

Ewelina Widzicka, Leszek Bielawski, Aneta Mazur, Jerzy Falandysz

ZAWARTOŚĆ PIERWIASTKÓW W OWOCNIKACH PIEPRZNIKA JADALNEGO *CANTHARELLUS CIBARIUS* (Fr.) ORAZ W GLEBIE SPOD OWOCNIKÓW Z TERENU PUSZCZY DARŻLUBSKIEJ^{*)}

Zakład Chemii Środowiska i Ekotoksykologii Uniwersytetu Gdańskiego

Kierownik: prof. dr hab. J. Falandysz

W owocnikach pieprznika jadalnego zebranych na terenie Puszczy Darżlubskiej w 2003 r. oznaczono zawartość Ag, Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Rb, Sr i Zn. Pierwiastki oznaczono metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-AES).

Hasła kluczowe: grzyby, metale, nagromadzanie, skład mineralny.

Key words: gungi, mushrooms, mineral composition, common chanterelle.

Grzyby rosnące dziko, a co najmniej gatunki jadalne, od dawna są przedmiotem zainteresowania ze strony człowieka oraz badań m.in. dla bromatologów i toksykologów żywności. Jednym z interesujących zagadnień jest fakt, że nagromadzają one owocnikach liczne pierwiastki metaliczne i metaloidy, a w tym także te sklasyfikowane jako toksyczne oraz radionuklidy (1, 2). Przedmiotem badań są gatunki jadalne i niejadalne grzybów tak dziko rosnących, jak i uprawowych, a jednym z aspektów jest wpływ podłoża geochemicznego na skład mineralny owocników (2, 3).

W pracy przedstawiono wyniki badań zawartości pierwiastków takich, jak: Ag, Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Rb, Sr i Zn w owocnikach pieprznika jadalnego *Cantharellus cibarius* oraz w glebie spod owocników z terenu Puszczy Darżlubskiej. Owocniki pieprznika jadalnego występują gromadnie w różnych typach drzewostanu, głównie na siedliskach borowych, w mchu lub opadłych liściach. Tworzą mikoryzę z sosną i świerkiem, a także dębem, bukiem i grabem. Puszcza Darżlubska jest położona na północ od granic Wejherowa i doliny Redy. Tworzy ona zwarty kompleks leśny o łącznej powierzchni niemal 16 tys. ha, porastający wzgórza lekko falistej moreny dennej Kępy Puckiej i równinnego sandru piaśnickiego. Drzewostan puszczy to przede wszystkim: buk, sosna, świerk, dąb i olsza. Obszary moreny dennej porasta żyzna i kwaśna buczyna niżowa oraz grądy, natomiast teren równiny sandrowej pokrywa bór sosnowy (4, 5, 6).

MATERIAŁ I METODY

Owocniki pieprznika jadalnego i próbki gleby spod owocników zebrano na terenie Puszczy Darżlubskiej w okresie od czerwca do października 2003 r. Ogółem

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

zebrano 15 próbek zbiorczych owocników (3–6 grzybów w próbce) i 15 próbek jednostkowych gleby (po ok. 100 g), z których do badań sporządzono 7 próbek zbiorczych (łączono 2–3 próbki jednostkowe).

Owocniki w miejscu zebrania oczyszczano plastikowym nożykiem z piasku i ewentualnie obecnych liści. Grzyby wstępnie suszono w temperaturze otoczenia w suchym i czystym miejscu a następnie dosuszano do stałej masy w suszarce elektrycznej w temp. 40°C przez 72 h. Wysuszone owocniki ucierano na proszek w moździerzu agatowym, pakowano do czystych polietylenowych woreczków strunowych i tak przechowywano do czasu analizy. Mineralizację podwielokrotności próbki (ok. 0,5 g) przeprowadzono z roztworem stężonego kwasu azotowego (65% HNO₃, Suprapur®, Merck) w naczyniach z politetrafluoroetylenem (PTFE) pod ciśnieniem z użyciem energii mikrofal w piecu „MARS 5” firmy CEM Microwave Sample Preparation System, Matthews, USA.

Glebę do badań (warstwa 0–10 cm) pobierano plastikową łyżką z kilku miejsc w małym promieniu (10–30 cm) w miejscu gdzie wyrósł owocnik. Glebę oczyszczano z kamyków, materiału roślinnego i widocznych gołym okiem organizmów żywych, umieszczano w woreczkach polietylenowych, suszono w temperaturze pokojowej w czystym pomieszczeniu i transportowano do laboratorium. Dalej glebę przesiewano przez sito nylonowe o średnicy oczek 1 mm, ucierano w moździerzu agatowym, pakowano do czystych polietylenowych woreczków strunowych i tak przechowywano w suchym i czystym pomieszczeniu do czasu analizy chemicznej.

Oznaczane pierwiastki ługowano z gleby roztworem kwasu azotowego (20%), a otrzymany wyciąg odsączano na sączkach typu Whatman No. 42. Pierwiastki oznaczono metodą emisyjnej spektrometrii atomowej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie w aparacie ICP-OES Optical Emission Spectrometer Optima 2000 DV, firmy Perkin Elmer Instruments. Tak w przypadku grzybów, jak i gleby z każdorazową partią badanych próbek analizowano też ślepą próbę, materiały o certyfikowanej zawartości pierwiastków metalicznych oraz uczestniczono w badaniach interkalibracyjnych (7).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wyniki analizy składu mineralnego oraz wartość współczynnika bionagromadzenia (BCF) badanych pierwiastków zestawiono w tab. I. W tab. II i na ryc. 1 przedstawiono wyniki niektórych analiz statystycznych, a w tab. III dostępne dane o zawartości metali w owocnikach pieprznika jadalnego z różnych miejsc na świecie. Z uwagi na wartość współczynnika BCF > 1 można wykazać, że pieprznik jadalny nagromadza w owocnikach srebro, wapń, kadm, kobalt, miedź, magnez, mangan, sód, nikiel, fosfor, rubid, stron i cynk (tab. I).

Normy dotyczące zawartości kadmu i ołowiu w grzybach z upraw określa Rozporządzenie Komisji (WE) nr 466/2001 z dnia 8 marca 2001 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy dla niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych. Dla kadmu jest to 0,2 mg/kg masy mokrej (świeżych grzybów), a dla ołowiu – 0,3 mg/kg masy mokrej. Brak jest tolerancji dla grzybów rosnących dziko.

Tabela I. Zawartość pierwiastków (mg/kg m.s.; średnia, odchylenie standardowe, mediana i rozstęp) w pieprzniku jadalnym i podłożu oraz wartości współczynnika biokoncentracji (BCF)

Table I. Content of element (mg/kg dw; mean, standard deviation, median and range) in Common Chanterelle and soil substrate, and element bioconcentration factors (BCF)

Pierwiastek	Stężenie (mg/kg m.s.)		BCF
	owocnik	substrat	
Ag	0,086±0,035 0,077 (0,046-0,17)	0,015±0,0036 0,017 (0,010-0,019)	5,6
Al	170±46 160 (110-240)	1100±570 1200 (520-1800)	0,16
Ba	1,1±0,4 1,1 (0,63-2,0)	2,3±0,3 2,3 (1,8-2,7)	0,48
Ca	180±33 170 (130-250)	84±34 75 (60-160)	2,16
Cd	0,39±0,14 0,36 (0,15-0,68)	0,020±0,006 0,019 (0,013-0,032)	19
Co	0,57±0,16 0,54 (0,30-0,79)	0,17±0,08 0,19 (0,06-0,28)	3,3
Cr	0,16±0,019 0,17 (0,13-0,24)	1,1±0,3 1,1 (0,63-1,4)	0,15
Cu	43±8 40 (31-57)	0,62±0,52 0,44 (0,30-1,8)	70
Fe	72±17 68 (54-110)	1800±430 1900 (1100-2000)	0,04
K	39000±3800 38000 (31000-45000)	30±6,7 32 (20-41)	1300
Mg	1000±120 1000 (850-1200)	26±4 26 (20-31)	39
Mn	42±6,9 40 (31-57)	24 ±14 18 (7,9-44)	1,8
Na	55±7 55 (43-69)	5,7±0,8 5,6 (5,0-6,8)	9,6
Ni	1,3±0,2 1,3 (0,86-1,7)	0,17±0,05 0,16 (0,11-0,22)	7,4
P	5000±600 4800 (3800-6000)	89±34 91 (45-140)	56
Pb	0,48±0,11 0,46 (0,34-0,66)	6,8±1,0 7,1 (5,4-8,5)	0,07
Rb	720±170 680 (510-1100)	1,5±0,2 1,6 (1,2-1,8)	470
Sr	0,49±0,09 0,47 (0,36-0,64)	0,26±0,05 0,25 (0,19-0,36)	1,9
Zn	96±20 90 (68-150)	3,1±0,3 3,1 (2,8-3,8)	31

Tabela II. Dolny trójkąt macierzy korelacji krzyżowej dla stężeń pierwiastków w owocnikach pieprznika jadalnego
 Table II. Values of coefficient of correlation between concentrations of elements in fruiting bodies of Common Charterelle

	Ag	Cd	Co	Cr	Ni	Pb	Al	Ba	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	Rb	Sr	Zn
Ag	1																		
Cd	-,58	1																	
Co	-,11	,46	1																
Cr	-,29	,40	,27	1															
Ni	-,33	,20	,53	,16	1														
Pb	-,05	-,05	,10	,58	,21	1													
Al	-,15	-,12	,01	,51	,06	,86	1												
Ba	,03	-,36	-,09	,11	-,16	,22	,24	1											
Ca	-,08	,15	,34	,04	-,02	,14	,16	,22	1										
Cu	,17	,04	,14	,60	,34	,64	,50	-,17	-,18	1									
Fe	,10	-,05	-,04	,57	-,10	,89	,85	,16	,14	,61	1								
K	-,21	,37	,11	,58	,20	,60	,54	,16	,15	,62	,63	1							
Mg	-,05	,49	,04	,44	,12	,18	,14	-,25	-,26	,66	,22	,64	1						
Mn	-,26	,16	,05	,12	,13	,34	,42	,19	,65	,06	,30	,30	,02	1					
Na	,24	,15	-,44	,30	-,50	,11	,04	-,05	,19	,27	,34	,36	,45	,21	1				
P	,10	,52	,41	,57	,16	,24	,16	-,07	,04	,64	,37	,71	,79	-,02	,39	1			
Rb	,55	-,14	,11	-,46	-,15	-,60	-,66	-,05	,22	-,23	-,49	-,36	-,11	-,23	,17	,13	1		
Sr	,79	-,50	-,17	-,06	-,47	,03	,05	,12	,29	,10	,24	-,21	-,18	,10	,49	,04	,51	1	
Zn	,01	,19	-,10	,63	-,04	,65	,60	-,06	,04	,81	,70	,72	,74	,29	,59	,60	-,36	,11	1

Uwagi: wartości wytłuszczone dla $p < 0,05$.

Tabela III. Zawartości (mg/kg m.s.) niektórych pierwiastków w owocnikach pieprznika jadalnego na świecie (adaptowano)

Table III. Content (mg/kg dw) of some elements in Common Chanterelle worldwide (adapted)

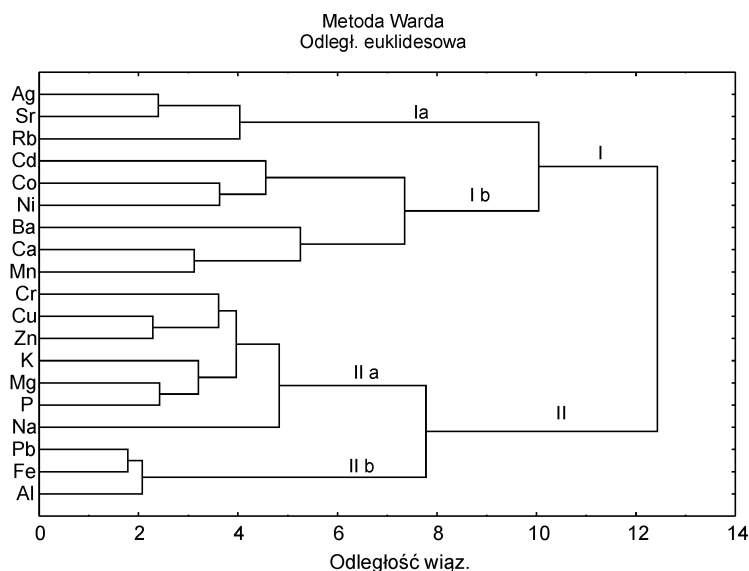
Pierwiastek	Zawartość	Miejsce	Poz. piśm.
Ag	0,54	Austria	13
	0,3	Słowenia	15
	0,10±0,16	Puszcza Augustowska	*
Ba	19	Meksyk	12
Ca	100±260	Polska pñ., Łukta i Morąg	*
	340±130	Polska pñ., Buszkowy Górne	17
Cd	1,0 (0,4-2,0)	Helsinki	14
	1,9±0,3	Turcja	18
	0,3	Meksyk	12
	0,50±0,18	Puszcza Augustowska	*
	3,0	Podhale, Kielce	10
	0,4	Rytebłota k. Brodnicy	9
Co	0,31±0,12	Turcja	18
	0,39	Meksyk	12
Cu	50	Austria	13
	90±5	Turcja	18
	47±13	Puszcza Augustowska	*
	73	Meksyk	12
Fe	765±67	Turcja	18
	64±17	Puszcza Augustowska	*
	140±40	Polska pñ., Buszkowy Górne	17
K	46000	Norwegia	16
	26000±4000	Polska pñ., Łukta i Morąg	*
	49000	Austria	13
	56000±2000	Polska pñ., Buszkowy Górne	17
Mg	1200±100	Polska pñ., Buszkowy Górne	17
	1300	Austria	13
	1100±100	Polska pñ., Łukta i Morąg	*
Mn	50	Austria	13
	51±3	Turcja	18
	34±9	Puszcza Augustowska	*
	30±9	Polska pñ., Buszkowy Górne	17
Na	185	Austria	13
	185	Norwegia	16
	150±59	Polska pñ., Łukta i Morąg	*
Ni	5,2	Podhale, Kielce	10
	2,5	Rytebłota k. Brodnicy	9

Tabela III. (cd.)

Table III. (cont.)

Pierwiastek	Zawartość	Miejsce	Poz. piśm.
P	66	Polska	11
	5700 ± 600	Polska płn., Buszkowy Górne	17
Pb	1,7 (0,6-3,2)	Helsinki	14
	$1,4 \pm 0,3$	Turcja	18
	6,6	Podhale, Kielce	10
	1,1	Meksyk	12
Rb	910	Austria	13
	520	Norwegia	16
	40	Meksyk	12
Sr	14	Meksyk	12
Zn	63 ± 4	Turcja	18
	120 ± 17	Puszcza Augustowska	*
	100 ± 10	Polska płn., Buszkowy Górne	17

Uwagi: * badania własne.



Ryc. 1. Diagram wiązkowy podobieństwa cech dla pierwiastków nagromadzanych w owocniku pieprznika jadalnego.

Fig. 1. Bundle diagram of similarity of qualities of elements accumulated in fruitbody of Common Chantrelle.

W badaniach własnych zawartość kadmu w pieprzniku jadalnym z terenu Puszczy Darżlubskiej wyniosła $0,39 \pm 0,14$, a ołowiu $0,48 \pm 0,11$ mg/kg m.s. W przeliczeniu na kilogram świeżych grzybów (przyjmując, że zawartość wody w owocnikach wynosi przeciętnie 90%) badane owocniki przeciętnie zawierały 0,039 mg Cd i 0,048 mg Pb, czyli poniżej wymienionych limitów. W badaniach *Grzybka* w owocnikach pieprznika jadalnego z Podhala w okolicy miejscowości Kielce zawartość kadmu wynosiła od 0,04 do 0,3, a ołowiu 0,6 mg/kg masy mokrej (10).

Owocniki pieprznika jadalnego można uznać za względnie zasobne w potas, gdyż wysuszone zawierały ten pierwiastek średnio w ilości 39000 mg/kg, a także bogate w fosfor – 5000; magnez – 1000; rubid – 720; wapń – 180; glin – 170; cynk – 96; żelazo – 72; sód – 55; miedź – 43 i mangan – 42 mg/kg m.s. (tab. I). Potas, wapń i żelazo oraz sód w większym stężeniu niż w badaniach własnych wykrywano w owocnikach pieprznika jadalnego z innych rejonów w kraju, a bar i stront w zdecydowanie większym w okazach z terenu Meksyku (tab. III).

Analiza współzależności w nagromadzaniu zbadanych pierwiastków w owocnikach pieprznika jadalnego pozwoliła wyodrębnić 26 duetów pierwiastków, dla których zależność jest liniowa (za istotne statystycznie przyjmowano wartości $r \geq 0,6$, na poziomie istotności $p < 0,05$) (tab. II). Dla 24 duetów pierwiastków wartości wyznaczonych współczynników r są dodatnie, czyli w tych przypadkach wraz ze wzrostem stężenia jednego pierwiastka, rośnie stężenie drugiego, tworzącego wyznaczony duet, a dla par Pb-Rb i Al-Rb zależność jest odwrotna.

Analiza wiązkowa (skupień) pozwala na wyznaczenie grup pierwiastków nagromadzanych w danej matrycy w sposób inny niż liniowy. Analiza ta pozwoliła wydzielić ze zbioru badanych obiektów (pierwiastki) dwa główne zbiory – I i II (ryc. 1). Z obu tych zbiorów wydzielono dwa podzbiory – Ia, Ib oraz IIa, IIb. Analizując wydzielone skupiska pierwiastków w odniesieniu do wyznaczonej macierzy oraz współczynników korelacji liniowej (tab. II) można wykazać te, które cechuje podobna współzależność w nagromadzaniu (nagromadzanie współzależne) i ma ona charakter liniowy (wartość „ r ” jest większa niż 0,6). Przykładem mogą być pary Ag-Sr ($r = 0,79$) i Ca-Mn ($r = 0,65$) oraz skupisko Pb, Fe, Al wydzielone w podzbiorze IIb. Wydzielone pary i skupiska pierwiastków, dla których odpowiadające współczynniki korelacji liniowej r są mniejsze od 0,6 cechuje podobna współzależność w nagromadzaniu i ma ona charakter inny niż liniowy (np. skupisko pierwiastków Cd, Co, Ni).

W aspekcie higieny żywności i wykazanych w badaniach własnych małych wartości stężenia kadmu i ołowiu w pieprzniku jadalnym, a zdecydowanie większych w niektórych badaniach innych autorów, istnieje potrzeba utworzenia zasobniejszej bazy danych, co najmniej odnośnie tych metali w pieprzniku z różnych miejsc w kraju.

E. Widzicka, L. Bielawski, A. Mazur, J. Falandysz

ELEMENTS CONTENT OF COMMON CHANTERELLE
(*CANTHARELLUS CIBARIUS*) AND UNDERLYING SOIL SUBSTRATE
FROM THE DARŻŁUBSKA FOREST

Summary

Nineteen elements (Ag, Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Rb, Sr and Zn) were determined in whole fruiting bodies of Common Chanterelle (*Cantharellus cibarius*) and the underlying soil substrate collected from the Darżłubska Forest. Dried and pulverised mushroom samples were digested with nitric acid using microwave energy in a pressurised vessel. Soil samples were extracted with 20% nitric acid. The elements were quantified using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). Cadmium and lead content in the fruiting bodies of Common Chanterelle was 0.39 ± 0.14 and 0.48 ± 0.11 mg/kg dw, respectively. The fruiting bodies of Common Chanterelle were

relatively abundant in potassium, phosphorous, magnesium, rubidium; calcium, aluminium, zinc, iron, sodium, copper and manganese. Barium and nickel content of Common Chanterelle was around 1.0 mg/kg dw, while for cobalt, chromium, strontium and silver it was below 0.6 mg/kg dw. The bioconcentration factor (BCF) values for silver, calcium, cadmium, cobalt, copper, potassium, magnesium, manganese, sodium, nickel, phosphorous, rubidium, strontium and zinc in Common Chanterelle were above 1, and for aluminium, barium, chromium, iron and lead the BCF values were below 1. Available data on the content of the elements in Common Chanterelle from various sites world-wide are also reviewed.

PIŚMIENNICTWO

1. *Falandysz J., Brzostowski A., Nosewicz M., Danisiewicz D., Frankowska A., Apanasewicz D., Bielawski L.*: Rtęć w grzybach jadalnych z terenu Trójmiejskiego Parku Krajobrazowego. *Bromat. Chem. Toksykol.* 2000; 2: 177–182. – 2. *Falandysz J., Lipka K., Gucia M., Kawano M., Strumnik K., Kannan K.*: Accumulation factors of mercury in mushrooms from Zaborski Landscape Park, Poland. *Environment International*, 2002; 28: 421–427. – 3. *Falandysz J.*: Mercury in mushrooms and soil of the Tamobrzeska Plain, south-eastern Poland. *J. Environ. Sci. Health.* 2002, 37A, 343–352. – 4. *Falandysz J., Gucia M., Kawano M., Brzostowski A., Chudzyński K.*: Mercury in mushrooms and soil from the Wieluńska Upland in South-central Poland. *J. Environ. Sci. Health.* 2002, 37A, 1409–1420. – 5. *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. – 6. *Gumińska B., Wojewoda W.*: Grzyby i ich oznaczanie. PWRiL, Warszawa 1985. – 7. <http://grzyby.strefa.pl/indexp.html>. – 8. Preparation and certification of the Polish reference material: Tea leaves (INCT-TL-1) for inorganic trace analysis. Institute of Nuclear Chemistry and Technology. Raporty IchTJ. Seria A nr 3/2002, Warszawa 2002. – 9. *Grzybek J., Janczy B.*: Ilościowe oznaczanie zawartości ołowiu, kadmu i niklu za pomocą spektroskopii absorpcji atomowej w suchych owocnikach grzybów wielkoowocnikowych w Polsce. I. *Acta Mycologica*, 1990; 26, 17–23. – 10. *Grzybek J.*: Oznaczanie zawartości ołowiu, kadmu i niklu za pomocą spektroskopii absorpcji atomowej w suchych owocnikach grzybów wielkoowocnikowych rosnących w Polsce. II. *Acta Mycologica*, 1991–1992; 26, 213–220. – 11. *Karkocha I., Młodecki H.*: Badania nad wartością odżywczą niektórych grzybów krajowych. Cz. III. Zawartość substancji ważnych dla żywienia w borowiku szlachetnym, pieczarce dwuzarodnikowej, pieprzniku jadalnym i piestrzenicy jadalnej. *Roczn. PZH.* 1965; 16: 71–79. – 12. *Gaso M.I., Segovia N., Morton O., Cervantes M.L., Godínez L., Peña P., Acosta E.*: ¹³⁷Cs and relationships with major and trace elements in edible mushrooms from Mexico. *Sci. Total Environ.* 2000; 262: 73–89. – 13. *Hedrich E.*: Short-time activation analysis of some Austrian mushrooms. *J. Trace and Microprobe Techniques*, 1988; 6: 583–602. – 14. *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. – 15. *Byrne A.R., Dermelj M., Vakselj.*: Silver accumulation by fungi. *Chemosphere*, 1979; 10: 815–821. – 16. *Allen R.A., Steinnes E.*: Concentrations of some potentially toxic metals and other trace elements in wild mushrooms from Norway. *Chemosphere*, 1978; 4: 371–378. – 17. *Falandysz J., Szymczyk K., Ichihashi H., Bielawski 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. – 18. *Sesli E., Tüzen M.*: Levels of trace elements in the fruiting bodies of macrofungi growing in the East Black Sea region of Turkey. *Food Chemistry*, 1999; 65: 453–460. – 19. *Falandysz J., Frankowska A.*: Biokumulacja pierwiastków i radionuklidów przez grzyby wielkoowocnikowe. Przegląd bibliograficzny dla ziem polskich. *Roczn. PZH.*, 2000; 51: 321–344.

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