

Krzysztof Chudzyński, Jerzy Falandysz

## SKŁADNIKI MINERALNE I WARTOŚCI WSPÓŁCZYNNIKA ICH NAGROMADZANIA W OWOCNIKACH MAŚLAKA ŻÓŁTEGO (*Suillus grevillei*) Z OKOLIC ZALEWU WIŚLANEGO\*)

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

*Przedstawiono wyniki badań zawartości Ag, Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb Rb, Sr, Zn w owocnikach maślaka żółtego oraz w substracie glebowym z okolic Zalewu Wiślanego. Stwierdzono, że owocniki nagromadzają ( $BCF > 1$ ) w kapeluszach i trzonach miedź, potas, magnez, sód, fosfor i cynk, podczas gdy srebro kadm i rtęć jest nagromadzane wyłącznie w kapeluszach. Wykazano różnice w zawartości niektórych składników mineralnych owocników maślaka żółtego w zależności od miejsca ich pochodzenia.*

Hasła kluczowe: żywność, grzyby, składniki mineralne, nagromadzanie.  
Key words: food, fungi, mushrooms, mineral elements, bioconcentration.

Zasadnicza część grzyba wyższego – grzybnia żyje i rozwija się w podłożu glebowym lub innym (drewno). W sprzyjających warunkach wykształca owocniki służące do wytwarzania zarodników. Zbieranie owocników potocznie zwanych „grzybami” stanowi popularną w naszym kraju formę rekreacji, a owocniki są chętnie spożywane i posiadają szerokie zastosowanie kulinarne.

Maślak żółty *Suillus grevillei* (Klotzsch:Fr.) Sing. jest grzybem z klasy podstawczaków *Basidiomycetes*, rzędu borowikowców *Boletales*. Ten symbiotyczny gatunek żyje w związku mikoryzowym z modrzewiem (występuje zawsze pod drzewami tego gatunku). W piśmiennictwie naukowym tak krajowym jak i światowym bardzo nieliczne są doniesienia dotyczące składu pierwiastkowego maślaka żółtego (1).

Na zawartość pierwiastków w produktach rolnych znaczny wpływ posiada skład pierwiastkowy gleby rejonu ich pochodzenia. Również zmienność zawartości pierwiastków w owocnikach grzybów może być wynikiem zróżnicowania geologicznego obszarów, czyli tak zwanego „naturalnie występującego składu tła biogeochemicznego” (2). Nie bez znaczenia pozostaje również fakt oddziaływania antropogenicznego na ekosystemy leśne, często o charakterze regionalnym i transgranicznym, którego wpływ na zawartość pierwiastków, a zwłaszcza metali w owocnikach jest tematem szeregu opracowań.

Badania miały na celu określenie i porównanie zawartości wybranych pierwiastków w okazach maślaka żółtego z dwóch obszarów leżących nad brzegami Zalewu Wiślanego. Grzyby zebrano na Mierzei Wiślanej, ogradzającej akwen Zalewu od Zatoki Gdańskiej oraz na Wysoczyźnie Elbląskiej opadającej stromymi stokami ku

\*) Badania wsparte finansowo w ramach projektu nr DS/8250-4-0092-8.

południowemu brzegowi zbiornika. Mierzeja Wiślana jest piaszczystym wałem, powstałym pod wpływem działalności fal i dryfu piasków. Natomiast Wysoczyzna Elbląska to falista kępa wysoczyznowa, na której zachodnim skłonie odsłaniają się pod moreną ility morskie z ostatniego okresu międzylodowcowego.

Owocniki innych gatunków grzybów z obszaru Mierzei Wiślanej były już obiektem badań, ale dotyczyły one bionagromadzania rtęci (10). Prezentowane w pracy wyniki są kontynuacją badań nad składem mineralnym, bionagromadzeniem pierwiastków metalicznych i metaloidów przez grzyby i znaczenia grzybów jako ich źródła w codziennej racji żywieniowej w kraju (1, 3–13).

## MATERIAŁY I METODY

Owocniki maślaka żółtego oraz wierzchnią (0–10 cm) warstwę gleby do badań zebrano w okolicach miejscowości Łęcze (gmina Tolkmicko, woj. warmińsko-mazurskie) – na terenie nadleśnictwa Elbląg (leśnictwo Górki) na Wysoczyźnie Elbląskiej (wrzesień 2003 r.) oraz w okolicach miejscowości Przebrno (gmina Krynica Morska, woj. pomorskie) na terenie nadleśnictwa Elbląg (leśnictwo Przebrno) na Mierzei Wiślanej we wrześniu 2004 r.

Ogółem zbadano 22 próbki zbiorcze grzybów (na jedną próbkę zbiorczą składały się 3–4 owocniki) oraz 22 próbki gleby, z których wykonano 10 próbek zbiorczych. Grzyby bezpośrednio po zebraniu rozdzielano na dwie części anatomiczne – kapelusze i trzony, oczyszczano z piasku i elementów ściółki, suszono na powietrzu przez ok. 24 godz. i pakowano w woreczki strunowe z folii polietylenowej. Tak przygotowane próbki umieszczano w przenośnej lodówce i transportowano do laboratorium. W laboratorium grzyby dosuszano do stałej masy (72 godz. w temp. 40°C w suszarce nagrzewanej elektrycznie). Następny etap obejmował spryszkowanie wysuszonego materiału w moździerzu agatowym.

Glebę (próbki jednostkowe po ok. 100 g) pobierano spod owocnika (miejsca gdzie wyrósł grzyb) – po odsłonięciu ściółki. Z gleby usuwano ewentualnie obecne kamyki, patyki i organizmy, pakowano do woreczków z folii polietylenowej, suszono powietrznie w czystym i przewiewnym miejscu, a następnie przesiewano przez sito plastikowe z oczkami o średnicy 1 mm, pakowano do czystych (nowych) woreczków strunowych z folii polietylenowej i tak przechowywano do czasu analizy chemicznej. Próbkę zbiorczą gleby sporządzano w ten sposób, że przed analizą chemiczną łączono równoważną ilościowo (2 g) podwielokrotność dwóch próbek jednostkowych (z dwóch najbliższych stanowisk cechujących się takim samym typem gleby).

Mineralizację materiału grzybowego dokonano metodą „na mokro” w systemie zamkniętym z udziałem energii mikrofalowej. Nawazkę o masie ok. 0,5 g umieszczano w ciśnieniowym naczyniu teflonowym i zalewano ok. 7 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu azotowego (65%; MERCK Selectipur®). Całość pozostawiano na 12 h, a następnie poddawano mineralizacji przy wykorzystaniu mikrofalowego urządzenia do roztwarzania próbek materiałów (MARS 5 firmy CEM Corporation, Matthews, NC, USA).

Próbki gleby poddawano ekstrakcji roztworem kwasu azotowego. Nawazki gleby o masie 2,5 g umieszczano w zlewkach kwarcowych, zalewano 40 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu azotowego (25%), pozostawiano na okres 24 h, a wyciąg następnie przesączało przez sączek bibułowy Whatmann 42 do butelek z polietylenu.

Próbki gleby w celu oznaczenia rtęci umieszczano w kolbce okrągłodennej (100 cm<sup>3</sup>) i zalewano 5 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu azotowego (65%), zamykano korkiem szklanym i pozostawiano na 24 h. Dalsze roztwarzanie prowadzono w podwyższonej temperaturze łagodnie ogrzewając całość w zestawie szklanym z deflegmatorem i chłodnicą zwrotną (chłodzenie wodą) przez 3 h.

Rtęć oznaczano metoda absorpcyjnej spektroskopii atomowej zimnych par (CV-AAS; aparat Mercury Monitor 3200 firmy Thermo Separation Products), a pozostałe pierwiastki metodą emisyjną spektrometrii atomowej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-AES; aparat Optima 2000 DV firmy Perkin Elmer z ultradźwiękowym rozpylaczem krzyżowym). Granica oznaczalności metody wynosiła 20 ng/g m.s. w przypadku rtęci, a 0,1 mg/kg m.s. w przypadku pozostałych pierwiastków.

### Kontrola i jakość toku postępowania analitycznego

Walidację metody oznaczania pierwiastków w suszu grzybów przeprowadzono poprzez analizę certyfikowanego materiału odniesienia oraz udział w badaniach porównawczych (1). Ponadto, powtarzalność i dokładność metody potwierdzono z bardzo dobrym wynikiem poprzez udział w atestacji próbek kandydujących do miana certyfikowanego materiałów odniesienia INCT-MPH-2 Mixed Polish Herbs (Mieszanka ziół polskich) oraz INCT-TL-1 Tea Leaves (Liście herbaty). Poprawność metody oznaczania zawartości pierwiastków w glebie sprawdzono poprzez analizę materiału z programu międzylaboratoryjnych badań porównawczych Aquacon Project 9 Soil Analysis (Analiza gleby) (European Commission Environment Institute), (tab. I). Powtarzalność i dokładność oznaczania rtęci sprawdzono poprzez analizę materiału z programu IMEP 20 Trace Element in Tuna Fish (Metale śladowe w mięsie tuńczyka) (Institute for Reference Materials and Measurements).

Tabela I. Wyniki analiz materiału z programu międzylaboratoryjnych badań porównawczych IMEP 20 Metale śladowe w mięsie tuńczyka (Institute for Reference Materials and Measurements) (mg/kg m. s.)

Table I. Results of analysis of material from proficiency test IMEP 20: Trace Elements in Tuna Fish (Institute for Reference Materials and Measurements) (mg/kg d.m.)

Pierwiastek	Wartość certyfikowana	Wyniki własne
Hg	4,32 ± 0,16	4,30 ± 0,20

Przed przystąpieniem do analizy i pomiarów stężeń oznaczanych pierwiastków każdorazowo przygotowywano świeże wzorce kalibracyjne („robocze”) poprzez rozcieńczenie roztworów wzorcowych podstawowych. Kalibrację wykonywano analizując wzorce kalibracyjne o 3–5 różnych zakresach stężeń badanych pierwiastków. Ponadto wykonywano analizę próbek podwójnych – co 10–20 próbkę badaną oraz analizę ślepej próby (odczynnikowej) przynajmniej raz w dziennym cyklu analitycznym.

### Metody statystyczne

Powszechnie stosowane testy statystyczne wymagają normalnego rozkładu zmiennej. W przypadku, gdy nie można spełnić tego założenia czy to na skutek charakteru zmiennej, bądź ze względu na liczbę próbek, ograniczoną przez koszty

analizy lub jej pracochłonność, możemy zastosować testy nieparametryczne. Należy jednak podkreślić, że mają one mniejszą moc niż testy parametryczne. Do testowania hipotez zerowych o braku różnic w składzie mineralnym pomiędzy kapeluszami owocników pochodzących z dwóch różnych stanowisk, a także pomiędzy trzonami zastosowano Test U (*Manna-Whitneya*). Wykorzystując otrzymane wyniki przeprowadzono porównanie zawartości pierwiastków w owocnikach pochodzących z niezbyt oddalonych od siebie stanowisk, które różnią się między sobą, co do typu substratu glebowego. Hipotezy testowano na poziomie istotności  $p=0,05$ .

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wartości średniej arytmetycznej, odchylenia standardowego, mediany oraz rozstępu stężeń pierwiastków oznaczonych w kapeluszach i trzonach maślaka żółtego oraz glebie pochodzących z Wysoczyzny Elbląskiej łącznie z wartością współczynnika biokoncentracji<sup>1</sup> dla badanych pierwiastków przedstawiono w tab. II, a z Mierzei Wiślanej w tab. III.

Zawartości dwudziestu pierwiastków (Ag, Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb Rb, Sr, Zn) w 9 próbkach kapeluszy owocników pochodzących z Wysoczyzny Elbląskiej były większe niż granica oznaczalności metody. Jedna próbka zawierała kadm i kobalt w ilości mniejszej niż wynosi granica oznaczalności metody. Trzony zbadano jedynie odnośnie zawartości trzynastu pierwiastków.

Wszystkie próbki kapeluszy owocników pochodzących z Mierzei Wiślanej zawierały Ag, Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Pb Rb, Sr, Zn w ilościach większych niż granica oznaczalności metody. Mniejszą niż granica oznaczalności zawartość kobaltu i niklu oznaczono odpowiednio w dziesięciu i sześciu próbkach kapeluszy. W trzonach owocników z Mierzei Wiślanej określono zawartości jedynie trzynastu pierwiastków.

Poddane badaniom kapelusze i trzony owocników maślaka żółtego niezależnie od miejsca pochodzenia były najbardziej zasobne w takie makroelementy jak potas i fosfor. Zawartość potasu we wszystkich próbkach kapeluszy i trzonów przekraczała 10 g, a fosforu 1 g w kg suszu. Duże wartości współczynnika nagromadzenia świadczą o tym, że są to pierwiastki silnie nagromadzone przez grzyba w owocniku. Średnie wartości BCF tak dla kapeluszy, jak i trzonów z obu stanowisk przekroczyły wartość 100 dla potasu i 10 w przypadku fosforu.

Owocniki maślaka żółtego z obu badanych stanowisk były nieco mniej zasobne w magnez. Podczas gdy zawartość magnezu we wszystkich okazach kapeluszy przekracza 1 g/kg masy suchej, to zawartość tego pierwiastka w trzonach zawierała się w granicach 0,5–1,5 g/kg m.s. Średnia wartość współczynnika biokoncentracji magnezu w kapeluszach i trzonach z Wysoczyzny Elbląskiej wyniosła odpowiednio 2,3 i 1,6, podczas gdy dla kapeluszy i trzonów z Mierzei Wiślanej odpowiednio 28 i 12.

<sup>1</sup> Współczynnik biokoncentracji albo bionagromadzenia (BCF) – iloraz z zawartości pierwiastka w kapeluszu (trzonie) i podłożu glebowym.

Tabela II. Zawartość pierwiastków w maślaku żółtym i glebie z Wysoczyzny Elbląskiej (mg/kg m.s.) oraz wartości BCF

Table II. Element concentrations of Larch Bolete and soil from Elbląska Upland (mg/kg d.m.) and BCF values

	Kapelusz (K) n=10	Trzon (T) n=10	Podłoże glebowe (P) n=5	BCF <sub>K</sub>	BCF <sub>T</sub>
Ag	0,7±0,4 (0,6) 0,2–1,3	n.a.	28±7** (27) 21–40	23±15 (20) 8–46	–
Al	1,7±1,2* (1,4) 0,4–4,1	1,7±1,3* (1,1) 0,8–4,8	1,9±0,2* (2,0) 1,6–2,1	0,9±0,6 (0,7) 0,2–2,1	0,9±0,7 (0,6) 0,4–2,5
Ba	7±4 (7) 4–15	9±4 (8) 4–19	17±3 (16) 13–20	0,44±0,21 (0,42) 0,21–0,90	0,5±0,3 (0,5) 0,2–1,1
Ca	0,5±0,2* (0,4) 0,3–1,0	0,5±0,2* (0,5) 0,2–1,0	0,8±0,5* (0,7) 0,3–1,4	0,6±0,2 (0,5) 0,4–1,2	0,7±0,3 (0,6) 0,3–1,3
Cd	1,2±0,7 (1,3) <0,10–2,5	n.a.	68±15** (63) 56–94	18±10 (19) 1–36	–
Co	0,41±0,25 (0,33) <0,10–0,80	n.a.	1,8±0,2 (1,8) 1,5–2,2	0,22±0,14 (0,18) (0,03–0,43)	–
Cr	0,9±0,5 (0,8) 0,3–2,1	n.a.	2,9±0,4 (3,1) 2,5–3,4	0,32±0,18 (0,26) 0,11–0,70	–
Cu	30±6 (31) 21–38	13±6 (13) 4–23	2,3±0,6 (2,3) 1,5–3,0	13±2 (13) 9–17	5±3 (6) 2–10
Fe	1,0±0,7* (0,9) 0,3–2,3	1,2±0,8* (0,8) 0,5–2,9	2,7±0,3* (2,6) 2,3–3,1	0,39±0,25 (0,34) 0,10–0,87	0,4±0,3 (0,3) 0,2–1,1
Hg	280±170** (280) 96–540	120±63** (130) 36–240	33±12** (31) 23–51	9±5 (8) 3–16	3,6±1,9 (3,9) 1,1–7,3
K	41±8* (41) 30–57	33±11* (31) 18–58	0,34±0,09* (0,32) 0,23–0,48	120±23 (120) 90–170	97±32 (94) 50–170
Mg	1,3±0,2* (1,4) 1,0–1,6	0,9±0,2* (0,9) 0,6–1,3	0,57±0,13* (0,59) 0,38–0,74	2,3±0,3 (2,4) 1,7–2,8	1,6±0,4 (1,5) 1,1–2,3
Mn	92±45 (81) 39–180	93±47 (76) 46–190	0,19±0,02* (0,20) 0,15–0,21	0,48±0,24 (0,43) 0,20–0,95	0,5±0,2 (0,4) 0,2–1,0
Na	58±42 (40) 19–140	51±34 (45) 19–140	13±2 (14) 11–15	4±3 (3) 1–10	4±3 (3) 1–11

Tabela II. cd.  
Table II. cont.

	Kapelusz (K) n=10	Trzon (T) n=10	Podłoże glebowe (P) n=5	BCF <sub>K</sub>	BCF <sub>T</sub>
Ni	0,7±0,3 (0,6) 0,4–1,3	n.a.	2,7±0,5 (2,7) 1,9–3,2	0,27±0,11 (0,24) 0,15–0,50	n.a.
P	6,4±1,3* (6,6) 4,7–8,1	2,8±0,8* (2,8) 1,7–4,5	0,10±0,01* (0,10) 0,09–0,12	62±13 (64) 45–78	27±8 (27) 16–43
Pb	1,0±0,7 (0,9) 0,3–2,4	n.a.	6,4±0,8 (6,6) 5,4–7,3	0,16±0,10 (0,14) 0,05–0,37	n.a.
Rb	1,3±0,6* (1,3) 0,5–2,1	0,6±0,3* (0,6) 0,2–1,3	3,5±0,8 (3,5) 2,9–4,8	340±140 (330) 120–520	160±79 (150) 41–330
Sr	2,0±0,8 (1,8) 1,1–3,7	2,5±1,0 (2,3) 1,1–4,7	2,7±1,0 (2,2) 1,7–4,1	0,7±0,3 (0,7) 0,4–1,4	0,9±0,4 (0,9) 0,4–1,8
Zn	94±19 (93) 68–120	47±19 (43) 22–87	11±2 (12) 8–13	9±2 (8) 6–11	4,2±1,7 (3,9) 2,0–7,9

Objaśnienia: n.a. – nie analizowano (not analyzed); \* – g/kg m.s. (g/kg dw); \*\* – ng/g m.s. (ng/g dw); K (cap); T (stalk); P (soil substrate)

Tabela III. Zawartość pierwiastków maślaku żółty i glebie z Mierzei Wiślanej (mg/kg m.s.) oraz wartości BCF  
Table III. Element concentrations in Larch Bolete and soil from the Vistula sand Bar (mg/kg d.m.) and BCF values

	Kapelusz (K) n=12	Trzon (T) n=12	Podłoże (P) n=5	BCF <sub>K</sub>	BCF <sub>T</sub>
Ag	0,42±0,18 (0,44) 0,19–0,75	n.a.	27±7** (28) 18–37	16±7 (16) 7–28	n.a.
Al	32±16 (25) 15–68	100±40 (81) 60–180	0,22±0,09* (0,19) 0,10–0,32	0,15±0,07 (0,12) 0,07–0,31	0,46±0,18 (0,37) 0,27–0,81
Ba	0,8±0,3 (0,8) 0,3–1,3	2,9±1,4 (3,0) 1,0–4,4	4,6±3,6 (3,6) 1,1–9,1	0,17±0,06 (0,17) 0,08–0,28	0,64±0,31 (0,66) 0,22–0,96
Ca	0,24±0,09* (0,22) 0,12–0,48	0,7±0,2* (0,7) 0,4–1,1	0,5±0,4* (0,4) 0,1–1,1	0,49±0,19 (0,44) 0,25–0,99	1,5±0,4 (1,5) 0,8–2,2
Cd	3,5±1,4 (3,5) 1,8–7,0	n.a.	52±46** (34) 20–130	66±27 (68) 34–130	n.a.
Co	<0,10	n.a.	0,13±0,09 (0,12) 0,04–0,26	–	n.a.

Tabela III. cd.

Table III. cont.

	Kapelusz (K) n=12	Trzon (T) n=12	Podłoże (P) n=5	BCF <sub>K</sub>	BCF <sub>T</sub>
Cr	0,25±0,03 (0,25) 0,19–0,31	n.a.	0,8±0,7 (0,6) 0,3–2,1	0,30±0,04 (0,31) 0,23–0,37	n.a.
Cu	21±7 (18) 15–38	6±4 (6) 1–15	1,3±1,0 (1,6) 0,3–2,7	16±5 (14) 12–29	4±3 (4) 0,1–11
Fe	47±18 (42) 18–88	0,12±0,09* (0,09) 0,04–0,33	0,41±0,12* (0,41) 0,25–0,53	0,12±0,04 (0,10) 0,04–0,22	0,30±0,23 (0,21) 0,10–0,82
Hg	n.a.	n.a.	n.a.	–	–
K	46±6* (47) 37–58	30±4* (29) 24–38	80±39 (77) 37–130	570±77 (590) 460–730	370±46 (360) 300–470
Mg	1,7±0,2* (1,8) 1,3–1,9	0,7±0,1* (0,7) 0,6–1,0	59±40 (57) 20–120	28±4 (30) 21–32	12±2 (11) 10–17
Mn	21±10 (19) 11–38	50±16 (46) 25–80	16±9 (17) 4–29	1,3±0,6 (1,2) 0,7–2,4	3,1±1,0 (2,9) 1,6–4,9
Na	88±48 (73) 37–160	0,21±0,10* (0,18) 0,12–0,49	7±5 (6) 2–16	12±7 (10) 5–21	28±14 (25) 16–67
Ni	0,13±0,14 (0,08) <0,10–0,52	n.a.	0,5±0,5 (0,5) 0,1–1,4	0,3±0,3 (0,2) 0,1–1,1	n.a.
P	9±1* (9) 7–11	3,1±1,0* (2,6) 2,1–5,4	75±28 (82) 33–110	120±14 (120) 97–140	41±13 (35) 28–73
Pb	0,40±0,18 (0,35) 0,20–0,87	n.a.	11±9 (9) 3–25	0,04±0,02 (0,03) 0,02–0,08	n.a.
Rb	0,6±0,2* (0,6) 0,4–1,2	0,22±0,04* (0,22) 0,13–0,29	0,6±0,3 (0,4) 0,2–1,1	1000±390 (970) 590–2000	360±71 (370) 220–480
Sr	0,7±0,3 (0,6) 0,4–1,3	2,1±0,5 (2,3) 1,3–2,8	3,0±3,2 (2,2) 0,5–8,3	0,24±0,09 (0,20) 0,14–0,43	0,72±0,16 (0,77) 0,44–0,96
Zn	0,16±0,03* (0,17) 0,12–0,21	45±15 (39) 24–86	11±6 (14) 4–16	15±2 (15) 11–19	4,2±1,4 (3,6) 2,2–8,0

Objaśnienia: n.a. – nie analizowano (not analyzed); \* g/kg m.s. (g/kg dw); \*\* ng/g m.s. (ng/g dw); K (cap); T (stalk); P (soil substrate)

Spośród makroelementów owocniki są najbardziej ubogie w sód. W żadnej z próbek kapeluszy i trzonów zawartość tego pierwiastka nie przekroczyła 0,5 g/kg m.s. Również w przypadku sodu możemy zauważyć zróżnicowanie w wartościach BCF pomiędzy owocnikami z obu stanowisk. Wyniki zastosowanego testu U ( $p=0,05$ ) wskazują, że hipotezy zerowej o braku różnic w zawartościach pierwiastków pomiędzy kapeluszami z dwóch stanowisk nie możemy odrzucić dla potasu i sodu, a możemy odrzucić dla magnezu i fosforu. W przypadku trzonów hipotezy zerowej o braku różnic w zawartościach pierwiastków nie możemy odrzucić dla potasu i fosforu, a możemy odrzucić dla magnezu i sodu. Oznacza to, że owocniki z obu stanowisk, niezależnie od części anatomicznej nie różniły się statystycznie istotnie pod względem zawartości potasu, a różniły się pod względem zawartości magnezu.

Występowanie lub brak różnic w zawartościach fosforu i sodu był różny dla kapelusza i trzonu.

Owocniki maślaka żółtego nagromadzają mikroelementy niezbędne do prawidłowego rozwoju ssaków a być może i grzybów, takie jak miedź i cynk. Niezależnie od stanowiska występowały one w ilościach rzędu dziesiątych części grama w kilogramie masy suchej. Zawartość miedzi w kapeluszach była średnio 13–16-krotnie większa, a w trzonach 4–5-krotnie większa niż w glebie. Zawartość cynku była natomiast średnio 9–15-krotnie większa w kapeluszach i 4-krotnie większa w trzonach niż w glebie. Owocniki z obu stanowisk różniły się statystycznie istotnie, co do zawartości miedzi w kapeluszach i trzonach oraz cynku w kapeluszach. Brak statystycznie istotnej różnicy stwierdzono w przypadku zawartości cynku w trzonach.

W zdecydowanej większości kapeluszy maślaka żółtego z Mierzei Wiślanej zawartość kobaltu była mniejsza niż 0,1 mg/kg m.s., podczas, gdy dla okazów z Wysoczyzny Elbląskiej tylko jeden zawierała ten pierwiastek w ilości mniejszej niż granica oznaczalności metody. Wiedza o znaczeniu kobaltu w organizmie człowieka jak dotąd ogranicza się do jego występowania w cząsteczce cyjanokobalalminy (witaminy B12). Obecne w pożywieniu nieorganiczne związki kobaltu są dość łatwo rozpuszczalne. Względnie bogate w ten mikrośladnik są następujące produkty spożywcze (w  $\mu\text{g}/100\text{ g}$  produktu): fasola – 90, smalec – 40, wątroba – 10–43 i kapusta – 15 (14). Kapelusze maślaka żółtego z Wysoczyzny Elbląskiej zawierały kobalt w stężeniu od 2,1 do 8,0  $\mu\text{g}/100\text{ g}$  m. m., co wskazuje na nie jako produkt umiarkowanie zasobny w ten biopierwiastek.

Grzyby nagromadzają w owocnikach również metale toksyczne dla ludzi i zwierząt. Duże wartości współczynnika bionagromadzenia stwierdzone w przypadku kapeluszy dla srebra, kadmu i rtęci oznaczają, że ilości tych pierwiastków w maślaku żółtym mogą stanowić potencjalne zagrożenie dla zdrowia konsumentów. Spośród trzech omawianych pierwiastków największą średnią wartości współczynnika bionagromadzenia zaobserwowano dla srebra. Wyniosła ona dla kapeluszy okazów z Wysoczyzny Elbląskiej i Mierzei Wiślanej, odpowiednio, 23 i 16. Wyniki zastosowanego testu U wskazały, że różnice w zawartościach srebra w kapeluszach okazów z obu stanowisk nie są statystycznie znaczące. Natomiast w odniesieniu do kadmu tak. Większe stężenie tego metalu stwierdzono u okazów z Mierzei Wiślanej (średnio 3,5 mg/kg m.s.), ale jeszcze większe było ono u okazów z Beskidu Zachodniego (1).



Rtęć oznaczono jedynie w okazach z Wysoczyzny Elbląskiej. Średnia zawartość tego metalu w kapeluszach maślaka żółtego wyniosła 280 ng/g, a maksymalna 540 ng/g m.s. (tab. II).

Fakt nagromadzania szkodliwych metali niepokoi zwłaszcza ze względu na to, że owocniki stanowią jeden z niewielu produktów żywnościowych, który nie jest poddawany procesom agrotechnicznym z wykorzystaniem związków chemicznych (np. nawożenie, czy stosowanie środków ochrony przed szkodnikami), jak i skomplikowanym procesom technologii spożywczej pozwalającym na znaczną modyfikację produktu. Występowanie podwyższonych zawartości metali w owocnikach grzybów z niektórych stanowisk może świadczyć o antropogenicznym oddziaływaniu na ten spożywany od wieków produkt. Dyrektywa Komisji Europejskiej UE 1881/2006 (15) określa maksymalnie dopuszczalną zawartość ołowiu i kadmu w świeżych owocnikach grzybów uprawowych na, odpowiednio, 0,3 i 0,2 mg/kg. Średnie zawartości tych pierwiastków w świeżych owocnikach maślaka żółtego (przy założeniu, że owocniki zawierają średnio 90% wody) w kilogramie produktu wynoszą: 0,10 mg ołowiu i 0,12 mg kadmu (Wysoczyzna Elbląska) oraz 0,04 mg ołowiu i 0,35 mg kadmu (Mierzeja Wiślana). Zatem zawartość kadmu w kapeluszach maślaka żółtego z Mierzei Wiślanej przekracza wymienioną tolerancję.

Ciekawe zależności zaobserwowano dla zawartości glinu, baru i żelaza w owocnikach badanego gatunku. Pierwiastki te odznaczały się dużym zakresem stężeń w owocnikach, a wartość współczynnika BCF dużą zmiennością. Ponadto stwierdzono występowanie statystycznie istotnych różnic pomiędzy stężeniami glinu, baru i żelaza w zarówno w kapeluszach i trzonach pochodzących z obu stanowisk. Znacznie bardziej zasobnymi w te pierwiastki okazały się owocniki okazów z Wysoczyzny Elbląskiej (tab. II i III). Zwraca uwagę fakt, że oba stanowiska znacznie różniły się zawartością tych pierwiastków w substracie glebowym. Może potwierdzać to tezę, że skład mineralny owocników jest w znacznym stopniu zależny od zawartości pierwiastków w substracie glebowym.

## WNIOSKI

Owocniki maślaka żółtego z okolic Zalewu Wiślanego:

- najsilniej nagromadzały zarówno w kapeluszach jak i trzonach, takie makroelementy jak potas i fosfor, a w mniejszym stopniu magnez i sód;
- pochodzące z miejsc o odmiennym typie substratu glebowego nie różniły się w sposób statystycznie istotny zawartością potasu w kapeluszach i trzonach, różniły się natomiast zawartością magnezu;
- nagromadzają zarówno w kapeluszach, jak i trzonach, takie mikroelementy jak: miedź i cynk;
- różnią się zawartością miedzi tak w kapeluszach, jak i trzonach, ze względu na miejsce zebrania;
- oprócz makro- i mikroelementów nagromadzają w kapeluszach takie toksyczne metale jak srebro, kadm i rtęć ( $BCF > 1$ );
- te pochodzące z terenu Mierzei Wiślanej zawierają kadm w ilości przekraczającej aktualnie obowiązujące normy, ale dla grzybów uprawowych.

K. Chudzyński, J. Falandysz

MINERAL ELEMENTS AND THEIR BIOCONCENTRATION FACTORS  
IN THE FRUITING BODIES OF LARCH BOLETE (*SUILLUS GREVILLEI*)  
COLLECTED IN THE REGION OF THE FIRTH OF VISTULA

Summary

Concentrations of Ag, Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Rb, Sr, Zn were determined in the fruiting bodies of Larch Bolete as well as in the underlying soil substrates collected from two sites around the Firth of Vistula. The elements were determined using inductively-coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) and cold-vapour atomic absorption spectrometry (CV-AAS), after wet digestion of the materials using nitric acid in Teflon vessels and with the aid of microwave energy. The fruiting bodies (caps and stalks) of Larch Bolete from the area surrounding the Firth of Vistula accumulated (BCF > 1) elements, such as K, P, Mg and Na, and microelements, such as Cu and Zn. The content of K, P and Mg was of an order of g/kg dry weight, and sodium below 0.5 mg/kg d.w. Zinc and copper were found at concentrations of the order of mg/kg d.w. The caps of Larch Bolete accumulated also toxic metals, such as silver, cadmium and mercury. Cadmium content in the mushrooms from the Vistula Sand Bar exceeded the EU tolerance limit set for the concentration of that element in cultivated mushrooms.

PIŚMIENNICTWO

1. Chudzyński K., Bielawski L., Falandysz J.: Składniki mineralne i wartości współczynnika ich bionagromadzenia w owocnikach maślaka żółtego (*Suillus grevillei*) z Beskidu Zachodniego. Bromat. Chem. Toksykol. 2007; 40: 159-166. – 2. Nikkarinen M., Mertenan E.: Impact of geological origin on trace element composition of edible mushrooms. J. Food Compost. Anal. 2004; 17: 301-310. – 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., Bielawski L.: Mercury and its bioconcentration factors in Brown Birch Scaber Stalk (*Leccinum scabrum*) from various sites in Poland. Food Chem., 2007; 105: 635-640. – 6. Falandysz J., Kunito T., Kubota R., Bielawski L., Mazur A., Falandysz J.J., Tanabe S.: Selected elements in Brown Birch Scaber Stalk *Leccinum scabrum*. J. Environ. Sci. Health, 2007; 42A: 2081-2088. – 7. Falandysz J., Jędrusiak A., Lipka K., Kurunthachalam K., Masahide K., Gučia M., Brzostowski A., Dodej M.: Mercury in wild mushrooms and underlying soil substrate from Koszalin, North-central Poland. Chemosphere 2004; 54: 461-466. – 8. Falandysz J., Lipka K., Gučia M., Kawano M., Strumnik K., Kurunthachalam K.: Accumulation factors of mercury in mushrooms from Zaborski Landscape Park, Poland. Environment International, 2002; 28: 421-427. – 9. Falandysz J., Gučia M., Mazur A.: Content and bioconcentration factors of mercury by Parasol Mushroom *Macrolepiota procera*. J. Environ. Sci. Health. 2007; 42B: 735-740. – 10. Falandysz J., Szymczyk K., Ichihashi H., Bielawski L., Gučia 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.
11. Falandysz J.: Mercury in mushrooms and soil of the Tarnobrzaska Plain, south-eastern Poland. J. Environ. Sci. Health. 2002; 37A, 343-352. – 12. Falandysz J., Bielawski L., Kawano M., Brzostowski A., Chudzyński K.: Mercury in mushrooms and soil in south-central Poland. J. Environ. Sci. Health, 2002; 37A: 1409-1420. – 13. Falandysz J., Kunito T., Kubota R., Gučia M., Mazur A., Falandysz J.J., Tanabe S.: Selected elements of Parasol Mushroom *Macrolepiota procera*. J. Environ. Sci. Health. 2007; 42B: 187-192. – 14. Gawęcki J., Hryniewiecki L. (red.): Żywnienie człowieka. Podstawy nauki o żywieniu. Wydawnictwo Naukowe PWN, 2000. – 15. 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, 16.3.2001, p.1). Consolidated text produced by the CONSLEG system of the Office for Official Publications of the European Communities, CONSLEG: 2001R0466-05/05/2004. Office for Official Publications of the European Communities.