

DOMINIKA ROMIŃSKA, ANNA DRYŻAŁOWSKA, LESZEK BIELAWSKI, JERZY FALANDYSZ

ZAWARTOŚĆ I NAGROMADZANIE RTĘCI W PURCHAWCE CHROPOWATEJ (*LYCOPERDON PERLATUM*)

CONTENT AND ACCUMULATION OF MERCURY IN COMMON PUFFBALL (*LYCOPERDON PERLATUM*)

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

Zbadano zawartość rtęci ogółem w podłożu glebowym i owocnikach jadalnej purchawki chropowatej oraz oszacowano biodostępność tego metalu dla okazów purchawki ze stanowisk w okolicy Ciechocinka w woj. kujawsko-pomorskim, Libusza i Krokowej w woj. pomorskim oraz na terenie Puszczy Piskiej w woj. warmińsko-mazurskim.

Słowa kluczowe: grzyby, las, metale ciężkie, rtęć, środowisko przyrodnicze, żywność
Key words: fungi, woodland, heavy metals, mercury, environment, food

Rtęć obok ołowiu i kadmu zaliczana jest do grupy metali toksycznych migrujących z zanieczyszczonego środowiska przyrodniczego do żywności i wnoszących duże ryzyko dla zdrowia człowieka. Rtęć jest szczególnie niebezpieczna pod postacią bardzo silnie toksycznej metylortęcią, ale może być również niebezpieczna i pod postacią siarczku rtęci. Siareczek rtęci jest trudno rozpuszczalny w wodzie (iloczyn rozpuszczalności 3×10^{-52}) [20]. Wydawałoby się, że niemalże jest on wchłaniany z przewodu pokarmowego, a jednak stwarza ryzyko [13].

Metylortęć zawarta w podłożu glebowym jest dobrze wchłaniana przez grzybnię i nagromadzana w owocniku niektórych gatunków grzybów kapeluszowych [12]. Cytowani autorzy [12] wyrażają opinię, że być może grzyby wyższe są w stanie same też metylować rtęć.

Rtęć pierwiastkowa łatwo odgazowuje z powierzchni litosfery do atmosfery, a jej pulę w atmosferze powiększa emisja par rtęci ze źródeł antropogenicznych (głównie podczas procesów spalania, ubytki podczas odzyskiwania złota z amalgamatu itp.) [21]. Rtęć w fazie gazowej w atmosferze jest stosunkowo odporna na utlenianie, zatem czas jej atmosferycznego życia jest dosyć długi. Czas zalegania par rtęci pierwiastkowej w fazie gazowej (> 99 %) wynosi 0,4-3 lat, co umożliwia jej rozprzestrzenianie drogą powietrzną i deponowanie w rejonach odległych od źródeł [18].

W obieg rtęci w ekosystemach leśnych zaangażowane są grzyby, także wielkoowocnikowe [16]. Niektóre spośród grzybów kapeluszowych mają zdolność nagromadzania w owoc-

niku różnych pierwiastków metalicznych i metaloidów [2, 4-7, 10, 11, 14, 15, 19]. Procesy wchłaniania metali z podłoża, wewnętrznego transportu oraz akumulacji w owocniku zależne są od wielu czynników, a w tym genetycznych i środowiskowych (klimat, gleba, czynniki antropogeniczne) [8]. Na przykład niektóre gatunki grzybów z rodzajów *Calocybe*, *Lycoperdon*, *Agaricus*, *Lepista*, *Macrolepista* i *Boletus* mogą akumulować duże ilości rtęci nawet, jeśli wyrosły w miejscach o małej zawartości tego metalu w podłożu (poziom tła geochemicznego) i praktycznie określanych jako niezanieczyszczone [3-7].

Celem badań własnych było zbadanie zawartości w owocnikach i wydajności nagromadzenia rtęci przez młode owocniki jadalnego grzyba purchawkę chropowatą (*Lycoperdon perlatum*) pochodzącego ze stanowisk w Polsce.

MATERIAŁ I METODYKA

Owocniki purchawki chropowatej (*Lycoperdon perlatum*) oraz wierzchnią warstwę gleby zebrano z 4 stanowisk z północnej części kraju (Ciechocinek, gmina Ciechocinek, woj. kujawsko-pomorskie; Lipusz, gmina Lipusz, woj. pomorskie; Krokowa, gmina Krokowa, woj. pomorskie; Puszcza Piska, woj. warmińsko-mazurskie). Ogółem zebrano 60 próbek, po 15 na każdym obszarze.

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 30–40 °C) do momentu uzyskania stałej masy (48-72 godzin). Wyszuszony owocniki ucierano w moździerzu porcelanowym na proszek, pakowano do czystych woreczków z folii polietylenowej ze strunowym zamknięciem i przechowywano w suchym miejscu do czasu analizy.

Próbki gleby (warstwa 0-10 cm; ok. 100 g) pobierano spod owocnika za pomocą plastikowej lub drewnianej łyżki. Po usunięciu obecnych kamyczków, patyków oraz korzeni umieszczono je w woreczkach polietylenowych, które przez około sześć tygodni pozostawiono otwarte w suchym, czystym i przewiewnym miejscu. Następnie glebę przesiewano przez plastikowe sitko z oczkami o średnicy 1 mm i pakowano do woreczków polietylenowych ze strunowym zamknięciem i tak przygotowane przechowywano w czystym i suchym miejscu do czasu analizy.

Zawartość rtęci oznaczono metodą amalgamacji par rtęci po termicznym rozkładzie próbki w rurze ceramicznej. (Analizator rtęci typ MA-2, Nippon Instruments Corporation, Takatsuki, Japonia). Wiarygodność zastosowanej metody oznaczania rtęci sprawdzano używając laboratoryjnego materiału kontrolnego CS-M1 (suszone owocniki maślaka sitarza), wyprodukowanego przez Instytut Chemii i Techniki Jądrowej (ICHTJ) w Warszawie. Deklarowana dla materiału wartość odniesienia to $0,174 \pm 0,018 \mu\text{g Hg/g m. s.}$ W badaniach własnych zawartość rtęci w wymienionym materiale wyniosła $0,182 \pm 0,003 \mu\text{g/g m. s.}$ ($n = 3$).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Uzyskane wyniki oznaczeń stężenia rtęci ogółem w owocnikach purchawki chropowatej i glebie oraz wartości współczynnika bionagromadzenia tego metalu (BCF, *bioconcentration factor*), obliczone jako iloraz z stężenia w owocniku i glebie w przeliczeniu na masę suchą, zestawiono w tabeli I.

Średnia arytmetyczna stężenia rtęci ogółem w owocnikach purchawki chropowatej w zależności od miejsca ich pochodzenia mieściła się w zakresie od $0,91 \pm 0,28$ do $2,4 \pm 0,4 \mu\text{g/g}$ masy suchej. Wartości mediany nie odbiegały od wartości średnich arytmetycznych. Owoc-

niki z terenu miejscowości Krokowa cechowało silniejsze zanieczyszczenie, następnie z Lipusza, mniejsze z Puszczy Piskiej, natomiast z obszaru Ciechocinka zawierały najmniejsze ilości rtęci. Różnice te są statystycznie istotne ($p < 0,05$, test ANOVA rang *Kruskala-Wallis*). Odnotowane dla pojedynczych okazów maksymalnie stężenie rtęci osiągnęło wartość $2,8 \mu\text{g/g}$ m.s., i odnosi się to do dwóch stanowisk (Tabela I).

Tabela I. Rtęć w owocnikach purchawki chropowatej i glebie ($\mu\text{g/g}$ m.s.) oraz wartości współczynnika bionagromadzenia (BCF) (średnia arytmetyczna, błąd standardowy średniej, rozstęp i mediana)

Mercury in fruiting bodies of Common Puffball ($\mu\text{g/g}$ dw) and BCF values (arithmetic mean, SD, range and median, respectively)

Miejsce i rok <i>Site and year</i>	Zawartość rtęci <i>Mercury content</i>		BCF
	Owocnik <i>Fruitbody</i>	Gleba <i>Soil</i>	
Lipusz, gm. Lipusz, woj. pomorskie; 2007 (n=15)*	2,0 ±0,4 2,0 1,2-2,8	0,020 ±0,007 0,018 0,012-0,040	110 ±36 120 (31-160)
Puszcza Piska, woj. warmińsko-mazurskie; 2003 (n=15)	1,3 ±0,3 1,4 0,70-1,8	0,023 ±0,005 0,022 0,013-0,032	65 ±27 60 (22-140)
Krokowa, gm. Krokowa, woj. pomorskie; 2003 (n=15)	2,4 ±0,4 2,5 (1,5-2,8)	0,057 ±0,018 0,055 (0,027-0,090)	46 ±14 44 (19-70)
Ciechocinek, gm. Ciechocinek, woj. kujawsko-pomorskie; 2004 (n=15)	0,91 ±0,28 0,82 (0,57-1,4)	0,012 ±0,002 0,013 (0,0077-0,015)	75 ±24 66 (47-120)

Objaśnienia: *Liczebność próbek (*number of samples*)

Podłoże glebowe, na którym wyrosły zbadane okazy purchawki chropowatej cechowała mała, ale różna zawartość rtęci – najmniej zanieczyszczone stanowiska w okolicy Ciechocinka, następnie Lipusza i Puszczy Piskiej, a silniej w okolicy Krokowej (Tabela I). Różnice te są statystycznie nieistotne dla Lipusza i Puszczy Piskiej ($p = 0,054$), dla pozostałych przypadków istotne ($p < 0,05$; test U *Manna-Whitneya*).

Z uzyskanych danych wynika, że niewątpliwie stopień zanieczyszczenia rtęcią ogółem owocników purchawki chropowatej z badanych stanowisk koresponduje z stopniem zanieczyszczenia także wierzchniej warstwy gleb (Tabela I). Grzyby z terenu o najmniej zanieczyszczonej glebie cechowała mniejsza zawartość rtęci w porównaniu z terenem bardziej zanieczyszczonym – jak to jest w przypadku Ciechocinka i Krokowej. Z drugiej strony, tam gdzie zawartość rtęci ogółem w glebie jest mniejsza (stanowiska w ok. Ciechocinka, Lipusza i w Puszczy Piskiej) wartość współczynnika BCF rtęci jest większa (65 ± 27 - 110 ± 36) niż kiedy gleba jest silniej zanieczyszczona (stanowiska w ok. Krokowej), gdzie wartość BCF wyniosła 46 ± 14 . Wymienione różnice w wartości współczynnika BCF pomiędzy tymi stanowiskami dla Ciechocinka i Puszczy Piskiej są nieistotne ($p = 0,3$), a pozostałe istotne ($p < 0,05$; test U *Manna-Whitneya*).

Gleby ze stanowisk w okolicy Lipusza i w Puszczy Piskiej cechowała podobna zawartość rtęci ogółem ($p > 0,054$), ale inna w owocnikach ($p < 0,05$) oraz inne wartości współczynnika BCF ($p < 0,05$). Na terenie stanowisk w okolicy Lipusza dostępność rtęci dla purchawki chropowatej jest zdecydowanie większa niż w Puszczy Piskiej i wydaje się to nie wynikać z różnic w stopniu zanieczyszczenia gleby na obu tych terenach. W ogóle w ok. Lipusza biodostępność rtęci dla purchawki chropowatej jest większa niż gdzie indziej w tych badaniach.

Zanotowane wartości stężenia rtęci ogółem w owocnikach purchawki chropowatej w innych badaniach wyniosły: $1,4 \mu\text{g/g}$ m.s. w okolicy Rogoźna (1984-85 r.); $1,1 \pm 0,4$ ($0,48-1,90$) $\mu\text{g/g}$ m.s. w okolicy Łubiany, Gm. Kościerzyna (1993 r.); $2,8 \pm 0,5$ ($1,3-3,1$) $\mu\text{g/g}$ m.s. w okolicy Morąga i Łukty (1997-98 r.) oraz $3,7 \pm 1,7$ ($1,5-6,8$) $\mu\text{g/g}$ m.s. na terenie Zaborskiego Parku Krajobrazowego (2002 r.) [8-10, 17]. Wartości średniej arytmetycznej stężenia rtęci ogółem wykazane u purchawki chropowatej w tych badaniach nie odbiegają od zanotowanych wcześniej u tego gatunku z innych stanowisk w kraju. Maksymalnie u purchawki chropowatej ze stanowisk niezanieczyszczonych w kraju wykazano $6,8 \mu\text{g Hg/g}$ m.s. na terenie Zaborskiego Parku Krajobrazowego [8]. W innych krajach rtęć ogółem w purchawce chropowatej wykrywano w ilościach: $2,1-2,3 \mu\text{g/g}$ m.s. (Słowenia); $1,9$ ($1,2-2,6$) $\mu\text{g/g}$ m.s. (Włochy) oraz $2,6$ ($2,3-3,8$) i 16 ($8,6-22$) $\mu\text{g/g}$ m.s. (Szwajcaria) [1, 2, 19].

Z przeprowadzonych badań wynika, że purchawka chropowata wydajnie nagromadza rtęć zawartą w podłożu, a ilość tego pierwiastka nagromadzona w owocniku purchawki, podobnie jak w borowiku szlachetnym czy czubajce kani, bywa dosyć duża.

Podziękowanie. Autorzy dziękują dyplomantkom *Aleksandrze Jabłońskiej* i *Dorocie Górskiej* za pomoc w zebraniu i przygotowaniu materiału do analizy. Badania wsparte finansowo w ramach projektu nr DS/8250-4-0092-8.

D. Romińska, A. Dryżałowska, L. Bielawski, J. Falandysz

ZAWARTOŚĆ I NAGROMADZANIE RTĘCI W PURCHAWCE CHROPOWATEJ (*LYCOPERDON PERLATUM*)

Streszczenie

Oznaczono zawartość rtęci w owocnikach purchawki chropowatej (*Lycoperdon perlatum*) oraz podłożu glebowym pozyskanych z czterech stanowisk zlokalizowanych w północnej części Polski. Purchawka chropowata wydajnie nagromadza rtęć ogółem a wartości średnie współczynnika nagromadzenia (BCF) w tych badaniach mieściły się w granicy od 65 ± 27 do 110 ± 36 . W zależności od miejsca pochodzenia grzybów średnia arytmetyczna stężenia rtęci ogółem w owocnikach purchawki chropowatej w zakresie od $0,91 \pm 0,28$ do $2,4 \pm 0,4 \mu\text{g/g}$ masy suchej. Zawartość rtęci ogółem w owocnikach w owocnikach purchawki chropowatej do pewnego stopnia zdeterminowana jest zarówno stopniem zanieczyszczenia rtęcią jak i biodostępnością tego metalu z podłoża glebowego w miejscach pozyskania grzybów.

D. Romińska, A. Dryżałowska, L. Bielawski, J. Falandysz

CONTENT AND ACCUMULATION OF MERCURY IN COMMON
PUFFBALL (*LYCOPERDON PERLATUM*)

Summary

The total mercury content have been determined in fruiting bodies of Common Puffball (*Lycoperdon perlatum*) and soil substrate collected from four sites localized in northern part of Poland. Common Puffball effectively accumulates mercury and means of the bioconcentration factor (BCF) in this study ranged from 65 ± 27 to 110 ± 36 . Depending on the sampling site total mercury content of Common Puffball ranged from $0,91 \pm 0,28$ to $2,4 \pm 0,4 \mu\text{g/g}$ dry weight. The total mercury content of fruiting bodies of Common Puffball to some degree is determinate both by degree of soil substrate contamination and bioavailability of this element from underlying to fruitbody at the sites surveyed.

PIŚMIENNICTWO

1. Byrne A.R, Dermelj M, Vakselj T.: Silver accumulation by fungi. Chemosphere, 1979, 10, 815-821.
2. Cocchi L., Vescovi L., Petrini L. E., Petrini O.: Heavy metals in edible mushrooms in Italy. Food Chem. 2006, 98, 277-284.
3. 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.
4. Falandysz J., Frankowska A., Mazur A.: Mercury and its bioconcentration factors in King Bolete (*Boletus edulis*) Bull. Fr. J. Environ. Sci. Health, 2007, 42A, 2089-2095.
5. Falandysz J., Gucia M., Frankowska A., Kawano M., Skwarzec B.: Total mercury in wild mushrooms and underlying soil substrate from the city of Umeå and its surroundings, Sweden. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 2001, 67, 763-770.
6. Falandysz J., Gucia M., Mazur A.: Content and bioconcentration factors of mercury by Parasol Mushroom *Macrolepiota procera*. J. Environ. Sci. Health, 2007, 42B, 735-740.
7. Falandysz J., Kunito T., Kubota R., Gucia M., Mazur A., Falandysz J.J., Tanabe S.: Selected elements of Parasol Mushroom *Macrolepiota procera*. J Environ Sci. Health 2008; 43B: 187-192.
8. Falandysz J., Lipka K., Gucia M., Kawano M., Strunnik K., Kannan K.: Accumulation factors of mercury in mushrooms from Zaborski Landscape Park, Poland. Environ. Intern. 2002, 28, 421-427.
9. 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.
10. Falandysz J., Marcinowicz A., Chwir A.: Rtęć w jadalnych grzybach z terenu lasów kościerskich i Mierzei Wiślanej. Roczn. PZH 1996, 47, 206-210.
11. Falandysz J., Szymczyk K., Ichihashi H., Belawski 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.
12. 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.
13. Huang Ch-T., Liu S-H., Lin-Shiau S-H.: Neurotoxicological effects of xinnabar (a Chinese mineral medicine, HgS) in mice. Toxicol. Appl. Pharmacol. 2007, 224, 192-201.
14. 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.

15. 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.
16. Kalač P., Svoboda P.: Review of trace element content in edible mushrooms. *Food Chem.* 2000, 69, 273-281.
17. Lasota W., Wituski M.: Zawartość rtęci w grzybach dziko rosnących i podłożu. *Problemy Higieny* 1987, 1, 125-134.
18. Slem, F., Junkermann W., Smidt R.W.H., Sladkowi R.: Indication of change in global and regional trends of atmospheric mercury concentrations. *Geophys. Res. Lett.* 1995, 22, 2143-2146.
19. Stijve T.: Zwarte metalen in eetbare Bovisten. *AMK Mededelingen*, 2007, 3, 64-69.
20. Szymczyk T., Rabiej S., Pieleś A., Deselberger J.: Tablice matematyczne, fizyczne, chemiczne, astronomiczne. Świat Książki, Warszawa 2002.
21. Umbangtalad S., Parkipian P., Visvanathan C., DeLaune R.D., Jugsujinda A.: Assessment of Hg contamination and exposure to miners and schoolchildren at a small-scale gold mining and recovery operation in Thailand. *J. Environ. Sci. Health*, 2007, 42A, 2071-2079.

Otrzymano: 03.03.2008 r.

Akceptowano: 05.06.2008 r.