

Dorota Kalembasa*, Anna Majchrowska-Safaryan**

FRAKCJE METALI CIĘŻKICH W ZUŻYTYCH PODŁOŻACH Z PIECZARKARNI

FRACTION OF HEAVY METALS IN THE BEDS AFTER THE CULTIVATION MUSHROOM FROM MUSHROOM FACTORY

Słowa kluczowe: podłoże pieczarkowe, ekstrakcja sekwencyjna, metale ciężkie, frakcje.
Key words: beds after the cultivation mushroom, sequential extraction, heavy metals, fractions.

The beds after the cultivation mushroom can be used in the agriculture production because they have organic matter food elements for the plants and suitable structure. In the beds after the cultivation mushroom get in too heavy metals connected with different fractions and too different bio availability. In the analyzed beds after the cultivation mushroom ascertained different the total content Pb, Cr, Cu, Zn and Ni was stated. The highest content of Pb and Cr in the residual fraction and the highest content of Cu, Zn, and Ni in the oxygenate fraction by the BCR sequential extraction method was determined.

1. WPROWADZENIE

Uprawa pieczarki (*Agaricus bisporus*) jest dynamicznie rozwijającą się gałęzią produkcji rolniczej w Polsce. Heterozyjne odmiany pieczarki, głównie białej, są wykorzystywane w przetwórstwie spożywczym, a w postaci świeżej są produktem handlowym na rynku krajowym i zagranicznym, decydującym głównie o koniunkturze w tej branży. Intensywny rozwój uprawy pieczarek, której centrum znajduje się obecnie w rejonie Siedlec, od 50 tys. ton w 1991 r. do ok. 300 tys. ton, w 2009 r., plasuje nasz kraj na I miejscu w Europie i w trzecim świecie, w produkcji tego grzyba [Sakson 2007, 2008].

* *Prof. dr hab. Dorota Kalembasa – Katedra Gleboznawstwa i Chemii Rolniczej, Akademia Podlaska, ul. Prusa 14, 08-100 Siedlce; tel.: 25 643 13 52; e-mail: kalembasa@ap.siedlce.pl*

** *Mgr inż. Anna Majchrowska-Safaryan – Katedra Gleboznawstwa i Chemii Rolniczej, Akademia Podlaska, ul. Prusa 14, 08-100 Siedlce; tel.: 25 643 13 30; e-mail: brill73@wp.pl*

Podłoże do uprawy pieczarki składa się ze słomy i pomiotu kurzego (czasem z dodatkiem mocznika, włókna kokosowego, włóknistego torfu wysokiego i białka sojowego) oraz torfu niskiego i dolomitu (lub gipsu) – w okrywie powierzchniowej. Podłoże popieczarkowe w nowoczesnych pieczarkarniach uzyskuje się po 6 tygodniach intensywnej uprawy pieczarki (w tym 3 zbiory – rzuty), na podłożu fazy III. Zużyte podłoże po uprawie pieczarki (z ang. *spent mushroom substrate* – SMS) zastosowane do nawożenia w produkcji rolniczej, jest źródłem substancji organicznej oraz składników odżywczych. Mogą one uzupełnić bilans nawozowy gospodarstw rolnych zwłaszcza położonych w pobliżu pieczarkarni, dokąd transport tego odpadowego materiału jest ekonomicznie uzasadniony. W podłożach popieczarkowych (świeżych, leżakowanych, kompostowanych) znajdują się także metale ciężkie, których zawartość nie może przekraczać zawartości dopuszczalnych dla materiałów odpadowych stosowanych do nawożenia [Ustawa... 2001]. Metale te są związane z różnymi częściami składowymi podłoża. Wydzielenie oraz ilościowe oznaczenie ich we frakcjach o zróżnicowanej rozpuszczalności i mobilności przeprowadza się za pomocą ekstrakcji sekwencyjnej.

Celem badań było oznaczenie zawartości ogólnej metali ciężkich oraz ich frakcji w zużytych podłożach po produkcji pieczarki.

2. MATERIAŁY I METODY

Materiał badawczy stanowiło podłoże po uprawie pieczarki, w formie kostki pochodzące z wytwórni: „Unikost” w Gołębku (podłoże A) oraz „Kania i Synowie” w Pawłowiczki (podłoża B i C).

Z pobranych podłoży (po uprzednim rozdrobnieniu) przygotowano próbki średnie, które wysuszono w temperaturze 105°C i zmielono. W tak przygotowanym materiale oznaczono zawartość ogólną (całkowitą) metali ciężkich: ołowiu (Pb), chromu (Cr), miedzi (Cu), cynku (Zn) i niklu (Ni) po uprzedniej mineralizacji „na sucho” w piecu muflowym, w temp. 450°C. Zawartość suchego podłoża w tygielku potraktowano (na łaźni piaskowej) roztworem kwasu solnego ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$) w celu rozpuszczenia węglanów i wydzielenia krzemionki. Powstałe chlorki przeniesiono do kolb o pojemności 100 cm³, oddzielając krzemionkę na sączku. W tak przygotowanym roztworze oznaczono wyżej wymienione metale metodą spektrometrii emisyjnej z indukcyjnie wzbudzoną plazmą (ICP – AES, na aparacie Optima RL 3200, firmy Perkin Elmer). Analizę chemiczną badanych próbek przeprowadzono w trzech powtórzeniach. Frakcjonowanie sekwencyjne badanych metali przeprowadzono za pomocą metody rekomendowanej przez European Community's Bureau of References (BCR), która umożliwia wydzielenie czterech frakcji: wymiennej, redukcyjnej, utleniającej i rezydualnej (tab.1).

Zawartość badanych metali w poszczególnych frakcjach oznaczono j.w. metodą ICP – AES. Do oceny poprawności oznaczeń stosowano materiały referencyjne:

WEPAL Soil Reference Material RTH 912 (Swiss Less Soil), firmy Perkin Elmer oraz wewnętrzne. Obliczono współczynniki zmienności i odchylenie standardowe dla uzyskanych wyników.

Tabela 1. Schemat metody BCR zastosowanej do wydzielenia frakcji metali ciężkich w badanych podłożach popieczarkowych [modyfikacja metody Quevauvuller i in. 1997]

Table 1. Sequential extraction of heavy metals on BCR method [modification of method Quevauvuller i in. 1997]

| Frakcja | Nazwa | Odczynnik ekstrakcyjny | Czas ekstrakcji | pH |
|---------|---|--|-----------------|------|
| F1 | wymienna, łatwo rozpuszczalna w środowisku kwaśnym | 0,1 mol $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{dm}^{-3}$ | 16 godz. | 3,00 |
| F2 | redukcyjna | 0,5 mol $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} \cdot \text{dm}^{-3}$ | 16 godz. | 2,00 |
| F3 | utleniająca | 8,8 mol H_2O_2 (1 godz., temp. 85°C) + 1 mol $\text{CH}_3\text{COONH}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$ | 16 godz. | 2,00 |
| F4 | rezydująca, stanowiąca pozostałość po ekstrakcyjnej | obliczono z różnicy pomiędzy ogólną zawartością danego metalu a sumą jego frakcji | – | – |

Uwaga: Stosunek: podłoże popieczarkowe/roztwór, 1 g: 30 cm^3 .

3. WYNIKI I DYSKUSJA

W badanych podłożach popieczarkowych stwierdzono zróżnicowaną zawartość metali ciężkich, których malejące wartości średnie ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) przedstawiono w następującym szeregu: Zn (115,7) > Cu (14,5) > Ni (4,96) > Pb (3,33) > Cr (3,30) (tab.2). Zawartości te mieściły się w granicach norm dopuszczających je do wykorzystania rolniczego. Były one niższe niż dopuszczalne wartości graniczne tych metali w osadach ściekowych [Ustawa... 2001]. Porównując zawartość ogólną badanych metali ciężkich w analizowanych podłożach popieczarkowych, stwierdzono, że więcej Zn, Cu i Ni było w materiale z wytwórni „Unikost” (podłoże A), a Pb i Cr w materiale z wytwórni „Kania i Synowie” (podłoże C). Kalembasa i Majchrowska-Safaryan [2006] we wcześniejszych badaniach stwierdziły zbliżoną zawartość metali ciężkich w podłożach popieczarkowych, a nieco większe zawartości podają Kalembasa i Wiśniewska [2001].

W literaturze przedmiotu nie ma badań nad frakcjonowaniem metali ciężkich w podłożach popieczarkowych wyprodukowanych w Polsce. W analizowanych podłożach stwierdzono zróżnicowaną zawartość frakcji ołowiu, chromu, miedzi, cynku i niklu, wydzielonych za pomocą metody BCR (tab.2). Największy procentowy udział ołowiu i chromu w zawartości ogólnej stwierdzono w formach nierozpuszczalnych, reprezentowanych przez frakcję rezydującą (F4): odpowiednio (średnio) 46,7% i 39,9% – najwięcej w podłożu C z wytwórni „Kania i Synowie”.

Tabela 2. Zawartość ogólna metali ciężkich oraz procentowy udział ich frakcji w zawartości ogólnej w podłożach popieczarkowych

Table 2. The total content of heavy metals and they fractions in the beds after the cultivation mushroom of mushroom factory

| Podłoże popieczarkowe | Frakcje | | | | Zawartość ogólna mg·kg ⁻¹ |
|------------------------|---------|------|------|------|---|
| | F1 | F2 | F3 | F4 | |
| % zawartości ogólnej | | | | | |
| ołów (Pb) | | | | | |
| A | 13,6 | 6,18 | 32,9 | 47,2 | 2,99 |
| B | 10,2 | 5,67 | 38,8 | 42,1 | 2,29 |
| C | 14,4 | 4,44 | 30,2 | 50,9 | 4,73 |
| Średnia | 12,7 | 5,43 | 34,0 | 46,7 | 3,33 |
| Odchylenie standardowe | 2,91 | 1,17 | 5,46 | 5,12 | 1,13 |
| Współ. zmienności [%] | 22,9 | 21,5 | 16,0 | 10,9 | 34,2 |
| chrom (Cr) | | | | | |
| A | 24,1 | 10,5 | 27,9 | 37,4 | 2,90 |
| B | 21,7 | 11,1 | 26,9 | 38,3 | 3,03 |
| C | 19,7 | 8,27 | 28,1 | 43,9 | 3,99 |
| Średnia | 21,8 | 9,95 | 27,6 | 39,9 | 3,30 |
| Odchylenie standardowe | 3,82 | 2,54 | 3,24 | 4,29 | 0,56 |
| Współ. zmienności [%] | 17,5 | 25,5 | 11,7 | 10,7 | 16,9 |
| miedź (Cu) | | | | | |
| A | 3,68 | n.w | 54,6 | 41,7 | 20,9 |
| B | 8,16 | n.w | 57,9 | 33,9 | 10,3 |
| C | 5,69 | n.w | 52,7 | 41,5 | 12,5 |
| Średnia | 5,84 | – | 55,0 | 39,0 | 14,5 |
| Odchylenie standardowe | 2,10 | – | 7,09 | 5,07 | 4,90 |
| Współ. zmienności [%] | 36,2 | – | 12,8 | 13,0 | 33,7 |
| cynk (Zn) | | | | | |
| A | 5,35 | 7,97 | 67,0 | 19,6 | 155,3 |
| B | 8,64 | 7,68 | 70,0 | 13,7 | 96,8 |
| C | 9,75 | 8,53 | 63,9 | 17,7 | 95,1 |
| Średnia | 7,91 | 8,06 | 67,0 | 17,0 | 115,7 |
| Odchylenie standardowe | 2,27 | 0,79 | 4,61 | 4,29 | 29,7 |
| Współ. zmienności [%] | 28,7 | 9,80 | 6,88 | 25,2 | 25,6 |
| nikiel (Ni) | | | | | |
| A | 12,7 | 4,16 | 40,7 | 42,4 | 6,75 |
| B | 11,7 | 5,35 | 41,9 | 42,2 | 3,27 |
| C | 11,0 | 6,21 | 47,5 | 35,2 | 4,88 |
| Średnia | 11,8 | 5,24 | 43,4 | 39,9 | 4,96 |
| Odchylenie standardowe | 1,77 | 1,29 | 4,67 | 3,97 | 1,90 |
| Współ. zmienności [%] | 8,47 | 24,6 | 10,7 | 9,94 | 38,3 |

Objaśnienia: A – „Unikost” Gołąbek; B i C – „Kania i Synowie” Pawłowiczki; n.w – nie wykryto.

Najwięcej cynku, miedzi i niklu (w zawartości ogólnej) związane było z frakcją utleniającą (związaną z substancją organiczną i siarczkami – F3), odpowiednio 67,0, 55,0 i 43,4%. Najwięcej Zn i Cu tej frakcji oznaczono w podłożu B, a Ni w podłożu C z firmy „Kania i Synowie”. Badane metale ciężkie związane z frakcją redukcyjną (F2), czyli z tlenkami oraz wodorotlenkami żelaza i manganu, podatnymi na przemiany w warunkach redukcyjnych (z wyjątkiem Cu – nie wykryto), charakteryzował względnie równomierny udział w zawartości ogólnej w poszczególnych podłożach popieczarkowych nie przekraczając średnio 10%. Z frakcją F2 najwięcej związane było (średnio) Cr – 9,95%, następnie Zn – 8,06%, a znacznie mniej Pb – 5,43% oraz Ni – 5,24%.

Analiza sekwencyjna wykazała, że badane metale w formie łatwo dostępnej dla roślin (frakcja F1) stanowiły od 3,68 do 24,1% zawartości ogólnej (średnio 12,0%). Wśród analizowanych metali, najwięcej średnio w tej frakcji było chromu (21,8%), a najmniej miedzi (5,84%). W badanych podłożach stwierdzono małą rozpuszczalność miedzi i cynku, nieprzekraczającą średnio, 8%.

Średni procentowy udział badanych metali ciężkich w wydzielonych frakcjach w analizowanych podłożach popieczarkowych przedstawiono w następujących szeregach malejących zawartości:

- dla Pb: F4 (46,7) > F3 (34,0) > F1 (12,7) > F2 (5,43);
- dla Cr: F4 (39,9) > F3 (27,6) > F1 > (21,8) > F2 (9,95);
- dla Cu: F3 (55,0) > F4 (39,0) > F1 (5,84) > F2 (n.w);
- dla Zn: F3 (67,0) > F4 (17,0) > F2 (8,06) > F1 (7,91);
- dla Ni: F3 (43,4) > F4 (39,9) > F1 (11,8) > F2 (5,24).

Największe wartości współczynnika zmienności stwierdzono dla ogólnej zawartości niklu 38,3% oraz dla miedzi we frakcji wymiennej (F1) 36,2%.

4. WNIOSKI

1. Zawartość ogólna metali ciężkich w analizowanych podłożach po produkcji pieczarki nie przekraczała dopuszczalnych wartości granicznych dla odpadowych materiałów organicznych, przeznaczonych do rolniczego ich wykorzystania.
2. Sekwencyjne frakcjonowanie badanych metali ciężkich w podłożach popieczarkowych metodą BCR wykazało zróżnicowaną ich zawartość w wydzielonych frakcjach. Stwierdzono największy procentowy udział w zawartości ogólnej ołowiu i chromu we frakcji rezydualnej (F4) oraz miedzi, cynku i niklu we frakcji organicznej (F3).
3. Procentowy udział badanych metali ciężkich w zawartości ogólnej, w wydzielonych frakcjach układał się dla badanych podłoży po produkcji pieczarek w następujących szeregach malejących wartości:
 - dla Pb: F4 > F3 > F1 > F2;
 - dla Cr: F4 > F3 > F1 > F2;

- dla Cu: F3> F4> F1> F2 (n.w);
 - dla Zn: F3> F4> F1> F2;
- oraz
- dla Ni: F3> F4> F1> F2.

PIŚMIENNICTWO

- KALEMBASA D., MAJCHROWSKA-SAFARYAN A. 2006. Wpływ uprawy pieczarki na skład chemiczny podłoża. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 512: 247–254.
- KALEMBASA S., WIŚNIEWSKA B. 2001. Skład chemiczny podłoży po produkcji pieczarek. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 475: 295–300.
- QUEVAUVILLER PH., RAURET G., LÓPEZ-SÀNCHEZ JF., RUBIO R., URE A., MUNATU H. 1997. Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure. *Sci. Total Environ.* 205: 223–234.
- SAKSON N. 2007. Produkcja podłoża do uprawy pieczarek. PWRiL, Poznań: 131.
- SAKSON N. 2008. Produkcja pieczarki na podłożu fazy III. PWRiL, Poznań: 180.
- Ustawa o odpadach z dnia 27 kwietnia 2001.** Dz.U. Nr 62, poz. 628.