

JERZY FALANDYSZ

SELEN W WYBRANYCH GATUNKACH GRZYBÓW Z TERENU POLSKI

SELENIUM IN SELECTED SPECIES OF MUSHROOMS FROM POLAND

Zakład Chemii Środowiska i Ekotoksykologii
Uniwersytet Gdański
80-952 Gdańsk, ul. Sobieskiego 18
E-mail: jfalandy@chemik.chem.univ.gda.pl
Kierownik: prof. dr hab. J. Falandysz

Oznaczono zawartość selenu w kapeluszach, trzonach lub całych owocnikach borowika szlachetnego, koźlarza babki, czubajki kani, muchomora czerwonego i krowiaka podwiniętego (ogółem 257 próbek) zebranych na obszarze, odpowiednio, Puszczy Augustowskiej, Puszczy Noteckiej, Tatr, Sudetów, Warmii, Mazur i Pomorza w latach 1998–2001.

WSTĘP

Badania nad występowaniem selenu w żywności i różnych elementach składowych środowiska przyrodniczego, tworzonych przez ten metaloid związkach w żywności i ich wchłanianiem (dostępnością) z przewodu pokarmowego oraz wielkością spożycia selenu pozostają bardzo aktualne [7]. Wynika to m. in. z faktu niezbędności selenu dla człowieka z jednej strony a silną toksycznością (zwłaszcza połączeń nieorganicznych), i zatem małą różnicą pomiędzy wielkością dawki toksycznej (ok. 700 do 800 µg dziennie) oraz wielkością dziennego zapotrzebowania (50–200 µg/24 h), czy nawet do 500 µg), z drugiej [10, 13, 15]. Wielkość maksymalnie dopuszczalnego dziennego pobrania Se (IV i VI) niektóre źródła określają na 550 µg, a pod postacią kwasów selenoaminowych na 775 µg [2].

Inny problem stanowią duże trudności analityczne związane z oznaczaniem ilościowym śladów selenu ogółem w żywności czy materiałach środowiskowych oraz wiarygodność publikowanych danych co wiąże się z zapewnieniem i kontrolą jakości analitycznej wyników [6], a nie wspominając o badaniu stopnia utlenienia, form występowania lub oznaczaniu ilościowym konkretnych związków selenu.

W doświadczeniu ze zwierzętami wykazano, że związki selenu zawarte w borowiku szlachetnym (*Boletus edulis*) i pieczarce dwuzarodnikowej (*Agaricus bisporus*) są niezbyt dobrze wchłaniane z przewodu pokarmowego [2, 12]. Umiarkowana biodostępność selenu zawartego w grzybach może być pochodną występowania tego metaloidu m. in. w połączeniach z niestrawną chityną i polisacharydami [2].

Z przeglądu polskiego piśmiennictwa naukowego (Roczniki PZH, Bromatologia i Chemia Toksykologiczna itd.) dotyczącego badań nad występowaniem pierwiastków metalicznych i metaloidów w żywności wytwarzanej czy dostępnej na rynku krajowym można wno-

sić, że mało jest danych dotyczących selenu [4, 8, 9]. Jedna z publikacji dotyczy występowania selenu w niektórych gatunkach grzybów jadalnych [8].

MATERIAŁ I METODYKA

Przedmiotem badań było pięć gatunków grzybów, w tym trzy gatunki jadalne: borowik szlachetny (*Boletus edule*), koźlarz babka (*Leccinum scabrum*) i czubajka kania (*Macrolepiota procera*) oraz dwa niejadalne: krowiak podwinięty (*Paxillus involutus*) i muchomor czerwony (*Amanita muscaria*) z terenu Polski. Owocniki wymienionych gatunków grzybów zebrano w różnych rejonach kraju w latach 1998–2001 (Tabela I).

Owocniki grzybów przygotowano do badań zgodnie z wcześniej przyjętymi kryteriami [5]. Zawartość selenu ogółem oznaczono w ok. 0,1 g podwielokrotności sproszkowanej próbki zgodnie z metodą podaną w szczegółach w publikacji *Anana* i wsp. [1]. Po rozтворzeniu próbek, odpowiednio, całych owocników, kapeluszy lub trzonów (łącznie 257 próbek) w roztworze stężonego kwasu azotowego w pojemnikach z teflonu – pod ciśnieniem w kuchence mikrofalowej – zawartość selenu oznaczono techniką generacji wodorków (HVG-1 hydride system, Shimadzu, Kyoto, Japan) w połączeniu z spektrometrią mas. Rzetelność zastosowanej metodyki rygorystycznie kontrolowano poprzez uczestnictwo w międzynarodowych badaniach kalibracyjnych, okresową analizę certyfikowanych biologicznych materiałów odniesienia oraz bieżącą, wewnątrzlaboratoryjną kontrolę wielkości odzysku i ślepej próbki [1].

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Spośród zbadanych gatunków grzybów zdecydowanie większą zawartością selenu cechowały się owocniki borowika szlachetnego, czubajki kani i muchomora czerwonego, a mniejszą koźlarza babki i krowiaka podwiniętego (Tabela I).

W przypadku borowika szlachetnego badano tylko kapelusze. Wykazane różnice w wartościach średnich stężeń selenu w kapeluszach borowika w zależności od miejsca zebrania – od 8700 ng/g masy suchej (Tatry) i 15000 ng/g (Kaszuby) do 29000 ng/g (Mazury) i 32000 ng/g (Sudety) sugerują na znaczny wpływ siedliska na wielkość nagromadzenia tego pierwiastka w owocnikach wymienionego gatunku grzyba.

Analogicznie, w przypadku koźlarza babki także można wskazać na istotne różnice geograficzne w zawartości selenu w kapeluszach. Średnio zdecydowanie więcej Se zawierały kapelusze koźlarza babki z terenu Puszczy Noteckiej (1500 ng/g m. s.) (Tabela I). U koźlarza babki kapelusze przeciętnie są około 4-krotnie zasobniejsze w selen niż trzony.

Dla owocników czubajki kani zawartość selenu w kapeluszach była podobna (średnio od 37000 do 39000 ng/g m. s.) niezależnie od miejsca pochodzenia grzybów, jakkolwiek liczba zbadanych próbek dla trzech stanowisk (Tabela I) jest niewielka. Kapelusze czubajki kani cechowała nieco większa zawartość selenu niż niejadalne trzony.

U krowiaka podwiniętego różnice w zawartości selenu w owocnikach dla trzech zbadanych stanowisk są niewielkie, a kapelusze są bogatsze w ten metaloid niż trzony (Tabela I). Odnośnie muchomora czerwonego zbadano głównie trzony a tylko w przypadku stanowiska na terenie Warmii tak kapelusze jak i trzony – mediany zawartości selenu dla tych dwu części anatomicznych owocnika mają się do siebie jak 3:1.

Zawartość selenu w całych owocnikach kilku gatunków grzybów krajowych, a w tym borowika szlachetnego i koźlarza babki badali *Lasota* i *Kalinowski* [8]. Z danych przedstawionych przez wymienionych autorów [8] wynika, że rozstęp stężeń selenu w owocnikach borowika szlachetnego (nie podano liczby zbadanych owocników wynosił od 12000 do 19000 ng/g m. s. (średnia 16000 ng/g), a dla koźlarza babki od 4200 do

Tabela I. Stężenia selenu (ng/g masy suchej; średnia arytmetyczna, odchylenie standardowe i zakres) w owocnikach grzybów
 Concentrations of selenium (ng/g dry matter; arithmetic mean, standard deviation and range) in the fruiting bodies of mushrooms

Gatunek, stanowisko i rok zebrania <i>Species, site and year of collection</i>	Liczba próbek <i>Sample number</i>	Kapelusz <i>Cap</i>	Trzon <i>Stalk</i>
Borowik szlachetny <i>Boletus edulis</i>			
Tatry, Dolina Chochołowska, 1999	11	8700±8900	NA (1100-27000)
Sudety, Kotlina Kłodzka, 2000	10	32000±2000 (18000-70000)	NA
Mazury, Puszcza Borecka, 1998	7	29000±10000 (16000-44000)	NA
Kaszuby, okolice Kościerzyny, 2001	16	28000 15000±8000 (5500-31000)	NA
Koźlarz babka <i>Leccinum scabrum</i>			
Puszcza Augustowska, 2000	15	520±330 (180-1400)	130±100 (10-300)
Sudety, Kotlina Kłodzka, 2000	15	440 500±300 (220-1200)	120 NA
Puszcza Notecka, 2000	15	390 1500±1300 (130-5400)	NA
Czubajka kania <i>Macrolepiota procera</i>			
Bory Tucholskie, Śliwice, 2000	3	3800±1800 (1800-5200)	3000±1400 (1400-4000)
Kaszuby, gmina Stężyca, Borucino, 2000	4	4600 3900±660 (3100-4700)	3600 1900±1200 (230-2900)
Hawy, Siemiany, 2000	2	3900 3700 (3600-3900)	2300 2600 (2100-3000)
Puszcza Nadwarciańska, Lasy Jarocińskie, 1999	12	3700±1000 (2000-5800)	2600±750 (1500-4200)
Krowiak podwinięty <i>Paxillus involutus</i>			
Sudety, Kotlina Kłodzka, 2000	15	3600 130±140 (1-540)	2500 NA
Puszcza Notecka, 1999	15**	100 66±68 (1-240)	
Wybrzeże Gdańskie, okolice Leżna, 2000	15	55 99±76 (<1-290)	47±50 (<1-140)
		92	23

Tabela I cd.

Gatunek, stanowisko i rok zebrania <i>Species, site and year of collection</i>	Liczba próbek <i>Sample number</i>	Kapelusz <i>Cap</i>	Trzon <i>Stalk</i>
Muchomor czerwony <i>Amanita muscaria</i>			
Warmia, okolice Morąga, 2000	11	4300±1400 (1500–6500)	1500±400 ^a (1100–2300)
Mazury, Puszcza Borecka, 1998	15	4600 NA	1400 4700±1200 (2200–6400)
Pomorze, okolice Fordonu, 2001	14	NA	5000 4400±2300 (2300–11000) 4100

*Mediana; **całe owocniki; ^a8 próbek; NA nie analizowano

4500 ng/g (średnia 4400 ng/g). W badaniach własnych wartość stężenia selenu sięgającą 5400 ng/g m. s. odnotowano w kapeluszu pojedynczego okazu kozłarza babki z terenu Puszczy Noteckiej, tj. niemal tyle samo co przeciętnie wykrywali u tego gatunku *Lasota i Kalinowski* [8].

Wykazane w badaniach wartości stężeń selenu w borowiku szlachetnym i czubajce kani na tle dostępnych danych o występowaniu tego pierwiastka w różnych innych produktach spożywczych w kraju można określić jako dużą. Dla przykładu w takich produktach jak: marchew, buraki, pietruszka, seler, kapusta, kalafior, ogórki, pomidory, ziemniaki, truskawki, jabłka, soki owocowe, soki warzywne oraz nektary i napoje owocowe selen wykrywano w stężeniu od 5 do 150 ng/g produktu; w piwie (3; 1–5 ng/ml; średnia i rozstęp), w produktach zbożowych 10–600 ng/g, w konfiturach i dżemach 5–100 ng/g [cyt. za 8]; w odtworzonych racjach pokarmowych było 150 (93–230) ng/g [9], a w zestawach obiadowych studentów 31 (12–59) ng/g [8].

W badaniach autorów zagranicznych w owocnikach borowika szlachetnego z terenu Szwajcarii wykryto selen w ilości 13000 (4100–20000) ng/g [14], a w Finlandii 17000 (5900–37000) ng/g [11]. Z kolei w owocnikach czubajki kani z terenu Węgier wykrywano 5800 ng Se/g m. s. [16], a z terenu Finlandii 5000 ng/g [11].

Rzeczą oczywistą jest, że poza biodostępnością (wielkość wchłaniania z przewodu pokarmowego w %) danej substancji o wartości odżywczej produktu decyduje także to czy ma miejsce jej ubytek w trakcie procesu przetwarzania kulinarnego. Niektóre zabiegi technologiczne czy kulinarne, np. obgotowywanie (blanszowanie) grzybów, prowadzą do ubytku selenu – dla mleczaży wełnianki (*Lactarius torminosus*) średnio o 32% [11], co poza naturalną, mniejszą biodostępnością połączeń selenu z chityną czy polisacharydami obecnymi w owocniku, także nieco pomniejszają atrakcyjność grzybów jako źródła selenu dla człowieka. Niemniej duża zawartość wymienionego pierwiastka w niektórych gatunkach grzybów, przyjmując, że występuje on w dużej części w połączeniach przyswajalnych, przypuszczalnie rekompensuje możliwe ubytki w procesie kulinarnym.

Z uwagi na bardzo ważną rolę selenu jako biopierwiastka oraz znaczenie jego niedoborów w etiologii tzw. chorób cywilizacyjnych powinny być podjęte i rozwijane w kraju badania nad występowaniem, biodostępnością, wielkością spożycia selenu łącznie ze stosowny-

mi badaniami epidemiologicznymi. Dotyczy to także i innych biopierwiastków, których niedobory można wykazać lokalnie lub regionalnie w środowisku przyrodniczym i niektórych rodzajach żywności. Dane udostępnione w niniejszym opracowaniu powiększają skromną jeszcze bazę danych o zawartości selenu w żywności dostępnej w kraju.

Podziękowanie. Autor pragnie podziękować dr *Reiji Kubota*, dr *Takashi Kunito* i prof. *Shinsuke Tanabe* (Uniwersytet Ehime w Matsuyamie, Japonia) za pomoc w oznaczeniach selenu.

J. Falandysz

SELENIUM IN SELECTED SPECIES OF MUSHROOMS FROM POLAND

Summary

The selenium was quantified in the caps, stalks or a whole fruiting bodies of king bolete (*Boletus edulis*), brown birch scaber stalk (*Leccinum scabrum*), parasol mushroom (*Macrolepiota procera*), fly agaric (*Amanita muscaria*) and poison pax (*Paxillus involutus*) collected at the various regions of Poland in 1998–2001. King bolete, parasol mushroom and fly agaric were a much more abundant in selenium than brown birch scaber stalk or poison pax. Some differences were observed between the selenium content of the particular species collected at different sites as well as depending on anatomical part of the fruiting body.

PIŚMIENNICTWO

1. *Anan Y., Kunito T., Watanabe I., Sakai H., Tanabe S.*: Trace element accumulation in hawksbill turtles (*Eretmochelys imbricata*) and green turtles (*Chelonia mydas*) from Yaeyama Islands, Japan. Environ. Toxicol. Chem. 2001, 20, 2802–2814.
2. *Chansler M. W., Mutanen M., Morris U. C., Levander O. A.*: Nutritional bioavailability to rats of selenium in Brazil nuts and mushrooms. Nutrition Res. 1986, 6, 1419–1429.
3. *Combs G. F. Jr., Combs S. G.*: The role of selenium in nutrition. Academic Press Inc. Orlando, 1986.
4. *Falandysz J., Frankowska A.*: Bioakumulacja pierwiastków i radionuklidów przez grzyby wielkoowocnikowe: przegląd bibliograficzny dla ziem polskich. Roczn. PZH 2000, 51, 321–344.
5. *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.
6. *Jędrzejczak R.*: Studia nad występowaniem rtęci i selenu w żywności pochodzenia roślinnego z uwzględnieniem walidacji metod oznaczania. Rozprawy i Monografie 30. Wydawnictwo UWM, Olsztyn, 2000.
7. *Kabata-Pendias A., Pendias H.*: Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1999.
8. *Lasota W., Kalinowski R.*: Zawartość selenu w niektórych gatunkach grzybów wielkoowocnikowych. Bromat. Chem. Toksykol. 1985, 18, 1, 7–10.
9. *Marzec Z., Buliński, R.*: Wartość odżywcza całodziennych racji pokarmowych odtworzonych w kilku regionach kraju. Cz. VII. Ocena pobrania kobaltu, chromu, niklu i selenu. Roczn. PZH 1992, 43, 135–138.
10. *Nikonorow M., Urbanek-Karłowska B.*: Toksykologia żywności. PZWL Warszawa, 1987.
11. *Piepponen S., Liukkunen-Lilju H., Kuusi T.*: The selenium content of edible mushrooms in Finland. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 1983, 177, 257–260.

12. *Piepponen S., Pellinen M. J., Hattula T.*: The selenium of mushrooms. W Trace Element – Analytical Chemistry in Medicine and Biology. Vol. 3. P. Brütter, P. Schramel (red.). Walter de Gruyter & Co. Berlin, 1984, 159–166.
13. *Rayman M. P.*: Dietary selenium – time to act. Br. Med. J. 1997, 314, 387–388.
14. *Stijve T.*: Selenium content of mushrooms. Z. Lebensm. Untes. Forsch. 1977, 164, 201–203.
15. *Seńczuk W.*, (red.). Toksykologia. PZWL Warszawa, 1994.
16. *Vetter J.*: Selenium content of some higher fungi. Acta Alimentaria 1993, 22, 383–387.

Otrzymano: 2002.09.11