2. Content of heavy metals in certified reference material (n = 5)

Pierwiastek Element	Uzyskana wartość Obtained value	Wartość certyfikowana Certified value	Odzysk Recovery
	mg·kg ⁻¹	mg·kg ⁻¹	%
Pb	0,502	0,476	105
Cd	0,249	0,273	91
As	3,73	3,44	108
Hg	1,71	1,74	98
Cr	1,01	–	–
Cu	8,36	9,12	92
Zn	67,3	60,94	110
Ni	0,761	–	–

Według doniesień literaturowych zawartość metali ciężkich w grzybach jest pochodną wielu czynników. Spowodowana jest m.in. wartością pH podłoża gle-

bowego, potencjałem redox roztworu glebowego, zawartością materii organicznej w glebie. Jakkolwiek zdolność uwalniania czy pobierania z podłoża określonego pierwiastka metalicznego przez grzybnię determinują też cechy genetyczne gatunku (Rompa i in. 2008).

Badania odzysku są bardzo ważnym elementem udokumentowania wiarygodności wyników pomiarów. W idealnym przypadku odzysk powinien wynosić 100%. W rzeczywistości często zdarza się, że jest on mniejszy lub większy (w zależności od interferencji) od 100%. Procentowy odzysk zawartości metali ciężkich z materiału certyfikowanego (tab. 2) mieścił się w granicach od 91% do 110%, odpowiednio dla ołowiu 105%, dla kadmu 91%, dla arsenu 108%, dla rtęci 98%, dla miedzi 92% i dla cynku 110%.

WNIOSKI

1. Potwierdzono zróżnicowanie zdolności kumulowania wybranych metali ciężkich ze względu na wybrany gatunek grzybów.
2. Susze z borowika szlachetnego wykazują skażenie kadmem i rtęcią, a susze z koźlarza czerwonego arsenem i rtęcią.
3. Biomasa podgrzybka brunatnego (*Xerocomus badius*) zawierała najmniejsze ilości metali ciężkich ze wszystkich badanych gatunków grzybów jadalnych.
4. Susz borowika szlachetnego (*Boletus edulis*) posiadał w swoim składzie najwyższe stężenia metali ciężkich (Cu, Cr i Ni).

PIŚMIENNICTWO

- EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM); Scientific Opinion on Lead in Food. EFSA Journal, 2010, 8(4), 1570.
- EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM); Scientific Opinion on Arsenic in Food. EFSA Journal, 2009, 7(10), 1351.
- EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM); Scientific Opinion on tolerable weekly intake for cadmium. EFSA Journal, 2011, 9(2), 1975.
- Evaluation of certain Food Additives and Contaminants, 2011, WHO Technical Report Series, 959, Seventy-second report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives.
- Evaluation of certain Food Additives and Contaminants, 2011, WHO Technical Report Series, 960, Seventy-third report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives.
- Falandysz J., Bielawski L., 2001. Mercury Content of Wild edible mushrooms collected near the town of Augustow. Polish Journal of Environmental Studies, 10(1), 67-71.
- Falandysz J., Chojnacka A., 2007. Arsen, kadm, ołów i rtęć w podgrzybku brunatnym *Xerocomus badius* a tolerancje. Roczn. PZH, 58(2), 389-401.
- Falandysz J., Chojnacka A., Frankowska A., 2006. Arsen, kadm, ołów i rtęć w borowiku szlachetnym *Boletus edulis* a tolerancje. Roczn. PZH, 57(4), 325-339.

- Falandysz J., Frankowska A., 2007. Niektóre pierwiastki metaliczne i ich współczynniki bioakumulacji w borowiku szlachetnym (*Boletus edulis*) z Puszczy Świętokrzyskiej. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 40(3), 257-260.
- Kabata-Pendias A., Pendias H. 1999. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. PWN, Warszawa.
- Karmańska A., Wędzisz A., 2010. Zawartość wybranych makro- i mikroelementów w różnych gatunkach grzybów wielkoowocnikowych z okolic Województwa Łódzkiego. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 43(2), 124-129.
- Kowalewska I., Bielawski L., Falandysz J., 2007. Niektóre metale i fosfor oraz ich współczynniki nagromadzenia w koźlarzu czerwonym *Leccinum rufom* z terenu Wyżyny Lubelskiej. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 40(2), 153-158.
- Kowalewska I., Bielawski L., Falandysz J., 2008. Zawartość rtęci w koźlarzu czerwonym *Leccinum rufom* z terenu Wysoczyzny Białostockiej i Wyżyny Kielecko-Sandomierskiej. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 41(4), 970-975.
- PN-89A-78510. Przetwory grzybowe. Grzyby suszone.
- PN-A-86939-1:1998. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce – Oznaczanie zawartości metali ciężkich metodą atomowej spektrometrii emisyjnej – Przygotowywanie próbek do badań.
- PN-EN 13806:2003. Artykuły żywnościowe. Oznaczanie pierwiastków śladowych. Oznaczanie zawartości rtęci techniką zimnych par, metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (CVAAS) po mineralizacji ciśnieniowej.
- PN-EN 14082:2004. Artykuły żywnościowe. Oznaczanie pierwiastków śladowych. Oznaczanie zawartości ołowiu, kadmu, cynku, miedzi, żelaza i chromu metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS) po mineralizacji suchej.
- PN-EN 14546:2005. Artykuły żywnościowe. Oznaczanie pierwiastków śladowych. Oznaczanie całkowitej zawartości arsenu metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z generacją wodorów (HGAAS) po mineralizacji suchej.
- Podlasińska J., Zabłocki Z., Pietrucik U., 2007. Zawartość ołowiu w niektórych gatunkach grzybów. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 31, 220-225.
- Romińska D., Dryżałkowska A., Bielawski L., Falandysz J., 2008. Zawartość i nagromadzenie rtęci w purchawce chropowatej (*Lycoperdon perlatum*). *Roczn. PZH*, 59(3), 267-272.
- Rompa M., Bielawski L., Falandysz J., 2008. Zawartość i biokoncentracja rtęci u muchomorą czerwonego (*Amanita rubescens*) z Północnej Polski. *Roczn. PZH*, 59(2), 139-146.
- Rozporządzenie Komisji (WE) nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 roku ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych.
- Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the European Commission on cadmium in food. *The EFSA Journal* 2009, 980, 1-139.
- SCOOP (Scientific Co-operation on Questions Relating to Food), 2004. Assessment of dietary exposure to arsenic, cadmium, lead, mercury of the population of the European Union Member States.
- Spodniewska A., Barski D., Zasadowski A., 2009. Zawartość kadmu i ołowiu w wybranych gatunkach grzybów pochodzących z Województwa Warmińsko-Mazurskiego. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 41(12), 135-141.
- Statkiewicz U., Gayny B., 1994. Poziom zanieczyszczenia metalami niektórych grzybów jadalnych dziko rosnących. *Roczn. PZH* 1994, 45(1-2), 27-35.
- Stolarska A., Przybulewska A., 2006. Zawartość metali w suszach grzybowych. *J. Elementol.*, 11(2), 207-211.

Wojciechowska-Mazurek M., Mania M., Starska K., Rebeniak M., Karłowski K., 2011. Pierwiastki szkodliwe dla zdrowia w grzybach jadalnych w Polsce. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 44(2), 143-149.

CONTENTS OF HEAVY METALS IN SELECTED SPECIES OF EDIBLE MUSHROOMS

Elżbieta Anna Adamiak, Stanisław Kalembasa, Beata Kuziemska

Soil Science and Plant Nutrition Department,
Siedlce University of Natural of Sciences and Humanities
ul. B. Prusa14, 08-110 Siedlce
e-mail: kalembasa@uph.edu.pl

Abstract. Edible mushrooms are, among others, the bioindicators of environmental pollution, especially by heavy metals. The biomass of edible mushrooms is very popular and much appreciate product for processing and direct consumption. The determination of heavy metals content in the biomass of the following edible mushrooms: *Xerocomus badius*, *Leccinum aurantiacum*, *Boletus edulis*, was the aim of presented paper. Ten mushroom samples of each of those species were collected in the mixed forests located on the Siedlce Upland near Wodynie (N 52°01' and E 22°03'). The biomass of edible mushrooms was carefully purified by separation of sand and forest litter and dried in the oven at 30-40°C to constant weight and next ground in a laboratory grinder. The dried materials were subjected to "dry" mineralisation according to the Polish standard PN-EN 14082:2004 for the determination of the concentration of Pb, Cd, Cr, Zn and Ni with the FAAS method, and according to the Polish standard PN-EN 14546:2005 for the determination of the level of As with the HG AAS method. The content of Hg in the dried mushroom material was determined according to the CV AAS method after "wet" mineralisation according to the standard PN-EN 13806:2003. The content of the elements assayed in the analysed biomass of edible mushrooms was as follows, in decreasing order: for *Xerocomus badius*: Zn>Cu>Cr>Ni>Cd>Pb>As>Hg; for *Leccinum aurantiacum*: Zn>Cu>Cr>Ni>Cd>As>Pb>Hg and for *Boletus edulis*: Zn>Cu>Ni>Cr>Cd>Pb>Hg>As. The results confirmed the fact of diverse levels of the elements determined in the studied species of mushrooms.

Keywords: edible mushrooms, heavy metals, environment pollution