

GRAŻYNA JAWORSKA, ADRIANA BIERNACKA, SŁAWOMIR WYBRANIEC,
EMILIA BERNAŚ

PORÓWNANIE ZAWARTOŚCI WITAMIN B₁ I B₂ W MROŻONKACH I STERYLIZOWANYCH KONSERWACH Z BOCZNIAKA, BOROWIKA I PIECZARKI

Streszczenie

Celem pracy było porównanie zawartości witamin B₁ i B₂ w mrożonkach i konserwach sterylizowanych otrzymanych z owocników bocznika ostrygowatego (*Pleurotus ostreatus* (Jacq.: Fr.) Kumm.), borowika szlachetnego (*Boletus edulis* (Bull: Fr.)) i pieczarki dwuzarodnikowej (*Agaricus bisporus* (Lange) Sing.), poddanych przed konserwowaniem blanszowaniu w wodzie oraz w roztworze wodnym pirosiarczynu sodu i kwasu cytrynowego. Witaminy analizowano symultanicznie, metodą HPLC.

Zawartość tiaminy w produktach wahała się od 0,008 do 0,211 mg w 100 g świeżej masy i od 0,09 do 2,21 mg w 100 g suchej masy, natomiast ryboflawiny odpowiednio od 0,039 do 0,252 mg i od 0,44 do 2,87 mg. Największy wpływ na zróżnicowanie poziomu witamin miał gatunek grzyba. Najmniej oznaczanych witamin zawierały produkty z bocznika. Najwięcej tiaminy występowało w wyrobach z borowika, a pod względem zawartości ryboflawiny dominowały produkty z pieczarki i z borowika. Mrożonki, w porównaniu z konserwami, były bogatsze w witaminę B₁ średnio 3,5-krotnie, a w witaminę B₂ o około 25%. Użycie pirosiarczynu(IV) sodu i kwasu cytrynowego do blanszowania spowodowało zmniejszenie zawartości tiaminy w produktach średnio o 33%.

Słowa kluczowe: grzyby jadalne, mrożonki, konserwy sterylizowane, tiamina, ryboflawina

Wprowadzenie

Grzyby jadalne charakteryzują się nie tylko specyficznym smakiem, zapachem czy teksturą, ale także są cennym źródłem witamin z grupy B, szczególnie tiaminy i ryboflawiny [2, 7]. Tiamina i ryboflawina to witaminy rozpuszczalne w wodzie, wrażliwe na działanie temperatury, a dodatkowo witamina B₂ na działanie światła. W procesie technologicznym produkcji mrożonek i konserw sterylizowanych występu-

Dr hab. inż. G. Jaworska, mgr inż. A. Biernacka, dr inż. E. Bernaś, Katedra Surowców i Przetwórstwa Owocowo-Warzywnego, Wydz. Technologii Żywności, Akademia Rolnicza w Krakowie, ul. Balicka 122, 30-149 Kraków, dr inż. S. Wybraniec, Zakład Chemii Analitycznej, Wydz. Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

je oddziaływanie wymienionych czynników na tkankę grzybów i w związku z tym mają miejsce ubytki wyżej wymienionych witamin, które ilościowo są trudne do oszacowania na podstawie dostępnej literatury źródłowej [3, 4, 8].

Celem pracy było porównanie zawartości witamin B₁ i B₂ w mrożonkach i konserwach sterylizowanych otrzymanych z owocników bocznika ostrygowatego (*Pleurotus ostreatus* (Jacq.: Fr.) Kumm.), borowika szlachetnego (*Boletus edulis* (Bull.: Fr.)) i pieczarki dwuzarodnikowej (*Agaricus bisporus* (Lange) Sing.) poddanych przed konserwowaniem blanszowaniu w wodzie oraz w roztworze wodnym pirosiarczanu(IV) sodu i kwasu cytrynowego.

Material i metody badań

Materiałem doświadczalnym były mrożonki i konserwy sterylizowane otrzymane z owocników bocznika ostrygowatego (*Pleurotus ostreatus* (Jacq.: Fr.) Kumm.), borowika szlachetnego (*Boletus edulis* (Bull.: Fr.)) i pieczarki dwuzarodnikowej (*Agaricus bisporus* (Lange) Sing.).

Świeże grzyby po myciu w bieżącej, zimnej wodzie blanszowano w wodzie lub w roztworze wodnym 0,2% pirosiarczanu(IV) sodu i 0,5% kwasu cytrynowego. Zabieg blanszowania owocników bocznika i pieczarki oraz kapeluszy borowika prowadzono w temp. 96-98°C, w ciągu 3 min, a trzonów borowika w ciągu 1,5 min. Po blanszowaniu i chłodzeniu owocniki krojono na paski o grubości około 5 mm i po umieszczeniu w opakowaniach jednostkowych zamrażano. Mrożonki składowano w temp. -25°C. Sterylizację grzybów w zalewie solankowej o stężeniu 2% (stosunek owocników do solanki wynosił 3:2) prowadzono w temp. 118-121°C przez 12 min. Konserwy sterylizowane przechowywano w temp. 8-10°C.

Zawartość suchej masy, tiaminy i ryboflawiny oznaczano po 4 miesiącach magazynowania produktów gotowych. Analizy wykonywano w 4 powtórzeniach. Suchą masę oznaczano metodą suszenia [1], zawartość witamin metodą HPLC. Witaminy analizowano w materiale liofilizowanym. Próbkę do oznaczeń techniką HPLC przygotowano zgodnie z metodyką zawartą w EN 14122 [5] i EN 14152 [6]. Tiaminę i ryboflawinę oznaczano po reakcji utleniania przed kolumną. W tym celu do próbki dodawano roztworu heksacyjanożelazianu(III) potasu w roztworze wodorotlenku sodu i wytrząsano, po czym odstawiano ją na 2 min. Po korekcie pH roztworem kwasu ortofosforowego(V) do wartości 7, odwirowaniu w wirówce, ekstrakty oczyszczano na SPE, ponownie odwirowywano i poddawano analizie techniką HPLC.

Detekcję tiaminy i ryboflawiny prowadzono przy użyciu chromatografu cieczowego (HPLC) Merck HITACHI wyposażonego w degazer on-line, autosampler, pompę, detektor fluorescencyjny, termostat kolumn, z oprogramowaniem: D-7000 HPLC – System – Manager (HSM). Analizę prowadzono w kolumnie monolitycznej OnyxMonolithic C 18 100 x 4,6 mm z prekolumną. Pomiar wykonywano przy długościach fal

wzbudzenia i emisji: 360/503 nm, umożliwiającymi symultaniczne oznaczanie tiaminy i ryboflawiny. Fazą mobilną była woda z acetonitrylem. Prowadzono elucję gradientową: $t = 0$ w/ac 88/12; $t = 12$ w/ac 0/100. Do identyfikacji tiaminy i ryboflawiny oraz do ich analizy ilościowej użyto zewnętrznych wzorców tiaminy i ryboflawiny w kwasie chlorowodorowym c (HCl) = 0,1 mol/l o stężeniach 0,2–0,8 µg/ml. Roztwory były przygotowane w dniu analizy.

Wyniki badań opracowano statystycznie za pomocą jednoczynnikowej analizy wariancji, stosując test F Snedecora i test t-Studenta oraz obliczono najmniejszą istotną różnicę (NIR) przy poziomie istotności $\alpha = 0,01$.

Wyniki i dyskusja

Zawartość suchej masy w 100 g mrożonych owocników bocznika ostrygowatego, borowika szlachetnego i pieczarki dwuzarodnikowej wahała się od 8,31 do 9,58 g, a w wyrobach konserwowanych od 8,80 do 9,37 g (tab. 1). Ze względu na zróżnicowanie zawartości suchej masy pomiędzy badanymi gatunkami grzybów jadalnych, jak również pomiędzy ocenianymi produktami, zawartość witamin B₁ i B₂ podano w 100 g ś.m., jak i w 100 g s.m.

Tabela 1

Zawartość suchej masy w mrożonkach i konserwach sterylizowanych z bocznika ostrygowatego, borowika szlachetnego i pieczarki dwuzarodnikowej [g/100 g ś.m.].
Content of dry matter in frozen and sterilized canned products made of *Pleurotus ostreatus*, *Boletus edulis* and *Agaricus bisporus* [g/100 g f.m.].

Gatunek grzyba Type of mushroom	Mrożonka z owocników blanszowanych Frozen product of blanched pilei of mushrooms		Konserwa sterylizowana z owocników blanszowanych Sterilized blanched canned product of pilei of mushrooms	
	w wodzie in water	w roztworze piro-siarczynu sodu i kwasu cytrynowego in sodium metabisulfite and citric acid solution	w wodzie in water	w roztworze piro-siarcz- czanu(IV) sodu i kwasu cytrynowego in sodium metabisulfite and citric acid solution
Bocznik ostrygowaty <i>Pleurotus ostreatus</i>	8,31 ± 0,01	8,78 ± 0,20	8,80 ± 0,02	8,81 ± 0,06
Borowik szlachetny <i>Boletus edulis</i>	9,56 ± 0,06	9,58 ± 0,07	9,37 ± 0,07	9,06 ± 0,09
Pieczarka dwuzarodnikowa <i>Agaricus bisporus</i>	8,39 ± 0,02	8,40 ± 0,07	9,08 ± 0,07	9,09 ± 0,06

W ocenianych produktach zawartość tiaminy była znacznie zróżnicowana, gdyż kształtowała się od 0,008 do 0,211 mg/100 g ś.m. i od 0,18 do 2,21 mg/100 g s.m. (tab.

2, rys. 1). Według źródeł literaturowych, świeża pieczarka zawiera w 100 g ś.m. 0,05 – 0,09 mg witaminy B₁ [3, 8]. Çaglarlrmak [2] wykazała w shii-take od 0,04 do 0,17 mg tej witaminy, a w boczniaku ostrygowatym 0,15 mg. W tym ostatnim gatunku grzyba źródła podają od 0,07 mg do nawet 0,93 mg wit. B₁ w 100 g części jadalnych [8, 10].

Odnosnie produktów z grzybów – jedynie w konserwach sterylizowanych z pieczarki dwuzarodnikowej Çaglarlrmak i wsp. [3], Czapski [4] oraz Martin-Belloso i Llanos-Barriobero [9] oznaczyli zawartość tiaminy na poziomie 0,010–0,041 mg/100 g.

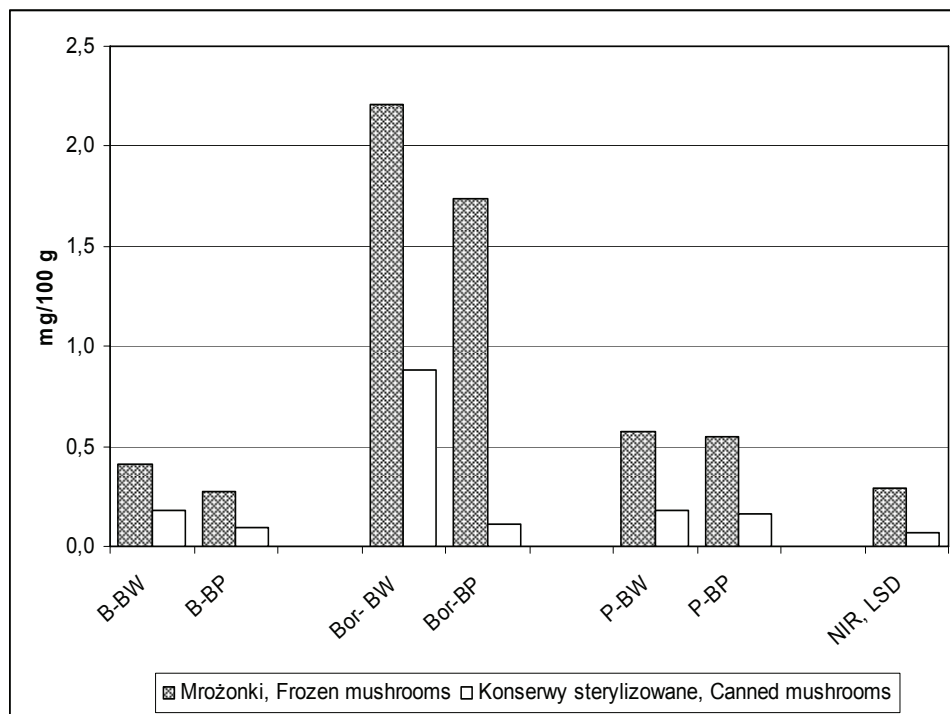
Tabela 2

Zawartość tiaminy w mrożonkach i konserwach sterylizowanych z boczniaka ostrygowatego, borowika szlachetnego i pieczarki dwuzarodnikowej [mg/100 g ś.m.].

Content of thiamine in frozen and sterilized canned products of *Pleurotus ostreatus*, *Boletus edulis* and *Agaricus bisporus* [mg/100 g f.m.].

Gatunek grzyba Type of mushroom	Mrożonka z owocników blanszowanych Frozen product of blanched pilei of mushrooms		Konserwa sterylizowana z owocników blanszowanych Sterilized canned product of blanched pilei of mushrooms	
	w wodzie in water	w roztworze piro- siarczynu sodu i kwasu cytrynowego in sodium metabisulfite and citric acid solution	w wodzie in water	w roztworze pirosiarczynu sodu i kwasu cytrynowego in sodium metabisulfite and citric acid solu- tion
Bocznik ostrygowaty <i>Pleurotus ostreatus</i>	0,034 ± 0,001	0,024 ± 0,002	0,016 ± 0,001	0,008 ± 0,001
Borowik szlachetny <i>Boletus edulis</i>	0,211 ± 0,031	0,167 ± 0,010	0,082 ± 0,007	0,010 ± 0,001
Pieczarka dwuzarod- nikowa <i>Agaricus bisporus</i>	0,048 ± 0,002	0,046 ± 0,002	0,016 ± 0,002	0,015 ± 0,001
NIR / LSD, α = 0,01	0,0280		0,0064	

Największy wpływ na zróżnicowanie zawartości tiaminy w produktach miał gatunek grzyba. Najmniej omawianej witaminy stwierdzono w produktach z boczniaka ostrygowatego. Mrożonki z pieczarki zawierały o 41–92% więcej witaminy B₁, a konserwy o 0–88%. Szczególnie zasobne w tiaminę były mrożonki z borowika, bowiem charakteryzowały się one ponad sześciokrotnie większą zawartością niż mrożone boczniaki i prawie czterokrotnie większą niż mrożone pieczarki.



Objaśnienia: / Explanatory notes:

B-BW - produkty z bocznika blanszowanego w wodzie / products of *Pleurotus ostreatus* blanched in water,

B-BP - produkty z bocznika blanszowanego w roztworze pirosiarczynu(IV) sodu i kwasu cytrynowego / products of *Pleurotus ostreatus* blanched in sodium metabisulfite and citric acid solution,

Bor-BW – produkty z borowika blanszowanego w wodzie / products of *Boletus edulis* blanched in water,

Bor-BP - produkty z borowika blanszowanego w roztworze pirosiarczynu sodu i kwasu cytrynowego / products of *Boletus edulis* blanched in sodium metabisulfite and citric acid solution,

P-BW - produkty z pieczarki blanszowanej w wodzie / products of *Agaricus bisporus* blanched in water,

P-BP – produkty z pieczarki blanszowanej w roztworze pirosiarczynu sodu i kwasu cytrynowego / products of *Agaricus bisporus* blanched in sodium metabisulfite and citric acid solution.

Rys. 1. Zawartość tiaminy w produktach z wybranych grzybów jadalnych [mg/100 g s.m.].

Fig. 1. Content of thiamine in products made of some selected edible mushrooms [mg/100 g d.m.].

Badane mrożone produkty z grzybów zawierały średnio około 3,5-krotnie więcej witaminy B₁ niż konserwy sterylizowane, gdyż średnia zawartość w mrożonkach wynosiła 0,088 mg/100 g s.m. i 0,96 mg/100 g s.m., podczas gdy w konserwach sterylizowanych odpowiednio 0,025 mg/100 g s.m. i 0,27 mg/100 g s.m. Zastosowanie w obróbce wstępnej pirosiarczynu(IV) potasu i kwasu cytrynowego spowodowało, że zarówno w mrożonkach, jak i konserwach sterylizowanych, niezależnie od sposobu podawania wyników, notowano mniejszą zawartość tiaminy. Mrożonki otrzymane

z owocników blanszowanych w roztworze pirosiarczanu(IV) sodu i kwasu cytrynowego zawierały mniej omawianej witaminy niż mrożonki z owocników blanszowanych w wodzie o 4–29% w przypadku wyników wyrażonych w świeżej masie i o 4–33% w przypadku wyników podawanych w przeliczeniu na suchą masę. Przy uwzględnieniu obydwu sposobów podawania wyników w konserwach sterylizowanych różnice sięgały 6–88%. W przypadku produktów z borowika szlachetnego i konserw sterylizowanych z bocznika ostrygowatego, przy wyrażaniu wyników zarówno w świeżej, jak i w suchej masie, zaobserwowane różnice pomiędzy próbą otrzymaną z owocników blanszowanych w wodzie a z owocników blanszowanych w roztworze pirosiarczanu(IV) sodu i kwasu cytrynowego były statystycznie istotne. Także Martin-Belloso i Llanos-Barriobero [9] wskazują, że zastosowanie roztworów siarczanów(IV) w obróbce wstępnej niszczy witaminę B₁.

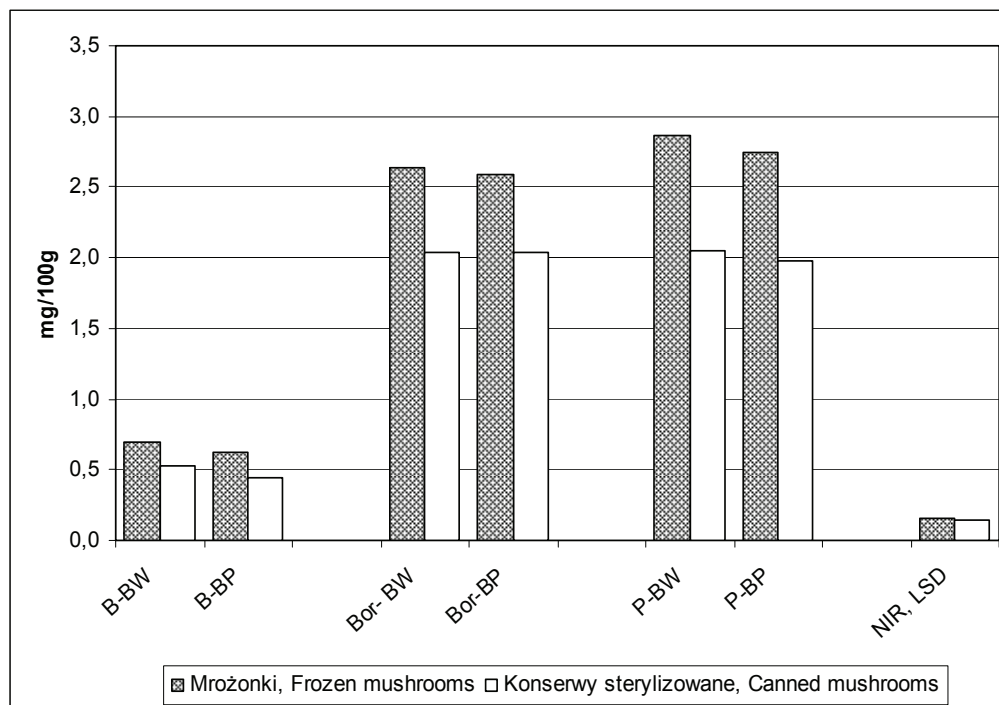
Zawartość ryboflawiny w produktach z badanych grzybów nie była tak zróżnicowana, jak tiaminy i w 100 g ś.m. wahała się od 0,039 do 0,252 mg, a w 100 g s.m. od 0,44 do 2,87 mg (tab. 3, rys. 2). Produkty z pieczarki zawierały podobną ilość witaminy B₂ do oznaczonej w świeżej pieczarce przez Furlani i Godoy [7] oraz Mattile i wsp. [8]. Çaglarlrmak i wsp. [3] w sterylizowanej pieczarce po 6 miesiącach jej magazynowania

Tabela 3

Zawartość ryboflawiny w mrożonkach i konserwach sterylizowanych z bocznika ostrygowatego, borowika szlachetnego i pieczarki dwuzarodnikowej [mg/100 g ś.m.].

Content of riboflavin in frozen and sterilized canned products made of *Pleurotus ostreatus*, *Boletus edulis* and *Agaricus bisporus* [mg/100 g f.m.].

Gatunek grzyba Type of mushroom	Mrożonka z owocników blanszowanych Frozen product of blanched mushrooms		Konserwa sterylizowana z owocników blanszowanych Canned product of blanched mushrooms	
	w wodzie in water	w roztworze piro-siarczynu sodu i kwasu cytrynowego in sodium metabisulfite and citric acid solution	w wodzie in water	w roztworze piro-siarczynu sodu i kwasu cytrynowego in sodium metabisulfite and citric acid solution
Bocznik ostrygowaty <i>Pleurotus ostreatus</i>	0,057 ± 0,002	0,054 ± 0,003	0,047 ± 0,001	0,039 ± 0,003
Borowik szlachetny <i>Boletus edulis</i>	0,252 ± 0,007	0,248 ± 0,007	0,191 ± 0,010	0,185 ± 0,006
Pieczarka dwuzarodnikowa <i>Agaricus bisporus</i>	0,241 ± 0,009	0,230 ± 0,001	0,186 ± 0,006	0,180 ± 0,006
NIR / LSD, α = 0,01	0,0121		0,0133	



Objaśnienia jak pod rys. 1. / Explanatory notes – see Fig. 1

Rys. 2. Zawartość ryboflawiny w produktach z wybranych grzybów jadalnych [mg/100 g s.m.].

Fig. 2. Content of riboflavin in products made of some selected edible mushrooms [mg/100 g d.m.].

oznaczyli oni 0,176 mg ryboflawiny w 100 g części jadalnych, co jest ilością zbliżoną do otrzymanej w pracy. Czapski [4] twierdzi, że konserwy sterylizowane z pieczarki zawierają 0,030–0,083 mg tej witaminy w 100 g. Z kolei, w produktach z boczniaka wykazano wyraźnie mniej omawianej witaminy niż w pracach innych autorów dotyczących świeżych owocników tych grzybów [2, 3, 7, 8, 10].

Produkty z boczniaka były istotnie uboższe w ryboflawinę niż pozostałe produkty. W porównaniu z produktami z borowika szlachetnego i pieczarki dwuzarodnikowej miały około cztero-pięciokrotnie mniej tej witaminy. Należy podkreślić, że zawartość ryboflawiny w produktach z borowika szlachetnego i pieczarki dwuzarodnikowej była na zbliżonym poziomie. W przypadku wyrażania wyników w świeżej masie, produkty z pieczarki zawierały zaledwie o 3–7% mniej omawianej witaminy niż produkty z borowika. Przy wyrażaniu wyników w suchej masie mrożone pieczarki zawierały o 6–9% więcej witaminy B₂, a konserwy porównywalną jej ilość.

Mrożonki zawierały ryboflawiny średnio 0,180 mg/100 g ś.m. i 2,02 mg/100 g s.m., natomiast konserwy sterylizowane miały jej mniej odpowiednio o 23 i 25%. Za-

stosowanie pirosiarczanu(IV) sodu i kwasu cytrynowego w obróbce wstępnej nie miało praktycznie wpływu na poziom ryboflawiny w ocenianych produktach z grzybów, gdyż nie obserwowano statystycznego zróżnicowania pomiędzy odpowiednimi produktami (tab. 3, rys. 2). Jednak należy zwrócić uwagę, że przy wyrażaniu wyników w świeżej masie produkty z grzybów blanszowanych w roztworze pirosiarczanu(IV) sodu i kwasu cytrynowego miały zawsze nieco mniej tej witaminy (o 3–17%).

Wnioski

1. Mrożone i sterylizowane produkty z grzybów były znacznie zróżnicowane pod względem zawartości tiaminy i ryboflawiny, a poziom witamin w największym stopniu zależał od gatunku grzyba. Produkty z bocznika były najuboższe w witaminy, natomiast z borowika najzasobniejsze.
2. Mrożonki w porównaniu z konserwami sterylizowanymi miały średnio 3,5-krotnie więcej tiaminy i o około 25% więcej ryboflawiny.
3. Blanszowanie w roztworze pirosiarczanu(IV) sodu i kwasu cytrynowego, w porównaniu z blanszowaniem w wodzie, spowodowało zmniejszenie zawartości tiaminy w produktach średnio o 33% i praktycznie nie wpłynęło na poziom ryboflawiny.

Praca naukowa finansowana ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w latach 2005-2007 jako projekt badawczy 2 PO6T 041 29. Była prezentowana podczas VIII Konferencji Naukowej nt. „Żywność XXI wieku – Żywność a choroby cywilizacyjne”, Kraków, 21–22 czerwca 2007 r.

Literatura

- [1] AOAC:1995. Official Methods of Analysis. 16th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, USA.
- [2] Çağlarlırmak N.: The nutrients of exotic mushrooms (*Lentinula edodes* and *Pleurotus* species) and an estimated approach to the volatile compounds. Food Chem., 2007, **105** (3), 1188-1194.
- [3] Çağlarlırmak N., Unal K., Otles S.: Determination of nutritive changes of canned mushrooms (*Agaricus bisporus*) during storage period. Micol. Apl. Intern., 2001, **13** (2), 97-101.
- [4] Czapski J.: Evaluation of chemical composition of commercially canned mushrooms processed from fresh and desalted mushrooms and derived from different geographic regions. Vegetable Crops Res. Bull., 2003, **58**, 135-141.
- [5] EN 14122:2003. Foodstuff. Determination of vitamin B₁ by HPLC.
- [6] EN 14152: 2003. Foodstuffs. Determination of vitamin B₂ by HPLC.
- [7] Furlani, R.P.Z., Godoy H. T.: Vitamins B₁ and B₂ contents in cultivated mushrooms. Food Chem., 2008, **106** (2), 816-819.
- [8] Mattila P., Könkö K., Europa M., Pihlava J.-M., Stola J., Vahteristo L., Hietaniemi V., Kumpulainen J., Valtonen M., Piironen V.: Contents of vitamins, mineral elements, and some phenolic compounds in cultivated mushrooms. J Sci. Food Agric., 2001, **49** (5), 2343-2348.

- [9] Martin-Belloso O., Llanos-Barriobero E.: Proximate composition, minerals and vitamins in selected canned vegetables. *Eur. Food Res. Technol.*, 2001, **212**, 182-187
- [10] Watanabe T., Tsuchihashi N., Takai Y., Tanaka K., Suzuki A.: J. Effects of ozone exposure during cultivation of oyster mushroom (*Pleurotus ostreatus*) on chemical components of the fruit bodies. *Japan. Soc. Food Sci. Technol.*, 1994, **41 (10)**, 705-708.

**COMPARING THE VITAMIN B₁ AND B₂ CONTENT LEVELS IN FROZEN
AND STERILIZED CANNED FOODSTUFFS OF *PLEUROTUS OSTREATUS*, *BOLETUS
EDULIS*, AND *AGARICUS BISPORUS***

S u m m a r y

The objective of the paper was to compare the content levels of vitamin B₁ and B₂ in frozen and sterilized canned foodstuffs made of pilei of the following mushrooms: *Boletus edulis* (Bull: Fr.), *Pleurotus ostreatus* (Jacq.: Fr.) Kumm.) and *Agaricus bisporus* (Lange) Sing.). Prior to preservation, the pilei of mushrooms were blanched in water and water solutions of sodium metabisulfite and citric acid. Vitamins were simultaneously analyzed using an HPLC method.

In the products investigated, the thiamine content ranged from 0.008 to 0.211 mg /100 g of fresh matter, and from 0.09 to 2.21 mg per 100 g dry matter, and the riboflavin content was from 0.039 to 0.252 mg, and from 0.44 to 2.87 mg, respectively. The mushroom species had the greatest effect on the different content level of vitamins in mushrooms. The content level of vitamins determined was the lowest in *Pleurotus ostreatus* mushrooms. The highest content of thiamine was determined in *Boletus edulis*, and the contents of riboflavins were the highest in both the *Agaricus bisporus* and the *Boletus edulis* products. The content level of vitamin B₁ in frozen products was averagely 3.5 times higher than in the canned products, and the content of vitamin B₂ – by about 25%. When sodium metabisulfite and citric acid were used for blanching, the thiamine content in the foodstuffs investigated decreased, averagely, by 33%.

Key words: mushrooms, frozen products, sterilized canned products, thiamine, riboflavin ☒