

Jolanta Florczak, Aleksandra Karmańska, Bolesław Karwowski

NIKTÓRE SKŁADNIKI ŻÓŁCIAKA SIARKOWEGO *LAETIPORUS SULFUREUS* (BULL.) MURRILL*)

Zakład Bromatologii Katedry Bromatologii
Uniwersytetu Medycznego w Łodzi
Kierownik: dr hab. n.chem. *B. Karwowski*

*Oznaczono skład chemiczny żółciaka siarkowego (*Laetiporus sulphureus*), rosnącego w warunkach naturalnych. Oznaczono zawartość: wilgoci, azotu białkowego, niebiałkowego, białka, węglowodanów po hydrolizie, „tłuszczu surowego”, popiołu oraz niektórych składników mineralnych: miedzi, cynku, żelaza, wapnia i magnezu.*

Hasła kluczowe: żółciak siarkowy, wybrane składniki chemiczne.

Key words: *Laetiporus sulfureus*, selected chemical constituents.

Pośród ogromnej liczby gatunków grzybów wielkoowocnikowych znajduje się wiele grzybów nadrzewnych prowadzących pasożytniczy lub saprofityczny tryb życia. Odżywiają się one czerpiąc soki z organizmu drzewa-żywicielela lub rozkładając martwą substancję organiczną. Mimo ich walorów smakowych są zbierane rzadko lub tylko lokalnie. Przyczynia się do tego brak tradycji oraz ograniczona znajomość tych grzybów (1).

Na pniach drzew liściastych stosunkowo często występuje żółciak siarkowy. Jest on groźnym pasożytem powodującym szybko postępującą, brunatną zgniliznę drewna. Najczęściej można go spotkać na dębach, topolach, robinjach i wierzbach. Występuje również w sadach na jabłoniach, orzechach i śliwach. Tylko wyjątkowo i bardzo rzadko poraża drzewa iglaste, głównie jodły, świerki i modrzewie. Szczególnie często występuje w parkach, alejach i na drzewach starych. Można uznać go za jeden z gatunków grzybów przyspieszających zamieranie starych, zabytkowych drzew, a w pierwszej kolejności dębów. Żółciak lokalnie może być przyczyną znacznych strat, choć ze względu na preferencje troficzne groźniejszy jest dla parków i zadrzewień niż dla lasów. Według niektórych autorów preferuje obszary cieplejsze. Porażone drewno rozpada się na pryzmatyczne klocki, które łatwo dają się rozetrzeć na pył. W spękaniach ukazują się grzybnia w postaci skórkowatych płatów. W konsekwencji może to prowadzić do powstawania rozległych ubytków w drewnie. Olbrzymie dziuple mogą w rezultacie doprowadzić do złamania się pnia pod ciężarem korony. Właśnie z tego powodu grzyb ten w sposób naturalny ogra-

* Praca finansowana z działalności statutowej Uniwersytetu Medycznego w Łodzi (Nr503/3-045-02/503-01)

nicza wiek drzew. Atakuje nawet największe i najstłyniejsze polskie dęby, jak np.: Bartka w Zagnańsku, Bażyńskiego w Kadynach czy dęby rogalińskie.

Tworzy jednoroczne owocniki, często w dachówkowatych skupieniach. Pojawiają się one na wiosnę, zwykle po intensywnych kilkunastu dniach opadach, najliczniej w maju i w czerwcu, choć lokalnie mogą wyrastać nawet do września. Występują na korze żywych, rzadziej martwych drzew. Żółciak siarkowy ma charakterystyczną, już z daleka widoczną, siarkowożółtą lub pomarańczową barwę o różowym odcieniu. Owocniki mają szerokość 10–40 cm, nie mają trzonu, przyrastają bokiem do drewna, są grube, soczyste i mięsiste. Brzeg może być podwinięty lub ostry i jest zazwyczaj jaśniejszy. Z wiekiem owocniki bledną, przebarwiając się na kolor białawy. Powierzchnia bywa nierówna, pofałdowana lub pomarszczona, lekko aksamitna w dotyku. Owocniki rosną prawie poziomo, jeden na drugim, są pozzrastane ze sobą, tworząc duże kolonie. Na powierzchni żywych owocników pojawiają się niekiedy krople bezbarwnej cieczy (zjawisko gutacji). Początkowo jaskrawa barwa owocnika zmienia się z czasem (podczas wysychania) w białawą. W skrajnych przypadkach owocnik jest błyszczący i wygląda jak polakierowany. Hymenofor jest rurkowy, przy czym siarkowożółte rurki są bardzo krótkie z małymi, kolistymi porami. Po przełamaniu owocnika ukazuje się biały mięszk o miękkiej, kruchej konsystencji. Świeżo zebrane okazy odznaczają się intensywnym, kwaskowatym smakiem i zapachem (2, 3). Starsze bywają twarde, łykowane i ciężkostrawne. Nie jest to grzyb bardzo aromatyczny, ale ma lekko „grzybowy” posmak i wygląda ładnie w potrawach. Dzięki swojej cielistej barwie po ugotowaniu może wyglądać jak jasne mięso, stąd nazywany jest w Anglii „chicken of the woods”, czyli kurczakiem leśnym.

Wielokierunkowe badania żółciaka wykazały obecność substancji biologicznie aktywnych m.in.: α -(1→3)-glukanów, kwasów laetiporowych (4–8) oraz liczne właściwości farmakologiczne: przeciwbakteryjne, antyoksydacyjne, przeciwnowotworowe, przeciwgrzybicze i insulinotropowe (9–12).

Celem pracy było oznaczenie składu chemicznego żółciaka siarkowego *Laetiporus sulphureus*, pozyskanego ze środowiska naturalnego. Postanowiono porównać skład chemiczny żółciaka z zimówką aksamitnotrzonową, która rosła na innym drzewie tego samego osiedla Łodzi.

MATERIAŁ I METODY

Materiałem do badań był susz żółciaka siarkowego – *Laetiporus sulphureus*. Grzyby zebrano późną jesienią (listopad 2013 r.) z drzewa topoli, które rosło na łódzkim osiedlu Retkinia. Grzyby suszono i rozdrobniono w młynku elektrycznym.

Oznaczono zawartość: wilgoci, węglowodanów po hydrolizie metodą Bertranda, azotu: ogólnego metodą Kjeldahla (13), białkowego (wg. Bielożierskiego-Proskurikowa) (14) i niebiałkowego: rozpuszczalnego i nierozpuszczalnego w wodzie (chityna wg Więckowskiej) (15, 16), „tłuszczu surowego” (metodą Soxhleta), popiołu za pomocą metod powszechnie stosowanych w analizie żywności (13), niektórych składników mineralnych: miedzi, cynku, żelaza oraz wapnia i magnezu za pomocą spektrometru absorpcji atomowej AVANTA Ver. 2.02. Mineralizację badanego materiału oraz certyfikowanego materiału odniesienia (LGC Standards Sp. z o.o.

NSCSZC73014 Tea przeprowadzono „na sucho” w piecu muflowym w temp. 450°C, po której próbki w postaci białego popiołu rozpuszczano w roztworze kwasu azotowego o stęż. 1 mol/dm³.

W mineralizatach oznaczono bezpośrednio poziom miedzi, żelaza i cynku. Do oznaczania magnezu i wapnia próbki rozcieńczano za pomocą roztworu chlorku lantanu (5 g/dm³), który spełniał rolę buforu spektralnego. Zawartość metali obliczano na podstawie równań regresji krzywych kalibracji przygotowanych z roztworu wzorcowego wielopierwiastkowej matrycy Ultra Scientific. Warunki pracy aparatu: przepływ powietrza – 10 dm³/min.; przepływ acetyleny – 2 dm³/min.; szczelina – 0,5 nm; prąd lampy – 5–7 mA; długość fali (nm) dla: Cu=324,7; Zn=213,86; Fe=248,3; Ca=422,7; Mg=285,2. Analiza materiału odniesienia wykazała wysoką zgodność oznaczonych zawartości wybranych metali z wartościami referencyjnymi. Średni odzysk (%) metali wyniósł dla: Zn – 102,6; Cu – 91,6; Fe – 88,4; Mg – 91,3; Ca – 87,0.

Oznaczono ogólną zawartość związków polifenolowych (18) i flawonoidów (19, 20). Całkowitą zawartość polifenoli oznaczono z odczynnikiem Folina-Ciocalteua. Absorbancję roztworów mierzono przy długości fali $\lambda=760$ nm. Całkowitą zawartość polifenoli przeliczono na kwas kawowy. Oznaczenie całkowitej zawartości flawonoidów wykonano spektrofotometrycznie z metanolem roztworem chlorku glinu (AlCl₃). Absorbancję mierzono przy długości fali 425 nm. Otrzymane wyniki odnoszono do krzywej wzorcowej dla kwercetyny.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Zawartość wilgoci oznaczona metodą suszarkową (suszenie w temp. 105°C) wyniosła – 8,55 g/100 g suszu (sucha masa – 91,45 g/100 g).

Za pomocą metody Kjeldahla oznaczono azot ogólny w ilości – 3,25 g/100 g s.m. oraz azot związków niebiałkowych rozpuszczalnych w wodzie na poziomie 0,88 g/100 g s.m. Azot związków niebiałkowych nierozpuszczalnych w wodzie (chitynę) oznaczono kolorymetrycznie. Jej zawartość w żółciaku siarkowym wynosiła 0,11 g/100 g s.m. Na podstawie uzyskanych wyników obliczono zawartość azotu ogólnego – w ilości 3,25 g/100 g s.m. i białka rzeczywistego – w ilości 15,52 g/100 g s.m.(tab.I).

Ogólna zawartość węglowodanów oznaczona po hydrolizie wynosi 65,88 g/100 g s.m., natomiast substancji tłuszczowych 3,68 g/100 g s.m. Oznaczono również popiół całkowity w ilości 6,27 g/100 g s.m. (tab. II). W popiele określono poziom niektórych składników mineralnych. Wśród nich następujące ilości metali w mg/100 g s.m.: Zn – 0,21; Fe – 2,88; Cu – 0,52; Ca – 1,02 oraz Mg – 2,90 (tab. III).

W żółciaku oznaczono również całkowitą zawartość polifenoli w ilości 0,31 g/100 g suszu oraz flawonoidów na poziomie 0,28 mg/100 g suszu.

Wyniki badań żółciaku siarkowego porównano ze składem chemicznym zimówki aksamitnotrzonowej (tab. II i III). Porównanie przeprowadzone w oparciu o test *One Way Anova* wykazało statystycznie istotne różnice dotyczące zawartości związków azotowych między żółciakiem i zimówką. Zaobserwowano niższy poziom azotu chitynowego oraz chityny w żółciaku. Zawartość węglowodanów w żółciaku siarko-

Tabela I. Zawartość związków azotowych w suszu żółciaka siarkowego

Table I. Content of nitrogen compounds in dried *Laetiporus sulphureus*

Żółciak siarkowy	Azot ogólny N ₀	Azot związków niebiałkowych		Azot białkowy N _B	Białko rzeczywiste (N _B × 6,25)
		rozpuszczalnych w wodzie N _{NB}	nierozpuszczalnych w wodzie N _{CH}		
g /100 g suszu	2,97 ± 0,0451 (100%)	0,81 ± 0,0276 (27,15%)	0,110 ± 0,0040 (3,57%)	2,06 (69,28%)	12,86
g /100 g s. m.	3,25 ± 0,0494 (100%)	0,88 ± 0,0304 (27,10%)	0,12 ± 0,0043 (3,57%)	2,48 (76,47%)	15,52

n=6 (liczba próbek); SD± odchylenie standardowe

Tabela II. Porównanie wyników badań suszu żółciaka siarkowego i zimówki aksamitnotrzonowej (g/100 g s. m.)

Table II. Dry matter content of *Laetiporus sulphureus* vs. that of *Flammulina velutipes* (mg/100 g DM)

Badany parametr		Zimówka aksamitnotrzonowa	Żółciak siarkowy
Azot ogólny	n=6	4,12 ± 0,067*	3,25 ± 0,0494
Azot zw. niebiałk. rozp. w wodzie	n=6	0,77 ± 0,007	0,88 ± 0,0304*
Chityna	n=6	8,16 ± 0,037*	0,11 ± 0,0413
Azot chitynowy	n=6	0,56 ± 0,039*	0,12 ± 0,0043
Azot białkowy	n=6	2,78 (67,53%)*	2,48 (76,47%)
Węglowodany	n=8	32,48 ± 0,408	65,88 ± 0,578*
Tłuszcz „surowy”	n=6	6,41 ± 0,578*	3,68 ± 0,202
Popiół	n=6	10,67 ± 0,582*	6,27 ± 0,311

n – ilość próbek; ±SD – odchylenie standardowe; * – różnice statystycznie istotne (p ≤ 0,001).

Tabela III. Zawartość substancji mineralnych w żółciaku siarkowym i zimówce aksamitnotrzonowej (mg/100 g s.m.)

Table III. Contents of minerals in *Laetiporus sulphureus* and *Flammulina velutipes* (mg/100 g DM)

Składnik mineralny		Zimówka aksamitnotrzonowa	Żółciak siarkowy
Miedź	n=6	0,26 ± 0,055	0,52 ± 0,093*
Cynk	n=6	2,19 ± 0,057*	0,22 ± 0,012
Żelazo	n=6	13,48 ± 0,82*	2,88 ± 0,12
Wapń	n=6	79,25 ± 0,33*	1,02 ± 0,77
Magnez	n=6	152,27 ± 1,038*	2,90 ± 0,45

n – liczba próbek; ±SD – odchylenie standardowe; * – różnice statystycznie istotne (p ≤ 0,001).

wym jest wyższa w porównaniu do zimówki (różnica statystycznie istotna $p \leq 0,001$). Oznaczona zawartość „tłuszczu surowego” jest istotnie statystycznie niższa w żółciaku w porównaniu do zimówki aksamitnotrzonowej ($p \leq 0,001$).

Korzystając z testu *t-Studenta* oraz testu *One Way Anova* sprawdzono czy występują statystycznie istotne różnice między porównywanymi gatunkami w odniesieniu do zawartości składników mineralnych. Zawartość cynku, żelaza, wapnia i magnezu jest wyższa w zimówce – różnice statystycznie istotne ($p \leq 0,001$). Tylko zawartość miedzi w żółciaku siarkowym jest istotnie statystycznie wyższa w porównaniu do zimówki aksamitnotrzonowej ($p \leq 0,001$) (tab. III). Przeprowadzone badania są potwierdzeniem wcześniejszych obserwacji, że wchłanianie metali i ich poziom w grzybach jest cechą gatunkową.

Porównanie zawartości substancji ważnych w żywieniu człowieka m.in.: substancji białkowych, tłuszczowych i mineralnych w żółciaku siarkowym i zimówce aksamitnotrzonowej pozwala stwierdzić, że bardziej wartościowa pod względem żywieniowym jest zimówka. Żółciak wyróżnia się tylko wysokim poziomem węglowodanów.

J. Florczak, A. Karmańska, B. Karwowski

SOME COMPONENTS OF *LAETIPORUS SULFUREUS* (BULL.) MURRILL

Summary

Chemical composition of *Laetiporus sulphureus* growing in natural conditions were Contents of: moisture, protein- and non-protein nitrogen, carbohydrates after hydrolysis, crude fat, ash and selected minerals (copper, zinc, calcium, iron, magnesium and manganese) were determined.

The moisture was determined by drying in an oven at 105°C. Total nitrogen (3.24 g/100 g DM) was determined by the Kjeldahl method, while the contents of water-soluble non-protein nitrogen compounds were assayed by the Bielozersky/Proskuryakov method. Colorimetric method was used for the determination of water-insoluble non-protein nitrogen compounds (chitins). Protein nitrogen content was calculated from the content of total nitrogen, water-soluble and non-water-soluble non-protein nitrogen compounds. Carbohydrates (65.88 g/100 g DM) were determined by the Bertrand method. The content of fat (3.68 g/100 g DM) was determined by the Soxhlet method. Total ash was determined by roasting the dried *Laetiporus sulphureus* in a muffle furnace at 450°C. The contents of individual metals were determined by means of Atomic Absorption Spectrometry (AAS). It was found that iron (2.88 mg/100 g DM) and magnesium (2.90 mg/100 g DM) were most abundant metals.

PIŚMIENNICTWO

1. Gumińska B., Wojewoda W.: Grzyby i ich oznaczanie, PWRiL, Warszawa 1988. – 2. Svrcek M., Vancura B.: Grzyby Środkowej Europy, PWRiL, Warszawa 1987. – 3. <http://www.grzyby.net/laetiporus-sulphureus.htm>. – 4. Wiater A., Pleszczyńska M., Szczodrak J., Próchniak K.: α -(1-3)-glukany ściany komórkowej żółciaka siarkowego – *Laetiporus sulphureus* (Bull.:Fr.) Murrill – izolacja, charakterystyka i zastosowanie do indukcji syntezy mutanazy. *Biotechnol.* 2008; 81: 174-189. – 5. Seo M., Kang B., Park J., Kim M., Lee H., Choi Y., Jeong Y.: Biochemical Characterization of the Exopolysaccharide Purified from *Laetiporus sulphureus* Mycelia. *J.Microbiol. Biotechnol.* , 2011; 21: 1287-1293. – 6. Davoli P., Mucci A., Schenetti L., Weber R.W.S.: Laetiporic acids, a family of non-carotenoid polyene pigments from fruit-bodies and liquid cultures of *Laetiporus sulphureus* (Polyporales, Fungi). *J. Biosci. Bioeng.*, 2005: 817-823. – 7. Davoli P., Mucci A., Weber R.W.S.: Laetiporic acid, a new polyene pigment from the wood-rotting basidiomycete *Laetiporus sulphureus* (Polyporales, Fungi). *J. Biosci. Bioeng.*, 2004;

- 1075-1078. – 8. Lee J. W., Park J. Y., Kwon M., Choi I. G.: Purification and characterization of a thermostable xylanase from the brown-rot fungus *Laetiporus sulphureus*. J. Biosci. Bioeng., 2008; 33-37. – 9. Lung M. Y., Huang W. Z.: Antioxidant properties of polysaccharides from *Laetiporus sulphureus* in submerged cultures. Academic J., 2012; 6350-6358. – 10. Turkoglu A., Duru M., Mercan N., Kivrak I., Gezer K.: Antioxidant and antimicrobial activities of *Laetiporus sulphureus* (Bull.) Murrill. Food Chem. 2007; 101: 267-273.
11. Parvu M., Andrei A., Rosca-Casian O.: Antifungal Activity of *Laetiporus sulphureus* mushroom extract. Contrib. Bot., 2010, 45: 65-70. – 12. Hwang H., Lee S., Baek Y., Kim S., Jeong Y., Yun J.: Production of extracellular polysaccharides by submerged mycelial culture of *Laetiporus sulphureus* var. *miniatus* and their insulinotropic properties. Appl. Microbiol. Biotechnol., 2008; 78: 419-429. – 13. Krauze S., Bożyk Z., Piekarski Z.: Podręcznik analityka żywnościowego, PZWiL, Warszawa, 1962. – 14. Bieloziński A., Proskuriakow M.: Praktyczeskoje rukowodztwo po biochemii, Moskwa, 1951 tłum. pol. Warszawa, 1954. – 15. Więckowska E.: Oznaczanie chityny w grzybach. Mikol. Stos. 1968; 1(2): 65-71. – 16. Więckowska E.: Oznaczanie chityny na podstawie zawartości glukozoaminy. Chemia Analityczna, 1968; 13(6): 1310. – 17. Pinta M.: Absorbcyjna spektrometria atomowa – zastosowanie w analizie chemicznej, PWN, Warszawa, 1977. – 18. Sikora K., Jurczak M., Jarysz M., Bylka W.: Oznaczanie zawartości flawonoidów i związków polifenolowych w kwiatkach przelotu pospolitego *Anthyllis vulneraria* L.. Post. Fitoter. 2011, 2: 85-88. – 19. Mirończuk-Chodakowska, Witkowska A., Zujko M.: Zawartość flawonoidów w jadalnych grzybach leśnych. Bromat. Chem. Toksykol., 2012; 45(3): 665-668. – 20. Gursoy N., Sarikurkcü C., Mustafa C., Solak M.: Antioxidant activities, metal contents, total phenolics and flavonoids of seven *Morchella* species. Food and Chem. Toxicol., 2009; 47: 2381-2388.

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