

Leszek Bielawski, Jerzy Falandysz

WYBRANE PIERWIASTKI
W OWOCNIKACH KOŹLARZA BABKI (*LECCINUM SCABRUM*)
Z OKOLIC MIASTA STARACHOWICE*)

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

Oznaczono stężenia metali (Ag, Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Sr i Zn) oraz fosforu w owocnikach koźlarza babki zebranych w okolicach Starachowic w woj. świętokrzyskim. Pierwiastki oznaczono za pomocą metody ICP-AES i CV-AAS. W owocnikach zdecydowanie dominował potas, fosfor i magnez, a pierwiastki takie, jak kobalt i chrom występowały w najmniejszej ilości. Dla niektórych pierwiastków stwierdzono wyraźne zróżnicowaną zawartość w zależności od części morfologicznej owocnika. Kapelusze koźlarza babki cechowała względnie duża zawartość kadmu.

Hasła kluczowe: grzyby, pierwiastki, metale ciężkie, żywność.

Key words: mushrooms, elements, food, heavy metals, wild food.

Grzyby to produkty bogate w substancje mineralne, a w tym makro i mikroelementy. Ich zawartość ogółem jest różna w poszczególnych gatunkach grzybów. Wykazano, że owocniki grzybów zawierają znaczne ilości potasu, sodu, fosforu, wapnia, żelaza, magnezu mniej natomiast miedzi, manganu, cynku, seleniu i innych pierwiastków śladowych (1).

Poza poznaniem składu mineralnego i wartości odżywczej badane są także zdolności bioindykacyjne grzybów wielkoowocnikowych (2–12). Wielu badaczy zwraca uwagę na fakt, iż określone gatunki grzybów ektomikoryzowych mają zdolność wchłaniania z podłoża i nagromadzania w owocnikach licznych pierwiastków metalicznych w stężeniach znacznie przekraczających to, jakie jest w podłożu, na którym wyrosły (8, 11, 13, 14). Grzyby wykazują zróżnicowaną zawartość poszczególnych pierwiastków metalicznych i metaloidów – jest to cecha gatunkowa zdeterminowana genetycznie, a po części jest pochodną warunków środowiskowych, w których rozwija się grzybnia. Ponadto, grzyby wyższe na ogół są bogatsze w metale niż rośliny naczyniowe i podstawowe w żywieniu ludzi produkty spożywcze roślinnego pochodzenia (15). Owocniki określonych gatunków grzybów zebrane na terenie silnie zanieczyszczonym miedzią, ołowiem czy rtęcią (rejony hut lub kopalni metali) cechuje znacznie większa zawartość tych pierwiastków w porównaniu z owocnikami pozyskanymi z terenów nieskażonych

*) Badania wsparte finansowo w ramach projektu nr DS/8250-4-0092-7 i BW/8000-5-0107-8.

(8, 12, 16). Tylko nieliczne gatunki, jak wykazali w swoich badaniach *Kuusi* i współpr. (16), są odporne na nadmierną zawartość metali ciężkich w podłożu i nie nagromadzają ich w owocnikach. *Lepšova* i *Král* (17) zaobserwowali, iż w niektórych przypadkach reakcją na zmiany w środowisku przyrodniczym związane ze zwiększającym się zanieczyszczeniem metalami ciężkimi terenu, w którym rozwija się grzybnia jest obniżenie liczebności owocników lub zanik wrażliwych gatunków grzybów.

MATERIAŁ I METODY

Przedmiotem badań były owocniki koźlarza babki *Leccinum scabrum* (Bull. ex Fr.) S. F. Gray, jednego z pospolitych grzybów jadalnych, zebrane na terenach leśnych okolic Starachowic (woj. świętokrzyskie) w 2001 r. Próbkę jednostkową (pierwotną) tworzył jeden do trzech owocników pochodzących z tej samej grzybni. Do badań selekcyonowano owocniki zdrowe, w dobrym stanie. Bezpośrednio po

Tabela I. Wyniki analizy certyfikowanego materiału odniesienia *Oriental Tobacco Leaves CTA-OTL-1* (IChTJ)

Table I. Results of certified reference material *Oriental Tobacco Leaves CTA-OTL-1* (IChTJ) analysis

Pierwiastek	Wartość średnia (mg/kg)	Wartość certyfikowana lub informacyjna (mg/kg)	Odzysk (%)
Al	1380±100	1740±290	79,3
Ba	86,6±0,5	84,2±11,5	102,9
Ca	32100±200	31700±1200	101,3
Cd	1,13±0,03	1,12±0,12	100,9
Co	0,91±0,02	0,879±0,039	103,5
Cr	2,73±0,10	2,59±0,32	105,4
Cu	14,7±0,4	14,1±0,5	104,3
Fe	1030±50	989*	104,1
Hg	0,041±0,002	0,043*	95,0
K	15400±400	15600±500	98,7
Mg	4470±150	4470±210	100,0
Mn	418±5	412±14	101,5
Na	318±10	345*	92,2
Ni	6,48±0,2	6,31±0,65	102,5
P	2754±81	2892±134	95,2
Pb	4,96±0,34	4,91±0,80	101,0
Rb	9,88±0,07	9,79±1,27	100,9
Sr	208±9	201±20	103,5
Zn	49,2±1,2	49,9±2,4	98,6

* Wartość informacyjna (*information value*).

zebraniu owocniki oczyszczano plastikowym nożem z piasku i pozostałości ściółki oraz obecnych liści. Następnie, owocniki suszono przez okres kilku dni w temperaturze pokojowej i transportowano do laboratorium, gdzie były one dosuszane w suszarce elektrycznej w temp. 40°C przez 24 h. W moździerzku agatowym ucierano na proszek osobno kapelusze i trzony. Zawartość wody oznaczono metodą wagową. Próbkę kapeluszy i trzonów (po ok. 0,5 g) mineralizowano w systemie zamkniętym metodą mokrą w roztworze stężonego kwasu azotowego (Suprapur[®], Merck) z wykorzystaniem wysokociśnieniowych naczyń teflonowych (Teflon[®] TFM) typu XP 1500 Plus i pieca mikrofalowego MARS 5 (CEM, USA). Pierwiastki oznaczano za pomocą metody emisyjnej spektrometrii atomowej z indukcyjnie wzbudzoną plazmą (ICP-AES; spektroskop OPTIMA 2000 DV, Perkin Elmer, USA), a w tym rękę techniką zimnych par bezplamieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej (CV-AAS; analizator ręki Mercury Monitor 3200, Thermo Separation Products, USA). Oceny dokładności i precyzji stosowanych metodyk analitycznych dokonano na podstawie analizy certyfikowanych materiałów odniesienia: np. materiału Oriental Tobacco Leaves (CTA-OTL-1) oraz poprzez udział w atestacji próbek kandydujących do miana certyfikowanych materiałów odniesienia INCT-MPH-2 – mixed polish herbs – mieszanka ziół polskich i INCT-TL-1 – tea leaves – liście herbaty (Instytut Chemii i Techniki Jądrowej; ICHTJ). Otrzymane wyniki analiz opublikowano w raportach ICHTJ; kod laboratorium 102 i 103 (18–19). Uzyskane wyniki z analizy certyfikowanego materiału odniesienia przedstawiono w tab. I.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wykazano, że spośród badanych pierwiastków owocniki koźlarza babki są względnie zasobne w potas, fosfor i magnez. Wartości średnie stężenia wymienionych pierwiastków wyniosły odpowiednio: 34 ± 5 ; $6,2 \pm 1,0$ i $0,97 \pm 0,12$ w kapeluszach oraz 21 ± 4 ; $2,4 \pm 0,7$ i $0,51 \pm 0,07$ mg/g m.s. w trzonach. Owocniki cechowała mała zawartość kobaltu tj. $0,081 \pm 0,033$ w kapeluszach i $0,13 \pm 0,09$ mg/kg w trzonach, a nieco większa chromu, tj., odpowiednio, $0,33 \pm 0,06$ i $0,14 \pm 0,04$ mg/kg m. s. (tab. II).

W przypadku Ag, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, P, Pb, Rb i Zn wykazano, iż kapelusze jest przeciętnie bogatszy w wymienione pierwiastki niż trzon. Różnica w sile ich nagromadzenia pomiędzy kapeluszem i trzonem jest statystycznie istotna na poziomie ufności większym od 0,99 (nieparametryczny test znaków i test *Wilcoxon* dla dwóch zależnych próbek).

W Polsce, tak jak i w wielu innych krajach, zbieranie grzybów jadalnych jest bardzo popularne zwłaszcza wśród mieszkańców wsi i małych miast. Grzyby są pozyskiwane zarówno na potrzeby własne, jak i do punktów skupu runa leśnego. Na podstawie przedstawionego składu mineralnego koźlarza babki (tab. II) można wyliczyć, że spożycie z posiłkiem 100 g świeżych kapeluszy (ok. 10 g suszu) średnio wnosi do dziennej racji żywieniowej 4,2 mg rubidu, 2,2 mg cynku, 340 mg potasu i 0,2 mg miedzi, co z kolei odpowiada 42 (Rb), 18 (Zn) 9,6 (K) i 7,6% (Cu) zalecanego dziennego spożycia tych pierwiastków.

Tabela II. Zawartość wybranych pierwiastków w kapeluszach i trzonach koźlarza babki z okolic Starachowic (mg/kg m.s.) oraz iloraz ze stężenia tych pierwiastków w kapeluszach do stężenia w trzonach

Table II. Elements content of the dried caps and stalks of Brown Birch collected at the Starachowice site (mg/kg dw) arithmetic mean, standard deviation, range, median and concentration quotient *Cap/Stalk*

Pierwiastek	Kapelusze mg/kg s.m.	Trzony mg/kg s.m.	Iloraz z wartości stężeń kapelusz/trzon
Ag	0,72±0,36 (0,28–1,6) 0,61	0,26±0,13 (0,11–0,56) 0,22	3,0±1,1 (1,5–5,2) 2,8
Al	52±22 (24–92) 49	24±12 (11–53) 22	2,5±1,3 (0,79–5,3) 2,7
Ba	0,51±0,29 (0,15–1,4) 0,47	0,35±0,12 (0,12–0,51) 0,34	1,6±0,8 (0,46–3,2) 1,4
Ca	79±49 (40–190) 58	72±22 (32–120) 71	1,2±0,8 (0,53–3,8) 0,88
Cd	6,6±1,5 (4,1–9,0) 6,6	2,0±0,6 (1,4–3,0) 1,8	3,4±0,8 (2,0–4,6) 3,3
Co	0,081±0,033 (0,043–0,14) 0,064	0,13±0,09 (0,028–0,38) 0,092	0,85±0,48 (0,16–1,9) 0,74
Cr	0,33±0,06 (0,25–0,42) 0,33	0,14±0,04 (0,087–0,23) 0,13	2,4±0,5 (1,5–3,2) 2,5
Cu	24±7 (17–42) 21	9,9±3,4 (6,0–18) 9,3	2,6±0,6 (2,0–4,2) 2,4
Fe	58±22 (33–110) 52	26±7 (15–39) 25	2,3±0,7 (1,4–3,5) 2,0
Hg	1,2±0,4 (0,68–2,0) 1,1	0,72±0,20 (0,44–1,2) 0,72	1,7±0,4 (1,1–2,8) 1,6
K	34000±5000 (28000–44000) 32000	21000±4200 (15000–32000) 20000	1,6±0,2 (1,3–2,0) 1,5
Mg	970±120 (850–1200) 950	510±70 (400–660) 490	1,9±0,2 (1,5–2,3) 1,9
Mn	18±9 (7,7–39) 17	16±8 (5,5–35) 14	1,2±0,6 (0,62–2,8) 1,1
Na	178±48 (98,6–256) 192	716±346 (246–1296) 693	0,32±0,20 (0,083–0,75) 0,25
Ni	0,44±0,11 (0,28–0,64) 0,44	0,36±0,11 (0,14–0,58) 0,34	1,3±0,7 (0,84–3,3) 1,1
P	6200±1000 (4800–7900) 6100	2400±700 (1600–3800) 2300	2,7±0,4 (1,9–3,3) 2,8
Pb	0,85±0,36 (0,28–1,6) 0,85	0,48±0,20 (0,076–0,77) 0,45	1,9±0,7 (1,0–3,6) 1,8
Rb	420±180 (145–690) 440	140±40 (63–200) 140	3,0±0,9 (1,4–4,4) 3,1
Sr	0,19±0,05 (0,10–0,27) 0,19	0,19±0,06 (0,07–0,26) 0,21	1,1±0,5 (0,40–2,6) 0,97
Zn	220±42 (180–300) 200	100±22 (73–160) 100	2,2±0,4 (1,6–2,8) 2,2

Owocniki koźlarza babki oprócz cennych składników mineralnych mogą być dla konsumentów także źródłem pierwiastków toksycznych takich, jak: rtęć, ołów czy kadm. Obecnie ograniczenia dotyczące zawartości wymienionych metali toksycznych i grzybów stawiane są tylko grzybom uprawowym, i to jedynie w odniesieniu do ołowiu i kadmu (Dz. U. Nr 120 poz. 1257; rozporządzenie Komisji Nr 466/2001/WE). Tolerancja dla ołowiu i kadmu w świeżych grzybach uprawowych wynosi, odpowiednio, 0,3 i 0,2 mg/kg ś. m. (20).

Kapelusze koźlarza babki z okolic Starachowic, odznaczały się dużą zawartością kadmu, tj. $6,6 \pm 1,1$ mg/kg m.s. W przypadku trzonów średnie stężenie metalu wyniosło $2,0 \pm 0,6$ mg/kg m.s. Odnośnie ołowiu, to wartość średnia stężenia w kapeluszach i trzonach koźlarza babki wyniosła, odpowiednio: $0,85 \pm 0,36$ i $0,48 \pm 0,20$ mg/kg m.s. (tab. II). W przeliczeniu na świeży produkt średnia zawartość ołowiu w kapeluszach wyniosła 0,085; a w trzonach 0,048 mg/kg; i jest to znacznie mniej niż wynosi tolerancja dla tego metalu w grzybach uprawowych.

W nieobowiązującej już ustawie (Dz. U. nr 37, poz. 326, 2003) metalem dopuszczalnym limitowanym w jadalnych gatunkach grzybów była rtęć, dla której dopuszczalne maksymalne stężenie w suszu grzybowym wynosiło 0,5 mg/kg m.s. (21). Wykazane w badaniach własnych wartości stężenia rtęci wynoszące średnio $1,2 \pm 0,4$ dla kapeluszy oraz $0,72 \pm 0,20$ mg/kg m.s. dla trzonów są większe od cytowanej tolerancji.

L. Bielawski, J. Falandysz

SELECTED ELEMENTS CONTENT IN THE FRUITBODIES OF BROWN BIRCH
BOLETE (*LECCINUM SCABRUM*) COLLECTED IN THE VICINITY
OF STARACHOWICE

Summary

The concentration of 20 elements: Ag, Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Rb, Sr and Zn were determined in the fruiting bodies of wild grown brown birch bolete (*Leccinum scabrum*) collected in the vicinity of the town Starachowice in 2001. Dried and pulverized mushrooms (separately caps and stalks) were wet digested with concentrated nitric acid under pressure in closed vessels in a microwave oven. The analysis was performed by optical emission spectrometry with inductively coupled plasma and cold-vapour atomic absorption spectroscopy. The analytical methods used were truly validated and controlled.

The caps and stalks of brown birch bolete were relatively abundant in potassium: 34 ± 5 and 21 ± 4 ; phosphorous: 6.2 ± 1.0 and 2.4 ± 0.7 ; and magnesium: 0.97 ± 0.12 and 0.51 ± 0.07 mg/g d.m., respectively. Concentrations of Ag, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, P, Pb, Rb and Zn were higher in the caps than in the stalks. Cadmium content of the caps on the average exceeded the 0.2 mg/kg limit specified for cultivated species.

PIŚMIENNICTWO

1. Lasota W.: Grzyby jako bezpieczny produkt spożywczy. Problemy Higieny 1987; 1: 29-42. – 2. Falandysz J., Danisiewicz D., Gatecka K.: Rtgęć w grzybach i glebie spod grzybów z terenu Gdańska i okolic. Bromat. Chem. Toksykol. 1995; 28: 155-159. – 3. Falandysz J., Kryszewski K.: Rtgęć w grzybach i substracie spod grzybów z okolic Polanowic w gminie Gubin, województwo zielonogórskie. Roczn. PZH, 1996; 47: 377-388. – 4. Falandysz J., Monkiewicz E., Klawikowska K., Gućia 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. – 5. *Falandysz J., Gucia M., Skwarzec B., Frankowska A., Klawikowska K.*: Total mercury in mushrooms and underlying soil substrate from the Borecka Forest, Northeastern Poland. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2002; 42: 145-154. – 6. *Falandysz J., Bielawski L., Kawano M., Brzostowski A., Chudzyński K.*: Mercury in mushrooms and soil from the Wieluńska Upland in south-central Poland. *Journal of Environmental Science and Health* 2002; A37: 1409-1420. – 7. *Falandysz J., Bielawski L., Kannan K., Gucia M., Lipka K., Brzostowski A.*: Mercury in wild mushrooms and underlying soil substrate from the great lakes land in Poland. *J. Environ. Monit.*, 2002; 4: 473-476. – 8. *Kalač P., Nižnanská M., Bevilacqua D., Stašlová I.*: Concentrations of mercury, copper, cadmium, and lead in fruiting bodies of edible mushrooms in a vicinity of a mercury smelter and copper smelter. *The Sci. Total Environ.* 1996; 15: 251-258. – 9. *Liukkonen-Lilja H., Kuusi T.*: The effect of lead processing works on the lead, cadmium and mercury contents of fungi. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1983; 176: 120-123. – 10. *Rauter W.*: Pilze als Indikatoren für Quecksilberimmissionen am Standort einer Chlor-Alkali-Elektrolyse. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1975; 159: 149-155.

11. *Stivje T., Besson R.*: Mercury, cadmium, lead and selenium content of mushroom species belonging to the genus *Agaricus*. *Chemosphere*, 1976; 2: 151-158. – 12. *Svoboda L., Zimmermannová K., Kalač P.*: Concentrations of mercury, cadmium, lead and copper in fruiting bodies of edible mushrooms in an emission area of a copper smelter and mercury smelter. *Sci. Total Environ.* 2000; 246: 61-67. – 13. *Gast C.H., Jansen E., Bierling J.*: Heavy metals in mushrooms and their relationships with soil characteristics. *Chemosphere*, 1988; 17: 789-799. – 14. *Lepšová A., Mejstřík V.*: Accumulation of trace elements in the fruiting bodies of macrofungi in the Krusne Hory Mountains, Czechoslovakia. *Sci. Total Environ.* 1988; 76: 117-128. – 15. *Byrne A.R., Ravník V., Kosta L.*: Trace element concentration in higher fungi. *Sci. Total Environ.* 1976; 6: 65-78. – 16. *Kuusi T., Laaksovirta K., Liukkonen-Lilja H., Lodenius M., Piepponen S.*: Lead, cadmium and mercury contents of fungi in the Helsinki area and in unpolluted control areas. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1981; 173: 261-267. – 17. *Lepšová A., Král R.*: Lead and cadmium in fruiting bodies of macrofungi in the vicinity of a lead smelter. *Sci. Total Environ.* 1988; 76: 129-138. – 18. Raporty ICHTJ Seria A nr 3/2002: Preparation and certification of the polish reference material: Tea Leaves (INCT-TL-1) for inorganic trace analysis. Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Warszawa 2002. – 19. Raporty ICHTJ Seria A nr 4/2002: Preparation and certification of the polish reference material: Mixed Polish Herbs (INCT-MPH-2) for inorganic trace analysis. Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Warszawa 2002. – 20. Dz. U. nr 120, poz. 1257; Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 30 kwietnia 2004 r. w sprawie maksymalnych poziomów zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych, które mogą znajdować się w żywności, składnikach żywności, dozwolonych substancjach dodatkowych, substancjach pomagających w przetwarzaniu albo na powierzchni żywności.

21. 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, składnikach żywności, dozwolonych substancjach dodatkowych, substancjach pomagających w przetwarzaniu albo na powierzchni żywności.

Adres: 80-952 Gdańsk, ul. Sobieskiego 18.