



**Bioakumulacja żelaza, manganu, boru i litu
kobaltu w mleczaju jodłowym
(*Lactarius salmonicolor* L), igliwiu jodły pospolitej
(*Abies alba* M.) oraz glebie pasma
Przedbabiogórskiego w Karpatach Zachodnich**

*Marcin Niemiec, Jakub Sikora, Maciej Chowaniak,
Anna Szelaǵ-Sikora, Maciej Kuboń
Uniwersytet Rolniczy, Kraków*

1. Wstęp

Ilość akumulowanych pierwiastków śladowych w organizmach grzybów jest jednak zależna od wielu czynników związanych zarówno z biotopem jak i organizmami grzybów. Wśród czynników związanych z biotopem najczęściej wymienia się ogólną zawartość pierwiastków w podłożu oraz właściwości fizykochemiczne podłoża, takie jak odczyn, zawartość materii organicznej czy poziom zasolenia (Yamaç i in. 2007). W związku z tym bardzo trudna jest ocena zanieczyszczenia ekosystemów leśnych w kontekście oddziaływania na biocenozę na podstawie zawartości kseniobiotyków w biotopie. Skuteczną metodą oceny stopnia zanieczyszczenia ekosystemów jest bioindykacja (Gielen i in. 2016, Niemiec i in. 2015, Niemiec 2016). Metoda ta polega na ocenie zawartości kseniobiotyków w organizmach żywych, przez co można oszacować jakie jest faktyczne zagrożenie włączania podwyższonych ilości metali ciężkich do bioobiegu. Organizmami często wykorzystywanymi do bioindykacji są grzyby oraz drzewa ze względu na dużą zdolność do akumulacji pierwiastków śladowych oraz powszechność występowania (Čeburnis i Steinnes 2000, Aboal i in. 2004, Rudawska i Leski 2005, Niemiec

i Arasimowicz 2010, Arasimowicz i in. 2010, Wang i in. 2014). Grzyby wielkoowocnikowe stanowią ważną z punktu widzenia środowiska oraz działalności człowieka, grupę organizmów należących do królestwa grzybów. Są to gatunki o dużych i stosunkowo dużych owocnikach i stanowią nieodłączny element ekosystemów leśnych. Jako saprobionty odpowiadają za rozkład martwej materii organicznej zapobiegając jej nagromadzeniu, uczestniczą w procesach glebotwórczych, dokonują selekcji drzew przez eliminację osobników słabych. Stanowią pokarm oraz schronienie dla wielu leśnych zwierząt. Bardzo istotnym aspektem funkcjonowania grzybów w ekosystemach leśnych jest ich zdolność do tworzenia symbiozy, tzw. mikoryzy z drzewami leśnymi. W ramach tej symbiozy grzyb przekazuje roślinie m.in. sole mineralne, wodę, hormony i witaminy, a pobiera od niej głównie cukry. W wyniku mikoryzy drzewa mają większy dostęp do składników pokarmowych, ale także do pierwiastków śladowych będących ksanobiotykami (Reis i in. 2012). Grzyby stanowią także ważny element diety człowieka. Ze względu na specyfikę metabolizmu, grzyby mają duże zdolności akumulowania pierwiastków w swoich organizmach, co z jednej strony sprawia że stanowią produkty bogate w mikroelementy, z drugiej zaś stanowią zagrożenie związane z wprowadzaniem nadmiernych ilości pierwiastków śladowych do łańcucha pokarmowego człowieka (Kalac 2009, Wang i in. 2014). Podwyższone zawartości metali ciężkich w grzybach mogą stanowić realne zagrożenie dla lokalnych społeczności, w których spożycie grzybów jest wysokie (Cocchi i in. 2006, Damodara i in. 2014). Jodła, jest drzewem o dużym potencjale wykorzystania do bioindykacji ze względu na zdolności akumulacji pierwiastków śladowych, pomimo niewielkiego areal występowania (Aboal i in. 2004, Gandois i Probst 2012). Współcześnie przyczyną zanikania jodły jest jej duża wrażliwość na zanieczyszczenia powietrza. Ta wrażliwość sprawia, iż jodła jest dobrym bioindykatorem (organizmem wskaźnikowym) zanieczyszczeń atmosferycznych. Przy projektowaniu systemu monitoringu opartego na wykorzystywaniu grzybów należy zwrócić uwagę zarówno na gatunek wiek jak i część grzyba. Wyniki badań wskazują na różnice zawartości pierwiastków śladowych w kapeluszach grzybów i ich nóżkach (Rudawska i Leski 2005).

Celem przeprowadzonych badań była ocena zawartości Fe, Mn, B, Li w glebie, Mleczaju jodłowym (*Lactarius salmonicolor* L.) oraz igliwiu jodły pospolitej (*Abies alba* M.), zebranych na terenie pasma Przedbabio-górskiego. Celem szczegółowym było określenie poziomu bioakumulacji tych pierwiastków w organizmach wykorzystanych w badaniach.

2. Materiał i metody

Obszar badań stanowiło pasmo Jałowca stanowiące część pasma Przedbabio-górskiego wchodzącego w skład Beskidu Makowskiego. W ramach realizacji założonego celu pobrano próbki mleczaja jodłowego (*Lactarius salmonicolor* M.) z 17 punktów. Jako punkt poboru przyjęto jednorodny obszar o promieniu do 50 m. Próbką laboratoryjną była tożsamsa z próbką zbiorczą i składała się z około 100 próbek pierwotnych. Masa próbki laboratoryjnej dla każdego obiektu wynosiła około 1000 g. Poboru grzybów dokonywano przy użyciu plastikowego noża. Na 17 miejsc pobran 16 było zlokalizowanych w obrębie koryt różnych potoków górskich stanowiących zlewnię rzeki Lachówki (z północnej strony) i rzeki Skawicy (z południowej strony). Równocześnie w tych samych punktach pobrano próbki gleby z warstwy 0-20 cm. Glebę pobrano przy użyciu laski Egnera. Próbką zbiorczą gleby składała się z około 20 próbek pierwotnych. Próbkę laboratoryjną stworzono przez redukcję próbki zbiorczej do masy około 1000 g. Ponadto pobrano próbki igieł jodły pospolitej (*Abies alba* M.). Igły pobierano z roślin w wieku do 10 lat z jednorocznych pędów. Próbką laboratoryjną tożsamsa z próbką zbiorczą miała masę (500 g). Po pobraniu próbek grzyby zostały umyte wodą destylowaną a następnie rozdzielono nóżkę od kapelusza. Wszystkie pobrane próbki w laboratorium wysuszono i zhomogenizowano. Próbki laboratoryjne grzybów oraz igieł poddano mineralizacji na sucho w systemie otwartym. Naważka analityczna wynosiła 3 g. Materiał roztwarzano w mieszaninie HNO_3 i H_2O_2 w stosunku 5:1, v/v. Próbki gleby poddano mineralizacji w wodzie królewskiej. Stężenie pierwiastków w uzyskanych roztworach oznaczono metodą atomowej spektrometrii emisyjnej, w aparacie Optima 7600 DV firmy Perkin Elmer. Długości fali wykorzystane w analizie a także parametry jakości metod analitycznych zostały przedstawione w (tabela 1).

Tabela 1. Parametry wykorzystanej metody analitycznej**Table 1.** Parameters of the applied analytical method

	Cd	Cr	Cu	Fe
Długość fali (nm)	228,802	267,707	327,393	238,204
Limit detekcji ($\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$)	0,068	0,178	0,243	0,115
	Mn	Ni	Pb	Zn
Długość fali (nm)	257,608	231,604	220,353	206,200
Limit detekcji ($\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$)	0,035	0,263	1,050	0,148

W glebie ponadto oznaczono zawartość węgla organicznego metodą analizy elementarnej przy użyciu analizatora Vario Max Cube firmy Elementar. Odczyn badanych gleb oznaczono w zawieszynie KCl o stężeniu $1\text{ M}\cdot\text{dm}^{-3}$ metodą potencjometryczną. Do kontroli prawidłowości analiz badanych pierwiastków użyto certyfikowanego materiału odniesienia NIST-1515. W tabeli 3 zamieszczono wyniki analiz materiału referencyjnego oraz oszacowano wartość odzysku, na podstawie analiz wykonanych w 4 powtórzeniach. Na podstawie uzyskanych wyników obliczono współczynniki bioakumulacji poszczególnych pierwiastków. Współczynnik bioakumulacji obliczano dzieląc stężenie pierwiastka w suchej masie grzybów i igieł wykorzystanych w badaniach przez zawartość tych pierwiastków w glebie. Ponadto obliczono współczynnik korelacji Pearsona, pomiędzy odczynem gleby, zawartością materii organicznej i badanych pierwiastków w glebie a zawartością badanych pierwiastków w grzybach i roślinach. Istotność korelacji oceniono na poziomie $p = 0,01$.

3. Wyniki i dyskusja

Żelazo jest pierwiastkiem który występuje w dużych ilościach w środowisku. Zawartości tego pierwiastka w glebach mogą osiągać wartości kilku $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Często jednak spotyka się niedobory żelaza w roślinach w naturalnych ekosystemach ze względu na ograniczoną jego przyswajalność, nawet w warunkach bardzo dużych ilości tego pierwiastka w glebie. (Dvurechenskiy 2015). Średnia zawartość żelaza w badanych próbkach gleb leśnych wynosiła $10,55 \pm 3,467\text{ g Fe}\cdot\text{kg}^{-1}$, manganu $393,5 \pm 186,9\text{ mg Mn}\cdot\text{kg}^{-1}$, boru $1,762 \pm 8,77\text{ mg B}\cdot\text{kg}^{-1}$ litu $51,28 \pm 32,75\text{ mg}$

Li·kg⁻¹ i kobaltu 5,557 ± 2,303 mg Co·kg⁻¹ (tabela 2). Stwierdzone zawartości pierwiastków nie wskazują na zagrożenie ze strony nadmiernej ilości badanych pierwiastków w środowisku. Stwierdzone w badaniach własnych zawartości pierwiastków są charakterystyczne dla rejonów niezanieczyszczonych i nie powinny stwarzać zagrożenia dla ekosystemów naturalnych (Gandois i Probst 2012, Tang i in. 2014). Ich zawartość nie stwarza także zagrożenia niedoboru dla roślin (Tsai i in. 2014, Inboonchuy i in. 2016, Gu i in. 2016).

Zawartość pierwiastków w igliwiu drzew jest dobrym wskaźnikiem zanieczyszczenia środowiska na co zwracają uwagę liczni autorzy (Arasimowicz i in. 2011, Gandois i Probst 2012, Tang i in. 2014). Przy wykorzystaniu igliwia drzew w badaniach biomonitoringowych należy jednak zwrócić szczególną uwagę na wiek pobieranych do analizy igieł. W badaniach własnych pobrano igły z jednorocznych pędów.

Średnia zawartość żelaza w badanych próbkach igliwia jodły zwyczajnej wynosiła 118 mg Fe·kg⁻¹ (tabela 2).

Tabela 2. Zawartość pierwiastków w poszczególnych elementach ekosystemu leśnego

Table 2. Content of elements in particular components of forest ecosystem

Pierwiastek	Gleba	SD	igły	SD	nóżki	SD	Kapelusze	SD
	mg·kg ⁻¹	±	mg·kg ⁻¹	±	mg·kg ⁻¹	±	mg·kg ⁻¹	±
Fe	10558	3467	118,7	32,13	71,78	30,29	77,14	25,95
Mn	393,5	186,9	714,0	311,2	8,841	2,481	8,527	2,114
B	1,762	0,877	17,07	4,828	1,223	0,526	1,310	0,494
Li	51,28	32,75	1,53	0,525	0,742	0,428	0,602	0,225
Co	5,557	2,303	0,112	0,114	0,288	0,273	0,809	0,562

Zawartość tego pierwiastka wahała się w granicach od 61,48 mg·kg⁻¹ do 160,0 mg Fe·kg⁻¹. Średnia zawartość manganu w badanych próbkach igliwia jodły pospolitej wynosiła 714,0 ± 311,0 mg Fe·kg⁻¹. Stwierdzono niewielkie zróżnicowanie zawartości tych pierwiastków poszczególnych próbkach. Względne odchylenie standardowe wynosiło około 27,1% dla żelaza i 43,6% dla manganu. Stwierdzone zawartości żelaza w igliwiu nie były wysokie. Lehndorff i Schwark (2010) stwierdzili stężenie tego pierwiastka w igliwiu sosny zwyczajnej z terenu koloni w ilościach ponad dwa razy większych w porównaniu z wynikami badań własnych. Autorzy ci zwracają uwagę na dużo większe różnice zawartości tego pierwiastka w igliwiu sosny w zależności od punktu poboru próbek. W rejonach o większym zanieczyszczeniu środowiska poziom żelaza w igliwiu był wyższy. Zawartości manganu i żelaza w igliwiu sosny w uprzemysłowionych rejonów Hiszpanii odpowiednio 625,0 mg Mn·kg⁻¹ i 204,7 mg Fe·kg⁻¹ (Mingoracne i in. 2007). Autorzy ci podają wartości współczynnika bioakumulacji tych pierwiastków na poziomie 0,041 dla żelaza i 2,98 dla manganu. Średnie wartości współczynnika bioakumulacji żelaza i manganu w igliwiu jodły w porównaniu do zawartości tych pierwiastków w glebie wynosiły odpowiednio 0,012 i 2,406 (tabela 3).

Tabela 3. Współczynniki bioakumulacji badanych pierwiastków

Table 3. Coefficients of bioaccumulation of investigated elements

±	S	SD	C	SD	N	SD
Fe	0,012 ±	0,007	0,007	0,003	0,008	0,004
Mn	2,406	1,773	0,032	0,028	0,031	0,027
B	12,11	7,652	0,814	0,381	0,897	0,469
Li	0,038	0,024	0,017	0,009	0,015	0,008
Co	0,020	0,016	0,062	0,071	0,135	0,170

Zawartości kobaltu uzyskane w badaniach własnych kształtowały się w zakresie od 0,013 mg·kg⁻¹ do 0,490 mg·kg⁻¹. Średnia ilość tego pierwiastka w badanym igliwiu jodły wynosiła 0,112 mg Co·kg⁻¹. Stwierdzone zawartości były porównywalne do podawanych przez Tang i in. (2014) w igliwiu Pinus Pinea z niezanieczyszczonych rejonów Tybe-

tu. Średnia zawartość tego pierwiastka oznaczona w igłach jodły pochodzących z Pirenejów z rejonów małego oddziaływania antropogenicznego na środowisko wynosiła $0,38 \text{ mg Co} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Gandois i Probst 2012). Bor jest pierwiastkiem, którego zawartość w poszczególnych elementach ekosystemów leśnych jest niska i często stanowi pierwiastek limitujący produkcję pierwotną. Zawartości tego pierwiastka w igliwiu drzew na poziomie niższym niż $10 \text{ mg B} \cdot \text{kg}^{-1}$ uważane są jako deficytowe. Optymalna zawartość tego pierwiastka w igliwiu drzew wynosi od 25 do $30 \text{ mg B} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Aphalo i in. 2002). Stwierdzone w badaniach własnych zawartości boru w igliwiu jodły wahają się w granicach od 9,513 do $25,60 \text{ mg B} \cdot \text{kg}^{-1}$. Średnia zawartość tego pierwiastka wynosiła $17,07 \text{ mg B} \cdot \text{kg}^{-1}$ (tabela 2).

W jednym przypadku stwierdzono zawartość tego pierwiastka poniżej $10 \text{ mg B} \cdot \text{kg}^{-1}$. W badaniach własnych stwierdzono statystycznie istotną korelację, przy $p = 0,05$ pomiędzy zawartością manganu, kobaltu i litu w glebie a poziomem akumulacji tych pierwiastków w igliwiu jodły. Stwierdzono ujemną statystycznie istotną korelację pomiędzy odczynem gleby zmierzonym w zawieszynie KCl i poziomem akumulacji żelaza w igliwiu jodły. W przypadku pozostałych badanych pierwiastków nie zaobserwowano takiej zależności (tabela 3).

Tabela 3. Wartości współczynników korelacji pomiędzy stężeniami poszczególnych pierwiastków

Table 3. Values of correlation coefficients between concentration of particular elements

Próbki	Zawartość w glebie	pH	Węgiel organiczny w glebie	Nóżki	Kapelusze
			Fe		
Igły	0,231	-0,587*	-0,341	-0,368	0,044
Nóżki	0,108	0,291	0,631*	-	0,571*
Kapelusze	0,187	0,071	-0,120	-	-
			Mn		
Igły	0,612*	-0,370	0,192	0,373	0,402
Nóżki	0,592*	0,052	0,366	-	0,792*
Kapelusze	0,612*	0,062	0,205	-	-

Tabela 3. cd.

Table 3. cont.

Próbki	Zawartość w glebie	pH	Węgiel organiczny w glebie	Nóżki	Kapelusze
B					
Igły	0,064	0,011	0,483	0,285	0,580
Nóżki	0,239	0,445*	0,350	-	0,701*
Kapelusze	0,277	0,095	0,533	-	-
Li					
Igły	0,543*	0,168	-0,136	0,235	0,543*
Nóżki	0,706*	0,318	0,030	-	0,757*
Kapelusze	0,709*	-0,021	-0,118	-	-
Co					
Igły	0,595*	0,074	-0,229	0,382	0,272
Nóżki	0,063	0,248	-0,267	-	0,884*
Kapelusze	0,022	0,235	-0,381	-	-

Zdolność wiązania dużych ilości pierwiastków przez grzyby wynika z budowy ich grzybni, która charakteryzuje się odsłoniętą powierzchnią komórek wegetatywnych oraz bardzo dużą powierzchnią strzępek. Owocniki grzybów jadalnych dziko rosnących posiadają zdolność do nagromadzania makro- i mikrośladników. Pobieranie pierwiastków śladowych przez grzyby jest jednak uzależnione od takich elementów biotopu jak odczyn gleby czy zawartość w niej węgla organicznego. Na pobieranie pierwiastków przez grzyby wpływa także stopień rozwoju osobniczego (Garcia i in. 2013, Melgar i in. 2014). Badania własne nie wskazują na istotną zależność pomiędzy odczynem a zawartością pierwiastków w biomacie mleczaja jodłowego, z wyjątkiem zawartości boru w nóżkach, w przypadku którego stwierdzono statystycznie istotną dodatnią korelację (tabela 3). W przypadku żelaza, boru i litu stwierdzono znacznie większą zależność pomiędzy wartością pH gleby i zawartością tych pierwiastków w nóżkach grzybów niż w przypadku kapeluszy. W przypadku dwóch pierwiastków (manganu i litu) stwierdzono statystycznie istotną korelację pomiędzy ich całkowitą zawartością w glebie a zawartością w biomacie badanych grzybów, zarówno w nóżkach jak

i kapeluszach. Średnia zawartość żelaza w nóżkach badanych grzybów wynosiła $71,78 \text{ mg Fe}\cdot\text{kg}^{-1}$ natomiast w kapeluszach $77,14 \text{ mg Fe}\cdot\text{kg}^{-1}$. Średnia zawartość manganu w nóżkach i kapeluszach wynosiły odpowiednio $8,841 \text{ mg Mn}\cdot\text{kg}^{-1}$ $8,527 \text{ mg Mn}\cdot\text{kg}^{-1}$ (tabela 2).

Średnia wartość współczynnika bioakumulacji żelaza w nóżkach i kapeluszach mleczaja jodłowego wynosiła odpowiednio 0,007 i 0,008, natomiast manganu odpowiednio 0,032 i 0,031. Wartości współczynnika bioakumulacji żelaza i manganu w różnych gatunkach grzybów zebranych w zanieczyszczonych rejonach prowincji Yunan w większości przypadków wynosiły odpowiednio około 0,6 i 0,015 przy zawartościach tych pierwiastków w podłożu na poziomie około $0,5 \text{ g Fe}\cdot\text{kg}^{-1}$ i $2 \text{ g Mn}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Liu i in. 2015). Karmańska i Wędzisz (2010) stwierdzili że zawartość żelaza w kilku gatunkach grzybów zebranych w województwie Łódzkim na podobnym do uzyskanego w badaniach własnych poziomie, natomiast poziom manganu był nawet kilkakrotnie większy w zależności od gatunku grzybów. Autorzy ci stwierdzili większe nagromadzenie tych metali w trzonku w porównaniu z kapeluszem grzybów. W badaniach własnych nie stwierdzono takiej zależności. Aloupi i in. 2012, podają zawartości żelaza i manganu w mleczaju z wyspy Lesbos z gleb wulkanicznych i serpentynitowych na poziomie odpowiednio ok. $30 \text{ mg Fe}\cdot\text{kg}^{-1}$ i $5 \text{ mg Mn}\cdot\text{kg}^{-1}$. Wartości współczynników bioakumulacji żelaza i manganu podawane przez tych autorów były około dziesięciokrotnie mniejsze niż stwierdzone w badaniach własnych. Zawartość manganu w różnych gatunkach grzybów zebranych w zanieczyszczonych rejonach Yunan wahały się w zakresie od około 1 do $110 \text{ mg Mn}\cdot\text{kg}^{-1}$ natomiast żelaza od 48 do $826 \text{ mg Fe}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Liu in. 2015). Wartości współczynników bioakumulacji manganu podawane przez tych autorów były porównywalne z wynikami uzyskanymi w badaniach własnych, natomiast żelaza kilkadziesiąt razy większe. Średnia zawartość litu w biomacie badanych grzybów wynosiła $0,742 \text{ mg Li}\cdot\text{kg}^{-1}$ nóżek i $0,602 \text{ mg Li}\cdot\text{kg}^{-1}$ kapeluszy (tabela 2). Średnia wartość współczynnika bioakumulacji litu w nóżkach i kapeluszach wynosiła odpowiednio 0,017 i 0,015 (tabela 4). Stwierdzone w badaniach własnych zawartości litu w grzybach były około dziesięciokrotnie większe niż podaje Vetter (2015) w grzybach gatunku mleczaj rydz zebranych w różnych rejonach Węgier.

Zawartość boru w badanych próbkach grzybów kształtowała się w zakresie od 0,650 do 2,913 mg B·kg⁻¹. Nie stwierdzono różnic zawartości tego pierwiastka w nóżkach i kapeluszach grzybów. Średnia zawartość tego pierwiastka w nóżkach i kapeluszach wynosiła odpowiednio 1,223 i 1,310 mg B·kg⁻¹. Stwierdzone w badaniach własnych zawartości boru w grzybach kształtują się na zbliżonym poziomie do podawanych przez Ranmee i in. (2013) w grzybach z terenów niezanieczyszczonych. Wartość współczynnika bioakumulacji boru w badanych próbkach wynosiła 0,814 w nóżkach grzybów i 0,897 w ich kapeluszach. Średnia zawartość kobaltu w nóżkach mleczażu jodłowego wynosiła 0,288 ± 0,273 mg Co·kg⁻¹, natomiast jego zawartość w kapeluszach 0,809 ± 0,562 mg Co·kg⁻¹ (tabela 4). Wartości współczynników bioakumulacji boru w nóżkach i kapeluszach badanych grzybów wynosiły odpowiednio 0,062 i 0,135. Stwierdzone w badaniach własnych zawartości kobaltu w biomacie grzybów. Sarikurkcü i in. (2011) stwierdzili zawartość kobaltu w różnych gatunkach grzybów dziko żyjących z Parku narodowego Soguksu w zakresie od zawartości śladowych do ponad 5 mg·kg⁻¹, natomiast Paraskevi i in. (2007) podają zawartości kobaltu w grzybach dziko żyjących z niezanieczyszczonych rejonów Macedonii w zakresie od 0,28 do 10,1 mg Co·kg⁻¹. Podobne zawartości kobaltu stwierdzili Mandil i in. (2004) w grzybach zebranych przy autostradzie na W Turcji.

4. Wnioski

1. Zawartość badanych pierwiastków w glebach leśnych jest charakterystyczna dla terenów niezanieczyszczonych.
2. Zawartość badanych pierwiastków w Mleczażu jodłowym (*Lactarius salmonicolor* L kształtowało się w kolejności od największego: Fe>Mn>B>Li>Co, natomiast w igliwiu jodły pospolitej *Abies alba* M. Mn>Fe>B>Li>Co.
3. Nie stwierdzono różnic zawartości badanych pierwiastków w nóżkach i kapeluszach badanych grzybów z wyjątkiem kobaltu, którego średnio było około trzykrotnie więcej w kapeluszach.
4. Wartość współczynnika bioakumulacji badanych pierwiastków w igliwiu kształtowało się w kolejności od najmniejszego: B>Mn>Li>Co>Fe, natomiast w grzybach B>Mn>Co>Li>Fe.

5. Nie stwierdzono istotnej statystycznie zależności pomiędzy zawartością węgla organicznego w glebie i poziomem akumulacji badanych pierwiastków w wybranych organizmach.
6. Nie stwierdzono wpływu odczynu na kształtowanie się zawartości badanych pierwiastków w biomase grzybów oraz igliwia jodły pospolitej z wyjątkiem zawartości żelaza w igliwiu.
7. Statystycznie istotną korelację pomiędzy całkowitą zawartością badanych pierwiastków w glebie i poziomem ich akumulacji w biomase wybranych organizmów stwierdzono tylko w przypadku manganu i litu. Statystycznie istotna korelacja pomiędzy zawartością kobaltu w glebie i w biomase była tylko w przypadku igliwia.
8. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że w warunkach niskich zawartości Fe, Mn, B, Li i Co glebie, Mleczaj jodłowy (*Lactarius salmonicolor* oraz igliwie jodły pospolitej *Abies alba* M. nie są dobrymi wskaźnikami poziomu tych pierwiastków w biotopie

Literatura

- Aboal, J.R., Fernández, J.A., Carballeira, A. (2004). Oak leaves and pine needles as biomonitors of airborne trace elements pollution. *Atmospheric Environment*, 34, 25, 4265-4271. doi:10.1016/j.envexpbot.2003.11.00
- Aloupi, M., Koutrotsios, G., Koulousaris, M., Kalogeropoulos, N. (2012). Trace metal contents in wild edible mushrooms growing on serpentine and volcanic soils on the Island of Lesbos, Greece. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 78, 184–194. doi:10.1016/j.ecoenv.2011.11.018.
- Aphalo, P.J., Schoettle, A.W., Lehto, T. (2002). Leaf Life Span and the Mobility of “Non-Mobile” Mineral Nutrients – the Case of Boron in Conifers. *Silva Fennica* 36(3), 671-680.
- Arasimowicz, M., Niemiec, M., Wiśniowska-Kielian, B. (2010). Zinc, Copper and Chromium Content in Soils and Needles of the Scots Pine (*Pinus silvestris* L.) from the Krakow Agglomeration Terrain. *Ecological Chemistry and Engineering. A* (17), 12.
- Arasimowicz, M., Niemiec, M., Wiśniowska-Kielian, B. (2011). The content of iron and manganese in the soil and needles of scot pine (*Pinus silvestris* L.) taken from the area of the Kraków agglomeration (In Polish), *Episteme*, 12, 7-14.
- Cocchi, L., Vescovi, L., Petrini, L.E., Petrini, O. (2006). Heavy metals in edible mushrooms in Italy. *Food Chemistry*, (98)2, 277–284. doi:10.1016/j.foodchem.2005.05.068.

- Čeburnis, D. i E Steinnes, E. (2000). Conifer needles as biomonitors of atmospheric heavy metal deposition: comparison with mosses and precipitation, role of the canopy. *Atmospheric Environment* 34(25), 4265-4271.
- Damodara, D., Shetty, K.V., Mohan, B.R. (2014). Uptake of certain heavy metals from contaminated soil by mushroom – *Galerina vittiformis*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 104, 414-422. doi:10.1016/j.ecoenv.2013.10.033
- Dvurechenskiy, V.G. (2015). Dynamics of iron content in the soils of technogenic landscapes of forest-steppe areas in the Kuznetsk basin. *Contemporary Problems of Ecology*. 8, 112-117.
- Garcia, M.A., Alonso, J., Fernández, M.I., Melgar, M.J. (2013). Lead content in edible wild mushrooms in northwest Spain as indicator of environmental contamination. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 34(4), 330–335.
- Gielen, S., Batlle, J.V., Vincke, C., Hees, M.V., Vandenhove, H. (2016). Concentrations and distributions of Al, Ca, Cl, K, Mg and Mn in a Scots pine forest in Belgium. *Ecological Modelling*, 324, 1-10. doi:10.1016/j.ecolmodel.2015.12.015.
- Inboonchuay, T., Suddhiprakarn, A., Kheoruenromne, I., Anusontpornperm, S., Robert, J. Gilkes, R.J. (2016). Amounts and associations of heavy metals in paddy soils of the Khorat Basin, Thailand, *Geoderma Regional* 7, (120-131). doi:10.1016/j.geodrs.2016.02.002
- Kalac, P. (2009). Chemical composition and nutritional value of European species of wild growing mushrooms: a review. *Food Chemistry*; 113(1), 9-16. DOI: 10.1016/j.foodchem.2008.07.077.
- Karmańska, A. i Wędzisz, A. (2010). Content In selected macro- and microelements In various species of large fruiting body mushrooms In Lodzkie Province (In Polish), *Bromat. Chem. Toksykol*, 18(2), 124-129.
- Lehndorff, E., i Schwark, L. (2010). Biomonitoring of air quality in the Cologne Conurbation using pine needles as a passive sampler – Part III: Major and trace elements. *Atmospheric Environment*, 44(24), 2822-2829. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.04.052
- Liu, B., Huang, Q., Cai H., Guo, X., Wang, T. (2015). Mingying Gui Study of heavy metal concentrations in wild edible mushrooms in Yunnan Province, China. *Food Chemistry*, 188, 294-300.
- Melgar, M.J., Alonso, J., García, M.A. (2014). Total contents of arsenic and associated health risks in edible mushrooms, mushroom supplements and growth substrates from Galicia (NW Spain). *Food and Chemical Toxicology* 3, 44-50. DOI:10.1016/j.fct.2014.08.003.

- Niemiec, M. i Arasimowicz, M. (2010). Mercury content in soil and needles of scot pine (*Pinus silvestris* L.) taken from the area of the Kraków agglomeration (In Polish). *Soil Science Annual* 61(2), 63-69.
- Niemiec, M., Wiśniowska-Kielian, B., Komorowska, M. (2015). Content of Ni and Cr in water and in algae from selected Black Sea bays in the region of Sevastopol. *Ecological Chemistry and Engineering A*, 22, 4, 433-446. DOI:10.2428/ecea.2015.22(4)34.
- Niemiec, M. (2016). Accumulation of zinc in water, sediments and bleak fish (*Alburnus alburnus* L.) in the ecosystem of the Dunajec River, *J. Elem. I*, 173-184. DOI: 10.5601/jelem.2015.20.1.694.
- Paraskevi, K., Ouzouni, P.K., Panayotis, G., Veltsistas, P.G., Evangelos, K., Paleologos, E.K., Kyriakos, A., Riganakos, K.A. (2007). Determination of metal content in wild edible mushroom species from regions of Greece. *Journal of Food Composition and Analysis* 20(6), 480-486. doi:10.1016/j.jfca.2007.02.008.
- Reis, F.S., Barros, L., Martins, A., Ferreira, I.C.F.R. (2012). Chemical composition and nutritional value of the most widely appreciated cultivated mushrooms: an inter-species comparative study. *Food and Chemical Toxicology*, 50, 191-197. DOI: 10.1016/j.fct.2011.10.056.
- Sarikurkcü, C., Copur, M., Yildiz, D., Akata, I. (2011). Metal concentration of wild edible mushrooms in Soguksu National Park in Turkey. *Food Chem.*, 128, 731-734. DOI: 10.1016/j.foodchem.2011.03.097.
- Tang, R., Luo, J., Yang, P., She, J., Chen, Y., Gong, Y., Zhou, J. (2014). Trace metals of needles and litter in timberline forests in the Eastern of Tibetan Plateau, China. *Ecological Indicators*. 45, 669-676. doi:10.1016/j.ecolind.2014.06.003.
- Tsai, P-H., You, C-F., Huang, K-F., Chung, C-H., Sun, Y-B. (2014). Lithium distribution and isotopic fractionation during chemical weathering and soil formation in a loess profile. *Journal of Asian Earth Sciences*, 87, 1-10. doi:10.1016/j.jseaes.2014.02.001.
- Wang, X-M, Zhang, J., Wu, L-H., Zhao, Y-L., Li, T., Lia, J-Q., Wang, Y-Z., Liu, H-G. (2014). A mini-review of chemical composition and nutritional value of edible wild-grown mushroom from China. *Food Chemistry Volume 151*, 279-285. doi:10.1016/j.foodchem.2013.11.062.
- Vetter, J. (2005). Lithium content of some common edible wild-growing mushrooms. *Food Chemistry* 90, 31-37. doi:10.1016/j.foodchem.2004.03.019
- Yamaç, M., Yıldız, D., Sarıkürkcü, C., Çelikkollu, M., Solaklı, M.H. (2007). Heavy metals in some edible mushrooms from the Central Anatolia, Turkey. *Food Chemistry* 103, 263-267. doi:10.1016/j.foodchem.2006.07.041.

Bioaccumulation of Iron, Manganese, Boron, Lithium and Cobalt in *Lactarius salmonicolor* and *Abies alba* M. in the Przedbabiogórski Range in the Western Carpathians

Abstract

Forest ecosystems, thanks to the layering of vegetation, constitute a natural filter that catches airborne particulate matter. Wet-deposited pollutants are caught in the forest ecosystem thanks to substantial sorption capacities. Large spore mushrooms and trees are organisms frequently used in bioindication. This is due to their substantial capacity to accumulate trace elements and because they are common. Based on the content of trace elements in biomass of mushrooms as well as in tree leaves, one can assess the degree of their availability, which is associated with trace element incorporation into the biological cycle. Forest mushrooms are a part of diet that is widely held in high regard; that is why a high content of trace elements in them poses a risk to their consumers. The aim of the conducted study was to determine the content of Fe, Mn, B, Li, Co in the soil, in *Lactarius salmonicolor*, and in *Abies alba* needles, all of which were collected in the Przedbabiogórski Range. In 2015, samples of soil, mushrooms and *Abies alba* needles were collected from 17 sites. All the collected samples were dried and homogenized. The laboratory samples of the mushrooms and needles were subjected to dry mineralization in an open system. The analytical sample was 3 g. The material was digested in a mixture of HNO₃ and H₂O₂ (5:1 v/v ratio). The soil samples were mineralized in aqua regia. Concentration of elements in the obtained solutions was determined by atomic emission spectrometry, on an Optima 7600 DV spectrometer manufactured by PerkinElmer. Based on the obtained results, bioaccumulation factors of individual elements were calculated. The bioaccumulation factors were calculated by dividing the concentration of the elements in dry matter of mushrooms and needles used in the study by the content of these elements in the soil. In addition, the correlation coefficient between the content of the studied elements in the soil, mushrooms and needles was computed. The content of the investigated elements in forest soils indicates the lack of their anthropogenic enrichment. Concentration of the studied elements in *Lactarius salmonicolor* L. was arranged in the order from the highest: Fe>Mn>B>Li> Co, whereas in case of *Abies alba* needles – Mn>Fe>B>Li>Co. No statistically significant relationship between reaction as well as the organic carbon content in the soil, and the level of accumulation of the studied elements in selected organisms was observed (except the effect of reaction on iron content in needles). Based on the

study that was carried out it was found that at a low content of Fe, Mn, B, Li and Co in soil, neither *Lactarius salmonicolor* nor *Abies alba* needles are good indicators of the level of these elements in the biotope.

Streszczenie

Ekosystemy leśne dzięki piętrowemu ułożeniu roślinności stanowią naturalny filtr zatrzymujący pyły zawieszone w powietrzu. Zanieczyszczenia deponowane w wyniku depozycji mokrej są zatrzymywane w ekosystemie leśnym dzięki dużym zdolnościom sorpcyjnym. Organizmami, które są często wykorzystywane w bioindykacji są grzyby wielkozarodnikowe oraz drzewa ze względu na dużą zdolność do akumulacji pierwiastków śladowych oraz powszechność występowania. Na podstawie zawartości pierwiastków śladowych w biomacie grzybów oraz liściach drzew można ocenić stopień przyswajalności pierwiastków śladowych co jest związane z ich włączeniem do bioobiegu. Grzyby leśne są powszechnie cenionym składnikiem diety, dlatego też wysoka w nich zawartość pierwiastków śladowych stwarza zagrożenie dla ich konsumentów. Celem przeprowadzonych badań była ocena zawartości Fe, Mn, B, Li, Co w glebie, w mleczażu jodłowym oraz igliwiu jodły pospolitej zebranych na terenie pasma Przedbabiogórskiego w 2015 r. z 17 punktów pobrano próbki gleby, grzybów oraz igliwia jodły pospolitej. Wszystkie pobrane próbki wysuszone i zhomogenizowano. Próbki laboratoryjne grzybów oraz igieł poddano mineralizacji na sucho w systemie otwartym. Naważka analityczna wynosiła 3 g. Materiał roztwarzano w mieszaninie HNO_3 i H_2O_2 w stosunku 5:1, v/v. Próbki gleby poddano mineralizacji w wodzie królewskiej. Stężenie pierwiastków w uzyskanych roztworach oznaczono metodą atomowej spektrometrii emisyjnej, w aparacie Optima 7600 DV firmy Perkin Elmer. Na podstawie uzyskanych wyników obliczono współczynniki bioakumulacji poszczególnych pierwiastków. Współczynnik bioakumulacji obliczano dzieląc stężenie pierwiastka w suchej masie grzybów i igieł wykorzystanych w badaniach przez zawartość tych pierwiastków w glebie. Ponadto obliczono współczynnik korelacji, pomiędzy zawartością badanych pierwiastków w glebie, grzybach i igłach. Zawartość badanych pierwiastków w glebach leśnych wskazuje na brak antropogenicznego ich wzbogacenia. Stężenie badanych pierwiastków w mleczażu jodłowym (*Lactarius salmonicolor* L) kształtowało się w kolejności od największego: Fe>Mn>B>Li> Co, natomiast w igliwiu jodły pospolitej (*Abies alba* M.) Mn>Fe>B>Li>Co. Nie stwierdzono istotnej statystycznie zależności pomiędzy odczynem oraz zawartością węgla organicznego w glebie i poziomem akumulacji badanych pierwiastków w wybranych organizmach z wyjątkiem wpływu odczynu na zawartość żelaza w igliwiu. Na podstawie przeprowadzonych badań

stwierdzono, że w warunkach niskich zawartości Fe, Mn, B, Li i Co glebie, Mleczej jodłowy (*Lactarius salmonicolor* L) oraz igliwie jodły pospolitej (*Abies alba* M.) nie są dobrymi wskaźnikami poziomu tych pierwiastków w biotopie.

Słowa kluczowe:

bioakumulacja, igliwie jodły pospolitej, grzyby, mleczej jodłowy, żelazo, mangan, bor, lit, kobalt

Keywords:

bioaccumulation, *Abies alba* needles, mushrooms, *Lactarius salmonicolor*, iron, manganese, boron, lithium, cobalt