

Aleksandra Karmańska, Anna Wędzisz

ZAWARTOŚĆ WYBRANYCH MAKRO- I MIKROELEMENTÓW W RÓŻNYCH GATUNKACH GRZYBÓW WIELKOOWOCNIKOWYCH Z OKOLIC WOJEWÓDZTWA ŁÓDZKIEGO*)

Zakład Bromatologii Katedry Toksykologii i Bromatologii
Uniwersytetu Medycznego w Łodzi
Kierownik: prof. dr hab. A. Wędzisz

Oznaczono zawartość wybranych makro- i mikroelementów w suszu różnych gatunków grzybów jadalnych zebranych na terenie województwa łódzkiego. Zawartość miedzi, żelaza, manganu, kadmu, cynku, wapnia i magnezu oznaczano metodą spektrofotometrii atomowo-absorpcyjnej.

Hasła kluczowe: grzyby, pierwiastki, atomowa spektrofotometria absorpcyjna.
Key words: mushrooms, elements, atomic absorption spectrofotometry.

Grzyby posiadają zdolność gromadzenia znacznych ilości pierwiastków śladowych – metali i niemetali. Znajdują się wśród nich niezbędne dla organizmu: żelazo, miedź, mangan, kobalt, selen, molibden, chrom, jak i toksyczne metale ciężkie: kadm, ołów, rtęć.

Zdolność gromadzenia pierwiastków śladowych zawdzięczają specyficznej budowie grzybni: odsłoniętej powierzchni komórek wegetatywnych, dużej powierzchni strzępek. Ze względu na szczególne cechy organoleptyczne są cenionym dodatkiem do wielu potraw. Owocniki grzybów jadalnych dziko rosnących posiadają zdolność do nagromadzania makro- i mikroskładników. Pobieranie metali przez grzyby zależy od odczynu gleby, stopnia rozwoju osobniczego, aktywności enzymów i dostępności biologicznej metali (1, 2, 3, 4).

Zwiększające się skażenie środowiska ma wpływ na ich poziom w grzybach wielkoowocnikowych dziko rosnących. Badaniem zawartości metali w grzybach zajmowali się m. in. *Grzybek, Witusik, Lasota, Szefer i Falandysz* (5–10).

Zarówno prace polskich, jak i zagranicznych autorów wskazują, że metale kumulowane są w grzybach poprzez wiązanie z białkami. Wszechobecną klasą niskocząsteczkowych białek wiążących duże ilości metali są metalotioneiny. W odróżnieniu od kręgowców metalotioneiny grzybowe zawierają wyłącznie miedź – są to miedzio-*tioneiny* (10).

MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiły owocniki grzybów jadalnych: pieprznika jadalnego *Cantharellus cibarius*, podgrzybka jadalnego *Xerocomus badius*, borowika szla-

*) Praca finansowana przez Uniwersytet Medyczny w Łodzi (statuty 503-3045-2). W badaniach uczestniczyła A. Wojtaszek.

chetnego *Boletus edulis*, maślaka zwyczajnego *Suillus luteus*. Grzyby zebrane były na przełomie lipca i września 2008 r. z różnych rejonów województwa łódzkiego: Inowłódz, Opoczno, Przedbórz.

Owocniki po oczyszczeniu plastikowym nożem suszono w temperaturze pokojowej, a następnie dosuszano w suszarce w temp. 40°C. Wysuszone grzyby ucierano na proszek (osobno kapelusze i trzony).

W badanych grzybach oznaczono zawartość wilgoci metodą suszarkową w temp. 105°C (11).

W celu oznaczenia niektórych makro- i mikroelementów przeprowadzono mineralizację w piecu elektrycznym w temp. 380–450°C. Zawartość pierwiastków (Zn, Cu, Mn, Fe, Cd, Ca, Mg) w kapeluszach i trzonach badanych grzybów oznaczano za pomocą spektrofotometru absorpcji atomowej „AVANTA”. Przed analizą wapnia i magnezu do próbek dodawano 0,1% roztwór chlorku lantanu jako buforu korygującego. Dokładność stosowanych metod analitycznych dokonano na podstawie analizy certyfikowanego materiału firmy LGC Standards Sp. z o.o. NSCSZC73014 Tea. Wyniki materiału referencyjnego zamieszczono w tab. I.

Tab e l a I. Wyniki analizy materiału referencyjnego 1-DC73351 Tea

Tab l e I. Results of certified reference material 1-DC73351 Tea

Pierwiastek	Deklarowane stężenie ($\mu\text{g/g}$)	Uzyskane stężenie ($\mu\text{g/g}$)	Odzysk (%)
	x \pm SD		
Cu	18,6 \pm 0,70	18,2 \pm 0,29	98,0 \pm 1,55
Zn	51,0 \pm 2,00	49,6 \pm 0,42	97,2 \pm 0,82
Fe	242,0 \pm 18,00	228,3 \pm 5,03	94,4 \pm 2,08
Ca	3260,0 \pm 80,00	3210,8 \pm 16,95	98,5 \pm 0,52
Mg	1860,0 \pm 20,00	1819,1 \pm 8,20	97,8 \pm 0,44
Mn	500,0 \pm 10,00	513,7 \pm 6,37	102,7 \pm 1,27

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Kapelusze wszystkich badanych gatunków grzybów odznaczały się wyższym stężeniem miedzi niż trzony.

Wśród kapeluszy największą zawartością miedzi cechowały się grzyby zebrane z okolic Inowłódza – pieprznik jadalny 4,66 \pm 0,04, podgrzybek brunatny 4,36 \pm 0,15, borowik szlachetny 3,14 \pm 0,12 mg/100 g s.m., najmniejszą – maślak zwyczajny zarówno z Przedborza 1,83 \pm 0,12, jak i Opoczna 1,52 \pm 0,09 mg/100 g s.m. (tab. II).

Największą ilość miedzi w trzonie oznaczono w pieprzniku jadalnym z Inowłódza 3,04 \pm 0,11, jak i Przedborza 2,82 \pm 0,01, najmniejszą w borowikach z Inowłódza 1,25 \pm 0,03 i maślakach z Opoczna 1,12 \pm 0,03 mg/100 g s.m. Pieprznik jadalny i podgrzybek są grzybami zawierającymi najwięcej miedzi spośród badanych gatunków, najmniej miedzi oznaczono w maślakach. Różnica ta jest nawet trzykrotna.

Tabela II. Zawartość wybranych pierwiastków w kapeluszach i trzonach badanych grzybów (mg/100 g s.m.)

Table II. Elements content of the dried caps and stalks in the tested mushrooms (mg/100 g s.m.)

Grzyby	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	Mg	Cd
Inowiódź							
Podgrzybek kapelusz	4,36 ± 0,15	7,82 ± 0,08	1,63 ± 0,03	4,40 ± 0,13	14,02 ± 0,06	27,69 ± 0,39	0,22 ± 0,05
Podgrzybek trzon	2,46 ± 0,02	6,79 ± 0,15	1,16 ± 0,08	4,26 ± 0,04	14,21 ± 0,74	27,58 ± 0,36	0,10 ± 0,10
Borowik kapelusz	3,14 ± 0,12	9,73 ± 0,01	1,55 ± 0,18	5,25 ± 0,16	11,05 ± 1,10	32,80 ± 0,38	0,97 ± 0,35
Borowik trzon	1,25 ± 0,03	8,51 ± 0,05	1,51 ± 0,07	3,67 ± 0,02	20,50 ± 1,48	32,18 ± 0,61	0,15 ± 0,01
Pieprznik kapelusz	4,66 ± 0,04	11,99 ± 0,06	5,01 ± 0,17	4,69 ± 0,28	12,68 ± 2,14	29,57 ± 0,19	0,24 ± 0,03
Pieprznik trzon	3,04 ± 0,11	6,34 ± 0,18	3,52 ± 0,10	3,92 ± 0,15	18,15 ± 0,62	31,36 ± 0,43	0,13 ± 0,01
Przedbórz							
Podgrzybek kapelusz	3,68 ± 0,22	5,58 ± 0,06	2,08 ± 0,12	4,98 ± 0,07	14,91 ± 0,20	30,74 ± 0,25	0,16 ± 0,02
Podgrzybek trzon	2,50 ± 0,11	4,81 ± 0,05	1,24 ± 0,16	4,40 ± 0,32	15,52 ± 0,82	27,78 ± 0,91	0,10 ± 0,03
Borowik kapelusz	2,99 ± 0,15	6,54 ± 0,17	1,98 ± 0,08	5,56 ± 0,46	13,01 ± 1,96	33,45 ± 1,82	0,36 ± 0,02
Borowik trzon	1,58 ± 0,04	6,51 ± 0,06	1,85 ± 0,13	4,49 ± 0,01	18,08 ± 2,15	27,83 ± 0,48	0,13 ± 0,01
Pieprznik kapelusz	4,13 ± 0,23	11,88 ± 0,97	4,92 ± 0,16	4,77 ± 0,06	15,52 ± 0,48	37,96 ± 1,16	0,25 ± 0,01
Pieprznik trzon	2,82 ± 0,01	5,99 ± 0,07	4,20 ± 0,02	4,24 ± 0,11	17,91 ± 1,72	37,17 ± 0,79	0,17 ± 0,04
Masłak kapelusz	1,83 ± 0,12	6,17 ± 0,11	3,60 ± 0,04	4,87 ± 0,05	17,59 ± 1,52	31,80 ± 0,66	0,10 ± 0,01
Masłak trzon	1,43 ± 0,02	6,03 ± 0,05	2,73 ± 0,11	4,65 ± 0,44	23,43 ± 2,14	30,94 ± 0,81	0,08 ± 0,03
Opoczno							
Podgrzybek kapelusz	3,27 ± 0,11	6,32 ± 0,06	2,06 ± 0,11	4,71 ± 0,16	5,46 ± 1,22	27,22 ± 1,18	0,26 ± 0,02
Podgrzybek trzon	2,56 ± 0,05	5,87 ± 0,10	1,34 ± 0,08	4,36 ± 0,13	9,67 ± 0,14	25,71 ± 0,69	0,03 ± 0,01
Masłak kapelusz	1,52 ± 0,09	8,76 ± 1,74	3,50 ± 0,14	4,89 ± 0,12	14,15 ± 2,02	30,89 ± 0,66	0,09 ± 0,01
Masłak trzon	1,12 ± 0,03	6,78 ± 0,07	3,05 ± 0,74	4,72 ± 0,43	27,05 ± 2,33	29,80 ± 0,65	0,04 ± 0,01

Kapelusze wszystkich gatunków grzybów odznaczały się wyższym stężeniem żelaza niż trzony. Największą zawartością żelaza odznaczały się kapelusze pieprznika jadalnego z Inowłódza $11,99 \pm 0,06$ i Przedborza $11,88 \pm 0,97$ oraz borowika $9,73 \pm 0,01$ mg/100 g s.m. z Inowłódza. Poziom żelaza w pozostałych kapeluszach grzybów kształtował się na podobnym poziomie – najmniejszą ilość wykryto w podgrzybku brunatnym z Przedborza $5,58 \pm 0,06$ mg/100 g s.m.

Największą ilość żelaza w trzonie zawierał borowik z Inowłódza $8,51 \pm 0,06$ najmniejszą podgrzybek z Przedborza $4,81 \pm 0,05$ mg/100 g s.m.

Kapelusze wszystkich gatunków grzybów odznaczały się wyższym stężeniem manganu niż trzony. Największą zawartością manganu odznaczały się kapelusze pieprznika jadalnego z Inowłódza $5,01 \pm 0,17$ i Przedborza $4,92 \pm 0,16$, najmniejszą borowika $1,55 \pm 0,18$ i podgrzybka $1,63 \pm 0,03$ mg/100 g s.m. z Inowłódza.

Największą ilość manganu w trzonie zawierał pieprznik jadalny z Przedborza $4,2 \pm 0,02$ i Inowłódza $5,01 \pm 0,17$, najmniejszą podgrzybek z Inowłódza $1,16 \pm 0,08$ i z Przedborza $1,24 \pm 0,16$ mg/100 g s.m.

Kapelusze wszystkich gatunków grzybów odznaczały się wyższym stężeniem cynku niż ich trzony. Wśród kapeluszy największą zawartością cynku cechował się kapelusz borowika z Przedborza $5,56 \pm 0,46$ i Inowłódza $5,25 \pm 0,16$ mg/100 g s.m. Zawartość cynku w pozostałych gatunkach grzybów, w kapeluszach i trzonach kształtowała się na podobnym poziomie.

Badane grzyby wykazywały tendencje do bionagromadzania wapnia w trzonach. Największą zawartość wapnia oznaczono w kapeluszu maślaka zwyczajnego $17,59 \pm 1,52$ i pieprznika jadalnego $17,91 \pm 1,72$ z Przedborza, najmniejszą w podgrzybku z Opoczna $5,46 \pm 1,22$ mg/100g s.m. Największą ilość wapnia w trzonie zawierał maślak z Opoczna $27,05 \pm 2,33$ i Przedborza $23,43 \pm 2,14$, najmniejszą podgrzybek z Opoczna $9,67 \pm 0,14$ g/100 g s.m. Z powyższych danych wynika, że maślak zwyczajny jest grzybem zawierającym najwięcej wapnia. W pozostałych gatunkach poziom wapnia był zmienny w zależności od stanowiska z jakiego grzyb został zebrany.

Poziom magnezu nie wykazywał większego zróżnicowania, zarówno w kapeluszach i trzonach grzybów tego samego gatunku, jak i pomiędzy gatunkami. Wśród grzybów największą zawartością magnezu odznaczały się kapelusze $37,96 \pm 1,16$ i trzony $37,17 \pm 0,79$ mg/100g s.m. pieprznika jadalnego z Przedborza.

Owocniki grzybów mogą być dla organizmu źródłem metali toksycznych, między innymi kadmu. Ograniczenia dotyczące zawartości tego pierwiastka stawiane są dla grzybów pochodzących z upraw. Wynoszą one $0,2$ mg/kg świeżej masy, co w przeliczeniu daje 2 mg/kg s.m.(12).

Kapelusze wszystkich badanych gatunków grzybów odznaczały się wyższym stężeniem kadmu niż trzony.

Wśród badanych gatunków, tylko w maślakach nie stwierdzono przekroczonej zawartości kadmu. Najwięcej kadmu oznaczono w kapeluszach borowika szlachetnego z Inowłódza $9,7$ (co przekracza niemal pięciokrotnie dopuszczalną normę) oraz z Przedborza $3,6$ mg/kg s.m.

Na podstawie oznaczonego składu mineralnego badanych grzybów i zalecanego dziennego zapotrzebowania na składniki mineralne dla osoby dorosłej oszacowano stopień pobrania pierwiastków z 10 g porcji suszonych owocników (po uśrednieniu

zawartości pierwiastków z różnych stanowisk, bez podziału na kapelusze i trzony) – tab. III. Przeprowadzone badania wykazały, że badane grzyby można uznać za źródło składników mineralnych w żywieniu człowieka.

Tab e l a III. Ocena realizacji zalecanej dziennej normy pobrania na składniki mineralne dla osoby dorosłej (%)

T a b l e III. Assessment of mineral elements intake vs the RDA proposed for adult (%)

Pierwiastek	Zalecane dzienne pobranie mg/osobę dorosłą/dzień	Zawartość w owocniku mg/10 g s.m.	Realizacja zalecanego dziennego pobrania (%)
Podgrzybek jadalny			
Cu	2,00 – 2,5	0,31	12,6 – 15,7
Zn	13 – 16	0,45	2,81 – 3,46
Fe	15 – 18	0,62	3,44 – 4,13
Ca	800 – 1200	1,23	0,10 – 0,15
Mg	280 – 350	2,78	0,79 – 0,99
Mn	2,00 – 5,00	0,16	3,2 – 8,0
Pieprznik jadalny			
Cu	2,00 – 2,5	3,14	14,7 – 18,3
Zn	13 – 16	0,44	2,75 – 3,38
Fe	15 – 18	0,91	5,05 – 6,07
Ca	800 – 1200	1,61	0,13 – 0,20
Mg	280 – 350	3,4	0,97 – 1,21
Mn	2,00 – 5,00	0,44	8,80 – 22,0
Borowik szlachetny			
Cu	2,00 – 2,5	2,24	8,96 – 11,2
Zn	13 – 16	0,47	2,94 – 3,62
Fe	15 – 18	0,78	4,33 – 5,73
Ca	800 – 1200	1,57	0,13 – 0,20
Mg	280 – 350	3,16	0,90 – 1,13
Mn	2,00 – 5,00	0,17	3,40 – 8,50
Maślak zwyczajny			
Cu	2,00 – 2,5	1,47	5,88 – 7,37
Zn	13 – 16	0,48	3,00 – 3,69
Fe	15 – 18	0,69	3,83 – 5,08
Ca	800 – 1200	2,06	0,17 – 0,26
Mg	280 – 350	3,09	0,88 – 1,10
Mn	2 – 5	0,32	6,4 – 16,0

A. Karmańska, A. Wędzisz

CONTENT OF SELECTED MACRO- AND MICROELEMENTS IN VARIOUS SPECIES OF LARGE FRUITING BODY MUSHROOMS COLLECTED IN LODZKIE PROVINCE

Summary

Mineral contents of several species of edible mushrooms collected at different locations (Poddębice, Opoczno, Przedbórz, Inowódz) in the Lodzkie Province were determined and compared. The following species were tested: Golden chanterelle (*Cantharellus cibarius*), Bay bolete (*Xerocomus badius*), Porcini (*Boletus edulis*), Sticky bun (*Suillus luteus*). Copper, iron, manganese, cadmium, zinc, calcium and magnesium were determined in caps and stalks by atomic absorption spectrometry (AAS). Copper, iron, zinc and manganese concentrations of almost all mushrooms were higher in the caps than in the stalks. The tested mushroom species showed a tendency to bioaccumulate calcium in stalks. Magnesium content was at a similar level in caps and stalks. Magnesium level proved to be higher than the value admissible for cultivated.

PIŚMIENNICTWO

1. Kabata-Pendias A., Pendias H.: Pierwiastki śladowe w środowisku biologicznym. Wyd. Geolog., Warszawa 1979. – 2. Kabata-Pendias A., Piotrowska M.: Pierwiastki śladowe jako kryterium rolniczej przydatności odpadów. Puławy, IUNG, 1984. – 3. Kabata-Pendias A., Piotrowska M.: Zanieczyszczenie gleb i roślin uprawnych pierwiastkami śladowymi. Warszawa, CBR, 1984. – 4. Kabata-Pendias A., Tarłowski P., Dudka S.: Opad pierwiastków śladowych z atmosfery na powierzchnię gleb. Roczn. Gleb., 1985; 36(1): 137-140. – 5. Lasota W., Florczak J., Karmańska A.: Zależność zawartości pierwiastków toksycznych Hg, Cd, Pb w grzybach uprawowych od ich obecności w podłożu. Problemy Higieny. Materiały z VIII Krajowego Zjazdu Mikologicznego. Warszawa 1987; (1): 145-161. – 6. Grzybek J., Janczy B., Muszyńska B., Wiatr E.: Zawartość ołowiu, kadmu i niklu oznaczona metodą spektroskopii absorpcji atomowej w wybranych gatunkach grzybów jadalnych rosnących w Polsce. Problemy Higieny. Materiały z IX Krajowego Zjazdu Mikologicznego. Warszawa, 1992; 36: 19-21. – 7. Falandysz J., Monkiewicz E., Klawikowska K., Guca M.: Total Mercury concentration of Wild edible mushrooms of the Borecka Forest and the adjacent area. Polish Journal of Food and Nutrition Science 2001; 10: 53-58. – 8. Bielawski L., Falandysz J.: Wybrane pierwiastki w owocnikach koźlarza babki (*Leccinum scabum*) z okolic miasta Starachowice. Bromat. Chem. Toksykol., 2008; 1: 47-52. – 9. Meisch H.U., Schmitt J.A.: Characterization Studies on Cadmium-Mycophosphatin from the Mushroom *Agaricus macrosporus*. Environmental Health Perspectives. 1986; 65: 29-32. – 10. Lerch K.: The chemistry and biology of copper metallothioneins. Metal ions in biological systems. Institute of Inorganic Chemistry, University of Basel. 1981; 13: 299-318.
11. Wędzisz A. (red.): Przewodnik do ćwiczeń z bromatologii. Łódź, 2000. – 12. Dz. U. nr 37, poz. 326, 2003; Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 stycznia 2003 r. w sprawie maksymalnych poziomów zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych, które mogą znajdować się w żywności.

Adres: 90-151 Łódź, ul. Muszyńskiego 1.