

Zawartość wybranych metali ciężkich w grzybach jadalnych

Beata Kuziemska^{1*}, Andrzej Wysokiński¹, Dawid Jaremko¹,
Maria Popek¹, Monika Kożuchowska¹

¹ Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny, Wydział Przyrodniczy, Instytut Agronomii, Zakład Gleboznawstwa i Chemii Rolniczej, ul. Prusa 14, 08-110 Siedlce

* Autor do korespondencji: beata.kuziemska@uph.edu.pl

STRESZCZENIE

Celem przeprowadzonych badań było oznaczenie zawartości żelaza, manganu, miedzi, cynku i niklu w grzybach leśnych – podgrzybku brunatnym (*Xerocomus badius*), a także pochodzących z upraw celowych – pieczarce białej i brązowej (*Agaricus bisporus*) oraz bocznika ostrogowatym (*Pleurotus ostreatus*). Grzyby leśne pochodziły z kompleksów leśnych położonych w województwie mazowieckim w powiatach: siedleckim, sokołowskim, łosickim i łukowskim. Pieczarki białe i brązowe oraz boczniki zakupiono w lokalnych sklepach sieci: „Społem”, „Topaz”, „Kaufland” i „Warzywniak”. Zawartość metali ogółem oznaczono metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą indukcyjnie wzbudzoną, po wcześniejszej mineralizacji materiałów na „sucho” w piecu muflowym w temperaturze 450°C i rozpuszczeniu popiołu w 10% roztworze HCl. Największą średnią zawartość cynku i manganu ogółem zawierał podgrzybek brunatny, miedzi – pieczarka brązowa, niklu – pieczarka biała, a żelaza – bocznik ostrogowaty. Najmniejszą zawartość ogółem miedzi, cynku, i niklu oznaczono w boczniku ostrogowatym, a żelaza i manganu w pieczarce białej. Przeprowadzona analiza statystyczna wykazała istotne zależności między średnią zawartością żelaza i niklu oraz manganu i cynku w analizowanych grzybach, o czym świadczą wysokie wartości współczynników korelacji liniowej, odpowiednio – 0,77 i 0,86.

Słowa kluczowe: grzyby jadalne, metale ciężkie

The content of some heavy metals in edible mushrooms

ABSTRACT

The aim of the study was to determine the content of iron, manganese, copper, zinc and nickel in forest mushrooms (*Xerocomus badius*), as well as white and brown mushrooms (*Agaricus bisporus*) and oyster mushroom (*Pleurotus ostreatus*). The forest mushrooms came from the forest complexes located in the Mazovia voivodship in the Siedlce, Sokolow, Losice and Lukow counties. The white and brown mushrooms as well as oyster mushrooms were purchased at local chain stores. The total metals content was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES), after prior “dry” mineralization of the materials in a muffle furnace at 450°C and dissolution of the obtained ash in a 10% HCl solution. The largest average total content of zinc and manganese was found in forest mushrooms, copper – brown mushrooms, nickel – white mushrooms, and iron – oyster mushrooms. The smallest total content of copper, zinc and nickel was determined in oyster mushrooms, and iron and manganese in white mushrooms. The statistical analysis showed significant relationships between the average iron and nickel content as well as manganese and zinc in the analyzed mushrooms, as evidenced by the high values of linear correlation coefficients, 0.77 and 0.86, respectively.

Keywords: edible mushrooms, heavy metals

WSTĘP

Zawartość mikroelementów i metali ciężkich w roślinach oraz żywności pochodzenia roślinnego i zwierzęcego jest zagadnieniem bardzo

istotnym. W ostatnich latach szczególną uwagę zwraca się na tzw. żywność funkcjonalną, do której wg Solomona i in. [1999] zalicza się grzyby. Zgodnie z definicją Unii Europejskiej „grzyby są produktami, wykazującymi udokumentowany

badaniami naukowymi korzystny wpływ na zdrowie ponad ten, który wynika z obecności w nich składników odżywczych tradycyjnie uznanych za niezbędne”.

Zarówno w Polsce, jak i krajach Europejskich są one popularnym i cennym surowcem spożywczym. Aktualnie nie ma precyzyjnych danych dotyczących spożycia grzybów leśnych w Polsce, ale wg Sas-Golak i in. [2011] przyjmuje się, że średnie roczne spożycie wynosi około kilku kilogramów świeżej masy na osobę, chociaż w niektórych regionach może być kilkukrotnie wyższe. Siwulski i in. [2014] podają, że wartość odżywcza grzybów wynika z występowania w owocnikach białek, sacharydów, kwasów tłuszczowych, witamin i składników mineralnych oraz błonnika pokarmowego. Powszechnie spożywane gatunki zawierają ok. 1,5–3,6% białka w św. m., 4,7–6,9% sacharydów ogółem z czego 2,7–3,9% stanowi błonnik oraz od 2 do 8% s.m. kwasów tłuszczowych. Białko występujące w grzybach charakteryzuje się bardzo dobrą przyswajalnością, dochodzącą do 90%, a około 75% całkowitej zawartości kwasów tłuszczowych stanowią niezbędne kwasy nienasycone, wśród których największe znaczenie mają kwas linolenowy, oleinowy. Są one również cennym źródłem składników mineralnych, głównie wapnia, magnezu, potasu i fosforu oraz mikroelementów miedzi, cynku, manganu, molibdenu i żelaza [Mattila i in. 2001].

Stanowią też one cenne źródło witamin, zwłaszcza ryboflawiny (B_2), niacyny (B_3), folacyny (B_9) oraz związków biologicznie aktywnych zapobiegających powstawaniu chorób nowotworowych, układu krążenia i jednocześnie wspomagających ich leczenie [Rajewska i Bałasińska 2004]. Badania prowadzone przez Kalac i Svobolę [2000], Falandysza i Bielawskiego [2001, Falandysza i in. 2006, Falandysza i Chojnacką [2007], Falandysza i Frankowską [2007] oraz Sas-Golak i in. [2011] wykazały jednak, że grzyby charakteryzują się wysoką zdolnością do kumulowania w owocnikach metali ciężkich i mogą spełniać w środowisku rolę biowskaźników, określających skażenia tymi metalami gleb. Zdolność ta jest cechą gatunkową.

Celem przeprowadzonych badań było oznaczenie zawartości żelaza, manganu, miedzi, cynku i niklu w grzybach leśnych – podgrzybku brunatnym (*Xerocomus badius*), a także pochodzących z upraw celowych – pieczarce białej i brązowej (*Agaricus bisporus*) oraz bocznika ostrogowatym (*Pleurotus ostreatus*).

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Materiał do badań stanowiły grzyby leśne – podgrzybek brunatny (*Xerocomus badius*) oraz pochodzące z upraw celowych – pieczarki białe i brązowe (*Agaricus bisporus*) i bocznik ostrogowaty (*Pleurotus ostreatus*). Podgrzybek brunatny jako grzyb jadalny został zakwalifikowany zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 18 sierpnia 1993 [Dz. U. 79, poz. 374]. Grzyby leśne pochodziły z kompleksów leśnych położonych w województwie mazowieckim, w powiatach: siedleckim, sokołowskim, łukowskim i łosickim. Próby pozyskano w miesiącach wrzesień – październik 2016 roku. Pieczarki białe i brązowe oraz boczniki ostrogowate zakupiono w lokalnych sklepach sieci: „Społem”, „Topaz”, „Kaufland” i „Warzywniak”. Dla każdego z gatunków pobrano po 20 prób, a próbę jednostkową stanowiło 5 owocników.

Zawartość metali ogółem oznaczono metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą indukcyjnie wzbudzoną, po wcześniejszej mineralizacji materiałów „na sucho” w piecu muflowym w temperaturze 450°C i rozpuszczeniu popiołu w 10% roztworze HCl. Wyniki badań opracowano statystycznie za pomocą programu Statistica 12Pl (StatSoft). W celu sprawdzenia istotności różnic pomiędzy średnią zawartością oznaczanych pierwiastków w poszczególnych gatunkach grzybów przeprowadzono jednoczynnikową analizę wariancji i test Tukeya. Średnie połączono w jednorodne grupy na poziomie istotności $\alpha < 0,05$. Dodatkowo wykonano analizę korelacji liniowej całkowitej zawartości oznaczanych pierwiastków w próbkach grzybów.

WYNIKI I DYSKUSJA

Skład chemiczny, w tym zawartość metali w grzybach dziko rosnących, pozyskiwanych ze stanowisk naturalnych, jak też uprawianych celowo jest przedmiotem licznych prac (Sas-Golak i in. 2011, Kalembasa i in. 2012, Adamiak i in. 2013, Florczak i in. 2014, Siwulski i in. 2014).

Przeprowadzone badania wykazały, że zawartość wybranych metali – miedzi, cynku, niklu, żelaza i manganu w analizowanych grzybach – podgrzybku brunatnym (*Xerocomus badius*), pieczarce białej i brązowej (*Agaricus bisporus*) oraz bocznika ostrogowatym (*Pleurotus ostreatus*) modyfikuje ich gatunek (tab. 1 i tab. 2).

Tabela 1. Statystyki opisowe całkowitej zawartości miedzi, cynku, niklu, żelaza i manganu ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{s.m.}$) w analizowanych grzybach**Table 1.** Descriptive statistic of total content of copper, zinc, nickel, iron and manganese ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{DM}$) in analyzed mushrooms

Pierwiastek	Średnia	Minimum	Maksimum	Odchylenie standardowe	Współczynnik zmienności
Pieczarki białe (<i>Agaricus bisporus</i>)					
Cu	21,6b	17,6	24,9	2,74	12,7
Zn	29,8a	23,6	48,8	8,06	27,1
Ni	1,94a	0,460	3,89	1,38	71,1
Fe	103a	41,6	205	56,0	54,1
Mn	1,32a	1,16	1,78	0,190	14,8
Pieczarki brązowe (<i>Agaricus bisporus</i>)					
Cu	27,7b	19,1	40,1	9,40	33,9
Zn	31,3a	24,8	35,2	4,79	15,3
Ni	1,46a	0,180	3,66	1,22	83,6
Fe	87,4a	51,1	104	20,1	23,0
Mn	1,53ab	1,41	1,71	0,130	8,34
Boczniki (<i>Pleurotus ostreatus</i>)					
Cu	8,72a	5,54	11,6	2,95	33,9
Zn	25,7a	23,16	28,5	2,14	8,32
Ni	1,16a	0,330	4,44	1,61	139
Fe	166a	83,3	317	83,7	50,4
Mn	1,83b	1,61	1,99	0,150	8,36
Podgrzybki brunatne (<i>Xerocomus badius</i>)					
Cu	26,9b	17,1	38,4	8,64	32,2
Zn	60,6b	44,3	84,0	13,6	22,4
Ni	1,92a	0,470	6,53	2,03	106
Fe	109a	53,9	366	100	91,9
Mn	2,54c	2,11	3,06	0,340	13,2

Comments: *SD* – standard deviation, *RSD* – relative standard deviation (%).a, ab, b, c – jednorodne grupy średnich na poziomie istotności $\alpha < 0,05$, homogeneous groups of means at $\alpha < 0,05$.**Tabela 2.** Współczynniki korelacji liniowej pomiędzy ogólną zawartością Cu, Zn, Ni, Fe i Mn w analizowanych grzybach**Table 2.** Linear correlation coefficients between Cu, Zn, Ni, Fe i Mn content in analyzed mushrooms

Pierwiastek	Fe	Mn	Cu	Zn	Ni
Fe	-	0,26	-0,42	0,19	0,77**
Mn	0,26	-	0,14	0,86**	0,22
Cu	-0,42	0,14	-	0,32	-0,13
Zn	0,19	0,86**	0,32	-	0,42
Ni	0,77**	0,22	-0,13	0,42	-

Najwięcej cynku i manganu oznaczono w podgrzybku brunatnym – odpowiednio: cynku – $60,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{s.m}$ (zakres od 44,3 do 84,0 przy wartości współczynnika zmienności 22,4%); manganu – $2,54 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{s.m}$ (zakres od 2,11 do 3,06, przy wartości współczynnika zmienności 13,2%); żelaza w boczniku ostrogowatym – $166 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m}$ (zakres od 83,8 do 317,0 przy wartości współczynnika zmienności 50,4%), miedzi w pieczarce brązowej – $27,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{s.m}$ (zakres

od 19,1 do 40,1, przy wartości współczynnika zmienności 33,9%) a niklu w pieczarce białej – $1,94 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{s.m}$ (zakres od 0,46 do 3,89 przy wartości współczynnika zmienności 71,1%).

Najmniejszą ilość miedzi, cynku i niklu oznaczono w owocnikach bocznika ostrogowatego – odpowiednio: Cu – $8,72 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{s.m}$ (zakres od 5,54 do 11,6, przy wartości współczynnika zmienności 33,9%); Zn – $25,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{s.m}$ (zakres od 23,16 do 28,5, przy wartości współczynnika

zmienności 8,32%), Ni – 1,16 mg·kg⁻¹s.m (zakres od 0,33 do 4,44, przy wartości współczynnika zmienności 139%). Spośród analizowanych gatunków najmniejszą ilością żelaza charakteryzowały się pieczarki brązowe – średnio 87,4 mg·kg⁻¹s.m (zakres od 51,1 do 104, przy wartości współczynnika zmienności 23%), a manganu – pieczarki białe – średnio 1,32 mg·kg⁻¹s.m (zakres od 1,16 do 1,78, przy wartości współczynnika zmienności 14,8%).

Florczak i in. [2014] badali skład chemiczny bocznika ostrogowatego i oznaczyli w nim średnią zawartość miedzi na poziomie 2,70 mg·kg⁻¹s.m, cynku – 4,39 mg·kg⁻¹s.m, a żelaza – 84,3 mg·kg⁻¹s.m. Kalembasa i in. [2012] prowadzili prace dotyczące zawartości pierwiastków śladowych i metali ciężkich w owocnikach pieczarek (*Agaricus bisporus*) i stwierdzili, że zawierały one: miedzi – 22,8 mg·kg⁻¹s.m (zakres od 16,2 do 32,3), cynku – 48,5 mg·kg⁻¹s.m (zakres od 35,0 do 59,8) i niklu – 0,248 mg·kg⁻¹s.m (zakres od 0,101 do 0,78).

W badaniach prowadzonych przez Adamiak i in. [2013], dotyczących zawartości metali ciężkich w wybranych gatunkach grzybów leśnych pochodzących z Wysoczyzny Siedleckiej, średnia zawartość miedzi, cynku i niklu w podgrzybku brunatnym wynosiła odpowiednio: Cu – 23,4 mg·kg⁻¹s.m (zakres od 22,3 do 25,4); Zn – 126 mg·kg⁻¹s.m (zakres od 121 do 131) i Ni – 1,66 mg·kg⁻¹s.m (zakres od 1,44 do 2,14).

Chojnacka i Falandysz [2007] prowadzili badania nad składem mineralnym podgrzybka zajączka (*Xerocomus subtomentosus*) zebranego z czterech stanowisk usytuowanych na terenie Polski północnej i wykazali, że badany przez nich gatunek zawierał odpowiednio: Cu od 11 do 42 mg·kg⁻¹s.m, Fe od 18 do 234 mg·kg⁻¹s.m i Zn od 78 do 261 mg·kg⁻¹s.m.

Otrzymane w badaniach własnych rezultaty są zbliżone do uzyskanych przez Chojnacką i Falandysza [2007], Kalembasę i in. [2012] oraz Adamiak i in. [2013], jednak różnią się zdecydowanie od podanych przez Florczaka i in. [2014], a dotyczących składu chemicznego bocznika ostrogowatego. Można to łączyć z faktem, że Florczak i in [2014] pozyskiwali bocznika ostrogowatego ze stanowisk naturalnych, zlokalizowanych na terenach zielonych łódzkiego osiedla Rethinia, natomiast w badaniach własnych analizowano ten gatunek z upraw celowych, co dowodzi ponadto, że skład chemiczny grzybów modyfikuje podłoże.

Przeprowadzona analiza statystyczna wykazała istotne korelacje pomiędzy średnią zawartością żelaza i niklu oraz manganu i cynku w analizowanych gatunkach grzybów jadalnych, o czym świadczą wysokie wartości współczynników korelacji liniowej, wynoszące odpowiednio: dla Fe i Ni $r = 0,77^*$ i dla Mn i Zn $r = 0,86^{**}$.

W podsumowaniu przeprowadzonych badań należy stwierdzić, że zawartość analizowanych metali w owocnikach wybranych grzybów jadalnych modyfikuje ich gatunek i pochodzenie. Podgrzybek brunatny pozyskiwany ze stanowisk naturalnych zawierał większą ilość cynku i manganu niż gatunki pozyskiwane z upraw celowych, które z kolei gromadziły większą ilość żelaza, miedzi i niklu. W przeprowadzonych badaniach nie wykazano nadmiernej kumulacji oznaczanych metali w analizowanych gatunkach grzybów jadalnych.

WNIOSKI

Badane grzyby miały zróżnicowaną zawartość badanych metali. Największą średnią zawartość cynku i manganu zawierał podgrzybek brunatny, miedzi – pieczarka brązowa, niklu – pieczarka biała, a żelaza – bocznik ostrogowaty.

Najmniejszą ilość miedzi, cynku i niklu oznaczono w boczniku ostrogowatym, a żelaza i manganu w pieczarce białej.

W rozpatrywanych gatunkach grzybów nie stwierdzono nadmiernej kumulacji badanych metali.

PIŚMIENNICTWO

1. Adamiak E.A., Kalembasa S., Kuziemska B., 2013. Zawartość metali ciężkich w wybranych gatunkach grzybów jadalnych. *Acta Agrophysica*, 20(1), 7–16.
2. Chojnacka A., Falandysz J., 2007. Badania nad składem mineralnym podgrzybka zajączka (*Xerocomus subtomentosus* L.). *Bromat. Chem. Toksykol.* – XL, 337–340.
3. Falandysz J., Chojnacka A., 2007. Arsen, kadm, ołów i rtęć w podgrzybku brunatnym (*Xerocomus radius*), a tolerancje. *Roczn. PZH*, 58(2), 389–401.
4. Falandysz J., Frankowska A., 2007. Niektóre pierwiastki metaliczne i ich współczynniki bioakumulacji w borowiku szlachetnym (*Boletus edulis*) z Puszczy Świętokrzyskiej. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 40(3), 252–260.

5. Falandysz J., Chojnacka A., Frankowska A. 2006. Arsen, kadm, ołów i rtęć w borowiku szlachetnym (*Boletus edulis*), a tolerancje. Roczn. PZH, 57(4), 325–339.
6. Falandysz J., Bielawski L., 2001. Mercury Content of Wild edible mushrooms collected near the town of Augustow. Polish Journal of Environmental Studies., 10(1), 67–71.
7. Florczak J., Chudy J., Barasińska M., Karwowski B., 2014. Wybrane składniki odżywcze grzybów dziko rosnących: uszaka bżowego (*Hirneola auricula judae*), bocznika ostrogowatego (*Pleurotus ostreatus*), i zimówki aksamitnotrzonowej (*Flammulina velutipes*). Bromat. Chem. Toksykol. XLVII, 4, 876–882.
8. Kalac P., Svoboda L., 2000. A review of trace element concentrations in edible mushrooms. Food Chem. 69, 273–281.
9. Kalembsa D., Becher M., Rzymowski D., 2012. Wybrane pierwiastki śladowe oraz metale ciężkie w podłożu, okrywie i owocnikach pieczarki (*Agaricus bisporus*). Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 52, 86–92.
10. Mattila P., Könkö K., Euroła M., Pihlava J.A., Stola J., Vahteisto L., Hieraniemi V., Kumpulainen J., Valtonen M., Pironen V., 2001. Contents of vitamins, mineral elements, and some phenolic compounds in cultivated mushrooms. J. Agric. Food Chem., 49, 2343–2348.
11. Rajewska J., Bałasińska B., 2004. Biologically active compounds of edible mushrooms and their beneficial impact on health. Postępy High Med Dośw., 58, 352–357.
12. Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 18 sierpnia 1993 roku (Dz.U. 79, poz. 374).
13. Sas-Golak I., Sobieralski K., Siwulski M., Lisiecka J., 2011. Skład, wartość odżywcza oraz właściwości zdrowotne grzybów pozyskiwanych ze stanowisk naturalnych. Kosmos. Problemy Nauk Biologicznych, 60, 483–490.
14. Siwulski M., Sobieralski K., Sas-Golak I., 2014. Wartość odżywcza i prozdrowotna grzybów. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, (92), 16–28.
15. Solomon P., Wasser S.P., Weis A., 1999. Therapeutic effects of substances occurring in higher Basidiomycetes mushrooms: a modern perspective. Critical Rev. Immunol, 19, 65–96.
16. Stolarska A., Przybulewska A., 2006. Zawartość metali w suszach grzybowych. J. Elementom., 11(2), 207–211.