

Dorota Kalembasa*, Marcin Becher*, Dariusz Rzymowski*

**WYBRANE PIERWIASTKI ŚLADOWE ORAZ METALE CIĘŻKIE
W PODŁOŻU, OKRYWIE I OWOCNIKACH PIECZARKI *AGARICUS
BISPORUS***

**SOME TRACE ELEMENTS AND HEAVY METALS CONTENT IN
SUBSTRATE, COVER AND MUSHROOM *AGARICUS BISPORUS***

Słowa kluczowe: pieczarka *Agaricus bisporus*, podłoże, okrywa, pierwiastki śladowe, metale ciężkie.

Key words: mushroom *Agaricus bisporus*, substrate, cover, trace elements, heavy metals.

Streszczenie

Celem badań była ocena zawartości wybranych pierwiastków śladowych i metali ciężkich w podłożu, okrywie oraz uprawianych owocnikach pieczarki białej *Agaricus bisporus*, pochodzących z czterech wielkotowarowych pieczarkarni regionu siedleckiego. Analizowano w nich zawartość suchej masy i pH oraz zawartość ogólną Li, Ti, Ba, Sr, Se, Cr, Cu, Zn, Ni, Pb i Cd. Skład chemiczny owocników pieczarki, w tym zawartość metali ciężkich, zależy głównie od składu podłoża i okrywy. Stwierdzona, niska zawartość wybranych metali w tych badanych materiałach wskazuje na możliwość uprawy na nich grzyba konsumpcyjnego. Wyższe stężenie większości badanych pierwiastków stwierdzono w owocnikach pieczarki zebranych podczas pierwszego zbioru. Między składem podłoża a owocnikami pieczarki stwierdzono istotną dodatnią korelację dla zawartości, selenu, ołowiu, chromu i niklu oraz ujemną dla baru. Wartość pH badanych podłoży istotnie dodatnio korelowała z zawartością ołowiu, miedzi i cynku, a ujemnie – strontu i kadmu.

Summary

The aim of this study was to evaluate the content of selected trace elements and heavy metals in the substrate, cover and mushrooms, *Agaricus bisporus*, coming from four high perfor-

* **Prof. dr hab. Dorota Kalembasa, dr inż. Marcin Becher, mgr inż. Dariusz Rzymowski – Katedra Gleboznawstwa i Chemii Rolnej, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach, ul. Prusa 14, 08-110 Siedlce; tel.: 25 643 13 52; e-mail: kalembasa@uph.edu.pl**

mance mushroom halls located in Siedlce region. Dry matter content, pH and total content of Li, Ti, Ba, Sr, Se, Cr, Cu, Zn, Ni, Pb and Cd were analyzed. The chemical composition of mushrooms, including the content of heavy metals, is mainly dependent on the composition of the substrate and cover. The materials tested were low in some metals which indicates the possibility of growing mushrooms. Higher concentrations of most analyzed elements in the mushrooms were collected during the first harvest. Between the composition of the substrate and mushrooms significant positive correlation was found for content selenium, lead, chromium and nickel, and negative for the barium. The pH of the substrates tested significantly positively correlated with the content of lead, copper and zinc, and negatively with strontium and cadmium content.

1. WPROWADZENIE

Grzyby dziko rosnące oraz uprawne posiadają dużą zdolność akumulacji pierwiastków śladowych i metali ciężkich, w tym niezbędnych dla organizmów – żelazo, miedź, mangan, kobalt, selen, molibden, chrom, oraz toksycznych – kadm, ołów, rtęć [Stolarska, Przybulska 2006]. Grzyby uprawne pobierają mniej jonów metali, ponieważ jest ich mniej w przygotowywanym podłożu oraz krótszy jest okres życia grzybni w pieczarkarni [Kalac i Swoboda 2000].

W zależności od gatunku, stężenia metali ciężkich w środowisku oraz właściwości podłoża (podłoże + okrywa) grzyby, w tym owocniki pieczarki uprawnej, pobierają i akumulują metale ciężkie w większym stopniu niż rośliny zielone [Cocchi i in. 2006; Kalembasa i Majchrowska-Safaryan 2006]. Wynika to ze specyficznej budowy grzybni, odsłoniętych powierzchni komórek wegetatywnych i ogromnej powierzchni strzępek. Akumulacja metali w grzybach odbywa się przez wiązanie ich z białkami (metalotioneiny) [Malinowska i in. 2004; Falandysz, Hałaczkiwicz 1999].

Metale ciężkie, zwłaszcza rtęć, kadm i ołów, ze względu na toksyczność (nawet przy niewielkich stężeniach) dla organizmu ludzkiego oraz powszechność występowania w środowisku życia człowieka są uznawane za jedno z najbardziej szkodliwych zanieczyszczeń żywności. Determinują one objawy chorobowe (alergiczne, sercowo-naczyniowe, urologiczne, nowotworowe, układu kostnego i nerwowego, zmiany mutagenne i teratogenne, nieprawidłowy rozwój dzieci) po różnym okresie akumulacji w tkankach ludzkich, często po wielu latach [Kabata-Pendias i Pendias 1999]. Dopuszczalna ilość metali pobieranych z żywnością wynosi według FAO/WHO 3 mg Pb i 0,5 Cd na tydzień, ale zalecane jest spożycie nieprzekraczające 1/5 tej ilości [Tuzen i in. 1998b].

Zawartość metali w częściach konsumpcyjnych pieczarki można obniżyć w procesie blanszowania lub gotowania tych grzybów, a w mniejszym stopniu także suszenia, zamrażania lub sterylizacji. Mycie i zdejmowanie skórki zmniejsza zawartość Cd, Pb, Cu i Zn o 30–40% [Źródłowski 1995].

W ostatnich latach obserwuje się w Polsce dynamiczny rozwój uprawy pieczarek, którego centrum i wdrażanie nowoczesnych technologii produkcji wielkotowarowej lokalizuje się obecnie w środkowowschodniej części kraju, w rejonie Siedlce – Łosice.

Pieczarki ze względu na walory smakowe, zapachowe i odżywcze stanowią atrakcyjny produkt spożywczy dla konsumentów. Zawierają około 90% wody, a w suchej masie około 40% węglowodanów, 18% białka, 3% tłuszczu oraz związki mineralne [Latiff i in. 1996]. W nowoczesnych pieczarkarniach, z kontrolowaną atmosferą, cykl intensywnej uprawy piezarki białej *Agaricus bisporus* trwa około 6 tygodni i obejmuje 2–3 zbiory (tzw. rzuty) owocników tego grzyba. Warunkiem uzyskania dobrych efektów produkcyjnych jest m.in. uprawa piezarki na podłożu fazy III, tj. przerośniętym grzybnią (przed wprowadzeniem i ułożeniem na półkach w hali uprawowej). Podłoże do uprawy piezarki stanowi źródło składników pokarmowych i wody dla grzybni. Składa się głównie ze słomy i pomiotu drobiowego (często z dodatkiem mocznika, gipsu, włókna kokosowego, torfu wysokiego i białka sojowego). Podłoże to przykryte jest warstwą okrywy, na której wyrastają owocniki piezarki. Wytwórcy okrywy przygotowują ją głównie z torfu niskiego i dodatków alkalizujących, regulujących jej odczyn (dolomit, wapno defekacyjne, kreda ławkowa itp.) [Sakson 2008].

2. CEL, MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Celem badań stanowiących przedmiot prezentowanej pracy była ocena zawartości wybranych pierwiastków śladowych, w tym metali ciężkich, w podłożu i okrywie oraz wyrośniętych na nich owocnikach piezarki białej *Agaricus bisporus* (Lange Sing). Badania prowadzono w czterech nowoczesnych, wielkoobszarowych pieczarkarniach o powierzchni uprawy powyżej 5 tys. m² w regionie siedleckim. Próbkę podłoża (miąższość 15–16 cm) i okrywy (miąższość 5–6 cm ułożonej na podłożu) pobrano w 8 miejscach z pięciu półek danej hali uprawowej, tuż po ich nałożeniu, a przed rozpoczęciem uprawy. Owocniki piezarki pobierano do badań z tych samych półek uprawowych, w drugim dniu każdego z trzech zbiorów. W każdej uśrednionej próbce wykonano analizy laboratoryjne w trzech powtórzeniach. W podłożu i okrywie (w próbkach świeżych) oznaczono:

- zawartość suchej masy – metodą wagową, po wysuszeniu próbek do stałej masy w temperaturze 105°C;
- pH – potencjometrycznie w roztworze 1 mol KCl dm⁻³.

Materiał do badania zawartości wybranych pierwiastków (Li, Ti, Ba, Sr, Se, Cr, Cu, Zn, Ni, Pb i Cd) suszono w temp. 40°C i rozdrabniano w młynku agatowym ($\varnothing < 0,25$ mm). Zawartość ogólną tych pierwiastków oznaczono w roztworach, za pomocą spektrofotometru emisyjnego z indukcyjnie wzbudzoną plazmą (ICP-AES).

Roztwory do analizy uzyskano po mineralizacji „na sucho” w piecu muflowym (temp. 450°C) i roztworzeniu popiołu w 20% kwasie chlorowodorowym. Stwierdzone zawartości

pierwiastków odnoszono do absolutnie suchej masy próbek, a w owocnikach pieczarki dodatkowo do świeżej masy.

3. WYNIKI I DYSKUSJA

Wyniki badań przedstawiono w postaci wartości średniej arytmetycznej, zakresu stężeń oraz odchylenia standardowego (tab. 1 i 2). Wartości pH w podłożu przed uprawą pieczarki białej odpowiadały odczynowi obojętnemu, a w okrywie (przykrywającej podłoże) – obojętnemu i lekko zasadowemu. Spełniało to wymagania określone w odniesieniu do uprawy tego grzyba [Sakson 2008]. We wszystkich halach uprawowych więcej suchej masy (około 2-krotnie) stwierdzono w podłożu (średnio 38,5%) niż w okrywie (średnio 20,1%).

Tabela 1. Zawartość badanych pierwiastków w podłożu i okrywie przed uprawą pieczarki (mg·kg⁻¹ s.m.)

Table 1. The content of analyzed elements in substrate and cover before mushroom growing (mg·kg⁻¹ d.m.)

Parametr	Podłoże			Okrywa		
	średnia	zakres	SD	średnia	zakres	SD
pH	–	6,02–6,42	–	–	6,96–7,40	–
s.m. (%)	38,5	35,4–42,4	2,90	20,1	15,5–27,0	5,61
Li	12,2	5,81–24,5	8,35	1,64	1,36–2,05	0,339
Ti	11,4	7,32–17,4	4,75	32,0	26,9–34,0	3,42
Ba	37,4	27,8–43,6	7,32	48,5	33,0–71,2	18,7
Sr	52,6	37,9–63,8	11,2	161	136–194	29,8
Se	2,57	1,99–3,82	0,865	2,52	2,12–2,92	0,462
Cr	2,26	2,23–2,29	0,035	2,50	1,66–3,34	0,970
Cu	22,7	18,7–28,2	4,02	4,17	3,54–4,89	0,554
Zn	131	114–142	12,7	8,91	6,60–14,3	3,67
Ni	3,01	2,71–3,31	0,346	1,92	1,42–2,42	0,577
Pb	5,05	3,33–6,76	1,98	3,92	3,53–4,20	0,339
Cd	0,237	0,155–0,319	0,095	0,059	0,035–0,083	0,028

Objaśnienia: s.m. – sucha masa; SD – odchylenie standardowe; – nie dotyczy.

W podłożu stwierdzono większą w porównaniu do okrywy zawartość litu, miedzi, cynku, niklu, ołowiu i kadmu, zbliżoną zawartość selenu i chromu oraz mniejszą niż w okrywie zawartość tytanu, baru i strontu. Skład pierwiastkowy podłoża i okrywy jest odzwierciedleniem materiałów użytych do ich przygotowania oraz technologii produkcji.

Zawartość badanych pierwiastków można ułożyć w następujące szeregi malejących wartości:

- dla podłoża: Zn > Sr > Ba > Cu > Li > Ti > Pb > Ni > Se > Cr > Cd;
- dla okrywy: Sr > Ba > Ti > Zn > Cu > Pb > Se > Cr > Ni > Li > Cd.

Kalac i Svoboda [2000] podają, że szereg metali ciężkich pobranych z podłoża i okrywy przez *Agaricus bisporus* układa się w kolejności: Hg > Zn > Cd > Pb.

Producenci żywności przeznaczonej do bezpośredniego spożycia przez człowieka powinni brać pod uwagę zawartość w podłożach metali ciężkich o znaczeniu toksycznym dla organizmu ludzkiego – głównie rtęci (nie badana), ołowiu i kadmu. W podłożu i okrywie przed uprawą pieczarki zawartość ołowiu i kadmu można odnieść do stopni zanieczyszczenia metalami ciężkimi gleb organicznych (o zawartości substancji organicznej > 10%) podanych przez Kabatę-Pendias i in. [1995]. Dla stopnia zanieczyszczenia „0”, czyli zawartości naturalnej (gleby zalecane do upraw ogrodniczych, zwłaszcza z przeznaczeniem żywności dla dzieci i niemowląt), graniczna zawartość wynosi 70 mg·kg⁻¹ dla Pb i 1 mg·kg⁻¹ dla Cd. W badanych materiałach organicznych stwierdzona znacznie mniejsza zawartość tych pierwiastków (bardzo niska), przy odczynie obojętnym (sprzyjającym unieruchomieniu tych metali) nie stwarza zagrożenia dla uprawy pieczarki.

Graniczne zawartości innych metali ciężkich, które są jednocześnie pierwiastkami niezbędnymi dla organizmów, wynoszą w mg·kg⁻¹: miedzi (Cu) 40, niklu (Ni) 50, cynku (Zn) 100 [Kabata-Pendias i in. 1995]. Uwzględniając te wartości w omawianych materiałach stwierdzono naturalną zawartość miedzi i niklu (stopień 0) oraz nieznacznie podwyższoną zawartość cynku (stopień I). Zawartość strontu i baru w okrywie, większa niż innych pierwiastków, może być przypuszczalnie efektem większej ich ilości zawartych w glebie i słomie.

W owocnikach pieczarki większą zawartość suchej masy oraz większe stężenie większości badanych pierwiastków, zwłaszcza tytanu, selenu i niklu, stwierdzono w I zbiorze tego grzyba (tab. 2). Potwierdzają to badania Kalaca i Svobody [2000]. Owocniki zebrane w kolejnych zbiorach (II i III) charakteryzowała nieznacznie większa zawartość tylko cynku, miedzi i ołowiu. Na podstawie przeprowadzonej analizy chemicznej ułożono zawartość badanych pierwiastków w owocnikach w następujący szereg według malejących wartości: Zn > Li > Cu > Ti > Ba > Ni > Cr > Se > Pb > Cd > Sr.

We wszystkich próbkach owocników pieczarki stwierdzono obecność ołowiu i kadmu, ale zawartość ich była znacznie mniejsza, niż poziom dopuszczalny, określony w Rozporządzeniu Komisji (WE) nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. (odpowiednio 0,30 i 0,20 mg·kg⁻¹ świeżej masy grzyba). W owocnikach pieczarki, z pieczarkarni drobnotowarowych regionu siedleckiego, Kalembasa i Majchrowska [2006] zanotowały większą zawartość tych metali.

Owocniki pieczarki uprawnej charakteryzuje mniejsze stężenie metali ciężkich w stosunku do stężenia w gatunkach dziko rosnących [Kalac i Svoboda 2000]. Tuzen i in. [1998] stwierdzili w owocnikach pieczarki uprawnej zróżnicowaną bioakumulację metali, zależną od rodzaju użytego podłoża. Zanotowali większą zawartość ołowiu i kadmu, a mniejszą miedzi i cynku, w porównaniu do otrzymanych wyników. Znacznie większe stężenie kadmu, ołowiu i selenu w owocnikach pieczarki *Agaricus bisporus* wykazały badania włoskie, podane przez Cocchi i in. [2006].

Tabela 2. Zawartość suchej masy oraz badanych pierwiastków w owocnikach pieczarki *Agaricus bisporus* (mg·kg⁻¹ suchej i świeżej masy)**Table 2.** The content of dry matter and analyzed elements in mushroom *Agaricus bisporus* (mg·kg⁻¹ d.m.)

Parametr	Średnia (sucha masa) mg·kg ⁻¹	Zakres	SD	Średnia (zbiór)		Średnia (świeża masa)
				I	II + III	
s.m. (%)	7,78	6,10–9,50	0,902	8,43	7,35	–
Li	25,3	17,1–36,9	5,85	27,7	23,6	1,97
Ti	10,3	5,00–15,5	3,25	12,4	8,90	0,80
Ba	4,88	2,06–7,71	1,62	5,54	4,44	0,380
Sr	0,025	0,015–0,037	0,006	0,030	0,022	0,002
Se	0,097	0,053–0,150	0,032	0,124	0,079	0,008
Cr	0,445	0,344–0,640	0,087	0,492	0,413	0,035
Cu	22,8	16,2–32,3	5,68	21,2	24,0	1,78
Zn	48,5	35,0–59,8	8,99	43,5	51,8	3,77
Ni	0,246	0,101–0,778	0,197	0,333	0,188	0,019
Pb	0,071	0,028–0,148	0,041	0,065	0,075	0,006
Cd	0,055	0,021–0,091	0,020	0,057	0,054	0,004

Objaśnienie: – nie dotyczy.

Istotną dodatnią korelację między podłożem i owocnikami pieczarki stwierdzono w odniesieniu do zawartości selenu, ołowiu, chromu i niklu, a ujemną w odniesieniu do baru (tab. 3). Wartość pH badanego podłoża istotnie dodatnio korelowała z zawartością w owocnikach ołowiu, miedzi i cynku oraz ujemnie z zawartością strontu i kadmu.

Tabela 3. Korelacja istotna między właściwościami podłoża i zawartością wybranych pierwiastków w owocnikach pieczarki *Agaricus bisporus***Table 3.** The coefficients of correlation between properties of substrate and some elements content in mushroom *Agaricus bisporus*

Korelacja między:	Ba	Sr	Se	Pb	Cd	Cr	Cu	Zn	Ni
• zawartością pierwiastka w podłożu i owocnikach pieczarki	- i		+ i	+ i		+ i			+ i
• pH _{KCl} podłoża i zawartością pierwiastka w owocnikach pieczarki		- i		+ i	- i		+ i	+ i	

Objaśnienia: - i, + i – korelacja ujemna lub dodatnia, istotna przy $\alpha = 0,05$.

4. WNIOSKI

1. W owocnikach uprawnej pieczarki białej *Agaricus bisporus*, pochodzących z wielkotowarowych pieczarek regionu siedleckiego, stwierdzono małą, znacznie mniejszą od wartości normatywnych, zawartość wybranych metali ciężkich. Analizowane owocniki grzyba nie budzą zastrzeżeń toksykologicznych i pozwalają na wprowadzenie ich do diety konsumenta.

2. Analizowane owocniki, w porównaniu z okrywą, na której grzyb wyrastał, zawierały większą zawartość litu, miedzi i cynku, zbliżoną zawartość kadmu, a mniejszą tytanu, baru, strontu, selenu, chromu, niklu i ołowiu.
3. Stwierdzona zawartość wybranych metali ciężkich w podłożu i okrywie, pozwala na bezpieczną produkcję pieczarki białej.

PIŚMIENNICTWO I AKTY PRAWNE

- COCCHI L., VESCOVI L., PETRINI L.E., PETRINI O. 2006. Heavy metals in edible mushrooms in Italy. *Food Chemistry* 98: 277–284.
- FALANDYSZ J., HAŁACZKIEWICZ J. 1999. Zawartość rtęci w grzybach jadalnych na terenie Wyżyny Wieluńskiej. *Rocz. PZH* 50 (3): 253–259.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. 1999. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, PWN, Warszawa.
- KABATA-PENDIAS B., PIOTROWSKA M., MOTOWICKA-TERELAK H., MALISZEWSKA-KORDYBACH B., FILIPEK K., KRAKOWIAK A., PIETRZAK C. 1995. Podstawy oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb. *Biblioteka Monitoringu Środowiska*, Warszawa: 1–41.
- KALAC P., SVOBODA L. 2000. A review of trace element concentrations in edible mushrooms. *Food Chemistry* 69: 273–281.
- KALEMBASA D., MAJCHROWSKA-SAFARYAN A. 2006. Wpływ uprawy pieczarki na skład chemiczny podłoża. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 512: 247–254.
- LATIFF L.A., DARAN A.B.M., MOHAMMED A.B. 1996. Relative distribution of minerals in the pileus and stalk of some selected edible mushrooms. *Food Chemistry* 56, 2: 115–121.
- MALINOWSKA E., SZEFER P., FALANDYSZ J. 2004. Metals bioaccumulation by bay bolete, *Xerocomus badius*, from selected sites in Poland. *Food Chemistry* 84: 405–416.
- Rozporządzenie Komisji (WE) nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 roku ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych.** (Dz. Urz. WE. L. 364 z 20. 12. 2006).
- SAKSON N. 2008. Produkcja pieczarki na podłożu fazy III. PWRiL, Poznań.
- STOLARSKA A., PRZYBULSKA K. 2006. Zawartość metali w suszach grzybowych. *Journal Elementol* 11(2): 207–211.
- TUZEN M., OZDEMIR M., DEMIRBAS A. 1998a. Heavy metal bioaccumulation by cultivated *Agaricus bisporus* from artificially enriched substrates. *Z. Lebensm. Unters. Forsch* A, 206: 417–419.
- TUZEN M., OZDEMIR M., DEMIRBAS A. 1998b. Study of heavy metals in some cultivated and uncultivated mushrooms of Turkish origin. *Food Chemistry* 63(2): 247–251.
- ŻRÓDŁOWSKI Z. 1995. The influence of washing and peeling of mushrooms *Agaricus bisporus* on the level of heavy metals contamination. *Polish Journal of Food and Nutrition Science* 45: 26–33.