

Monika Rajkowska-Mysliwiec, Anna Pohoryło, Mikołaj Protasowicki

MIKROELEMENTY W GRZYBACH JADALNYCH ZEBRANYCH W LASACH WOJEWÓDZTWA ZACHODNIOPOMORSKIEGO

Katedra Toksykologii
Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie
Kierownik: prof. dr hab. *M. Protasowicki*

Porównano zawartość wybranych mikroelementów w jadalnych grzybach dziko rosnących (borowik szlachetny, koźlarz babka, pieprznik jadalny oraz podgrzybek brunatny) zebranych w lasach województwa zachodniopomorskiego. Zawartość Zn, Fe, Mn, Cu, Cr oznaczano metodą emisyjnej spektrometrii atomowej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-AES). W badaniach określono również udział grzybów w pokryciu zalecanego dziennego spożycia (RDA) na mikroelementy.

Hasła kluczowe: mikroelementy, metale, grzyby dziko rosnące, RDA.
Key words: microelements, metals, wild-growing mushrooms, RDA.

Polska jest jednym z największych w Europie eksporterów grzybów dziko rosnących. Ich odbiorcami są przede wszystkim Niemcy, Francja i Włochy (1). Choć obecnie grzyby dziko rosnące nie stanowią istotnej części diety, jednak w wielu krajach ich spożycie wciąż wzrasta i stanowią one popularny przysmak, szczególnie w środkowej i wschodniej Europie (2).

Grzyby są bogate w substancje mineralne, w tym makro- i mikroelementy, zawierają natomiast niewielkie ilości białka, tłuszczu i węglowodanów (3). Wiele gatunków grzybów wykazuje zdolność do gromadzenia wysokich stężeń metali, znacznie wyższych niż w innych produktach spożywczych. Owocniki zebrane w pobliżu autostrad, zakładów przemysłowych i hut wykazują znacznie większe zawartości metali niż zebrane z dala od obszarów zanieczyszczonych (4). Składniki mineralne, nie są syntetyzowane w organizmie człowieka, dlatego muszą być dostarczane z pożywieniem w odpowiednich ilościach i proporcjach (5). Mikroelementy w odpowiednim stężeniu odgrywają ważną rolę w prawidłowym rozwoju i funkcjonowaniu organizmu, a ich podstawowym źródłem jest żywność.

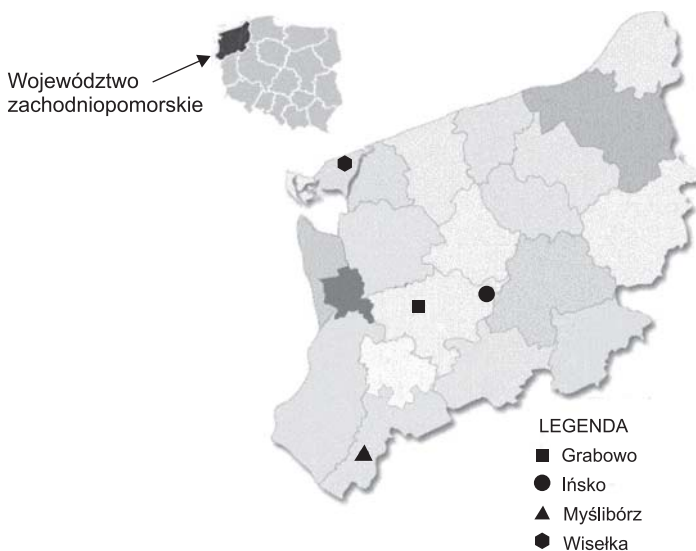
Województwo zachodniopomorskie jest obszarem gdzie dominują głównie lasy mieszane, liściaste oraz zagajniki. Główne źródła zanieczyszczenia powietrza na tym obszarze pochodzą z sektora komunalnego, tzw. niska emisja z lokalnych kotłowni, zakładów usługowych i indywidualnych gospodarstw, ośrodków wczasowych (6).

Badania miały na celu oznaczenie zawartości wybranych mikroelementów w grzybach dziko rosnących zebranych z różnych obszarów województwa zachodniopomorskiego. Celem niniejszej pracy było również oszacowanie pokrycia dziennego

zapotrzebowania człowieka dorosłego na mikroelementy wraz z 100 g porcją badanych grzybów.

MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiły jedne z najbardziej cenionych i poszukiwanych gatunków spośród grzybów jadalnych: borowik szlachetny (*Boletus edulis*), koźlarz babka (*Leccinum scabrum*), pieprznik jadalny (*Cantharellus cibarius*), podgrzybek brunatny (*Xerocomus badius*). Grzyby zebrano w okresie czerwiec – wrzesień 2011 r. w lasach mieszanych z obszaru województwa zachodniopomorskiego, w okolicach miejscowości: Grabowo, Ińsko, Myślibórz i Wiselka. Na terenie Myśliborza zlokalizowane są: zakłady produkcji betonu i masy bitumicznej, zakład produkcji drzewnej i ciepłownia, a w miejscowości Ińsko znajduje się wytwórnia węgla drzewnego (6). Pozostałe tereny nie znajdują się pod bezpośrednim wpływem oddziaływań antropogenicznych (ryc. 1.)



Ryc. 1. Lokalizacja miejsc zbioru grzybów.

Fig. 1. Location of picking up mushrooms.

Materiał do badań stanowiło 80 grzybów, po 20 owocników z każdego gatunku. Próbkę jednostkową stanowił pojedynczy zdrowy owocnik (trzon i kapelusz), odznaczający się średnią wielkością typową dla gatunku. Grzyby bezpośrednio po zebraniu dokładnie oczyszczano z liści oraz ziemi, po czym, za pomocą plastikowego noża dzielono na małe kawałki. Suchą masę oznaczono metodą suszarkową. W tym celu odważano $1 \text{ g} \pm 0,001 \text{ g}$ świeżych grzybów i suszono do stałej masy w temp. 105°C . Wysuszone grzyby rozcierano w moździerzu agatowym i do czasu analizy przechowywano w woreczkach polietylenowych w temperaturze pokojowej.

Mineralizację badanego materiału oraz certyfikowanego materiału odniesienia (INTC-MPH-2) przeprowadzono z dodatkiem stężonego kwasu azotowego (V) w piecu mikrofalowym MDS 2000. W każdej serii 12 próbek, poza materiałem badanym i INTC-MPH-2 wykonywano dwie próbki ślepe. Zawartość Cr, Cu, Fe, Mn oraz Zn oznaczono metodą emisyjnej spektrometrii atomowej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-AES) w aparacie Jobin Yvon JV-24.

Analiza materiału odniesienia wykazała wysoką zgodność oznaczonych zawartości wybranych metali z wartościami referencyjnymi: Mn (110,8%), Zn (110,9%), Cu (109,6%), Cr (113,2%). W przypadku żelaza odzysk wynosił 111,4 % wartości informacyjnej. Analizę statystyczną wykonano za pomocą programu StatSoft Statistica 9.0. Zastosowano analizę wariancji (ANOVA, test Duncana). Wyniki obliczeń weryfikowano na poziomie istotności $p \leq 0,05$.

Na podstawie oznaczonego składu mineralnego badanych grzybów i zalecanego dziennego zapotrzebowania na składniki mineralne dla osoby dorosłej oszacowano stopień pobrania pierwiastków z 100 g porcji mokrej masy grzybów.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Średnia zawartość suchej masy w badanych grzybach wynosiła 10,2% i w zależności od gatunku wahała się od 9,5 do 10,6% (tab. I). W podobnym zakresie suchą masę oznaczyli również *Nikkarinen* i współpr. (7) w borowiku szlachetnym. Według *Kalač* (8) sucha masa grzybów jadalnych w zależności od gatunku może wynosić nawet 6%. Oznaczenie suchej masy pozwoliło na przeliczenie zawartości pierwiastków na masę moką grzybów (tab. II).

Spośród badanych mikroelementów, w badanych gatunkach grzybów stwierdzono najwięcej cynku, a najmniej chromu ($Zn > Fe > Cu > Mn > Cr$) (tab. I). Zdolność grzybów do kumulacji metali jest przede wszystkim zależna od gatunku i ściśle wiąże się z występowaniem białek wiążących, które są ich cechą genetyczną (9). Najwyższą średnią zawartość Zn stwierdzono w podgrzybku oraz koźlarzu, odpowiednio 199,2 i 192,4 mg/kg s.m. Manganu i miedzi najwięcej było w pieprzniku (29,0 i 52,4 mg/kg s.m.), natomiast Fe i Cr w koźlarzu (138,8 i 0,60 mg/kg s.m.). Najniższe zawartości Zn i Cr występowały w pieprzniku (99,7 i 0,36 mg/kg s.m.), a Cu w koźlarzu (23,1 mg/kg s.m.). W przypadku Fe i Mn najniższe poziomy oznaczono w borowiku (39,3 i 12,9 mg/kg s.m.) i podgrzybku (38,7 i 13,6 mg/kg s.m.). Zawartości Fe, Mn i Cr w podgrzybkach i borowikach oraz Zn w podgrzybkach i koźlarzach nie wykazywały istotnych różnic międzygatunkowych. Zbliżone zawartości Zn i Cr w pieprzniku jadalnym z różnych terenów Polski oznaczyli również *Widzicka* i współpr. (10). *Falandysz* i *Frankowska* (11) natomiast w kapeluszach borowika szlachetnego obserwowali podobny poziom Zn, Fe i Cu.

W pieprzniku jadalnym z badanego obszaru stwierdzono wysoką zawartość Mn i Cu. W podgrzybkach z terenu o niedużym uprzemysłowieniu *Chojnacka* i *Falandysz* (12) obserwowali niższą koncentrację Cu i porównywalne poziomy Fe i Mn. Najwyższe średnie stężenie Zn odnotowano w podgrzybku brunatnym z okolic Grabowa, a najniższe w pieprzniku jadalnym z Wisielki (tab. I).

Table 1. Udział suchej masy (%) oraz średnia zawartość mikroelementów (Cr, Cu, Fe, Mn, Zn) w grzybach jadalnych z województwa zachodniopomorskiego (mg/kg s.m.)

Table 1. Proportion (%) of dry mass and mean content of microelements (Cr, Cu, Fe, Mn, Zn) in edible mushrooms from the West Pomeranian Voivodeship (mg/kg d.m.)

Metal	Gatunki grzybów			
	borowik szlachetny <i>Boletus edulis</i>	koźlarz babka <i>Leccinum scabrum</i>	pieprznik jadalny <i>Cantharellus cibarius</i>	podgrzybek brunatny <i>Xerocomus badius</i>
	Sucha masa (%)			
	10,6	9,5	10,4	10,4
Cr	0,43 ^a ± 0,18 (0,16 – 0,72)*	0,60 ^b ± 0,41 (0,08 – 2,38)	0,36 ^c ± 0,16 (0,14 – 0,64)	0,41 ^a ± 0,10 (0,29 – 0,54)
Cu	35,7 ^a ± 8,9 (21,9 – 47,3)	23,1 ^a ± 7,3 (15,8 – 36,3)	52,4 ^a ± 13,0 (39,9 – 77,6)	46,5 ^a ± 13,5 (27,5 – 67,4)
Fe	39,3 ^a ± 12,9 (20,9 – 59,5)	138,8 ^b ± 137,6 (40,7 – 387,1)	72,6 ^a ± 11,4 (58,7 – 98,3)	38,7 ^a ± 6,0 (31,4 – 46,8)
Mn	12,9 ^a ± 3,4 (10,6 – 18,9)	16,8 ^a ± 8,2 (11,5 – 32,9)	29,0 ^b ± 10,4 (15,0 – 41,0)	13,6 ^a ± 1,9 (11,5 – 16,9)
Zn	155,7 ^b ± 41,3 (107,4 – 216,9)	192,4 ^a ± 31,9 (144,5 – 234,7)	99,7 ^c ± 30,9 (61,0 – 139,6)	199,2 ^a ± 41,6 (153,2 – 282,4)

* w nawiasach podano zakresy wartości średnich dla poszczególnych gatunków pochodzących z różnych miejsc zbioru; ^{a,b,c} wartości oznaczone różnymi literami wskazują na różnice statystycznie istotne ($p \leq 0,05$)

Analiza statystyczna w większości przypadków nie wykazała, aby obecność zakładów przemysłowych działających na terenie Myśliborza i Ińska skutkowała istotnie wyższą zawartością badanych pierwiastków w grzybach na tle owocników z pozostałych terenów. Jedynie w koźlarzu babce z okolic Ińska zawartości Fe (387,1 mg/kg s.m.), Mn (32,9 mg/kg s.m.) i Cr (0,72 mg/kg s.m.) były istotnie wyższe niż w grzybach tego gatunku pochodzących z innych terenów. Z powyższego wynika, że na obserwowane różnice w średnich zawartościach badanych pierwiastków w grzybach z różnych terenów, prawdopodobnie miały wpływ endemiczne warunki glebowe i hydrologiczne, a nie obecność zanieczyszczeń antropogenicznych.

Wyniki badań zawartości mikroelementów w wybranych grzybach wskazują, że spożycie 100 g porcji świeżych grzybów przez osoby dorosłe pokryje dzienne zapotrzebowanie na mikroelementy na poziomie: Cr 1,7–12,7%, Cu 27–55,9%, Fe 2,1–14,6%, Mn 2,4–11,1%, Zn 8,7–25,3% (tab. II). Spośród badanych gatunków najlepszym źródłem mikroelementów okazały się odpowiednio: koźlarz (Cr, Fe, Zn), pieprznik (Cu, Mn). Najmniej mikroelementów dostarczają natomiast: pieprznik (Cr, Zn), koźlarz (Cu), borowik i podgrzybek (Fe), borowik (Mn). Otrzymane dane wskazują, że grzyby mogą stanowić dobre, dodatkowe źródło Cu i Zn. Podobny do borowika i pieprznika udział w realizacji zapotrzebowania człowieka na Fe stwierdzili *Karmańska* i współpr. (13) badający skład mineralny trzęsaka morszczynowatego. Znaczenie grzybów jako źródła mikroelementów jest jednak zależne od pory roku, przy czym najwyższe jest w okresie grzybobrania oraz Świąt Bożego Narodzenia.

Tab e l a II. Udział grzybów w zaspokajaniu zalecanego dziennego spożycia (RDA) Cr, Cu, Fe, Mn, Zn dla osób dorosłych

Tab l e II. The share of mushrooms in the implementation of the recommended daily allowance (RDA) of Cr, Cu, Fe, Mn, Zn for adults people

Metal	RDA*	Stopień pokrycia RDA (%)** (Średnia zawartość (mg/100 g m.m.))			
		borowik	koźlarz	pieprznik	podgrzybek
Cr	dorośli (0,05–0,20 mg)	2,0–8,1 (0,004)	3,2–12,7 (0,006)	1,7–6,9 (0,003)	2,0–7,8 (0,004)
Cu	kobiety w wieku 19–65 lat (0,9 mg) mężczyźni w wieku 19–65 lat (0,9 mg)	37,4 (0,34)	27,0 (0,24)	55,9 (0,50)	49,7 (0,45)
Fe	kobiety w wieku 19–50 lat (18 mg) kobiety w wieku 51–65 lat (10 mg) mężczyźni w wieku 19–65 lat (10 mg)	2,1–3,7 (0,4)	8,1–14,6 (1,5)	3,9–7,0 (0,7)	2,1–3,7 (0,4)
Mn	dorośli (2,5–5 mg)	2,4–4,9 (0,12)	3,5–7,1 (0,18)	5,6–11,1 (0,28)	2,6–5,2 (0,13)
Zn	kobiety w wieku 19–65 lat (8 mg) mężczyźni w wieku 19–65 lat (11 mg)	13,4–18,4 (1,47)	18,4–25,3 (2,03)	8,7–12,0 (0,96)	17,4–23,9 (1,92)

* Cu, Fe, Zn (14), Cr i Mn (15); ** dotyczy spożycia 100 g porcji świeżych grzybów

WNIOSKI

1. Zawartości mikroelementów w borowikach, koźlarzach i pieprznikach kształtowały się w następujący sposób: Zn > Fe > Cu > Mn > Cr, natomiast w podgrzybkach stwierdzono więcej Cu niż Fe.

2. Wykazano, że badane grzyby sezonowo (w okresie od późnego lata do późnej jesieni) mogą stanowić dobre źródło Cu i Zn dla osób dorosłych. Najlepszym źródłem tych pierwiastków są odpowiednio pieprznik i koźlarz.

3. Wykazano, że spożycie 100 g porcji świeżych grzybów przez osoby dorosłe pokrywa dzienne zapotrzebowanie na mikroelementy na poziomie: Cr 1,7–12,7%; Cu 27–55,9%; Fe 2,1–14,6%; Mn 2,4–11,1%; Zn 8,7–25,3% (w zależności od gatunku).

M. Rajkowska-Myśliwiec, A. Pohoryło, M. Protasowicki

MICROELEMENTS AND TOXIC METALS IN EDIBLE MUSHROOMS COLLECTED IN THE FOREST OF WEST POMERANIAN VOIVODESHIP

Summary

Essential elements such as chromium, copper, iron, manganese and zinc play an important role in the development and proper functioning of the body. At the same time, they belong to the group of elements known as heavy metals. Excessive intake of these metals can be a serious hazard to human. The main source of these elements for man is food. They get into the food mostly from the atmosphere, soil and water. Therefore, it is important to continuously monitor their content in food.

The aim of the study was to determine the content of selected trace elements in edible mushrooms from the West Pomeranian Voivodeship. The other purpose of this study was to estimate the coverage by mushrooms the daily requirement of an adult on micronutrients.

Mushrooms were collected in mixed forests in the area of the West Pomeranian Voivodeship, near the town: Grabowo, Ińsko, Myslibórz and Wisełka. Cr, Cu, Fe, Mn, Zn were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). Among the studied microelements the highest content in mushrooms has been shown for Zn and lowest for Cr. The study shows that the mushrooms seasonally can be a good source of Cu and Zn.

PIŚMIENNICTWO

1. Leśnictwo 2012. Główny Urząd Statystyczny. Warszawa 2012. Dostępny w Internecie: http://www.stat.gov.pl/cps/rde/xbcr/gus/rf_lesnictwo_2012.pdf. – 2. *Gençcelep H., Uzun Y., Tunçtürk Y., Demirel K.*: Determination of mineral contents of wild-grown edible mushrooms. *Food Chem.*, 2009, 113: 1033-1036. – 3. *Bielawski L., Falandysz J.*: Wybrane pierwiastki w owocnikach koźlarza babki (*Leccinum scabrum*) z okolic miasta Starachowice. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2008; 41(1): 47-52. – 4. *Mendil D., Özgür D., Uluözlü D., Hasdemir E., Çađlar A.*: Determination of trace elements on some wild edible mushrooms samples from Kastamonu, Turkey. *Food Chem.*, 2004; 88: 281-285. – 5. *Niewczas J., Mitek M.*: Zawartość składników mineralnych w owocach pięciu odmian dyni olbrzymiej (*Cucurbita maxima*). *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość.*, 2010; 5(72): 77-84. – 6. www.gios.gov.pl – 7. *Nikkarinen M., Mertanen E.*: Impact of geological origin on trace element composition of edible mushrooms. *J. Food Compos. Anal.*, 2004; 16: 301-310. – 8. *Kalač P.*: Trace element contents in European species of wild growing edible mushrooms: A review for the period 2000-2009. *Food Chem.*, 2010; 122: 2-15. – 9. *Spodniewska A., Barski D., Zasadowski A.*: Zawartość kadmu i ołowiu w wybranych gatunkach grzybów pochodzących z województwa warmińsko-mazurskiego. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 2009; 47: 1-7. – 10. *Widzicka E., Bielawski, Mazur A., Falandysz J.*: Zawartość pierwiastków w owocnikach pieprznika jadalnego *Cantharellus cibarius* (Fr.) oraz w glebie spod owocników z terenu Puszczy Darżlubskiej. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2008; 42(2): 121-128.
11. *Falandysz J., Frankowska A.*: Niektóre pierwiastki metaliczne i ich współczynnik biokoncentracji w borowiku szlachetnym (*Boletus edulis*) z Puszczy Świętokrzyskiej. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2007; 40(3): 257-260. – 12. *Chojnacka A., Falandysz J.*: Badania nad składem mineralnym podgrzybka zajączka (*Xerocomus subtomentosus*) (L.). *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2007; 40(4): 337-340. – 13. *Karmańska A., Olejnik K., Wędzisz A.*: Badanie składników odżywczych trzęsaka morszczynowatego – *Termella fuciformis*. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2011; 44(2): 150-153. – 14. *Wojtasik A., Jarosz M., Stoś K.*: Normy żywienia dla populacji polskiej – nowelizacja. M.J. Wyd. Instytut Żywności i Żywnienia, Warszawa., 2012: 123-143. – 15. *Friedrich M.*: Składniki mineralne w żywieniu ludzi i zwierząt. M.F. Wyd. AR, Szczecin., 2002: 69-87.

Adres: 71-459 Szczecin, ul. Papieża Pawła VI 3