

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie

Wydział Kształtowania Środowiska i Rolnictwa

Natalia Proskura

Wykorzystanie grzybów wielkoowocnikowych
w bioindykacji skażenia środowiska glebowego
metalami ciężkimi

Praca doktorska

Promotor: dr hab. inż. Joanna Podlasińska

Praca doktorska zrealizowana w Katedrze Ekologii, Ochrony i Kształtowania
Środowiska

Szczecin 2019

Spis treści

Wykaz skrótów.....	3
Wprowadzenie.....	4
1. Przegląd literatury	6
1.1. Grzyby wielkoowocnikowe w gospodarce człowieka.....	6
1.2. Grzyby wielkoowocnikowe w strukturze lasu.....	6
1.3. Klasyfikacja grzybów wielkoowocnikowych w ujęciu systematycznym	7
1.4. Charakterystyka grzybów z gromady <i>Basidiomycota</i>	8
1.5. Mechanizmy bioakumulacji jonów metali.....	10
1.6. Grzyby jako bioindykatory środowiska.....	11
1.7. Metale ciężkie w grzybach wielkoowocnikowych	12
1.8. Normy zawartości metali ciężkich w grzybach jadalnych	16
1.9. Metale ciężkie - źródła i szkodliwość.....	17
2. Cele pracy.....	26
3. Materiały i metody	27
3.1. Pozyskiwanie i lokalizacja miejsc zbioru próbek	27
3.2. Charakterystyka obszaru badań	29
3.3. Charakterystyka badanych gatunków grzybów wielkoowocnikowych.....	35
3.4. Charakterystyka największych źródeł zanieczyszczenia.....	40
3.5. Prace kameralne.....	41
3.6. Prace laboratoryjne	41
3.7. Analiza statystyczna	42
4. Wyniki	44
4.1. Koncentracja i bioakumulacja pierwiastków	44
4.2. Bioakumulacja pierwiastków według gatunków	49
4.3. Korelacje i zależności	53
4.4. Analiza głównych składowych (PCA).....	69
4.5. Statystyczne porównanie zawartości pierwiastków między gatunkami	70
4.6. Porównanie zawartości pierwiastków w obrębie gatunku na przestrzeni lat 2012-2014	72
4.7. Porównanie zawartości metali ciężkich według obrębów oraz miejscowości zbioru	83
4.8. pH i przewodność elektrolityczna gleby.....	95
4.9. Potencjalne narażenie konsumentów grzybów	97
5. Dyskusja	100
6. Wnioski i stwierdzenia	106
Spis literatury	107
Źródła internetowe	112
Spis rycin.....	112
Spis fotografii.....	114
Spis tabel	114
Aneks.....	116
Summary	118
Streszczenie.....	120

Wykaz skrótów

BCF_{K/G} - współczynnik bioakumulacji pierwiastków w kapeluszu względem zawartości w glebie (ang. *bioaccumulation factor*);

BCF_{K/T} - współczynnik bioakumulacji pierwiastków w kapeluszu względem zawartości w trzonie (ang. *bioaccumulation factor*);

BCF_{T/G} - współczynnik bioakumulacji pierwiastków w trzonie względem zawartości w glebie (ang. *bioaccumulation factor*);

FAO - Organizacja Narodów Zjednoczonych do spraw Wyżywienia i Rolnictwa (*Food and Agriculture Organization of the United Nations*);

G - gleba;

JECFA - Wspólny Komitet Ekspertów FAO/WHO ds. Dodatków do Żywności (ang. *The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives*);

K - kapelusz;

PMTDI - tymczasowe dzienne maksymalne pobranie (ang. *Provisional Maximum Tolerable Daily Intake*);

PTMI - tymczasowe tolerowane miesięczne pobranie (ang. *Provisional Tolerable Monthly Intake*);

PTWI - tymczasowe tolerowane tygodniowe pobranie (ang. *Provisional Tolerable Weekly Intake*);

s. m. - sucha masa;

T - trzon;

WHO - Światowa Organizacja na rzecz Zdrowia (*World Health Organization*).

Wprowadzenie

W dobie ekologii i ochrony środowiska dąży się do ograniczenia wszelkich zanieczyszczeń pochodzenia antropogenicznego. Jednakże metale ciężkie są bardzo problematycznym zanieczyszczeniem, gdyż ulegają transformacji w środowisku do różnych form, które mogą być transportowane na dalekie odległości zarówno drogą atmosferyczną, wodną, jak i przez gleby. Najważniejszym aspektem zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi jest ich zdolność do bioakumulacji i biomagnifikacji w łańcuchach troficznych. Choć w ostatnich kilkudziesięciu latach wprowadzono liczne ograniczenia i wciąż modernizuje się zakłady emitujące duże ilości zanieczyszczeń pyłowych, będących nośnikami metali ciężkich, to dotychczasowy ładunek pierwiastków metalicznych pozostanie ukryty w różnych elementach środowiska przyrodniczego. Imobilizacja lub usunięcie metali ciężkich ze środowiska jest bardzo trudne, czasochłonne i kosztochłonne.

W Polsce można spotkać tysiące gatunków grzybów wielkoowocnikowych, co daje duże możliwości w prowadzeniu badań z wykorzystaniem tych organizmów. Grzyby są uznawane za bioindykatory akumulacyjne, zdolne do gromadzenia w swoich owocnikach dużych ilości związków chemicznych. Od lat są wykorzystywane w ocenie zawartości metali ciężkich, dostarczając bezcennych informacji na temat skażenia żywności, a także zdolności bioakumulacyjnych tych organizmów. Niemniej jednak brakuje dokładnych badań i informacji na temat możliwości wykorzystania ich w bioindykacji skażenia gleb metalami ciężkimi. W publikacjach dotyczących zawartości metali ciężkich w grzybach zazwyczaj pomijane są dane dotyczące właściwości gleby i jej wpływu na akumulację, czy korelacje między zawartością metali w glebie i w owocnikach grzybów. Badania skupiają się obecnie przede wszystkim na aspektach żywieniowych.

Prezentowana rozprawa traktuje o możliwości wykorzystania grzybów wielkoowocnikowych w bioindykacji skażenia gleb metalami ciężkimi. W skrócie jej wykonanie polegało na oznaczeniu zawartości metali ciężkich (rtęci, kadmu, ołowiu, miedzi, chromu, manganu, niklu, żelaza, cynku) w owocnikach 12 gatunków grzybów (borowik szlachetny, czubajka kania, podgrzybek brunatny, podgrzybek zajęczek, podgrzybek złotawy, krowiak podwinięty, koźlarz babka, kumulatka obszarpana, maślak zwyczajny, maślak sitarz, muchomor czerwony, muchomor cytrynowy) oraz w glebie zebranej spod owocników i przeprowadzeniu wnikliwych analiz w kontekście środowiskowym (występowanie korelacji, wpływ pH i przewodności elektrolitycznej gleby na bioakumulację) oraz w kontekście żywieniowym.

W rozprawie tej zaprezentowana została charakterystyka badanych grzybów wielkoowocnikowych ze szczególnym uwzględnieniem podstawczaków. Przedstawiony został

przegląd literatury dotyczącej bioakumulacji metali ciężkich w grzybach. Następnie omówiono szkodliwość metali ciężkich oraz ich główne źródła w środowisku. Rozdział dotyczący wykorzystanego materiału badawczego i metod analitycznych zawiera również charakterystykę obszaru badań wraz ze wskazaniem głównych źródeł emisji zanieczyszczeń atmosferycznych. Następnie przedstawiono otrzymane wyniki badań z analizą statystyczną i dyskusję wyników na tle prac innych Autorów oraz regulacji prawnych. Pracę podsumowano wnioskami i stwierdzeniami wynikającymi z analizy otrzymanych rezultatów badań.

1. Przegląd literatury

1.1. Grzyby wielkoowocnikowe w gospodarce człowieka

Grzyby wielkoowocnikowe stanowią istotny surowiec pokarmowy na całym świecie, ale tradycja grzybobrania utrzymuje się najsilniej w Europie Wschodniej oraz w Chinach (**Román i in. 2007**). Do najpowszechniej zbieranych leśnych gatunków grzybów zalicza się borowiki (*Boletes sp.*), czyli tzw. „prawdziwki” oraz pieprznika jadalnego (*Cantharellus cibarius*), pospolicie zwanego „kurką” (**Román i in. 2007**). Grzyby na cele konsumpcyjne zbierane są przede wszystkim ze względu na ich łatwą dostępność i brak ograniczeń (za wyjątkiem kilku państw). Ponadto cenione są ze względu na walory smakowe, ale także mogą być wykorzystywane jako substancje lecznicze i substrat do produkcji leków. W czasach wojny i niedoboru pożywienia grzyby stanowiły uzupełnienie codziennej diety, a nazywano je wówczas „leśnym mięsem” (**Grzywnowicz 2002**). Obecnie w Polsce dopuszczone są do obrotu 44 gatunki grzybów jadalnych (**Dz. U. 2011**).

W 2010 roku w Polsce skup świeżych grzybów leśnych wynosił 4467 tony i był ponad 2-krotnie większy niż w roku 2000 (1705 ton). Największą część zebranych w skupie grzybów stanowiły pieprzniki jadalne (1724 tony). Zebrano stosunkowo dużo podgrzybków - 1242 tony oraz 881 ton borowików (**GUS 2011**). **Kalač i Svoboda (2000)** podają, że przeciętna czeska rodzina zbiera rocznie około 7 kg grzybów, a indywidualna konsumpcja może dochodzić nawet do 10 kilogramów grzybów na osobę. Według danych FAO, Polska jest liderem eksportu i głównym źródłem grzybów w Europie (**Boa 2004**). W 2014 odnotowano w Polsce skup 5 212 ton grzybów leśnych, wartych więcej niż 16 mln euro (**SWAiD 2015**). Niemniej jednak dominującym producentem grzybów (zarówno leśnych, jak i hodowlanych) są Chiny (**Boa 2004**).

1.2. Grzyby wielkoowocnikowe w strukturze lasu

Grzyby stanowią ważny element struktury fitosocjologicznej lasów. Występują tu zarówno formy pasożytnicze, pozyskujące asymilaty z żywych roślin, jak i saprofityczne, odżywiające się obumarłą materią roślinną i zwierzęcą (destruenci). Bardzo ważną cechą niektórych gatunków grzybów jest tworzenie swoistej symbiozy z korzeniami roślin, tzw. mikoryzy. Obopólne korzyści tej relacji międzygatunkowej wynikają przede wszystkim z transportu substancji odżywczych takich jak azotany, fosforany, aminokwasy i witaminy przez grzybnie do korzeni roślin i udostępnianie heterotroficznym grzybom części asymilatów wyprodukowanych w procesie fotosyntezy (**Gumińska i Wojewoda 1988; Dermek i Pilat 1991**). Wskazuje się również inną, ochronną funkcję grzybów wobec rośliny-symbionta, polegającą na zatrzymaniu metali

ciężkich i innych substancji toksycznych w ryzosferze (Turnau i in. 2001; Krzmaric i in. 2009; Luo i in. 2014).

1.3. Klasyfikacja grzybów wielkoowocnikowych w ujęciu systematycznym

Grzyby są heterotroficznymi organizmami eukariotycznymi, które ze względu na obecność ściany komórkowej klasyfikowane były niegdyś do podkrólestwa roślin (*Phytobionta*). Niemniej jednak, analiza budowy komórki grzybów oraz komórki roślinnej i wskazane różnice pozwoliły na wyodrębnienie osobnego podkrólestwa grzybów (*Mycobionta*), które traktowane jest na równi z roślinami oraz zwierzętami. Dalsza klasyfikacja taksonomiczna w obrębie królestwa grzybów oparta została na różnicach w wytwarzaniu zarodników oraz budowie ściany komórkowej (Ławrynowicz 2002; Szweykowska i Szweykowski 2007; Moore i Robson 2011). Z biegiem lat i rozwojem nauki włączono badania molekularne rybosomalnego RNA oraz DNA grzybów dla uzyskania lepszych metod ich klasyfikacji (Watkins i in. 2016).

Tak zwane grzyby właściwe (*Eumycota*), zwane również grzybami wyższymi, według Szweykowskiej i Szweykowskiego (2007) dzielą się na 4 podgromady: *Chytridomycotina* (skoczkowe), *Zygomycotina* (sprzężniowe), *Ascomycotina* (workowce) i *Basidiomycotina* (podstawczaki). Natomiast Prillinger i in. (2002), podnoszą rangę wymienionych podgromad do gromad, odpowiednio: *Chytridomycota*, *Zygomycota*, *Ascomycota*, *Basidiomycota*. Grzyby wielkoowocnikowe należą do gromady workowców (*Ascomycota*) oraz podstawczaków (*Basidiomycota*). Charakteryzują się wytwarzaniem owocników o rozmiarach makroskopowych, widocznych dla ludzkiego oka.

Obiektem badań oraz dalszych rozważań są grzyby wielkoowocnikowe należące do gromady podstawczaków (*Basidiomycota*). Poniżej zaprezentowano najbardziej aktualną klasyfikację taksonomiczną według *Index Fungorum* (Link 1) - międzynarodowego projektu prowadzonego przez Centre for Agriculture and Biosciences International - uwzględniającą gatunki objęte badaniami własnymi:

Domena: *Eucarya*

Królestwo: *Fungi*

Gromada: *Basidiomycota*

Podgromada: *Agaricomycotina*

Klasa: *Agaricomycetes*

Podklasa: *Agaricomycetidae*

Rząd₁: *Agaricales*

Rodzina₁: *Agaricaceae*

Rodzaj₁: *Chlorophyllum*

Gatunek: *Chlorophyllum rhacodes* (Vittad.) Vellinga,
kumulatka obszarpana

Rodzaj₂: *Macrolepiota*

Gatunek: *Macrolepiota procera* (Scop.) Singer,
czubajka kania

Rodzina₂: *Amanitaceae*

Rodzaj: *Amanita*

Gatunek₁: *Amanita citrina* Pers., **muchomor cytrynowy**

Gatunek₂: *Amanita muscaria* (L.) Lam., **muchomor czerwony**

Rząd₂: *Boletales*

Rodzina₁: *Boletaceae*

Rodzaj₁: *Boletus*

Gatunek₁: *Boletus edulis* Bull., **borowik szlachetny**

Gatunek₂: *Boletus subtomentosus* L., **podgrzybek zajaczek**

Gatunek₃: *Leccinum scabrum* (Bull.) Gray, **koźlarz babka**

Gatunek₄: *Xerocomellus chrysenteron* (Bull.) Šutara,
podgrzybek złotawy

Rodzaj₂: *Imleria*

Gatunek: *Imleria badia* (Fr.) Vizzini, **podgrzybek brunatny**

Rodzina₂: *Paxilaceae*

Rodzaj: *Paxillus*

Gatunek: *Paxillus involutus* (Batsch) Fr.

Rodzina₃: *Suillaceae*

Rodzaj: *Suillus*

Gatunek₁: *Suillus bovinus* (L.) Roussel, **maślak sitarz**

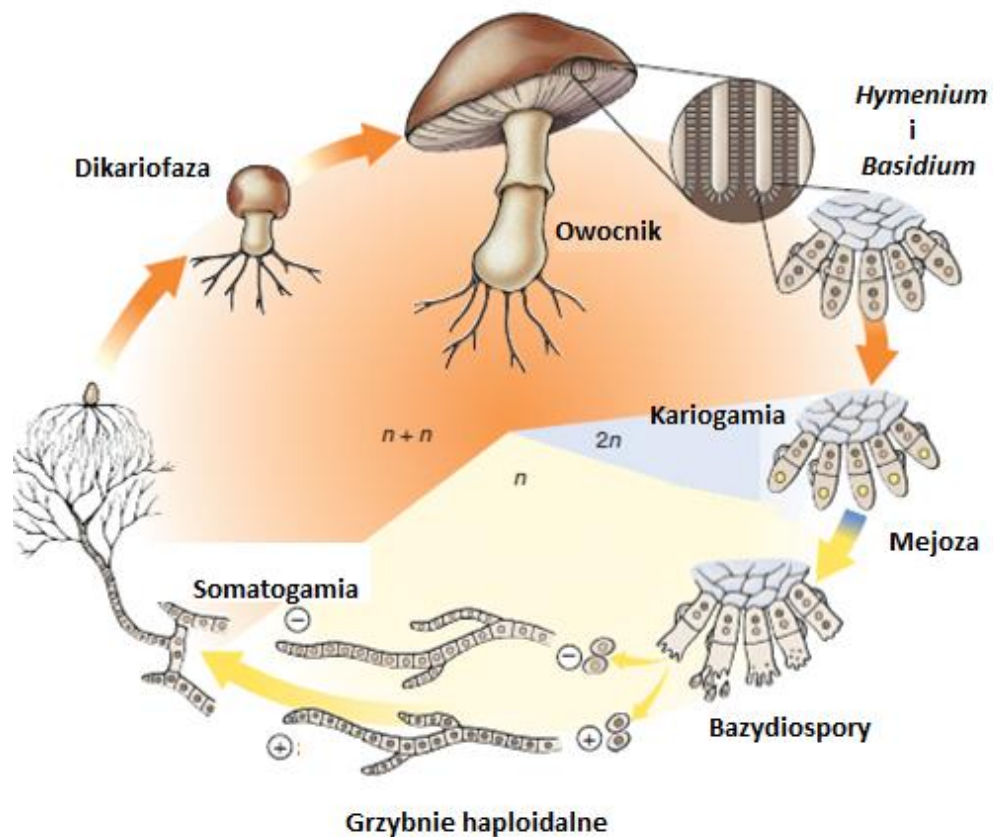
Gatunek₂: *Suillus luteus* (L.) Roussel, **maślak zwyczajny**

1.4. Charakterystyka grzybów z gromady *Basidiomycota*

Są to lądowe organizmy heterotroficzne, zajmujące przede wszystkim ekosystemy leśne. W budowie ciała wytwarzają one grzybnię (plechę) – *mycelium*, która może przyjmować różne formy długich i nitkowatych strzępek, rozrastających się w glebie. Dzięki temu grzyby mogą pobierać składniki mineralne i inne substancje z gleby w bardzo dużych ilościach. Nad

powierzchnią gleby *mycelium* przekształca się w owocnik. Podstawczaki charakteryzują się różnorodnością morfologiczną owocników, wykształcając owocniki o kształcie miseczkowatym, maczugowatym, krzaczastym lub kapeluszowatym, o różnych rozmiarach i barwach. Podstawczaki charakteryzują się budową owocnika zróżnicowaną na kapelusz i trzon (**Dermek i Pilat 1991; Szweykowska i Szweykowski 2007**).

Dolna strona kapelusza wyścielona jest warstwą *hymenium*, gdzie na podstawkach (*basidium*) powstają zarodniki (bazydiospory). Odpowiednikiem procesu zapłodnienia u grzybów jest somatogamia - to proces łączenia 2 odmiennych haploidalnych grzybni powstałych z zarodników. U podstawczaków występuje faza pośrednia, podczas której w komórkach występują jądra sprzężone. Jest to dikariofaza, poprzedzająca kariogamię. Dikariofaza jest dominującą fazą cyklu życia podstawczaków (faza owocnika), po niej następuje proces kariogamii (łączenie jąder i faza diploidalna) i mejoza, wynikiem której jest powstanie zarodników (faza haploidalna). Proces rozmnażania podstawczaków został zaprezentowany na rycinie 1. Grzyby mogą się również rozmnażać bezpłciowo, np. poprzez rozpad strzępek na komórki zwane oidiami (**Dermek i Pilat 1991; Szweykowska i Szweykowski 2007**).



Ryc. 1. Cykl rozwojowy podstawczaków (**Link 2**)

1.5. Mechanizmy bioakumulacji jonów metali

Zdolność do bioakumulacji metali ciężkich przez grzyby wielkoowocnikowe uzależniona jest od gatunku grzybów oraz rodzaju pobieranego pierwiastka (**Michelot i in. 1998; Falandysz i Frankowska 2000; Bellion i in. 2006**). Mechanizm pobierania jonów metali przez grzyby nie jest dokładnie poznany, ale istnieje kilka hipotez dotyczących możliwości ich selektywnej absorpcji oraz kumulacji. **Aruguete i in. (1998)** podają, że:

- zbędne jony metali mogą być sekwestrowane i unieszkodliwiane wewnątrz komórek grzybów do form biologicznie nieaktywnych;
- selektywne pobieranie niezbędnych jonów może odbywać się poprzez specyficzne kanały w błonie komórkowej oraz wydzielanie substancji chelatujących;
- system aktywnej samoobrony organizmu prawdopodobnie pozwala na wydalanie zbędnych i szkodliwych substancji chemicznych;
- w niektórych przypadkach jony metali pobierane są biernie i nieselektywnie.

Natomiast **Michelot i in. (1998)** sugerują również, możliwość sekwestracji jonów dzięki silnie rozwiniętemu systemowi wiążącemu i chelatującemu, opartemu na specyficznych grupach funkcyjnych (sulfhydrylowej, karboksylowej, aminowej). Ważnym związkiem unieszkodliwiającym jony metali jest metalotioneina, pełniąca funkcje detoksykacyjne (**Michelot i in. 1998**) – niskocząsteczkowe białko bogate w grupy sulfhydrylowe (cysteinę), którego cząsteczka może wiązać 7 jonów różnych metali (**Michelot i in. 1998; Bellion i in. 2006; Stępkowska 2010**).

Przykładem szeroko rozwiniętego systemu wiązania arsenu jest gatunek *Laccaria amethystina*, który wiąże ten pierwiastek do postaci kwasu dimetyloarsenowego (**Byrne i in. 1991**). Natomiast, muchomor czerwony (*Amanita muscaria*) wykazuje silne zdolności akumulacyjne wobec wanadu, sprowadzając go do związku zwanego amawadyną (**Kneifel i Bayer 1986**).

Bellion i in. (2006) przedstawili mechanizmy pozwalające grzybom ektomikoryzowym na tolerowanie znacznych ilości metali ciężkich. Mechanizmy te podzielono ze względu na miejsce działania na pozakomórkowe oraz wewnątrzkomórkowe. Do mechanizmów pozakomórkowych należą procesy chelatacji oraz wiązania jonów w ścianie komórkowej. W procesie chelatacji biorą udział ligandy (np. cytrynian, szczawian) wydzielane poza obręb komórki i unieszkodliwiające jony metali.

Wiązanie jonów w ścianie komórkowej grzybów zwane jest również biosorpcją. Ściana komórkowa stanowi pierwsze i bezpośrednie miejsce kontaktu z toksynami, a jej budowa pozwala na wiązanie jonów przez wolne grupy funkcyjne (karboksylową, hydroksylową, fosforanową).

Wewnątrzkomórkowe procesy detoksykacyjne polegają na wiązaniu jonów przez metalotioneinę oraz glutation w cytoplazmie komórkowej, a także separację wolnych jonów metali oraz kompleksu glutationu i jonów w organellach komórkowych, najczęściej w wakuoli (**Bellion i in. 2006**).

1.6. Grzyby jako bioindykatory środowiska

Grzyby uznawane są za bioindykatory akumulacyjne, ponieważ duża powierzchnia grzybni pozwala im na szybkie pobieranie znacznej ilości wody i składników mineralnych w krótkim czasie oraz ich immobilizację w strukturze komórkowej owocników (**Kalač i Svoboda 2000; Falandysz i Borovička 2013; Kalač 2013**). **Zimny (2002)** wyróżnił 5 typów organizmów biowskaźnikowych uwzględniając ich reakcje na działanie czynników środowiskowych. Należą do nich:

- biomarkery, nie ujawniające zmian zewnętrznych;
- wskaźniki reagujące, u których widoczne uszkodzenia lub zmiany pojawiają się w zależności od stężenia zanieczyszczeń;
- wskaźniki akumulacyjne, posiadające zdolność do gromadzenia dużej ilości związków chemicznych w swych organizmach;
- skale gatunkowe – zmiany składu gatunkowego są odzwierciedleniem zmian środowiskowych;
- skale krajobrazowe, dotyczące zmian przestrzennych w ekosystemach, zależnych od rodzaju i natężenia zanieczyszczenia środowiska.

Grzybnia grzybów wyższych silnie rozrasta się w wierzchniej warstwie gleby, pochłaniając tym samym duże ilości wody i składników mineralnych z podłoża. Grzybnię charakteryzuje możliwość szerokiego rozprzestrzeniania się i zajmowania powierzchni nawet do 100 m², przy czym zachowuje ona trwałość przez kilka lat. Istotnym aspektem rozwoju grzybów jest zdolność do ekskrecji substancji umożliwiających dekompozycję substancji organicznej i solubilizacji składników mineralnych, które następnie są przez nie absorbowane. Składniki te są transportowane do owocnika, wyrastającego ponad glebę, a w przypadku grzybów mikoryzowych również do rośliny – symbionta. Wiele gatunków grzybów wielkoowocnikowych jest w stanie zakumulować znaczne ilości pierwiastków, przekraczające kilkakrotnie ich stężenie w podłożu (**Falandysz i Frankowska 2000**).

W badaniach przedstawionych przez **Falandysza i Frankowską (2000)** wykazano, że wiele gatunków grzybów gromadzi w swych owocnikach kadm, ołów, rtęć i srebro

proporcjonalnie do ich zawartości w glebie, co daje możliwość wykorzystania grzybów jako bioindykatorów środowiska.

1.7. Metale ciężkie w grzybach wielkoowocnikowych

Metale ciężkie są bez wątpienia, jednym z największych problemów ochrony środowiska. Mogą być przenoszone w środowisku w różnych formach: jako zanieczyszczenia powietrza transportowane na dalekie odległości, akumulowane w glebach, osadach i organizmach w wyniku procesu bioakumulacji i biomagnifikacji (**Kabata-Pendias i Mukherjee 2007**). Odkładanie pierwiastków śladowych i metali ciężkich w warzywach (**Osma i in. 2013**) i grzybach (**Malinowska i in. 2004; Svoboda i in. 2006; Ayaz i in. 2011; Falandysz i Borovička 2013**) w dużych ilościach zostało już naukowo udowodnione, szczególnie na obszarach potencjalnie zanieczyszczonych lub umieszczonych w strefie oddziaływania polutantów, takich jak: elektrownie konwencjonalne, składowiska odpadów i nielegalne wysypiska śmieci, huty metali, czy zakłady chemiczne (**Olafisoye i in. 2013**).

Podgrzybek brunatny

Rudawska i Leski (2005b) stwierdzili, że podgrzybek brunatny jest najpowszechniej występującym gatunkiem jadalnym w Puszczy Noteckiej w czasie sezonu grzybobrania, a także potwierdzili, że gatunek ten akumuluje kadm i ołów (zakres zawartości: 0,2-6,8 mg·kg⁻¹ s. m. dla kadmu i 0,1-27,5 mg·kg⁻¹ s. m. dla ołowiu; w całym owocniku).

Dodatkowo zauważono, że kadm jest silnie akumulowany przez owocniki ($BCF_{K/G}=11,12$ oraz $BCF_{T/G}=10,83$), podczas gdy ołów jest raczej eliminowany z bioakumulacji ($BCF_{K/G}<1,0$). Zjawisko wykluczania pierwiastków z bioakumulacji przez owocniki tego gatunku dotyczą również kobaltu, chromu, żelaza i manganu ($BCF<1,0$) (**Proskura i in. 2017**). Możliwość wykluczania z akumulacji tych pierwiastków zostało potwierdzone także przez innych Autorów w przypadku owocników czubajki kani (**Gucia i in. 2012**), koźlarza czerwonego (**Kowalewska i Bielawski 2007**) i innych przedstawicieli rodzaju *Boletus sp.* - borowik (**Wang i in. 2015**).

Zawartość ołowiu w owocnikach podgrzybka brunatnego pochodzących z różnych miejsc Polski jest niejednolita, co ewidentnie wskazuje na wpływ czynników zewnętrznych. Tym samym zakres średniej zawartości ołowiu w owocnikach podgrzybka brunatnego z różnych stron Polski przedstawiony przez **Malinowską i in. (2004)** wynosił od 0,42 do 3,70 mg·kg⁻¹ s. m. w kapeluszach. Z kolei wyniki otrzymane przez **Sembratowicz i Rusinek-Prystupę (2012)** w owocnikach podgrzybków brunatnych pochodzących z Ożarowa i Magury Małastowskiej były znacznie niższe (0,64 i 0,81 mg·kg⁻¹ s. m. w kapeluszach) i porównywalne do wyników

Podlasińskiej i in. (2015) pochodzących z okolic Myśliborza Wielkiego położonego na północnym zachodzie Polski - $0,64 \pm 0,93 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$.

Z kolei średnia zawartość ołowiu w kapeluszach i trzonach podgrzybka brunatnego z Nadleśnictwa Sulęcina ($\approx 3,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$) przedstawiona przez **Proskurę i in. (2017)** była 2-3-krotnie wyższa niż w owocnikach tego gatunku pochodzących z Puszczy Augustowskiej, Puszczy Białowieskiej i Puszczy Boreckiej, zebranych przez **Malinowską i in. (2004)** (zakres: średnio $0,66-1,11 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$ w kapeluszach). Co więcej zawartość ta była nawet 6-10-krotnie wyższa niż w podgrzybkach brunatnych pochodzących z Lasów Tucholskich ($0,14 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$ w kapeluszach) i Złotoryji ($0,52 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$ w kapeluszach) - obszaru po dawnej kopalni złota i miedzi (**Kojta i in. 2012**), a także w hymenoforach owocników ($0,72 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$) pochodzących z Hiszpanii (**García i in. 2009**).

Kojta i in. (2012) porównali zawartość pierwiastków w grzybach zebranych w lasach zanieczyszczonych na terenach byłej kopalni złota i miedzi w Złotoryji oraz w lasach Tucholskich, jako tło. Autorzy stwierdzili, że kapelusze owocników podgrzybka brunatnego z 2 obszarów badawczych różniły się istotnie zawartością srebra, ołowiu, rubidu, potasu, magnezu, sodu i fosforu. Podwyższone zawartości srebra i ołowiu w kapeluszach (średnio $6,9 \text{ mg Ag} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$ i $0,52 \text{ mg Pb} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$) były najprawdopodobniej wynikiem zanieczyszczenia wierzchniej warstwy gleby.

Na podstawie przeanalizowanej literatury stwierdzono, że średnia zawartość cynku w owocnikach podgrzybka brunatnego waha się od 100 do $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$ (**Malinowska i in. 2004; Rudawska i Leski 2005a; Borovička i Řanda 2007; Kojta i in. 2012; Proskura i in. 2017**).

Mangan i chrom to pierwiastki, które są kumulowane w trzonach w większym stopniu niż w kapeluszach, nie tylko podgrzybka brunatnego (**Malinowska i in. 2004; Kojta i in. 2012**), ale również innych gatunków, takich jak.: borowik szlachetny, pieprznik jadalny i czubajka kania, (**Mazurkiewicz i Podlasińska 2014a**).

Przeprowadzone do tej pory badania wykazały również, że średnia zawartość miedzi w owocnikach podgrzybka brunatnego wynosi około $30-60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$ w kapeluszach i $10-25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$ w trzonach (**Kalač i in. 1996; Malinowska i in. 2004; Kojta i in. 2012; Proskura i in. 2017**).

Zaobserwowano, że nie tylko cynk, ale również żelazo może być gromadzone w bardzo dużych ilościach w owocnikach grzybów ($>150 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$ w kapeluszach), czego przyczyną szuka się w wysokiej naturalnej zawartości tego metalu w glebie (**Kojta i Falandysz 2016; Proskura i in. 2017**). **Borovička i Řanda (2007)** odnotowali stężenie żelaza w owocnikach podgrzybka brunatnego powyżej $250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$

Czubajka kania

Czubajka kania i borowik szlachetny to gatunki, które kumulują miedź i cynk w bardzo dużych ilościach, o czym świadczą badania przeprowadzone na owocnikach zebranych w Nadleśnictwie Sulęcín (236,5 mg Cu·kg⁻¹ s. m. w kapeluszach czubajki kani przy BCF_{K/G}≈90) według **Mazurkiewicz i Podlasińskiej (2014a)**, w Kotlinie Płockiej (Zn w kapeluszach borowika szlachetnego wynosił 190 mg·kg⁻¹ s. m. i Cu - 47 mg·kg⁻¹ s. m.) (**Frankowska i in. 2010**), w Kościerzynie (**Zhang i in. 2010**) - Zn w kapeluszach borowika szlachetnego wynosił 120-130 mg·kg⁻¹ s. m), oraz w lasach niedaleko Olsztyna (dla czubajki kani Cu w kapeluszach - 180 mg·kg⁻¹ s. m., Zn w kapeluszach - 83 mg·kg⁻¹ s. m.) (**Kuľdo i in. 2014**).

Czubajka kania charakteryzuje się silną zdolnością bioakumulacyjną rtęci, o czym świadczą otrzymane wyniki badań wykonane na owocnikach grzybów z terenu Trójmiejskiego Parku Krajobrazowego (**Falandysz i in. 2000**) oraz z okolic Polanowic w gminie Gubin (**Falandysz i Kryszewski 1996**) i z Wyżyny Wieluńskiej (**Danisiewicz i in. 2000**), a także próbek grzybów zebranych na obszarze województwa zachodniopomorskiego (**Mazurkiewicz i Podlasińska 2014b**). Z analizy wyżej wymienionych pozycji literaturowych wynika, że zakres średniej zawartości rtęci w owocnikach czubajki kani wynosi od 2,5 do 4,5 mg·kg⁻¹ s. m., przy wysokich wartościach współczynników bioakumulacji względem zawartości rtęci w glebie (BCF_{K/G}≈20-150). **Kuľdo i in. (2014)** przebadali owocniki czubajki kani zebrane w lasach miejskich Kiwity (niedaleko Olsztyna), gdzie odnotowali bardzo wysoką średnią zawartość rtęci w kapeluszach (7,4 mg·kg⁻¹ s. m.). Natomiast zawartość kadmu i ołowiu wynosiła w kapeluszach odpowiednio 4,7 i 1,3 mg·kg⁻¹ s. m.. **Kalač i in. (1996)** zaobserwowali ekstremalnie wysokie stężenia metali ciężkich w suchej masie całych owocników czubajki zebranych w okolicach huty miedzi i huty rtęci. Średnia zawartość rtęci w okolicach huty miedzi wynosiła 29,3 mg·kg⁻¹ s. m., przy czym w okolicach huty rtęci była prawie 4-krotnie wyższa (119,0 mg·kg⁻¹ s. m.). Bardzo wysoka była również zawartość ołowiu w owocnikach zebranych w okolicy huty miedzi (26,4 mg·kg⁻¹ s. m.).

Borowik szlachetny

Na podstawie przeanalizowanej literatury na temat zawartości rtęci w owocnikach borowika szlachetnego zebranych na terenie Zaborskiego Parku Krajobrazowego (**Falandysz i Strumnik 2000**), w Augustowie (**Falandysz i Bielawski 2001**), na obszarze Wdzydzkiego Parku Krajobrazowego (**Falandysz i in. 1999**) oraz na obszarze województwa zachodniopomorskiego (**Mazurkiewicz i Podlasińska 2014b**) stwierdzono, że zawartość rtęci w owocnikach borowików szlachetnych waha się od 2,0 do 3,5 mg·kg⁻¹ s. m. w kapeluszach i od

0,5 do 1,5 mg·kg⁻¹ s. m. w trzonach. Gatunek ten kumuluje również znaczne ilości kadmu (**Kalač i in. 1996; Petkovsek i Pokorny 2013; Liu i in. 2015; Melgar i in. 2016**) - zakres wynosi od 1,07 do 23,5 mg·kg⁻¹ s. m.. Zawartość ołowiu w hymenoforach borowika szlachetnego zebranych w Hiszpanii przez **García'e i in. (2009)** wynosiła 0,72 mg·kg⁻¹ s. m., a w pozostałej części owocnika była niemalże taka sama (0,7 mg·kg⁻¹ s. m.). Z kolei **Petkovsek i Pokorny (2013)** stwierdzili bardzo wysoką zawartość ołowiu w kapeluszach owocników borowika szlachetnego zebranych na obszarze Słowenii (w dolinie górnej rzeki Mězy) - 5,22 mg·kg⁻¹ s. m. w kapeluszach, podczas gdy w pozostałych 2 miejscach zbioru wyniki były niższe (0,56-0,94 mg·kg⁻¹ s. m.).

Koźlarz babka

Mazurkiewicz i Podlasińska (2014b) stwierdziły, że owocniki koźlarza babki (kapelusz - 0,3706 mg·kg⁻¹ s. m.) kumulują rtęć w podobnym stopniu co owocniki podgrzybka zajączka (0,3937 mg·kg⁻¹ s. m. w kapeluszach). Bardzo podobne wyniki kumulacji rtęci w owocnikach tego gatunku zaobserwowano również w pracach prowadzonych na obszarze gminy Kościerzyna (**Falandysz i in. 1997**) (kapelusz - 0,37±0,33 mg·kg⁻¹, trzon - 0,22±0,16 mg·kg⁻¹), w Augustowie (**Falandysz i Bielawski 2001**) (kapelusz - 0,23±0,09 mg·kg⁻¹) oraz na Wyżynie Wieluńskiej (**Danisiewicz i in. 2000**) (kapelusz - 0,5±0,23 mg·kg⁻¹, trzon - 0,32±0,13 mg·kg⁻¹). Średnia zawartość rtęci w kapeluszach koźlarza babki zebranych w 13 lokalizacjach rozmieszczonych w całej Polsce wynosiła 0,63 mg·kg⁻¹ s.m., a zakres otrzymanych wartości wahał się od 0,38 do 1,2 mg·kg⁻¹ s. m. (**Falandysz i Bielawski 2007**).

Krowiak podwinięty

Borovička i Řanda (2007) przebadali owocniki krowiaka podwiniętego zebrane z niezanieczyszczonych rejonów Czech i Słowacji, a co interesujące, otrzymane przez nich wyniki zawartości żelaza (73,1 – 88,0 mg·kg⁻¹ s. m.) i cynku (155,0 – 240,0 mg·kg⁻¹ s. m.) były podobne do tych otrzymanych przez **Podlasińską i in. (2015)**, odpowiednio: 54,82 – 89,02 i 156,1 – 246,1 mg·kg⁻¹). Zawartość rtęci w owocnikach krowiaka podwiniętego jest bardzo niska, co potwierdzają badania **Podlasińskiej i in. (2015)** (kapelusze: 0,01 – 0,14 mg·kg⁻¹ s.m.; trzony: 0,01 – 0,08 mg·kg⁻¹ dw.) oraz **Falandysza i Brzostowskiego (2007)** (0,01 – 0,11 mg·kg⁻¹ s. m. zarówno w kapeluszach, jak i w trzonach). Co więcej, praca **Brzostowskiego i in. (2009)** na temat współczynników bioakumulacji wskazuje, że żelazo, mangan i ołów są wykluczane z bioakumulacji przez owocniki tego gatunku (BCF<1,0).

Muchomor czerwony i muchomor cytrynowy

Wysoką zawartością kadmu charakteryzują się również owocniki muchomora czerwonego (od 13,0 do 21,0 mg·kg⁻¹ s. m. w kapeluszach) (**Falandysz i in. 2018**). Ponadto Autorzy ci zaobserwowali wysoką zawartość żelaza (74,0-310,0 mg·kg⁻¹ s. m. w kapeluszach) i cynku (96,0-180,0 mg·kg⁻¹ s. m. w kapeluszach). **Rudawska i Leski (2005b)** również odnotowali wysoką zawartość kadmu w całych owocnikach tego gatunku - 14,8 mg·kg⁻¹ s. m., podczas gdy w owocnikach muchomora cytrynowego koncentracja kadmu była o wiele niższa i wynosiła 1,6 mg·kg⁻¹ s. m..

Maślak sitarz i maślak zwyczajny

Na podstawie badań przeprowadzonych przez **Sabę i in. (2016)** na owocnikach maślaka sitarza zebranych w całej Polsce można stwierdzić, że grzyby te kumulują rtęć w małym stopniu, a zakres wyników przedstawiał się następująco: 0,1-0,79 mg·kg⁻¹ s. m. w kapeluszach i 0,083 - 0,51 mg·kg⁻¹ s. m. w trzonach. Równie niskie wyniki zawartości rtęci w owocnikach maślaka sitarza oraz maślaka zwyczajnego uzyskali **Falandysz i in. (2004)** w próbkach zebranych w okolicach Koszalina (średnia zawartość wynosiła 0,054 - 0,077 mg·kg⁻¹ s. m. w trzonach i 0,13- 0,2 w mg·kg⁻¹ s. m. w kapeluszach).

1.8. Normy zawartości metali ciężkich w grzybach jadalnych

Prawodawstwo ustanowione przez Komisję Europejską w 2006 roku zakładało ograniczenia co do zawartości poziomu ołowiu oraz kadmu tylko i wyłącznie w grzybach hodowlanych (**Dz. U. UE 2006**). Zapisy te zostały zmienione w 2008 roku, a normy te dla kadmu wynoszą obecnie 0,2 mg·kg⁻¹ świeżej masy dla gatunków: *Agaricus bisporus* (pieczarka dwuzarodnikowa), *Pleurotus ostreatus* (bocznik ostrygowaty), *Lentinula edodes* (grzyb shiitake lub twarznik japoński) oraz 1,0 mg·kg⁻¹ świeżej masy dla pozostałych gatunków grzybów (**Dz. U. UE 2008**). Dla ołowiu natomiast, wskazano dopuszczalną zawartość wynoszącą 0,3 mg·kg⁻¹ świeżej masy, ale utrzymano warunek ograniczenia tylko dla uprawnych gatunków grzybów (**Dz. U. UE 2006**).

Warto jednak zauważyć, że w Polsce, przed wstąpieniem do Unii Europejskiej obowiązywały zastrzone normy zawartości rtęci, ołowiu i cynku we wszystkich grzybach jadalnych, które wynosiły 0,5 mg Hg·kg⁻¹ s. m. grzybów; 2,0 mg Pb·kg⁻¹ s. m. grzybów oraz 25,0 mg Zn·kg⁻¹ s. m. grzybów (**Dz. U. 2001; 2003**).

1.9. Metale ciężkie - źródła i szkodliwość

Bardzo ważnym aspektem obiegu metali ciężkich w przyrodzie jest proces biomagnifikacji, polegający na przenoszeniu ładunku metali ciężkich na wyższe poziomy łańcucha troficznego, gdzie najbardziej są narażone drapieżniki (konsumenci najwyższego rzędu) (**Hapke 1996; Notten i in. 2005**). Metale ciężkie akumulowane są w organizmach ludzi oraz zwierząt, przeważnie w mózgu, nerkach oraz wątrobie, powodując liczne zniszczenia tkanek, zwłaszcza przy długiej ekspozycji na te zanieczyszczenia (**Jarup 2003; Järup i Åkesson 2009**).

Miedź

Miedź jest pierwiastkiem powszechnie występującym w skorupie ziemskiej, a jej średnia zawartość w skałach wynosi od 5 do 100 ppm. W Polsce najniższą zawartością miedzi charakteryzują się gleby piaszczyste bielcowe (średnio 6 ppm), a najwyższą ciężkie gleby gliniaste (średnio 19 ppm). Obniżenie odczynu gleb przyczynia się do przemieszczenia jonów miedzi w głąb profilu glebowego i przejście do wód gruntowych (**Kabata-Pendias i Pendias 1999**). Główne źródła zanieczyszczenia gleb miedzią (poza obszarami górniczo-hutniczymi) to nawozy mineralne i organiczne, preparaty ochrony roślin (zwłaszcza fungicydy miedziowe) i odpady komunalne (**Kabata-Pendias i Szteke 2012**). Globalną emisję miedzi określa się na 20-51 tysięcy ton, z czego największą część stanowią zanieczyszczenia pochodzące z hut metali nieżelaznych oraz spalania węgla.

Jako pierwiastek niezbędny zarówno dla roślin, jak i zwierząt, pełni ważne funkcje w organizmach. Jest składową wielu enzymów, biorących udział w reakcjach metabolicznych. Niemniej jednak nadmiar tego pierwiastka może być przyczyną uszkodzeń DNA roślin i zaburzeń fotosyntezy, spowodowanego obniżeniem biosyntezy chlorofilu (**Ruszkowska i Wojcieszka-Wyskupajtyś 1996; Kabata-Pendias i Pendias 1999; Węglarzy 2007**). Rośliny zanieczyszczone dużymi ilościami miedzi mogą być źródłem zatrucia dla ludzi i zwierząt spożywających je. W zależności od formy miedzi pobieranej wraz z pokarmem, jej przyswajalność wynosi 5-20 %. Niedobór miedzi w diecie człowieka powoduje spadek stężenia hemoglobiny. Nadmiar natomiast skutkuje uszkodzeniami wątroby oraz nerek (**Chmielnicka 2002**). Jest niebezpieczna dla osób z chorobą Wilsona - patologiczne odkładanie miedzi w wątrobie, nerkach, mózgu, rogówkach) (**Litwin i Członkowska 2012**). Zalecane dzienne spożycie miedzi wynosi 0,9 mg dla dorosłego człowieka (**Wojtasik i in. 2012**). Natomiast maksymalna dzienna tolerowana dawka (PMTDI) wynosi $0,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ masy ciała (**JECFA 1982**).

Nikiel

Światowa emisja niklu wynosi poniżej 100 tysięcy ton rocznie (**Kabata-Pendias i Pendias 1999**). Nadmiar niklu w glebach obniża aktywność mikrobiologiczną gleb. Głównym

źródłem zanieczyszczenia niklem są paliwa kopalne, przemysł metalurgiczny, ścieki i nawozy fosforowe **(Kabata-Pendias i Szteke 2012)**.

Nikiel jest łatwo przyswajany przez rośliny w ilościach proporcjonalnych do stężenia jego form mobilnych w glebie, choć nie wykazano, że jest on niezbędny dla roślin. Jednakże wpływa pozytywnie na bakterie asymilujące azot z powietrza, a co za tym idzie na rośliny motylkowate. Natomiast, nadmiar niklu objawia się chlorozą roślin oraz zahamowaniem wzrostu korzeni **(Kabata-Pendias i Pendias 1999; Kabata-Pendias i Szteke 2012)**.

Nikiel przedostaje się do organizmu człowieka wraz z pokarmem i wodą, jednak wchłaniany jest tylko w 5 % ogólnej ilości. Akumuluje się w kościach, mięśniu sercowym, skórze oraz włosach i sierści. Może być gromadzony w pewnej ilości w płucach, szczególnie u osób narażonych na inhalacje większych dawek. Powoduje uszkodzenia błon śluzowych i wywołuje alergię. Niedobór niklu w organizmie powoduje obniżenie poziomu hemoglobiny we krwi, problemy skórne, upośledzenie funkcji wątroby spowodowane nadmiernym odkładaniem tłuszczu **(Kabata-Pendias i Pendias 1999; Chmielnicka 2002)**.

Nadmiar niklu w organizmie człowieka powoduje zaburzenia metabolizmu białek oraz zmiany w chromosomach i szpiku kostnym, prowadzące do powstania komórek nowotworowych oraz upośledzenia systemu immunologicznego **(Kabata-Pendias i Pendias 1999; Cempel i Nikel 2006)**.

Mangan

W zależności od typu gleby zawartość Mn waha się od 100 do 1300 ppm, przy czym gleby piaszczyste są uboższe pod względem zawartości Mn niż gleby gliniaste, a zdecydowanie więcej manganu znajduje się w glebach organicznych. Mangan wytrąca się w glebie w postaci konkracji Mn-Fe, które mają silne zdolności do wiązania innych metali śladowych (kobalt, miedź, nikiel), jednocześnie unieruchamiając je i zmniejszając ich biodostępność dla roślin **(Kabata-Pendias i Pendias 1999)**. Mangan jest stosowany w dużych ilościach do produkcji urządzeń elektronicznych, barwników, ceramiki i szkła, używany jest zamiast tetraetylołowiu jako substancja przeciwstukowa w benzynie **(Kabata-Pendias i Szteke 2012)**.

Okolo 50% manganu znajdującego się w pyłach atmosferycznych obszarów miejskich pochodzi z emisji naturalnej, a pozostała część pochodzi z zakładów metalurgicznych, spalania węgla oraz odpadów **(Kabata-Pendias i Pendias 1999)**.

Ze względu na funkcje pełnione w organizmach roślin, mangan jest pierwiastkiem niezbędnym do prawidłowego funkcjonowania tych organizmów, gdyż bierze udział w procesach fotosyntezy, dekarboksylacji oraz wiązania wolnego azotu. Stężenie manganu w glebie

wynoszące 500 ppm jest toksyczne dla większości roślin występujących na glebach o $\text{pH} < 5$ (**Kabata-Pendias i Pendias 1999; Kabata-Pendias i Szteke 2012**).

W organizmach zwierzęcych mangan reguluje metabolizm glukozy i innych węglowodanów, lipidów, cholesterolu i białek. Nadmiar manganu jest zjawiskiem bardzo rzadkim i może objawiać się obniżeniem przyswajalności innych pierwiastków - miedzi, fosforu i żelaza (**Kabata-Pendias i Pendias 1999; Chmielnicka 2002**). Przewlekłe narażenie na związki manganu prowadzi do wystąpienia objawów zespołu parkinsonoidalnego (**Gać i in. 2009**).

Chrom

Najistotniejszym źródłem chromu w środowisku jest chromit (ruda chromowa). Chrom występuje zazwyczaj na +2, +3 i +6 stopniu utlenienia, przy czym chrom sześciowartościowy występujący w środowisku ma pochodzenie antropogeniczne. Powstaje w wyniku utleniania rud chromu, spalania paliw, drewna i papieru (**Kabata-Pendias i Pendias 1999**).

Globalną emisję chromu do powietrza określa się na około 30 tysięcy ton. Głównymi źródłami emisji związków chromu do środowiska są odpady i pyły przemysłu metalurgicznego, garbarskiego, wapno poflotacyjne stosowane do wapnowania gleb, nawóz - superfosfat (**Kabata-Pendias i Pendias 1999; Chmielnicka 2002**).

Nie wykazano, aby chrom pełnił jakąkolwiek rolę w metabolizmie roślin. Pobierany jest przez nie biernie i gromadzi się w częściach wegetatywnych rośliny (nie dociera do nasion i ziaren zbóż). Chrom trójwartościowy jest immobilizowany przez białka i zatrzymywany w błonach komórkowych. Udowodniono, natomiast toksyczne działanie Cr^{6+} . Objawami nadmiaru chromu są zaburzenia gospodarki wodnej, chloroza młodych liści oraz uszkodzenia stożków wzrostu (**Kabata-Pendias i Pendias 1999; Kabata-Pendias i Szteke 2012**).

Chrom trójwartościowy wchodzi w skład czynnika tolerancji glukozy, niezbędnego dla jej metabolizmu i wzmagającego działanie insuliny (**Chmielnicka 2002; Sobański i in. 2007**). Chrom może być pobierany przez organizm człowieka drogą pokarmową, oddechową oraz dermalną. Zatrucia przewlekłe związane są z narażeniem zawodowym pracowników hut metali. Obserwuje się u nich uszkodzenia nerek, wątroby, przewodu pokarmowego, zaburzenia układu krążenia, dermatozy alergiczne, utratę węchu i smaku oraz ataki astmy. Dawka śmiertelna chromianów 3+ i 6+ dla człowieka wynosi $50-70 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Chrom sześciowartościowy ma udowodnione działanie mutagenne, teratogenne oraz kancerogenne (**Chmielnicka 2002; Sobański i in. 2007**).

Cynk

Średnia zawartość cynku w glebach niezanieczyszczonych w Polsce wynosi 40 ppm. Zanieczyszczenie cynkiem w powierzchniowych warstwach gleb jest skutkiem nieprawidłowego nawożenia, składowania odpadów komunalnych oraz opadu atmosferycznego, którego źródłem są emisje przemysłowe z hut metali nieżelaznych, spalanie węgla, ropy i odpadów komunalnych (**Kabata-Pendias i Pendias 1999; Chmielnicka 2002**). Według **Kabaty-Pendias i Szteke (2012)** największe ilości cynku są wprowadzane do gleby z nawozami fosforowymi, zawierającymi 50-1450 mg Zn·kg⁻¹ oraz z obornikiem (< 680 mg Zn·kg⁻¹).

Cynk bierze udział w wielu procesach fizjologicznych roślin, takich jak: metabolizm węglowodanów, białek, synteza auksyn, proces powstawanie rybosomów, przepuszczalność błon komórkowych, odporność na suszę i choroby. Dla prawidłowego funkcjonowania roślin wystarcza stężenie 15-30 ppm cynku, gdyż jest on łatwo przyswajalny. Nadmierne stężenie cynku w roślinach może objawiać się chlorozami, nekrozami, ograniczeniem wzrostu i kiełkowania nasion (**Kabata-Pendias i Pendias 1999; Kabata-Pendias i Szteke 2012**). Soja, pomidory, kapusta i pszenica mają zdolność do wiązania nadmiaru cynku w formach mało ruchliwych, tzw. Zn-fitynach (**van Steveninck i in. 1994**).

Niedobór cynku w diecie zwierząt i ludzi powoduje zaburzenia rozwoju układu kostnego, funkcji rozrodczych oraz stany zapalne skóry i łysienie. Nadmierne ilości cynku powodują, natomiast, wtórne objawy deficytu miedzi. Za dawkę szkodliwą przyjmuje się 100 ppm. Przy ostrym zatruciu cynku obserwuje się niedokrwistość, wymioty, osłabienie, bezsenność (**Kabata-Pendias i Pendias 1999; Puzanowska-Tarasiewicz i in. 2009**). Inhalacja dymów zawierających tlenek cynku o stężeniu większym niż 15 mg·m⁻³ powoduje tzw. „chorobę odlewników” o objawach grypopodobnych (**Kabata-Pendias i Pendias 1999; Chmielnicka 2002; Puzanowska-Tarasiewicz i in. 2009**). Ustalono maksymalną dzienną tolerowaną dawkę cynku (PMTDI) na poziomie 0,3-1,0 mg·kg⁻¹ masy ciała (**JECFA 1982**).

Rtęć

Rtęć jest jedynym pierwiastkiem metalicznym występującym w warunkach normalnych w stanie ciekłym i parowym. Zawartość rtęci w węglach może dochodzić do 10 mg·kg⁻¹ (**Kabata-Pendias i Szteke 2012**). Minerale zawierający rtęć to cynober (HgS), a największe złoża tego metalu występują w Hiszpanii, Włoszech, Meksyku i Rosji. Rtęć posiada szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach gospodarki, między innymi: w elektrotechnice - do produkcji przekaźników i elektrod; w przyrządach pomiarowych (termometry, barometry, manometry, polarografy); jako źródło światła w zakresie nadfioletu; w produkcji chloru i sody kaustycznej,

farb, a także w przemyśle farmaceutycznym i zbrojeniowym. Stosowana była jako środek grzybobójczy. **(Ciba i in. 1996; Orłowski 2006)**.

Dostaje się do środowiska w wyniku procesów naturalnych, takich jak: wybuchy wulkanów, wietrzenie skał, czy w wyniku działalności mikroorganizmów. Jednakże około 30% uwalnianej rtęci pochodzi ze źródeł antropogenicznych **(Orłowski 2006)**. Głównymi sektorami emisji są sektor energetyczny bazujący na spalaniu paliw konwencjonalnych, w szczególności węgla oraz ciepłownictwo komunalne. Duże znaczenie w emisji rtęci do środowiska mają huty metali kolorowych, przemysł celulozowo-papierniczy i farmaceutyczny, produkcja lamp oświetleniowych i baterii oraz ich utylizacja, a także otrzymywanie cementu i wapnia, czy rafinacja ropy oraz produkcja asfaltu **(Kabata-Pendias i Pendias 1999; Gworek i Rateńska 2009)**.

W praktyce stomatologicznej wciąż stosuje się wypełnienia zębów w postaci amalgamatów rtęci. Szacuje się, że w Polsce około 2,2 tony rtęci znajduje się w uzębieniu społeczeństwa, a około 7,8 ton rocznie trafia jako odpad przy zakładaniu nowego wypełnienia bądź wymiany starego. Mówi się również o znaczącym wkładzie plomb amalgamatowych w zanieczyszczenie rtęcią gleb i wód podziemnych pośmiertnie **(Panasiuk i in. 2009)**.

Oparzy rtęci metalicznej wchłaniane drogą oddechową są w 80% zatrzymywane w organizmie. Konsekwencją jest niewydolność układu oddechowego, a z czasem obserwuje się objawy o podłożu neurologicznym (drżenie ciała, depresję, zaburzenia pamięci, bezsenność). Przy wysokiej ekspozycji pojawia się „rąbek rtęciowy” w postaci czarnych złogów HgS na dziąsłach. Organiczne związki rtęci (zwłaszcza metylortęć) spożywane z pokarmem i przenikające przez układ pokarmowy są kumulowane aż w 95%, a nieorganiczne tylko w 7%, z czego większość gromadzi się w nerkach **(Chmielnicka 2002; Orłowski 2006)**.

Szkodliwość rtęci uzależniona jest od rodzaju działającego związku. Najczęściej zatrucia następują drogą pokarmową. Nieorganiczne związki rtęci powodują: oparzenia układu pokarmowego, biegunki, wymioty, niewydolność krążenia, uszkodzenia nerek. Z kolei organiczne związki rtęci mogą wywołać: drżenie mięśni, zaburzenia widzenia, słuchu i mowy, śpiączkę oraz uszkodzenie nerek. Są to bardzo poważne i często nieodwracalne zaburzenia **(Roźniatowski 1987)**. Nefrotoksyczne działanie rtęci jest oparte na reakcji immunologicznej kończącej się uszkodzeniem kłębuszków nerkowych. Ważna w transporcie tego pierwiastka w organizmie jest metalotioneina **(Marchewka 2009)**. Jest to białko niskocząsteczkowe, bogate w cysteinę (powyżej 30%), mające zdolność do wiązania jonów metali. Przy czym jedna cząsteczka może wiązać siedem jonów różnych metali **(Chmielnicka 2002)**.

Przykładem epidemii choroby spowodowanej nadmiarem rtęci w pożywieniu jest choroba Minamata, na którą zachorowało kilkaset osób w Japonii, w latach pięćdziesiątych XX wieku.

Przyczyną tej tragedii były ścieki przemysłowe z produkcji PCV zrzucone do zbiorników wodnych, bez uprzedniego oczyszczenia. Ścieki te zawierały ogromne ilości rtęci, które uległy transformacji i zostały skumulowane w organizmach zwierząt wodnych. Metylortęć i dimetylortęć rozpuszczają się w tłuszczach, dlatego z łatwością przenikają do tkanek zwierząt. Zawartość rtęci w rybach z Zatoki Minamata wynosiła od 5 do 20 mg·kg⁻¹, co doprowadziło do zatrucia osób spożywających ryby (**Eichler 1989**). Objawy choroby miały silne podłoże neurologiczne ze względu na gromadzenie metylortęci w ośrodkowym układzie nerwowym (**Umiński 1996; Chmielnicka 2002**). Po tej tragedii rząd japoński zabronił połowu ryb w Zatoce Minamata, a firmę odpowiedzialną za tę katastrofę ekologiczną obarczono wypłatą odszkodowań. Ostatecznie zatoka Minamata została osuszona w celu wybrania osadów zawierających rtęć (**Eichler 1989**).

Inna epidemia miała miejsce w Iraku w latach 1971-1972, gdzie zmarło 500 z 600 osób przewiezionych do szpitala, które zatruty się alkilowymi związkami rtęci. Pochodziły one z zaprawionych fungicydem nasion pszenicy przeznaczonych na wysiew, z których upieczono chleb. Zaprawione nasiona miały barwę czerwoną. Barwnik łatwo się wymywał, dlatego sądzono, że nasiona zostały wystarczająco oczyszczone (**Umiński 1996; Chmielnicka 2002; Orłowski 2006**).

W 1975 roku w Polsce również miał miejsce epizod zatrucia rtęcią spowodowany spożyciem mięsa świń i kurczaków karmionych zaprawionym ziarnem. Okazało się, że koncentracja rtęci w mięsie była dwudziestokrotnie wyższa niż w ziarnach, co doskonale obrazuje procesy bioakumulacji i biomagnifikacji rtęci w łańcuchu troficznym (**Umiński 1996**).

Kadm

Średnia zawartość kadmu w skorupie ziemskiej wynosi 0,1-0,2 mg·kg⁻¹, podczas gdy jego zawartość w węglach może dochodzić do 170 mg·kg⁻¹. Światowa produkcja kadmu wciąż wzrasta. W latach 2003-2009 wzrosła o 4,7 tysiąca ton. Jest to jeden z najbardziej toksycznych metali ciężkich, wykorzystywany do produkcji akumulatorów, barwników, tworzyw sztucznych i szkła (**Kabata-Pendias i Szeke 2012**). Znaczne ilości tego pierwiastka emitowane są do atmosfery w wyniku spalania mazutu, oleju i węgla. Ponadto aktywność wulkaniczna, pożary lasów oraz funkcjonujące spalarnie śmieci mają coraz większy udział w emisji kadmu do środowiska (**Dźygóra 2009**).

Kadm w glebach jest łatwo mobilny, przechodzi do roztworów glebowych, gdzie może osiągać stężenie do 300 µg·dm⁻³. Czym niższe pH gleby, tym wyższa rozpuszczalność kadmu. Głównym źródłem zanieczyszczenia gleb rolniczych kadmem są nawozy naturalne, osady

ściekowe, opad atmosferyczny oraz mineralne nawozy fosforowe wyprodukowane z fosforytów o wysokiej zawartości kadmu (**Dźygóra 2009**).

Kadm jest substancją ksenobiotyczną zarówno dla roślin, jak i zwierząt i człowieka. Choć nie pełni żadnej roli, jest pobierany przez rośliny przeważnie proporcjonalnie do jego zawartości w glebie. Jednakże absorbowany jest również przez blaszki liściowe z opadu atmosferycznego (**Kabata-Pendias i Pendias 1999; Dźygóra 2009; Kabata-Pendias i Szteke 2012**).

Nadmiar kadmu u roślin powoduje zaburzenia fotosyntezy, transpiracji, przemian związków azotowych, a także uszkodzenia DNA. Niektóre rośliny wykazują wysoką odporność względem kadmu, którego jony są wiązane z białkami, zwanymi fitochelatynami, neutralizującymi jego toksyczność (**Kabata-Pendias i Pendias 1999; Kaczyńska i in. 2015**). Efekt toksyczności kadmu dla roślin występuje na ogół przy jego zawartości w glebie 5-30 mg·kg⁻¹. Objawia się plamami chlorotycznymi i brunatnymi na blaszkach liściowych, zaczerwienieniem żyłek, skręceniem liści oraz skróceniem korzeni (**Ociepa-Kubicka i Ociepa 2012**). Stwierdzono, że cynk jest antagonistą kadmu, obniżającym jego pobieranie przez rośliny. Wysoka zawartość kadmu w roślinach przeznaczonych do spożycia może być niebezpieczna dla ludzi i zwierząt (**Kabata-Pendias i Pendias 1999**).

Kadm z łatwością kumuluje się w tkankach zwierzęcych, a jego okres biologicznego półtrwania wynosi 10-30 lat. Powoduje przede wszystkim: zaburzenia czynności nerek, nadciśnienie, zmiany nowotworowe, deformacje szkieletu oraz zaburzenia funkcji rozrodczych (**Kabata-Pendias i Pendias 1999**). Neurotoksyczny wpływ kadmu u człowieka nie jest dobrze poznany (**Labudda 2011**). Zaobserwowano natomiast neurotoksyczne działania kadmu w badaniach na mózgach mysich noworodków (**Webster i Valois 1981**) oraz młodych szczurów (**Wong i Klaassen 1982**).

Kadm dostaje się do organizmu człowieka drogą pokarmową, ale również wziewną. Zmienia metabolizm cynku, miedzi, żelaza, magnezu, wapnia i seleniu, powodując tym samym zaburzenia licznych procesów enzymatycznych i uszkodzenia wielonarządowe. Co więcej zakłóca metabolizm węglowodanów i zmniejsza wydzielanie insuliny. Niezależnie od drogi wchłaniania gromadzi się głównie w wątrobie i nerkach, a w mniejszym stopniu w trzustce, jelitach i gruczołach (**Chmielnicka 2002**).

Szczególnie narażone na inhalację są osoby pracujące w hutach metali. Niemniej jednak obliczono, że wypalenie 20 papierosów dziennie przyczynia się do dodatkowej inhalacji 1-2 µg kadmu (**Chmielnicka 2002**). Zaobserwowano, że mleko palących matek może zawierać dwukrotnie więcej kadmu niż mleko matek niepalących (**Czeczot i Majewska 2010**). Od 1993 roku kadm i jego związki uznawane są za rakotwórcze u ludzi (**Chmielnicka 2002**).

W roku 1964 roku w prowincji Toyama w Japoni, gdzie nawożono pola ryżowe mułami ze ścieków przemysłowych, zaobserwowano u ludności liczne objawy chorobowe, takie jak: zniekształcenia kręgosłupa, bóle lędźwiowe, bóle mięśni, "kaczy chód", łamliwość kości. To tak zwana choroba "itai-itai". Stężenie kadmu w spożywanym przez nich ryżu wynosiło $1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. (**Chmielnicka 2002; Starzyńska i in. 2009**).

Wspólny Komitet Ekspertów FAO/WHO ds. Dodatków do Żywności (JECFA) określił PTMI dla kadmu na poziomie $25 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ masy ciała miesięcznie (**JECFA 2013**).

Ołów

Jest to metal o szerokim zastosowaniu, wykorzystywany m.in. do produkcji płyt akumulatorowych, czcionek drukarskich, kabli, amunicji, ekranów rentgenowskich, farb i olejów. Przez wiele lat tetraetylek ołowiu dodawany był do benzyny (**Kabata-Pendias i Szteke 2012**). Działalność człowieka natomiast - kopalnie, huty, motoryzacja, przemysł, a także rolnictwo (głównie nawozy fosforowe i pestycydy) - to około 440 tys. ton w ciągu roku (**Węglarzy 2007**). Koncentracja ołowiu w węglach może dochodzić do $1900 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (**Kabata-Pendias i Szteke 2012**).

Bilans ołowiu w glebach jest dodatni i wskazuje na stały wzrost jego zawartości, co może powodować zmniejszenie aktywności mikrobiologicznej gleby. Stwierdzono również, że przyswajalność ołowiu maleje wraz ze wzrostem pH i spadkiem temperatury otoczenia (**Kabata-Pendias i Pendias 1999**). Fitotoksyczna zawartość ołowiu wynosi $15\text{-}60 \text{mg Pb}\cdot\text{kg}^{-1}$ suchej masy, a zatrucie roślin ołowiem może nastąpić, gdy jego zawartość w glebie przekracza $100 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (**Węglarzy 2007**).

Metal ten wchłaniany jest przez organizm człowieka głównie przez drogi oddechowe i skórę, w niższym stopniu przez układ pokarmowy. Wszystkie związki ołowiu są trujące (**Ociepa-Kubicka i Ociepa 2012**).

Ołów ma silne działanie hematotoksyczne (prowadzące do anemii), hepatotoksyczne, nefrotoksyczne i neurotoksyczne (skutkujące zmianami trwałymi). Należy podkreślić, że u dzieci nie istnieje dolna granica stężenia ołowiu we krwi, poniżej której nie występują negatywne skutki jego oddziaływania (**Giel-Pietraszuk i in. 2012**).

Wykazano zależność między zawartością ołowiu w pożywieniu oraz w wodzie, a przyrostem stężenia ołowiu we krwi. Mianowicie: $1 \mu\text{g Pb}\cdot\text{kg}^{-1}$ w pożywieniu powoduje wzrost stężenia Pb we krwi o $0,4 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ u ludzi dorosłych oraz o $1,6 \mu\text{g}$ u dzieci (**Carlisle i Wade 1992; Jakubowski 1993**). Niemniej jednak ze względu na dobrą kontrolę sanitarno-epidemiologiczną woda nie jest istotnym czynnikiem środowiskowego narażenia na ołów (**Krzywy i in. 2010**).

Wspólny Komitet Ekspertów FAO/WHO ds. Dodatków do Żywności (JECFA) zniósł określone w 1999 roku PTWI (tygodniową tolerowaną dawkę) dla ołowiu, które wynosiło $0,025 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ masy ciała tygodniowo. W raporcie z badań przedstawionym w 2011 roku stwierdzono, że bezpieczna dawka ołowiu jest niemożliwa do określenia (**JECFA 2011**).

Żelazo

Zawartość tego pierwiastka w skorupie ziemskiej wynosi aż 5% wagowo. Jego koncentracja w roślinach oraz w organizmach zwierząt i ludzi jest bardzo niska, dlatego zaliczono je do grupy pierwiastków śladowych, pełniących istotne funkcje biochemiczne. (**Kabata-Pendias i Szteke 2012**).

Żelazo jest istotnym pierwiastkiem biorącym udział w procesie fotosyntezy roślin, gdyż jego białkowe związki uczestniczą w przekształcaniu energii świetlnej w chemiczną w chloroplastach oraz regulują reakcje oksydacyjno-redukcyjne. Ponadto stymuluje powstawanie chloroplastów i uczestniczy w wiązaniu wolnego azotu, a także bierze udział w metabolizmie kwasów nukleinowych (**Kabata-Pendias i Pendias 1999**).

Większość gleb zawiera żelazo trudno dostępne dla roślin. Organizmy te wykształciły w trakcie ewolucji złożone, precyzyjnie regulowane strategie, umożliwiające im pobieranie, efektywną dystrybucję oraz magazynowanie żelaza w tkankach i organellach komórkowych (**Nowogórska i in. 2017**). Ponadto w przypadku niedoboru żelaza systemy korzeniowe roślin wydzielają kwas mugileinowy rozpuszczający związki żelaza (**Kabata-Pendias i Szteke 2012**).

W organizmie człowieka żelazo pełni bardzo ważne funkcje, służy do syntezy hemoglobiny krwi, mioglobiny mięśni i syntezy enzymów. Dobbowe zapotrzebowanie na żelazo wynosi od 1 do 3 mg, przy czym ilość ta pokrywana jest w produktach spożywczych zawierających 12-15 mg tego pierwiastka (**Chmielnicka 2002**).

Stanowi problem dla osób cierpiących na hemochromatozę. To zaburzenia związane z nadmiernym magazynowaniem żelaza, zwłaszcza w narządach mięsnych (nerki, wątroba, trzustka), co skutkuje ich uszkodzeniem i niewydolnością (**Korzeniowska i in. 2012**).

Poza tym żelazo jest najbardziej niebezpieczne w formie wziewnej, w postaci pyłów i dymów, co dotyczy przede wszystkim pracowników hut metali i kopalni. Nadmiar żelaza w diecie lub przyjmowanego w suplementach może powodować dolegliwości żołądkowo-jelitowe (**Chmielnicka 2002**). W 1983 roku Wspólny Komitet Ekspertów FAO/WHO ds. Dodatków do Żywności (JECFA) określił PMTDI dla żelaza na poziomie $0,8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ masy ciała dla wszystkich źródeł z wyjątkiem barwników na bazie tlenków żelaza, suplementacji w czasie ciąży, karmienia piersią i w specyficznych stanach medycznych (**JECFA 1983**).

2. Cele pracy

Metale ciężkie w środowisku stanowią niewątpliwie poważny problem. Z kolei wysokie zdolności bioakumulacyjne grzybów w stosunku do metali ciężkich utrzymujących się w glebie, skłaniają do refleksji na temat wpływu zanieczyszczeń środowiska i ich zagrożenia dla ludzi oraz zwierząt.

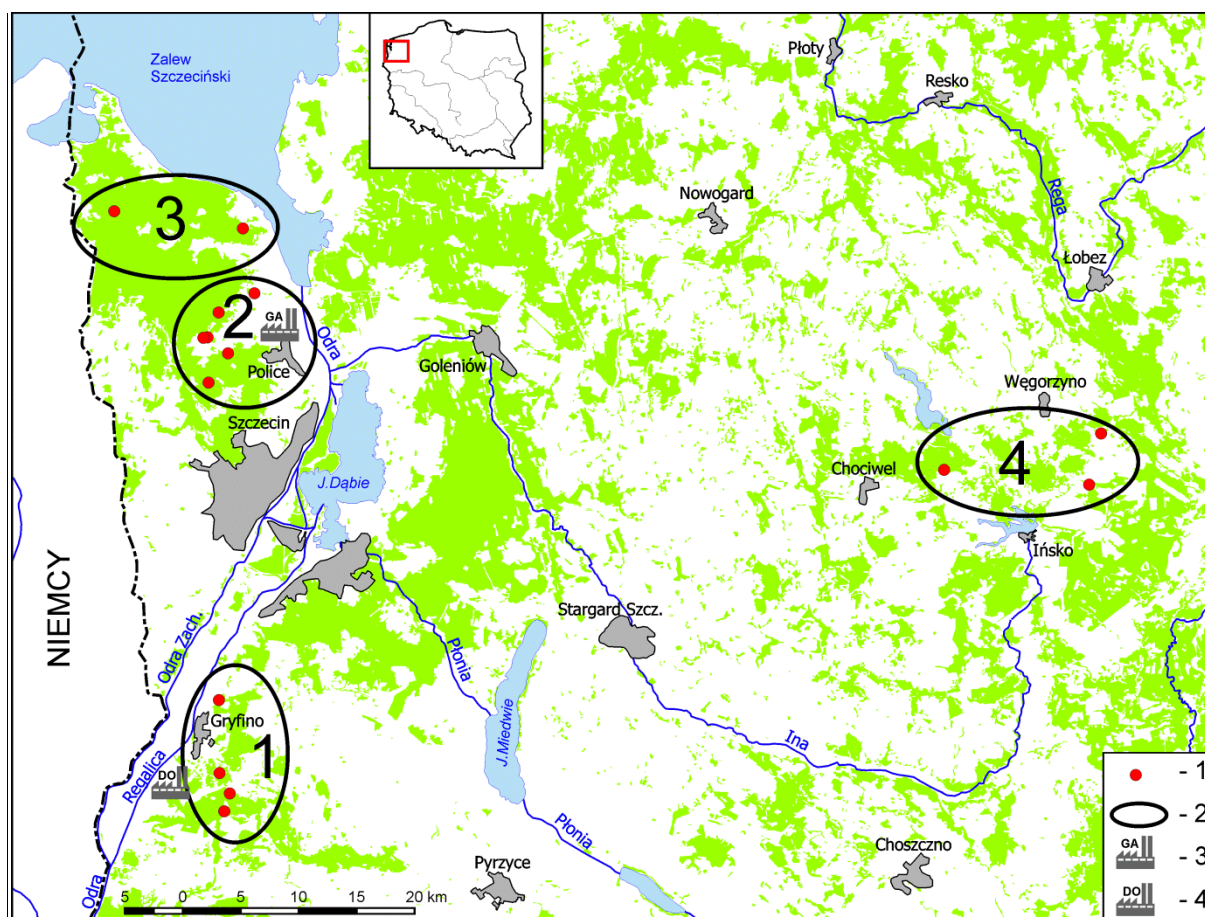
Niniejsza praca polegała na ocenie możliwości wykorzystania grzybów wielkoowocnikowych w bioindykacji skażenia środowiska glebowego metalami ciężkimi, dla osiągnięcia czego postawione zostały następujące cele:

- ocena możliwości wykorzystania różnych gatunków grzybów do bioindykacji metali ciężkich i biomonitoringu gleb,
- ocena wpływu czynników środowiskowych (pH i przewodności elektrolitycznej gleby) na bioakumulację metali ciężkich przez grzyby wielkoowocnikowe,
- wskazanie możliwego wpływu potencjalnych źródeł emisji zanieczyszczeń na zawartość metali ciężkich w grzybach oraz w glebie,
- ocena narażenia metalami ciężkimi potencjalnych konsumentów grzybów.

3. Materiały i metody

3.1. Pozyskiwanie i lokalizacja miejsc zbioru próbek

Próbki grzybów wielkoowocnikowych oraz gleby zbierane były jesienią w latach 2012-2014 (ryc. 2) na terenach leśnych znajdujących się w odległości kilkunastu kilometrów od Elektrowni "Dolna Odra" w Starym Czarnowie, Zakładów Chemicznych Grupy Azoty w Policach, a także w 2 obszarach kontrolnych w okolicy Myśliborza Wielkiego/Trzebieży oraz Ińska (Sątyrz, Wiewiecko, Waliszewo - zbiór tylko w 2014 roku) - ryc. 2. Do badań pobrano w sumie 463 próbki owocników należących do 12 gatunków grzybów, tj.: czubajka kania, borowik szlachetny, podgrzybek brunatny, podgrzybek złotawy, podgrzybek zajęczek, koźlarz babka, krowiak podwinięty, kumulatka obszarpana, maślak zwyczajny, maślak sitarz, muchomor czerwony i muchomor cytrynowy. Zestawienie ilościowe próbek grzybów zaprezentowano w tabeli 1. i na wykresie (ryc. 3.)



Ryc. 2. Mapa lokalizacji punktów pobrań

1-Obręb Gryfino, 2-Obręb Police, 3-Obręb Myślibórz/Trzebież (Tło 1); 4-Obręb Ińsko (Tło 2)

Tab.1. Zestawienie zebranych próbek grzybów według miejsc zbioru

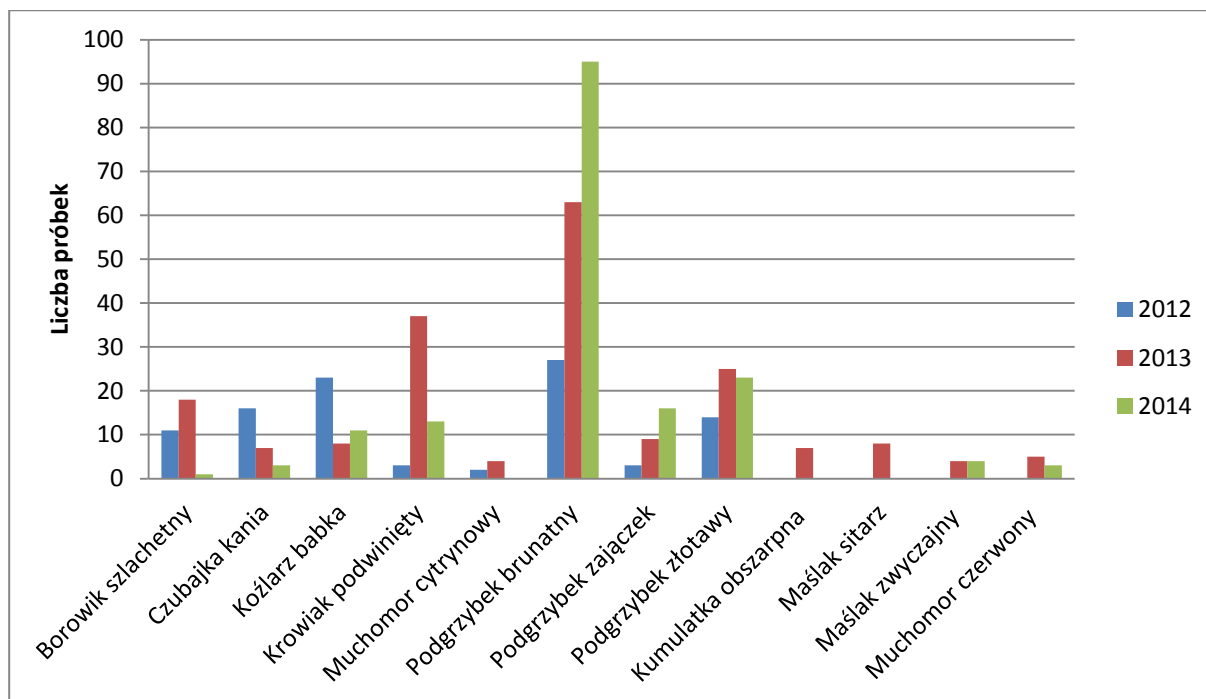
Gatunek	Liczba próbek	Miejscowość	Obręb
Borowik szlachetny	1	Myślibórz Wielki	Tło 1
	1	Sątyrz	Tło 2
	1	Waliszewo	
	4	Wiewiecko	Police
	4	Bartoszewo	
	1	Tanowo	
	1	Tatynia	
	1	Trzuszczyn	
	3	Witorza	Dolna Odra
	11	Żórawie	
2	Gajki		
Czubajka kania	3	Waliszewo	Tło 2
	4	Wiewiecko	Police
	1	Tanowo	
	5	Tatynia	Dolna Odra
	7	Żórawie	
	4	Gajki	
2	Bartkowo		
Kozłarż babka	3	Sątyrz	Tło 2
	2	Wiewiecko	Police
	19	Witorza	
	12	Żórawie	Dolna Odra
	6	Gajki	

Gatunek	Liczba próbek	Miejscowość	Obręb
Krowiak podwinięty	1	Wiewiecko	Tło 2
	2	Sątyrz	Police
	5	Bartoszewo	
	1	Tanowo	
	2	Tatynia	
	3	Trzuszczyn	
	3	Wienkowo	Dolna Odra
	15	Witorza	
	5	Żórawie	
	2	Bartkowo	
	2	Czepino	Tło 1
	8	Gajki	
	4	Trzebież	Police
1	Tatynia		
6	Witorza	Tło 1	
1	Trzebież		
1	Żórawie		
6	Gajki	Dolna Odra	
1	Żórawie		
6	Gajki	Dolna Odra	
1	Gajki		

Gatunek	Liczba próbek	Miejscowość	Obręb
Muchomor czerwony	1	Bartkowo	Dolna Odra
	2	Czepino	
	1	Gajki	
	4	Żórawie	
Muchomor cytrynowy	1	Trzuszczyn	Police
	3	Witorza	Dolna Odra
	2	Gajki	
Podgrzybek brunatny	28	Myślibórz Wielki	Tło 1
	5	Trzebież	Tło 2
	4	Sątyrz	
	1	Waliszewo	Police
	6	Wiewiecko	
	17	Bartoszewo	
	2	Tanowo	
	4	Tatynia	Dolna Odra
	22	Trzuszczyn	
	39	Witorza	
25	Gajki	Dolna Odra	
2	Bartkowo		
30	Żórawie	Dolna Odra	

Gatunek	Liczba próbek	Miejscowość	Obręb
Podgrzybek zajęczek	4	Myślibórz Wielki	Tło 1
	4	Wiewiecko	Tło 2
	1	Sątyrz	
	1	Bartoszewo	Police
	9	Tanowo	
	1	Tatynia	
	1	Trzuszczyn	
	2	Witorza	
	4	Żórawie	Dolna Odra
	1	Gajki	
Podgrzybek złotawy	25	Bartoszewo	Police
	8	Trzuszczyn	
	13	Witorza	Dolna Odra
	7	Żórawie	
	4	Gajki	
5	Bartkowo	Dolna Odra	

Objaśnienia: Tło 1-okolice Myśliborza/Trzebieży; Tło 2- okolice Ińska



Ryc. 3. Zestawienie zebranych próbek grzybów według roczników zbioru

Każda próbka składała się z 3 do 10 zdrowych owocników grzybów, pozbawionych pasożytów. Próbkę owocników tego samego gatunku zbierane były najbliżej w odległości 10-15 metrów od siebie.

Ponadto, łaską glebową Egnera pobrano 366 zbiorczych próbek substratu glebowego spod owocników, obejmującego warstwę gleby na głębokości od 0 do 15 cm, w ilości około 100 gramów. Jeżeli wierzchnią warstwę gleby, która przerastała grzybnia stanowiła butwina, to pobierano ręcznie około 100-200 gramów podłoża. W przypadku, gdy zebrano owocniki różnych gatunków grzybów w bliskiej odległości lub gdy zdecydowano się na utworzenie dwóch próbek tego samego gatunku ze względu na dużą liczbę zebranych owocników, pobierano wspólną próbkę gleby.

3.2. Charakterystyka obszaru badań

Położenie geograficzno-regionalne

Według regionalizacji fizyczno-geograficznej (**Kondracki 2011**) badany obszar położony jest w:

Prowincji: Niż Środkowosyberyjski (31);

Podprowincji: Pobrzeża Południowobałtyckie (313);

Makroregionie: Pobrzeże Szczecińskie;

Mezoregionie: Równina Wkrzańska (313.23) - Police, Myślibórz Wielki;

Mezoregionie: Dolina Dolnej Odry (313.24) - Gryfino;
Mezoregionie: Równina Wełtyńska (313.28) - okolice Gryfina;
Podprowincji: Pojezierza Południowobałtyckie (314);
Makroregionie: Pojezierza Zachodniopomorskie (314.4);
Mezoregionie: Pojezierze Ińskie (314.43) - Waliszewo, Wiewiecko, Sątysz.

Mezoregion Równina Wkrzańska znajduje się na zachód od Zalewu Szczecińskiego. Został utworzona z materiałów napływających z Odry, głównie piasków. Do charakterystycznych elementów krajobrazu zaliczamy tu wydmy, nieliczne jeziora i zatorfienia. Teren ten porastają bory sosnowe, zwane Puszcą Wkrzańską (**Kondracki 2011**). Znajduje się tu objęte ochroną jezioro Świdwie oraz miasto Police. Miasto Gryfino i jego najbliższe sąsiedztwo znajduje się w strefie mezoregionu Dolina Dolnej Odry. Głównym elementem krajobrazowym jest tu rzeka Odra i rezerваты przyrody: „Kanał kwiatowy”, „Olszyna pod Lubiechowem Dolnym”, „Bielinek” i „Kurowskie Błota” (**Kondracki 2011**).

Okolice Gryfina, z miejscami poboru próbek, znajdują się również na obszarze mezoregionu Równina Wełtyńska, który charakteryzuje się obecnością licznych małych jezior (około 35 o powierzchni nie większej niż 10 ha). Największe jezioro Wełtyńskie ma około 300 ha. Jest to region typowo rolniczy z niewielkimi płatami lasów (**Kondracki 2011**).

Następną podprowincją, w obrębie której zlokalizowane zostały stanowiska poboru prób jest Pojezierze Południowobałtyckie, makroregion Pojezierze Zachodniopomorskie. Próbkę grzybów zbierane były w mezoregionie Pojezierze Ińskie, który charakteryzuje się urozmaiconym reliefem terenu z licznymi wzniesieniami (najwyższe - góra Głowacz o wysokości 179 m n. p. m.) i wysoką jeziornością (**Kondracki 2011**).

Regionalizacja przyrodniczo-leśna

Według podziału przyrodniczo-leśnego (**Zielony i Kliczkowska 2012**) nadleśnictwa w obrębie których zbierano próbki grzybów i gleby należą do:

Krainy: Bałtyckiej

Mezoregionu: Puszczy Wkrzańskiej i Goleniowskiej - Nadleśnictwo Trzebież
(obręb Police; Myślibórz Wielki/Trzebież - Tło 1);

Mezoregionu: Puszczy Bukowej i Równiny Wełtyńskiej - Nadleśnictwo
Gryfino;

Krainy: Wielkopolsko-Pomorskiej

Mezoregionu: Pojezierza Drawskiego - Nadleśnictwo Dobrzany (Sątysz),
Nadleśnictwo Łobez (Waliszewo, Wiewiecko) - Tło 2.

Klimat województwa zachodniopomorskiego

Klimat woj. zachodniopomorskiego jest bardzo zróżnicowany, o czym decydują warunki geograficzne, atmosferyczne i antropogeniczne **(Koźmiński i in. 2012)**. Badany obszar znajduje się w VI krainie klimatycznej (okolice Polic, Myśliborza Wielkiego i Gryfina), w VII (okolice Ińska). VI kraina klimatyczna (Pyrzycko-Goleniowska) wyróżnia się przeciętnie najniższymi średnimi rocznymi sumami opadów na tle całego województwa (490-610 mm). Kraina VII (Drawsko-Szczecinecka) wyróżnia się z kolei najgorszymi warunkami usłonecznienia rzeczywistego (od 1480 do 1530 godzin) oraz najsurowszymi warunkami termicznym, gdyż średnia temperatura roku kształtuje się od 7,0 do 7,9 °C.

Średnie usłonecznienie rzeczywiste w województwie zachodniopomorskim waha się od 0,8 godziny w grudniu na Pojezierzu Drawskim i Bytowskim, do 8,2 godziny w maju w strefie wybrzeża. Średnie roczne sumy usłonecznienia rzeczywistego dla Polic i Myśliborza Wielkiego wynoszą od 1500 do 1600 godzin, natomiast dla Gryfina wynoszą od 1500 do 1550 godzin. Najniższe średnie roczne sumy usłonecznienia występują na Pojezierzu Ińskim (Sątyrz, Waliszewo, Wiewiecko - do 1500 godzin **(Koźmiński i in. 2012)**).

Roczne sumy opadów kształtują się na poziomie od poniżej 500 mm do ponad 800 mm, a częstym zjawiskiem jest okresowy brak opadów i letnie susze atmosferyczne. Średnie roczne sumy opadów w okolicach Polic wynoszą do 575 mm. W okolicach Gryfina są nieco niższe i wynoszą 525-550 mm. Wyższe roczne sumy opadów notuje się na Pojezierzu Ińskim, w okolicach miejscowości objętych terenem badań (650-675 mm). W zachodniej części województwa pokrywa śnieżna zalega krócej niż w części wschodniej, co związane jest ze wzrostem wysokości terenu nad poziomem morza i spadkiem temperatury, a także z zimowymi odwilżami **(Koźmiński i in. 2012)**.

Średnia roczna temperatura powietrza na badanym obszarze wynosi od 8,0 do 8,5 °C w okolicach Gryfina. W okolicach Polic i Myśliborza Wielkiego jest wyższa (>8,5 °C). Z kolei na Pojezierzu Ińskim jest niższa (7,5 do 8 °C). Najchłodniejszym miesiącem w ciągu roku jest styczeń. Średnia temperatura powietrza w styczniu w miejscowościach Police i Gryfino wynosi między -0,5 °C a -1,0 °C. Podczas gdy w okolicach Ińska jest jeszcze niższa i wynosi od -2,0 °C do -2,5°C. Średnia temperatura powietrza w lipcu w miejscowościach Police, Gryfino i Myślibórz Wielki wynosi 17,5–18,0 °C, niższe temperatury występują na Pojezierzu Ińskim (16,5-17,0 °C). W ostatnich latach zwiększyła się częstotliwość występowania temperatur ekstremalnych (od -35 do 38 °C) **(Koźmiński i in. 2012)**.

Bardzo ważnym aspektem agroklimatu województwa zachodniopomorskiego jest dostateczne uwilgotnienie wierzchniej warstwy gleby w okresach przydatności rolniczej.

Stwierdzono, że w okresie od 11 września do 31 października (optymalny dla rozwoju owocników grzybów) w województwie zachodniopomorskim dostateczne uwilgotnienie wierzchniej warstwy gleby trwające nieprzerwanie występuje w 40 do ponad 60 % lat (**Koźmiński i in. 2012**).

Według danych IMGW średnia miesięczna temperatura października (okres zbioru owocników) na obszarze objętym badaniami wynosiła 8-9 °C, a w latach następnych była wyższa i wynosiła 10-11 °C w roku 2013 oraz >11 °C w roku 2014. Niemniej jednak średnia miesięczna temperatura października w 2014 roku w okolicach Ińska ("Tło 2") była niższa i wynosiła 10-11 °C (**LINK 3**).

Gleby województwa zachodniopomorskiego

Gleby strefowe (uzależnione od warunków klimatycznych) występujące na obszarze województwa zachodniopomorskiego to:

1. gleby bielicoziemne-rdzawe, bielcowe i bielice utworzone z piasków luźnych lub ze zwietrzelin skał osadowych zwartych, są to gleby dominujące na obszarze województwa;
2. gleby brunatnoziemne – brunatne oraz płowe utworzone z piasków naglinowych i glin zwałowych lekkich, a także utworzone z piasków słabogliniastych i gliniastych oraz żwirów (**Starkel 1999**).

Na obszarze województwa występują również gleby śródstrefowe: gleby bagienne oraz czarne ziemie utworzone z glin, utworów pyłowych, rzadziej piasków (**Starkel 1999**).

Wody województwa zachodniopomorskiego

Główne działy wodne i dorzecza występujące w obrębie województwa zachodniopomorskiego to dorzecze rzeki Odry oraz rzek Przymorza (np. Regi i Parsęty). Są to rzeki krótkie, ale biorą swój początek na znacznych wysokościach i ich nurt przypomina potoki górskie. Sieć rzeczna Pojezierza Zachodniopomorskiego jest bardzo gęsta, a główną rzeką jest Drawa, przepływająca przez liczne jeziora, w tym jezioro Drawsko. Do najważniejszych rzek spływających do Odry należą Płonia i Ina (**Jasnowska i Jasnowski 1983; Starkel 1999**).

Obszar Pojezierza Południowobałtyckiego odznacza się wysoką jeziornością (udział powierzchni jezior w 100 km² powierzchni), która wynosi średnio od 0,1% na wybrzeżu do 10-15% na pojezierzu (**Jasnowska i Jasnowski 1983; Starkel 1999**). Jeziora te mają charakter polodowcowy. Większość z nich to jeziora rynnowe (np. Myśliborskie, Woświn, Ińskie, Lubie, Drawsko), ale występują również jeziora morenowe i wytopiskowe (**Jasnowska i Jasnowski 1983**).

Ze względu na wysoki potencjał odnawialnych zasobów wód infiltracyjnych (przeważnie powyżej $3,0 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{km}^{-2}$) województwo zachodniopomorskie należy do obszarów zasobnych w wody podziemne (**Starkel 1999**).

Szczegółowa charakterystyka obszaru badań

W tabeli 3 przedstawiono opis lokalizacji punktów zbioru pod kątem położenia względem największych źródeł zanieczyszczeń powietrza, a także charakterystykę leśną i glebową obszaru objętego badaniami.

W Nadleśnictwie Trzebież dominuje siedlisko boru świeżego i boru mieszanego świeżego (z przewagą gleb bielcowych). Jedynie w Trzeszczynie występował las mieszany świeży, a gleby tu występujące to rigosole (tab. 2).

W Nadleśnictwie Gryfino (tab.2) dominował bór mieszany świeży z glebami bielcowymi i rdzawymi. Z kolei w Nadleśnictwie Dobrzany próbki zbierane były w typie siedliskowym - las wilgotny, rosnącym na glebach brunatnych. W Nadleśnictwie Łobez próbki były zbierane na obszarze boru mieszanego świeżego i lasu świeżego z drzewostanem modrzewiowym.

Tab. 2. Charakterystyka szczegółowa miejsc zbioru próbek grzybów i gleby

Lp.	Nazwa	Odległość od "Grupy Azoty" w Policach	Kierunek od Polic	Odległość od elektrowni "Dolna Odra"	Kierunek od "Dolnej Odry"	Nadleśnictwo	Oddziały i pododdziały	Typ siedliskowy lasu	Typ i podtyp gleby	Gatunek gleby	Typ drzewostanu	Wiek drzewostanu
1	Mysłibórz Wielki	15,7	NW	50,0	S	Trzebież	10-30-1-02-255 -j	Bśw	Bw	pl	So	84
2	Trzebież	7,8	NWN	48,6	S	Trzebież	10-30-1-04-186 -n	BMśw	Bw	pl	So	51
3	Wieńkowo	2,1	NWN	43,2	SWS	Trzebież	10-30-1-07-634 -k	BMśw	RDw	ps.pl	So	54
4	Tatynia	3,8	W	41,2	S	Trzebież	10-30-1-07-640 -o	Bśw	Blw	pl	So	23
5	Tanowo	5,4	WSW	38,9	S	Trzebież	10-30-1-11-685 -a	Bśw	Bw	pl	So	57
6	Witorza	5,0	WSW	39,0	S	Trzebież	10-30-1-11-685 -d	Bśw	AUi	pl	So	38
7	Trzeszczyń	4,3	SW	37,7	S	Trzebież	10-30-1-12-716 -n	LMśw	AKrs	ps	So	74
8	Bartoszewo	7,3	SW	35,1	S	Trzebież	10-30-1-11-771 -c	BMśw	Bw	pl	So	64
9	Czepino	33,2	N	8,4	SWS	Gryfino	10-12-1-01-11 -c	BMśw	RDw	pl	So	55
10	Żórawie	39,5	N	3,9	ENE	Gryfino	10-12-1-06-86 -c	BMśw	RDw	pl	So	53
11	Bartkowo	41,1	N	4,6	E	Gryfino	10-12-1-04-105 -t	BMśw	RDb	pl	So	13
12	Gajki	42,7	N	4,5	ESE	Gryfino	10-12-1-04-182 -j	BMśw/LMśw	RDb/ RDbR	ps	So	50
13	Sątyrz	60,3	WNW	71,7	WSW	Dobrzany	10-07-1-03-109 -b	Lw	Br	glp	Bk	42
14	Waliszewo	68,1	WNW	61,0	WSW	Łobez	10-16-2-12-255 -c	BMśw	RDw	pż	So	56
15	Wiewiecko	73,1	WNW	85,4	WSW	Łobez	10-16-2-10-305 -a	Lśw	BRwy	pg	Md	54

Objaśnienia: Bśw - bór świeży; BMśw - bór mieszany świeży; LMśw - las mieszany świeży; Lśw - las świeży; Lw - las wilgotny; Br - gleby brunatne; BRwy - gleby brunatne wylugowane; RDw - gleby rdzawe właściwie; RDbR - gleby rdzawe brunatne; RDb - gleby rdzawe bielcowe; Bw - gleby bielcowe; Blw - bielice właściwe; AKrs - rigosole; AUi - industroziemy o niewykształconym profilu; pl - piasek luźny; ps- piasek słabogliniasty; glp - glina lekka pylasta; pż - piaski i żwir; pg - piasek gliniasty; So- sosnowy, Bk - bukowy, Md - modrzewiowy.

3.3. Charakterystyka badanych gatunków grzybów wielkoowocnikowych

Borowik szlachetny (*Boletus edulis* Bull.) to gatunek jadalny, który najczęściej spotykany jest w borach sosnowych i lasach świerkowych, ale także w prześwietlonych lasach liściastych. Owocniki pojawiają się od maja do października. Na grubym trzonie koloru białego o wysokości 10-20 cm osadzony jest jego mięsisty brązowy kapelusz osiągający 10-25 cm (fot. 2k). Trzon charakteryzuje się obecnością siateczki w górnej części. Hymenofor ma postać rurek w kolorze białym bądź żółtawozielonym (**Orłoś 1971; Garms i Eigener 1995; Læssøe i Del Conte 1997**). Borowik szlachetny współżyje w ektomikoryzie z kilkoma rodzajami drzew: brzożami (*Betula sp.*), bukami (*Fagus sp.*), świerkami (*Picea sp.*), sosnami (*Pinus sp.*), lipami (*Tilia sp.*) i dębami (*Quercus sp.*) (**Beugelsdijk i in. 2008**). Wysyp zarodników oliwkowobrazowy lub oliwkowy (**Dermek i Pilat 1991**). Obecnie wyróżnia się na podstawie cech morfologicznych 2 odmiany borowika szlachetnego: *Boletus edulis* var. *edulis* oraz *Boletus edulis* var. *albus*, a także 3 formy, które występują w Europie i związane są z drzewem wchodzącym w mikoryzę. Są to: morfotyp A *Fagus*, morfotyp B *Tillia* i morfotyp *Pinus* (**Beugelsdijk i in. 2008**).

Czubajka kania (*Macrolepiota procera* (Scop. ex Fr.) Singer) występuje w lasach iglastych, liściastych i mieszanych, ale często też spotyka się ją na polanach, porębach i uprawach leśnych, gdyż wchodzi w endomikoryzę z korzeniami roślin zielnych oraz ektomikoryzę z korzeniami świerków i sosen. Owocnikuje od lipca do końca października. Dojrzałe owocniki mają pokrój parasolowaty i hymenofor w postaci blaszek. Kapelusz owocnika może mieć średnicę nawet do 30-40 cm, pokryty jest szarobrązowymi strzępkami (łuskami). Średnia wysokość trzonu wynosi 15-30 cm, a może osiągnąć nawet 40 cm, jest zwężony u podstawy (fot. 1f). Ważną cechą rozpoznawczą jest zygzakowaty wzór na trzonie oraz obecność ruchomego pierścienia. Wysyp zarodników biały. Gatunek jadalny (**Orłoś 1971; Dermek i Pilat 1991; Garms i Eigener 1995; Læssøe i Del Conte 1997**).

Kumulatka obszarpana (*Chlorophyllum rhacodes* (Vittad.) Vellinga.), zwana niegdyś kanią czerwieniejącą, obecnie uznawana jest za gatunek niejadalny. To grzyb pokrojem przypominający czubajkę kanię (fot. 1e). Kapelusz może osiągać 5-15 cm średnicy i jest osadzony na wysokim trzonie (12-15 cm). Tak jak w przypadku czubajki kani, pierścień również nie jest przyrośnięty do trzonu. Kapelusz pokryty jest luźnymi strzępkami. Hymenofor również w postaci blaszek, które po uszkodzeniu wybarwiają się na różowo. Wysyp zarodników biały. Występuje w różnych typach lasów, ale również na łąkach i polanach (**Dermek i Pilat 1991; Garms i Eigener 1995**).

Koźlarz babka (*Leccinum scabrum* (Bull.) Gray) to jadalny gatunek grzyba występujący we wszystkich typach lasów, jednakże najczęściej pod brzożami, z którymi żyje w symbiozie.

Jego owocniki można spotkać od czerwca do połowy października. Składają się one z dość wysokiego twardego trzonu koloru białego z ciemnymi strzępkami oraz poduszkowatego kapelusza o hymenoforze w postaci rurek, który nie zmienia barwy po uszkodzeniu (fot. 2h). Wysyp zarodników w kolorze brązowym (**Orłó 1971; Dermek i Pilat 1991; Garms i Eigener 1995**)

Maślak sitarz (*Suillus bovinus* (L.) Roussel) owocnikuje dobrze na glebach słabych i suchych od lipca do połowy października, a wchodzi w mikoryzę z sosną zwyczajną (*Pinus sylvestris* L.). Zbudowany jest z żółtobrunatnego kapelusza, który często jest powyginany i z niewysokiego trzonu (fot. 1b). Jego hymenofor charakteryzuje się dużymi porami, które tworzą warstwy rurek. Wysyp zarodników w kolorze jasnobrązowym z odcieniem oliwkowym. Jest jadalny (**Orłó 1971; Dermek i Pilat 1991**).

Maślak zwyczajny (*Suillus luteus* (L.) Roussel) to gatunek jadalny, który występuje od maja do listopada w zagajnikach i lasach iglastych. Kapelusz przeważnie koloru brązowego pokryty jest lepłą i błyszczącą skórą (fot. 1a). Hymenofor w postaci żółtych rurek. Pierścień charakterystycznie zwisa z trzonu dojrzałych owocników. U szczytu trzonu umiejscowione są żółte ziarenka. Wysyp zarodników rdzawoochrowy (**Dermek i Pilat 1991; Garms i Eigener 1995**).

Podgrzybek brunatny (*Imleria badia* (Fr.) Vizzini) jest to pospolicie występujący grzyb jadalny, spotykany w lasach iglastych i liściastych, ale również przy drogach. Jego owocniki są dość duże, a kapelusz może przyjąć barwę kasztanową, płowobrazową, czerwobrazową i niemalże czarną (fot. 1d). Hymenofor ma postać żółtych rurek. Trzon jest barwy jasnobrązowej, może być zgrubiały, jak u borowika szlachetnego, ale zazwyczaj jest cieńszy i może być wygięty. Owocnikuje od lipca do końca października. Wysyp zarodników oliwkowobrazowy (**Orłó 1971; Dermek i Pilat 1991**).

Podgrzybek zajączek (*Boletus subtomentosus* L.) jest gatunkiem pospolitym, występującym licznie w lasach iglastych i liściastych od lipca do końca października. Owocniki składają się z miękkiego, matowego i szarobrazowego kapelusza, który często jest suchy i popękany przy brzegach (fot. 2l). Hymenofor w postaci żółtawych rurek oraz niedużego, cienkiego trzonu również koloru żółtego. Wysyp zarodników brązwooliwkowy (**Orłó 1971**).

Podgrzybek złotawy (*Xerocomellus chrysenteron* (Bull.) Šutara) to pospolicie występujący gatunek jadalny, który rośnie w lasach iglastych i liściastych. Ma poduszkowaty kapelusz w kolorze brązowym, którego powierzchnia często pęka podczas ciepłego lata tworząc liczne poletka, uwidaczniające czerwone zabarwienie pod skórą (fot. 1c). Hymenofor w postaci żółtawozielonych rurek, które zabarwiają się na niebiesko po uszkodzeniu. Trzon natomiast może być żółtawy lub brązowy, miejscowo zabarwiony na czerwono. Po uszkodzeniu również przybiera

błękitną barwę. Wysyp zarodników brązowooliwkowy (**Dermek i Pilat 1991; Garms i Eigener 1995**). Wszystkie owocniki tego gatunku zebrane zostały na stanowiskach buka pospolitego.

Krowiak podwinięty (*Paxillus involutus* (Batsch.: Fr.) Fr.), pospolicie zwany olszówką to gatunek niejadalny. Występuje on od lipca do listopada w wilgotnych lasach, najczęściej pod brzozaami lub olszami. Kształt kapelusza wklęsły z wywiniętym brzegiem, a pod spodem hymenofor w postaci blaszek zbiegających się w dół trzonu (fot. 2i). Wysyp zarodników ochrowobrązowy. Już od kilkudziesięciu lat zabrania się jedzenia tego gatunku, ponieważ mimo kilkukrotnego obgotowania może powodować z opóźnieniem rozkład krwinek i uszkodzenia nerek (**Orłoś 1971; Dermek i Pilat 1991; Gerhardt 2006**).

Muchomor czerwony (*Amanita muscaria* L.) to grzyb zaliczany do gatunków trujących. Występuje w Polsce pospolicie w lasach liściastych i iglastych. Owocniki dojrzałe mają pokrój parasolowaty (fot. 2j). Kapelusze osiągają 10-20 cm średnicy barwy pomarańczowej lub czerwonej, pokryty białymi łatkami (pozostałościami osłonki). Hymenofor w postaci blaszek. Kapelusz osadzony na wysokim białym trzonie z wyraźnym pierścieniem. Wysyp zarodników biały (**Dermek i Pilat 1991; Garms i Eigener 1995**).

Muchomor cytrynowy (*Amanita citrina* Pers.) to gatunek również zaliczany do trujących. Występuje w lasach iglastych i liściastych. Kapelusz koloru słomkowego, żółtego z zielonkawym odcieniem z hymenoforem w postaci białych blaszek (fot. 2g). Kapelusz na powierzchni pokryty białymi łatkami. Trzon jest zabarwiony, tak jak kapelusz, z żółtawym pierścieniem. Wysyp zarodników biały (**Dermek i Pilat 1991; Garms i Eigener 1995**).



Fot.1. Badane gatunki grzybów wielkoowocnikowych (część 1)

a) maślak zwyczajny; b) maślak sitarz; c) podgrzybek złotawy; d) podgrzybek brunatny; e) kumulatka obszarpana; f) czubajka kania



Fot. 2. Badane gatunki grzybów wielkoowocnikowych (część 2)

g) muchomor cytrynowy; h) koźlarz babka; i) krowiak podwinięty; j) muchomor czerwony; k) borowik szlachetny; l) podgrzybek zajęczek

3.4. Charakterystyka największych źródeł zanieczyszczenia

Elektrownia „Dolna Odra”

Elektrownia „Dolna Odra” w Starym Czarnowie pod Gryfinem jest systemową elektrownią konwencjonalną z otwartym układem chłodzenia. Została zbudowana w latach 70-tych XX wieku. Bazuje na węglu kamiennym, ale stosuje się tu również przemysłowe współspalanie biomasy. Elektrownia pracuje na potrzeby Krajowego Systemu Elektroenergetycznego, zapewniając ciepło dla miasta Gryfina (**Link 4**).

Według deklaracji środowiskowej **EMAS (2016)** elektrownia zużyła do produkcji 602 287 GJ ciepła i 5 038 455 MWh energii elektrycznej 2 020 328 ton węgla i 128 525 ton biomasy w roku 2014. Emisja pyłu ogólnego (nośnika metali ciężkich) do powietrza wyniosła 107 ton, dwutlenku siarki - 1803 tony, tlenków azotu - 6397 ton, dwutlenku węgla - 4 441 563 ton i tlenku węgla - 570 ton. Stwierdzono że poziom emisji pyłu, NO_x oraz SO₂ był poniżej zalecanej normy.

W ostatnich latach elektrownia została zmodernizowana w celu obniżenia emisji NO_x (zastosowano instalacje niekatalitycznego odazotowania spalin, co w efekcie zredukowało stężenie NO_x w spalinach z poziomu 500 mg·m⁻³ do poziomu poniżej 200 mg·m⁻³, umożliwiając spełnienie norm środowiskowych. Ponadto zmodernizowano instalację odsiarczania spalin na metodę moką wapienną (**Link 5**).

Grupa Azoty - Zakłady Chemiczne w Policach

Grupa Azoty-Police prowadzi działalność produkcyjną, usługową i handlową w zakresie nawozów wieloskładnikowych, amoniaku oraz kwasu fosforowego i siarkowego, bieli tytanowej oraz innych produktów chemicznych. Posiada koncesje na dostęp do złóż fosforytów i ilmenitów w Senegalu (**Raport 2013**). Najczęstszymi składnikami fosforytów są frankolit i kolofanit o wzorze Ca₁₀(PO₄)₆[F₂, (OH)₂, CO₃]. Niemniej jednak w rudach występują związki krzemu, manganu, glinu, żelaza, metali ciężkich (często o wysokim stężeniu kadmu), węglany oraz niewielkie ilości substancji promieniotwórczych (**Bobrowski 1958**).

W 2012 roku fabryka wyemitowała między innymi 120 248 kg pyłów nawozowych, 1 399 249 tony CO₂, 4 079 109 kg SO₂ oraz 6709 kg związków fluoru. Bardzo wysoka jest emisja amoniaku - 1 012 395 kg (**Raport 2012**). Na przestrzeni ostatnich kilkunastu lat Zakłady Chemiczne "Police" wprowadziły szereg modernizacji mających na celu zmniejszenie emisji środowiskowych, takich jak: modernizacja węzła oczyszczania spalin oraz elektrociepłowni, czy modernizacja instalacji amoniaku (**Raport 2018**).

3.5. Prace kameralne

Zebrane próbki grzybów oczyszczono z pozostałości organicznych oraz mineralnych. Świeże owocniki grzybów podzielono do dalszych analiz na kapelusze oraz trzony i suszono w temperaturze do 40°C. Następnie wszystkie owocniki rozdrobniono przy pomocy młynka laboratoryjnego i przechowywano do momentu oznaczenia w pojemnikach polipropylenowych z wieczkiem polietylenowym.

Próbki substratu glebowego po wysuszeniu w temperaturze pokojowej przesiano przez sito o średnicy oczek \varnothing 1 mm, a następnie około 5-10 gramów gleby ucierano w moździerzu porcelanowym do momentu uzyskania konsystencji pyłu i przechowywano do momentu oznaczenia w pojemnikach polipropylenowych z wieczkiem polietylenowym. Pobrane próbki butwiny natomiast mielono w młynku laboratoryjnym. Pozostałą, nierozdrobnioną część próbek gleby przechowywano w woreczkach foliowych polietylenowych do czasu oznaczenia pH i przewodności elektrolitycznej gleby.

3.6. Prace laboratoryjne

Proces mineralizacji

Próbki gleby o masie 0,5 g mineralizowano na zimno przez minimum 12 godzin w 6 cm³ mieszanki (5:1) stężonych kwasów: nadchlorowego (HClO₄) i azotowego (V) HNO₃ oraz 1 cm³ perhydrolu (H₂O₂), a następnie na gorąco w piecu mikrofalowym firmy Milestone. Natomiast grzyby mineralizowano w 4 cm³ kwasu azotowego (V) HNO₃ i 1 cm³ perhydrolu (H₂O₂) w piecu mikrofalowym firmy Milestone po uprzedniej 12 godzinnej ekspozycji w kwasach. W przypadku próbek grzybów naważki zostały przystosowane do wielkości próbki i wynosiły od 0,25 do 1,0 grama. Powtórzenia oraz próbki zerowe przygotowywano w ten sam sposób. Parametry mineralizacji podano w tabeli 4. Zastosowana metoda była zgodna z zaleceniami producenta pieca mikrofalowego (**LabSoft 1995**).

Stosowano kwasy czyste do analiz o następującej zawartości metali ciężkich w mg·kg⁻¹ w HNO₃ (MerckTM): Zn ≤ 0,02; Mn ≤ 0,01; Ni ≤ 0,02; Cu ≤ 0,01; Pb ≤ 0,01; Fe ≤ 0,1 oraz w HClO₄ (MerckTM): Zn ≤ 0,1; Mn ≤ 0,02; Ni ≤ 0,1; Cu ≤ 0,1; Pb ≤ 0,1 i Fe ≤ 1,0.

Tab. 3. Parametry procesu mineralizacji w piecu mikrofalowym dla próbek gleby i grzybów

	Gleba		Grzyby	
	Moc [W]	Czas [min]	Moc [W]	Czas [min]
Etap 1	250	10	250	2
Etap 2	400	10	0	2
Etap 3	650	10	250	6
Etap 4	250	10	400	5
Etap 5	x	x	600	5

Proces oznaczania

Zawartość kadmu, miedzi, chromu, żelaza, manganu, niklu, ołowiu i cynku w suchej masie gleby oraz grzybów oznaczono za pomocą spektrometru absorpcji atomowej ASA iCE 3300FL. Limity detekcji (LOD) dla oznaczanych pierwiastków wynosiły: Cd - 0,0028; Cu - 0,0045; Fe - 0,0043; Pb - 0,013; Mn - 0,0016; Ni - 0,008; Zn - 0,0033; Cr - 0,0054 mg·kg⁻¹. Natomiast czułość aparatu wynosiła dla poszczególnych pierwiastków: Cd - 0,013; Cu - 0,033; Fe - 0,052; Pb - 0,073; Mn - 0,02; Ni - 0,05; Zn - 0,01; Cr - 0,05 mg·kg⁻¹.

Podjęto próbę oznaczenia zawartości kobaltu, jednakże większość wyników była poniżej limitu detekcji, który wynosił 0,01 mg·kg⁻¹.

Procedurę oznaczania walidowano certyfikowanym materiałem referencyjnym, jakim były: liście herbaty (INCT-TL-1) wyprodukowane przez Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Polsce, oraz piasek gliniasty (CRM 036-050) wyprodukowany przez Resource Technology Corporation (USA and UK).

Zawartość rtęci w próbkach gleby i grzybów oznaczano w suchej masie próbek za pomocą Analizatora Rtęci AMA 254, zgodnie z zaleceniami producenta (**Instrukcja obsługi AMA 254**). Parametry procesu dla próbek gleby i suchej masy grzybów były następujące: suszenie - 30 s, dekompozycja - 150 s, oznaczanie - 45 s.

Wartość pH gleby oznaczano dwiema metodami. W tym celu pobierano 5 gramów przesianej gleby i zalewano je 12,5 ml wody dejonizowanej. Podobnie 5 gramów przesianej gleby naważano i zalewano 12,5 ml 1M roztworu chlorku potasu (KCl). W przypadku butwiny naważano 5 gramów zmielonego substratu i zalewano odpowiednio 20 ml wody dejonizowanej i 20 ml 1M roztworu chlorku potasu (KCl). Przewodność elektrolityczną (EC) oznaczano konduktometrem po 2 godzinach, natomiast pH w H₂O oraz w 1M KCl po 24 godzinach.

3.7. Analiza statystyczna

Wykonano analizę statystyczną otrzymanych wyników badań za pomocą programu Statistica 13.1 z dodatkiem "Zestaw Plus". Analiza statystyczna obejmowała sprawdzenie normalności rozkładu danych testem Shapiro-Wilka ($p \geq 0,05$). Podjęto próbę normalizacji danych przekształceniem Boxa-Coxa bez pozytywnego efektu, w związku z czym kolejne analizy obejmowały zastosowanie testów nieparametrycznych. Wykonano podstawowe statystyki opisowe wyników (średnia arytmetyczna, mediana, odchylenie standardowe, wartości minimalne i maksymalne). Ponadto wykonano analizę wartości współczynnika korelacji Spearman'a ($p \leq 0,05$) dla zawartości pierwiastków w kapeluszach, trzonach owocników oraz w glebie zebranej spod owocników, a także dla wartości pH i przewodności elektrolitycznej gleby. Dodatkowo wykonano

analizę głównych składowych (PCA) na podstawie korelacji zawartości pierwiastków w kapeluszach i w trzonach owocników. Wyniki testu sferyczności Bartlet'a i KMO (spełnione warunki: odpowiednio $p < 0,05$ oraz $KMO > 0,5$) - tab. A1, wykresy osypiska (ryc. A1), tabele wartości własnych (tab. A2 i A4) oraz korelacji (tab. A3 i A5) zaprezentowano w Aneksie umieszczonym na końcu rozprawy.

Zastosowano ANOVA Kruskal'a-Wallis'a dla danych o charakterze nieparametrycznym oraz test post-hoc Kruskal'a-Wallis'a dla porównań wielokrotnych z poprawką Bonferroni'ego na liczbę porównań:

- dla porównania zawartości poszczególnych pierwiastków w owocnikach badanych gatunków grzybów o liczbie próbek większej niż 25 (dla $p \leq 0,003$);
- porównania zawartości poszczególnych metali ciężkich w owocnikach badanych gatunków grzybów dla 3 roczników zbioru (2012, 2013 i 2014 rok) dla $p \leq 0,017$;
- porównania zawartości poszczególnych metali ciężkich w owocnikach badanych gatunków grzybów w obrębie badań "Police", "Dolna Odra" oraz "Tłó 1" (okolice Myśliborza Wielkiego/Trzebieży) i "Tłó 2" (okolice Ińska) dla $p \leq 0,05$;
- porównania zawartości badanych metali ciężkich dla poszczególnych 12 miejscowości zbioru owocników podgrzybka brunatnego (dla $p \leq 0,000758$).

Zastosowano test U - Mann'a-Whitney'a ($p \leq 0,05$) dla stwierdzenia statystycznie istotnych różnic w zawartości poszczególnych pierwiastków w substracie glebowym określonym jako gleba mineralna lub butwina, a także dla porównania zawartości pierwiastków w owocnikach grzybów rosnących na tych podłożach.

4. Wyniki

Wyniki badań przedstawiono w tabelach od numeru 4 do numeru 20 i w Aneksie (tab. A1-A5) oraz na wykresach (ryciny numer 4-58 i ryc. A1). Ze względu na niską liczebność próbek niektórych gatunków grzybów: kumulatka obszarpana, maślak sitarz, maślak zwyczajny, muchomor cytrynowy, muchomor czerwony; wyniki zawartości poszczególnych pierwiastków w owocnikach grzybów oraz w podłożu, a także współczynniki bioakumulacji (BCF) podzielono na dwie osobne tabele. W tabelach nr 5 i 7 uwzględniono tylko gatunki o liczbie próbek wyższej niż 25, a w tabelach nr 6 i 8 pozostałe. Dodatkowo na rycinie 4 przedstawiono średnią zawartość analizowanych pierwiastków w kapeluszach i trzonach badanych owocników grzybów w postaci kolorymetrycznej (tzw. mapa cieplna), gdzie odcieniami koloru czerwonego oznaczono najwyższą zawartość, odcieniami żółtego - średnią i odcieniami zielonego - najniższą.

Analiza statystyczna wykazała, że badane gatunki grzybów różnią się istotnie statystycznie pod względem zawartości niektórych pierwiastków, zarówno w kapeluszach, jak i w trzonach owocników. Wyniki statystycznie istotnych różnic przedstawiono w tabeli 15. Wyniki współczynników korelacji rang Spearman'a zaprezentowano w tabelach 8-14, przy czym uwzględniono tylko wartości istotne statystycznie. Dołączono wykresy zależności dla danych o najwyższych wartościach korelacji (ryc. 5-19).

Ponadto stwierdzono, że niektóre gatunki grzybów różnią się istotnie statystycznie ($p \leq 0,017$) zawartością pewnych metali w kapeluszach lub trzonach owocników zebranych w poszczególnych rocznikach zbioru, co uwzględniono na wykresach (ryc. 21-41).

4.1. Koncentracja i bioakumulacja pierwiastków

Rtęć

Do najgroźniejszych dla człowieka i środowiska metali ciężkich należą rtęć, kadm i ołów. Rtęć jest kumulowana w dużych ilościach w owocnikach borowika szlachetnego (średnio $2,12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s. m. w kapeluszach i $1,24 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s. m. w trzonach), czubajki kani (średnio $3,02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s. m. w kapeluszach i $1,58$ w trzonach) i kumulatki obszarpanej (średnio $2,71 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s. m. w kapeluszach i $1,30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s. m. w trzonach), a zawartość ta jest nawet 20-krotnie wyższa niż w kapeluszach podgrzybka brunatnego (średnio $0,137 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s. m.) (tab. 4 i 5). Niemniej jednak najniższa zawartość rtęci została odnotowana w owocnikach krowiaka podwiniętego ($0,037 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s. m. w kapeluszach i $0,028 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s. m. w trzonach).

Tab.4. Zawartość pierwiastków [mg·kg⁻¹] w kapeluszach, trzonach i w glebie spod owocników czubajki kani, borowika szlachetnego, podgrzybka brunatnego, podgrzybka złotawego, podgrzybka zajęczka, koźlarza babki i krowiaka podwiniętego zebranych w latach 2012-2014

		Hg			Cd			Cu			Cr			Fe			Mn			Ni			Pb			Zn		
		K	T	G	K	T	G	K	T	G	K	T	G	K	T	G	K	T	G	K	T	G	K	T	G	K	T	G
Czubajka kania n=26	Śr	3,02	1,58	0,069	2,68	1,86	0,304	160,6	96,4	3,69	0,390	0,587	5,63	75,2	78,5	4575,6	14,48	29,00	117,4	0,985	0,901	5,18	2,96	0,751	12,6	78,0	51,3	21,3
	Me	2,98	1,47	0,054	2,30	1,77	0,298	163,2	103,9	3,78	0,285	0,497	1,49	76,4	67,3	3635,7	12,98	19,23	95,6	0,694	0,669	2,72	2,92	0,780	11,3	75,1	42,3	17,2
	Min	0,947	0,115	0,021	0,48	0,09	0,083	46,3	5,16	0,500	0,051	0,200	0,021	36,3	33,6	1767,8	6,72	6,89	15,2	0,409	0,286	0,395	0,982	0,225	1,19	5,5	12,7	3,9
	Max	6,39	3,10	0,166	7,49	4,28	0,584	267,9	154,1	10,2	1,28	2,195	75,4	108,9	230,5	14776,1	35,78	97,42	342,1	5,13	4,38	50,6	6,22	1,63	39,3	196,7	133,9	48,8
	SD	1,24	0,667	0,040	1,97	0,89	0,136	53,4	45,0	2,56	0,331	0,409	16,5	18,3	40,6	2872,7	6,91	24,97	91,4	0,976	0,852	9,54	1,39	0,359	8,12	40,1	28,5	14,3
Borowik szlachetny n=30	Śr	2,12	1,24	0,077	4,79	2,33	0,245	38,1	18,8	4,22	0,570	0,892	3,84	52,5	64,2	6772,4	8,93	15,26	94,8	3,19	1,75	3,76	1,19	0,751	14,8	113,8	66,6	19,6
	Me	2,21	1,20	0,040	3,89	2,14	0,223	35,2	16,0	2,76	0,307	0,551	1,87	45,2	60,0	3312,4	8,30	12,10	39,4	1,91	1,64	2,91	1,02	0,697	12,1	114,9	58,6	15,1
	Min	0,053	0,034	0,009	0,48	0,07	0,009	17,8	2,31	0,517	0,049	0,151	0,064	23,0	20,5	1611,6	3,79	3,76	22,1	0,540	0,284	0,586	0,337	0,039	1,67	10,1	17,3	3,6
	Max	6,42	4,71	0,260	17,8	5,88	0,765	73,9	75,0	15,6	3,01	5,380	20,9	142,8	195,2	41334,7	22,44	55,75	433,0	25,2	5,13	14,8	3,85	2,00	30,9	222,4	191,9	60,9
	SD	1,27	0,830	0,077	3,60	1,11	0,169	13,8	14,7	4,12	0,727	1,064	5,42	28,3	40,0	9764,6	4,23	11,40	121,7	4,53	1,03	3,48	0,735	0,571	8,83	54,6	34,1	14,6
Podgrzybek brunatny n=185	Śr	0,137	0,086	0,107	1,93	1,35	0,316	45,6	18,4	5,00	0,834	0,776	7,12	87,7	71,6	4211,7	17,66	18,66	71,1	1,61	1,02	5,23	0,867	0,390	17,2	155,6	98,1	20,5
	Me	0,118	0,070	0,071	0,91	0,93	0,236	44,8	16,9	3,22	0,508	0,684	2,64	73,9	51,1	2909,1	16,13	16,49	37,3	1,001	0,756	2,30	0,668	0,290	12,3	164,1	93,8	13,2
	Min	0,039	0,007	0,008	0,07	0,02	0,000	7,11	0,31	0,094	0,010	0,009	0,122	30,7	3,4	19,9	0,74	0,00	0,58	0,121	0,017	0,013	0,068	0,010	0,011	8,6	2,8	0,2
	Max	0,960	1,410	0,484	19,8	7,28	1,631	120,5	84,0	30,5	6,98	5,551	100,5	367,0	835,4	37977,3	56,15	84,41	597,0	28,6	18,7	58,9	3,77	2,08	82,8	559,9	305,5	232,1
	SD	0,094	0,107	0,096	2,81	1,27	0,285	15,6	10,1	4,56	1,01	0,656	14,1	49,5	76,9	4696,6	8,30	10,85	90,0	2,46	1,50	8,38	0,663	0,406	13,1	80,5	41,4	25,2
Podgrzybek złotawy n=62	Śr	0,279	0,140	0,112	11,1	4,83	0,323	39,0	16,1	6,20	1,18	1,056	14,2	87,6	89,7	3848,5	15,39	23,02	87,2	2,32	2,29	8,85	0,889	0,446	19,3	142,8	62,5	17,9
	Me	0,249	0,119	0,086	9,82	4,31	0,153	35,9	13,8	4,37	0,883	0,931	2,74	82,6	64,8	3128,4	13,99	22,42	47,3	1,49	0,914	2,40	0,775	0,339	12,5	130,8	57,1	14,6
	Min	0,083	0,038	0,009	0,34	0,18	0,014	10,6	3,77	0,693	0,180	0,111	0,327	25,5	20,1	1707,9	3,96	4,23	11,9	0,489	0,054	0,072	0,023	0,021	2,63	50,0	11,2	2,6
	Max	0,738	0,361	0,315	61,8	13,6	0,925	90,2	70,8	30,1	6,266	4,509	130,4	192,9	402,4	8258,2	38,18	70,78	478,7	24,3	71,5	77,5	3,71	1,281	209,2	544,2	285,5	85,6
	SD	0,140	0,078	0,093	8,85	3,24	0,282	18,1	10,3	6,10	1,02	0,729	27,4	33,5	68,5	1954,6	6,91	11,07	87,9	3,22	9,36	15,5	0,664	0,404	26,7	70,7	38,7	14,2
Podgrzybek zajęczek n=28	Śr	0,529	0,271	0,061	11,2	3,88	0,429	42,0	14,0	4,73	0,637	0,584	4,54	77,6	55,0	5432,4	12,40	20,64	93,6	2,20	0,848	3,25	0,963	0,374	12,4	64,5	52,6	19,1
	Me	0,266	0,153	0,044	8,91	3,62	0,344	37,2	12,0	2,74	0,365	0,511	2,152	57,4	34,5	3021,1	11,44	14,81	58,6	2,07	0,650	1,55	0,893	0,245	10,4	32,8	48,1	13,6
	Min	0,055	0,042	0,013	0,02	0,15	0,011	9,81	0,68	0,858	0,010	0,018	0,197	18,1	1,7	1439,4	3,49	0,55	14,8	0,940	0,045	0,157	0,432	0,003	3,11	7,4	3,3	3,9
	Max	3,28	1,49	0,182	45,8	9,26	2,631	89,0	39,9	33,2	2,74	1,477	17,9	398,7	220,5	32594,2	42,85	93,90	308,7	4,16	2,29	13,3	2,54	1,41	38,3	197,8	157,5	68,0
	SD	0,749	0,341	0,048	10,0	2,46	0,476	21,4	10,1	6,52	0,724	0,465	5,22	73,8	54,7	6827,0	9,26	20,35	84,4	0,937	0,602	3,44	0,431	0,407	8,72	62,7	31,7	14,5
Koźlarz babka n=42	Śr	0,354	0,222	0,115	3,50	1,54	0,540	22,4	9,51	5,25	0,692	0,847	13,5	59,6	61,0	4858,9	10,05	17,09	75,5	5,076	0,989	7,82	1,246	0,420	20,6	127,8	68,6	29,9
	Me	0,305	0,193	0,089	3,04	1,50	0,357	18,7	7,8	4,58	0,515	0,599	3,21	51,7	42,6	3428,8	8,49	15,04	53,9	0,912	0,813	3,97	1,062	0,428	13,4	138,7	64,8	19,7
	Min	0,167	0,083	0,009	0,10	0,20	0,011	4,92	4,45	0,285	0,030	0,142	0,038	26,0	14,1	85,7	4,74	4,08	0,72	0,176	0,092	0,110	0,217	0,019	1,89	8,1	27,0	3,2
	Max	0,986	0,636	0,298	12,4	6,09	1,873	80,1	30,6	16,2	2,25	4,844	100,5	175,0	372,7	10789,5	23,70	55,89	597,0	84,9	3,41	63,2	3,63	0,904	58,6	269,2	184,3	87,8
	SD	0,163	0,117	0,092	2,73	1,23	0,538	13,9	5,6	3,48	0,576	0,853	20,5	30,9	66,1	3132,4	4,37	10,38	96,4	14,6	0,740	11,0	0,740	0,232	16,6	67,4	30,8	25,2
Krowiak podwinięty n=53	Śr	0,037	0,028	0,106	0,278	0,864	0,373	50,0	53,7	5,52	0,873	1,015	4,43	86,1	85,2	3410,7	19,79	42,24	69,3	4,04	0,790	4,47	1,06	1,050	15,2	154,6	148,7	16,4
	Me	0,021	0,017	0,062	0,098	0,512	0,451	49,0	54,1	3,02	0,630	0,821	2,68	73,9	64,0	2817,1	16,92	28,87	40,7	1,193	0,476	3,19	0,908	0,859	11,3	158,9	132,3	12,4
	Min	0,006	0,006	0,010	<0,001	0,007	0,009	19,5	4,32	0,603	0,013	0,050	0,097	39,7	1,2	1625,4	3,56	2,58	13,8	0,172	0,005	0,058	0,074	0,005	0,750	9,3	12,8	4,0
	Max	0,339	0,211	0,520	6,584	3,547	0,925	76,9	131,2	50,3	4,44	4,342	36,4	266,8	361,6	12567,8	61,06	167,96	532,6	114,3	4,32	27,1	3,65	3,81	102,8	348,7	477,1	60,9
	SD	0,055	0,036	0,108	0,992	0,949	0,277	10,8	26,4	7,57	0,961	0,715	6,80	44,2	72,0	2189,9	12,60	36,58	91,2	16,3	0,950	4,75	0,679	1,03	15,3	60,5	87,8	13,3

Objaśnienia: K- kapelusz; T-trzon; G-substrat glebowy; n=liczba próbek; Śr-średnia arytmetyczna; Me-mediana; Min-wartość minimalna; Max-wartość maksymalna; SD-odchylenie standardowe;

Tab. 5. Zawartość pierwiastków [mg·kg⁻¹] w kapeluszach, trzonach i w glebie spod owocników kumulatki obszarpanej, maślaka zwyczajnego, maślaka sitarza, muchomora czerwonego i muchomora cytrynowego zebranych w latach 2012-2014

		Hg			Cd			Cu			Cr			Fe			Mn			Ni			Pb			Zn		
		K	T	G	K	T	G	K	T	G	K	T	G	K	T	G	K	T	G	K	T	G	K	T	G	K	T	G
Kumulatka obszarpana n=7	Śr	2,71	1,30	0,037	2,19	0,850	0,276	105,4	80,5	5,11	0,777	0,929	6,15	75,6	74,5	5475,4	13,1	26,8	194,6	0,852	0,497	7,42	4,67	0,850	20,6	95,0	54,0	44,4
	Me	2,45	1,21	0,037	1,47	0,586	0,266	84,3	76,2	7,01	0,784	0,860	7,19	84,5	77,2	4683,9	9,94	11,0	153,2	0,721	0,542	11,6	5,27	0,709	30,7	87,2	51,0	58,6
	Min	2,28	0,886	0,011	0,771	0,432	0,080	72,0	50,6	1,32	0,367	0,604	1,27	30,4	37,1	1601,6	9,18	8,95	124,7	0,300	0,027	0,382	1,84	0,165	4,32	78,6	28,1	10,5
	Max	3,84	2,29	0,053	7,01	2,28	0,511	185,6	104,3	7,66	1,62	1,53	11,78	104,3	100,4	11067,8	20,1	68,2	434,3	2,00	0,942	13,0	6,94	1,54	32,5	147,6	91,2	68,9
	SD	0,582	0,47	0,013	2,16	0,709	0,135	41,2	19,7	2,87	0,410	0,329	4,57	26,1	21,4	3984,4	4,4	26,1	108,4	0,553	0,327	6,10	2,11	0,526	13,8	23,9	20,6	25,2
Maślak zwyczajny n=8	Śr	0,206	0,072	0,042	0,478	1,40	0,253	21,5	6,9	2,91	3,96	2,13	2,27	288,2	221,0	2978,8	16,3	12,8	110,8	2,70	1,34	2,25	1,03	0,528	10,9	98,1	40,5	21,8
	Me	0,221	0,061	0,022	0,414	0,313	0,153	17,4	6,3	2,55	1,15	1,37	2,44	124,3	141,9	3055,1	12,7	6,3	63,4	0,886	1,14	2,31	1,10	0,468	13,8	94,0	37,7	19,1
	Min	0,071	0,048	0,012	0,059	0,159	0,009	10,0	4,8	0,77	0,017	0,030	0,34	36,6	67,4	1657,6	6,30	4,39	24,9	0,358	0,031	0,781	0,030	0,275	4,18	3,4	26,5	6,9
	Max	0,326	0,109	0,200	1,45	4,63	0,659	46,1	10,0	7,69	18,6	7,34	3,13	1175,3	561,0	3914,9	36,9	33,2	470,4	10,9	4,06	4,22	1,71	0,901	15,1	198,8	55,2	57,0
	SD	0,091	0,025	0,064	0,439	1,88	0,230	11,2	1,6	2,04	6,46	2,61	0,92	384,4	181,3	637,1	11,0	11,1	146,2	3,74	1,27	1,08	0,467	0,289	4,86	54,2	9,5	16,5
Maślak sitarz n=8	Śr	0,238	0,096	0,076	0,407	0,318	0,392	12,0	9,4	5,06	5,60	2,47	3,14	126,0	204,7	3442,3	15,2	22,4	69,2	4,05	2,41	3,85	1,10	1,41	13,0	79,2	66,9	11,9
	Me	0,204	0,083	0,072	0,198	0,308	0,490	11,6	7,1	4,61	5,00	1,13	3,09	130,2	192,3	3169,2	14,3	21,1	33,6	3,76	1,09	4,12	1,34	1,41	14,2	80,4	56,4	11,8
	Min	0,114	0,010	0,015	0,023	0,119	0,025	4,2	5,7	1,89	0,580	0,565	1,65	27,1	33,6	2399,2	8,88	8,90	20,3	1,65	0,129	0,840	0,011	1,41	1,49	38,4	33,7	4,5
	Max	0,544	0,170	0,133	1,10	0,586	0,726	19,7	25,7	11,9	13,1	9,96	4,87	209,9	403,6	5513,7	20,9	49,0	250,6	7,79	10,7	8,54	2,46	1,41	28,0	108,9	132,7	25,7
	SD	0,138	0,051	0,051	0,386	0,182	0,267	4,7	6,7	3,27	4,24	3,12	1,18	73,8	127,2	1010,5	4,52	12,0	80,0	2,19	3,598	2,57	0,945	0,000	10,0	23,2	39,8	7,6
Muchomor czerwony n=8	Śr	0,468	0,216	0,059	24,5	11,7	0,432	35,5	13,5	3,36	6,21	1,738	2,71	164,0	77,4	3477,5	14,0	11,6	50,8	4,32	1,00	4,10	1,16	0,214	10,1	221,4	114,9	21,4
	Me	0,408	0,200	0,038	20,5	10,3	0,488	32,8	12,9	2,87	2,02	1,423	2,57	113,6	62,3	3482,1	11,0	11,3	43,0	2,12	0,756	3,81	0,975	0,218	8,09	252,2	115,1	12,3
	Min	0,211	0,098	0,013	12,5	5,36	0,011	26,3	10,4	1,35	0,367	0,480	0,612	68,1	41,1	2189,6	6,79	5,45	19,1	0,601	0,026	0,594	0,566	0,119	3,91	9,9	45,4	8,6
	Max	0,952	0,399	0,192	42,2	23,4	0,707	53,2	23,1	6,89	35,3	3,41	4,34	455,3	128,8	4945,3	25,3	21,5	119,7	20,7	2,47	10,9	2,293	0,303	27,6	387,1	181,5	80,5
	SD	0,242	0,092	0,056	10,7	6,46	0,238	8,5	4,1	1,68	11,9	1,20	1,31	124,3	36,8	774,3	6,88	5,04	32,0	6,70	0,916	3,26	0,573	0,092	7,65	126,4	50,9	24,2
Muchomor cytrynowy n=6	Śr	0,157	0,089	0,063	0,936	0,353	0,490	34,8	9,8	4,75	1,97	2,29	3,21	116,6	233,4	2828,1	19,1	22,8	52,5	1,80	1,51	2,25	2,84	1,46	12,9	252,7	109,6	10,6
	Me	0,140	0,085	0,048	0,909	0,296	0,536	33,0	9,8	3,61	1,79	1,32	2,81	110,1	145,1	2648,3	14,8	18,5	47,8	1,84	1,40	1,47	2,84	1,16	7,25	209,0	109,2	9,7
	Min	0,073	0,049	0,024	0,364	0,195	0,046	22,2	5,7	1,70	0,153	0,492	2,01	91,4	56,2	1882,0	7,38	8,02	25,8	0,860	0,058	0,426	1,32	0,283	4,29	184,1	67,5	7,7
	Max	0,297	0,137	0,166	1,68	0,715	0,677	56,4	13,9	10,7	4,98	5,70	5,13	147,5	644,5	3839,1	47,5	44,6	98,0	2,77	3,64	5,52	4,03	3,25	29,2	459,3	177,4	16,0
	SD	0,075	0,034	0,052	0,447	0,193	0,228	11,6	2,8	3,42	1,65	2,10	1,20	25,3	219,7	702,7	14,9	14,5	26,3	0,668	1,25	1,87	1,07	1,29	11,1	105,8	39,9	2,9

Objaśnienia: K-kapelusz; T- Trzon; G- substrat glebowy; n=liczba próbek; Śr-średnia arytmetyczna; Me-mediana; Min-wartość minimalna; Max-wartość maksymalna; SD-odchylenie standardowe;

Koncentracja rtęci w kapeluszach badanych gatunków grzybów jest około dwukrotnie wyższa w stosunku do jej zawartości w trzonach ($BCF_{K/T} \approx 1,7 - 3,0$), a w przypadku maślaka sitarza prawie pięciokrotnie ($BCF_{K/T} \approx 4,6$) - tab. 6 i 7.

Kadm

W przypadku kadmu sytuacja wygląda inaczej (tab. 4 i 5). Mianowicie, najwyższą jego zawartość stwierdzono w owocnikach podgrzybka zajączka (średnio $11,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w kapeluszach i $3,88 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w trzonach) oraz podgrzybka złotawego (średnio $11,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w kapeluszach i $4,83 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w trzonach). Co ciekawe w owocnikach podgrzybka brunatnego kadm nie kumuluje się w tak dużych ilościach (średnio $1,93 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w kapeluszach i $1,35 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w trzonach). Bardzo wysoką średnią zawartość kadmu ($24,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w kapeluszach i $11,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w trzonach), stwierdzono w owocnikach muchomora czerwonego - ale badanie obejmowało tylko 8 próbek. Zawartość kadmu w owocnikach czubajki kani, borowika szlachetnego, kumulatki obszarpanej i koźlarza babki wynosi $2,19-4,79 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.. Natomiast w przypadku pozostałych badanych gatunków (krowiak podwinięty, maślak zwyczajny, maślak sitarz, muchomor cytrynowy) jest niższa niż $1,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. Bardzo wysokie współczynniki bioakumulacji kadmu (tab. 6 i 7) stwierdzono w owocnikach podgrzybka złotawego (średni $BCF_{K/G} = 94,0$) oraz podgrzybka zajączka (średni $BCF_{K/G} = 71,0$), zwłaszcza w porównaniu do owocników czubajki kani (średni $BCF_{K/G} = 10,6$), czy podgrzybka brunatnego (średni $BCF_{K/G} = 27,0$).

Ołów

Najwyższą zawartość ołowiu zaobserwowano kolejno w kapeluszach owocników kumulatki obszarpanej ($4,67 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.), czubajki kani ($2,96 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.) i muchomora cytrynowego ($2,84 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.) - tab. 5. Najniższą zawartość ołowiu zaobserwowano w owocnikach podgrzybka brunatnego, podgrzybka złotawego i podgrzybka zajączka (średnio $\approx 0,9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.) - tab. 4. Zawartość ołowiu jest zazwyczaj wyższa w kapeluszach niż w trzonach owocników (tab. 6 i 7). Wyjątkiem jest maślak sitarz (średni $BCF_{K/T} = 0,2$).

Cynk

Zaobserwowano, że pierwiastkami akumulującymi się w największej ilości w owocnikach grzybów są miedź, żelazo i cynk (tab. 4 i 5; ryc. 4).

Stwierdzono, że owocniki borowika szlachetnego, podgrzybka brunatnego oraz podgrzybka złotawego, koźlarza babki i krowiaka podwiniętego kumulują w dużym stopniu cynk (średnio $113,8-155,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.), nawet dwukrotnie więcej niż owocniki czubajki kani oraz podgrzybka zajączka (odpowiednio: $78,0$ i $64,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.). Potwierdzają to również ich współczynniki bioakumulacji (tab 6 i 7). Średnio $BCF_{K/G}$ dla gatunków o najwyższej zawartości

cynku wynosi 14,5-19,1, a dla pozostałych $BCF_{K/G}$ wynosi 3,5 - 8,8. Niemniej jednak, to w próbkach muchomora cytrynowego ($n = 6$) i muchomora czerwonego ($n = 8$), stwierdzono najwyższą średnią zawartość cynku (odpowiednio: 252,7 i 221,0 $mg \cdot kg^{-1}$ s. m.). Intrygujące jest, że najniższą zawartość cynku odnotowano w owocnikach czubajki kani, podczas gdy gatunek ten wykazuje wysokie zdolności asymilacyjne w stosunku do innych metali.

Miedź

Zdecydowanie najwyższą zawartością miedzi charakteryzują się czubajka kania (średnio 160,6 $mg \cdot kg^{-1}$ s. m. w kapeluszach i 96,4 $mg \cdot kg^{-1}$ s. m. w trzonach), podczas gdy zawartość w owocnikach pozostałych gatunków wynosi od 12,0 $mg \cdot kg^{-1}$ s. m. w kapeluszach maślaka sitarza do 50 $mg \cdot kg^{-1}$ s. m. w kapeluszach krowiaka podwiniętego (tab. 4 i 5).

Żelazo

Średnia zawartość żelaza w kapeluszach czubajki kani, borowika szlachetnego, podgrzybków, koźlarza babki, krowiaka podwiniętego i kumulatki obszarpanej (tab. 4 i 5) wynosi od 52,5 do 75,6 $mg \cdot kg^{-1}$ s. m.. Z kolei w przypadku maślaków i muchomorów koncentracja tego pierwiastka jest znacznie wyższa i wynosi od 116,6 $mg \cdot kg^{-1}$ s. m. w kapeluszach muchomora cytrynowego do 288,2 $mg \cdot kg^{-1}$ s. m. w kapeluszach maślaka zwyczajnego.

Chrom

Zawartość chromu w owocnikach badanych grzybów waha się od 0,39 do 1,97 $mg \cdot kg^{-1}$ s. m. (tab. 4 i 5). Wyjątkami są maślak zwyczajny (średnio 3,96 $mg \cdot kg^{-1}$ s. m. w kapeluszach i 2,13 $mg \cdot kg^{-1}$ s. m. w trzonach), maślak sitarz (średnio 5,66 $mg \cdot kg^{-1}$ s. m. w kapeluszach i 2,47 $mg \cdot kg^{-1}$ s. m. w trzonach) i muchomor czerwony (średnio 6,21 $mg \cdot kg^{-1}$ s. m. w kapeluszach).

Mangan

Stwierdzono, że mangan jest pierwiastkiem o relatywnie podobnej zawartości w kapeluszach badanych gatunków grzybów, a jego średnia zawartość waha się od 8,93 $mg \cdot kg^{-1}$ s. m. (koźlarz babka) do 19,79 $mg \cdot kg^{-1}$ s. m. (krowiak podwinięty). Jednakże odznacza się on wyższą zawartością w trzonach owocników niektórych gatunków grzybów - nawet 42,2 $mg \cdot kg^{-1}$ s. m. w trzonach krowiaka podwiniętego (tab. 4 i 5).

Nikiel

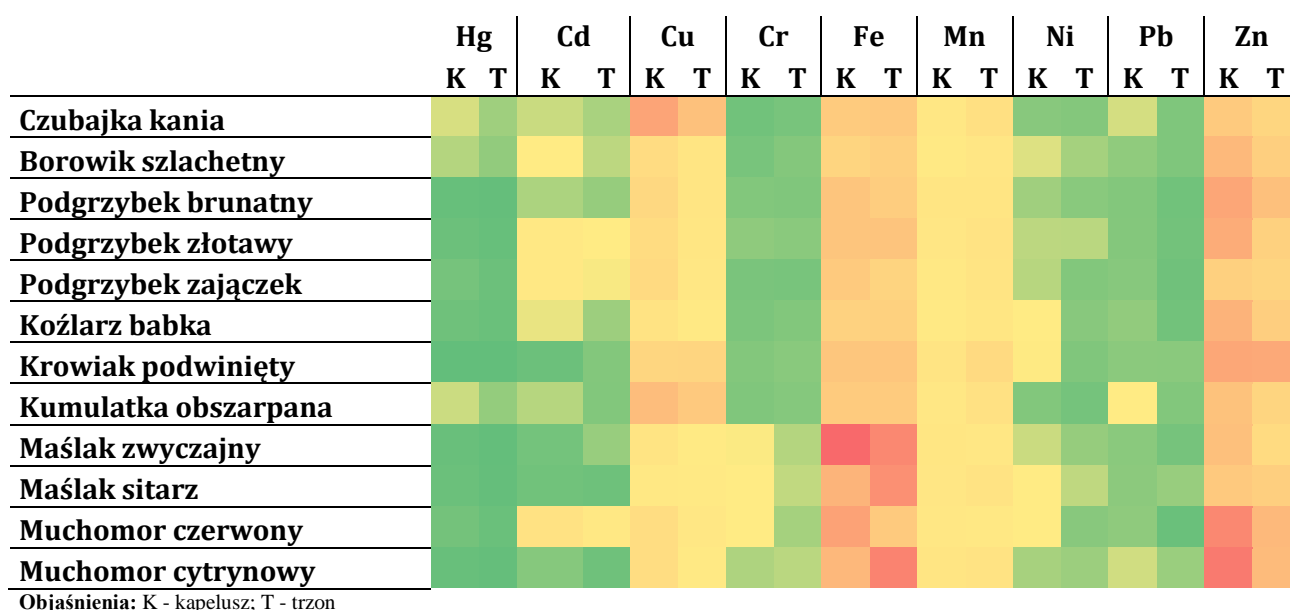
Najwyższą zawartość niklu (tab. 4 i 5) zaobserwowano w kapeluszach koźlarza babki (średnio 5,08 $mg \cdot kg^{-1}$ s. m.) i była ona 5-krotnie wyższa niż w owocnikach czubajki kani (średnio 0,985 $mg \cdot kg^{-1}$ s. m. w kapeluszach i 0,901 $mg \cdot kg^{-1}$ s. m. w trzonach).

4.2. Bioakumulacja pierwiastków według gatunków

Mapa cieplna średniej zawartości badanych pierwiastków w kapeluszach i trzonach zebranych gatunków grzybów pozwala na szybkie wytypowanie gatunków, które charakteryzują się najniższą lub najwyższą zawartością oznaczonych pierwiastków oraz które metale występują w grzybach w najwyższych stężeniach (ryc. 4). Natomiast współczynniki biokumulacji (tab. 6 i 7) wskazują na intensywność gromadzenia lub wykluczania pierwiastków z akumulacji.

Krowiak podwinięty to gatunek, który charakteryzuje się najniższą zawartością prawie wszystkich oznaczonych pierwiastków (ryc. 4, tab. 4). Jedynie miedź, żelazo i cynk kumuluje w znacznych ilościach. Odznacza się najniższą zawartością rtęci i kadmu (odpowiednio średnio: $0,037 \pm 0,055$ i $0,278 \pm 0,992$ mg·kg⁻¹ s. m.) spośród wszystkich badanych gatunków grzybów. Ponadto, bardzo niskie wartości współczynników bioakumulacji wskazują na selektywne pobieranie pierwiastków, zwłaszcza, że średni BCF_{K/G} dla miedzi wynosi 19,0; dla cynku - 15,8; dla kadmu - 1,8; a dla pozostałych pierwiastków < 1,0 (tab. 6).

Ciekawe podobieństwo widoczne jest w wynikach otrzymanych dla trzech gatunków badanych podgrzybków (podgrzybek brunatny, podgrzybek zajęczek, podgrzybek złotawy). Stwierdzono, że zawartość miedzi, chromu, żelaza, manganu, niklu i ołowiu jest zbliżona w owocnikach wszystkich trzech gatunków (tab. 4 i 6; ryc. 4). Z kolei koncentracja kadmu jest podobna tylko w przypadku podgrzybka złotawego i podgrzybka zajęczka (średnio $\approx 11,0$ mg·kg⁻¹ s. m.). Podczas, gdy w owocnikach podgrzybka brunatnego jest pięciokrotnie niższa (średnio $\approx 1,93$ mg·kg⁻¹ s. m.). W przypadku rtęci zaobserwowano, że jej zawartość układu się następująco: podgrzybek brunatny < podgrzybek złotawy < podgrzybek zajęczek (tab. 4).



Ryc. 4. Mapa cieplna średniej zawartości badanych pierwiastków w kapeluszach i trzonach zebranych gatunków grzybów (zielony<żółty<czerwony)

W większości przypadków oznaczone metale gromadzone są w większej ilości w kapeluszach niż w trzonach owocników badanych grzybów ($BCF_{K/T} > 1,0$) - tab. 6 i 7. Wyjątkiem jest mangan, którego stężenie w owocnikach czubajki kani, koźlarza babki, podgrzybka złotawego, kumulatki obszarpanej, maślaka sitarza i borowika szlachetnego jest wyższe w kapeluszu niż w trzonie lub rozkłada się równomiernie ($BCF_{K/T} \approx 1,0-1,1$) w owocnikach krowiaka podwiniętego oraz muchomora cytrynowego (tab. 6 i 7).

Zaobserwowano również średnio wyższą zawartość chromu w trzonach niż w kapeluszach w przypadku borowika szlachetnego i czubajki kani oraz maślaka sitarza i muchomora cytrynowego ($BCF_{K/T} \approx 0,8 - 0,9$) - tab. 6 i 7.

Wartości współczynników bioakumulacji (tab. 6 i 7) wskazują, że najsilniej gromadzonymi metalami w owocnikach czubajki kani są miedź i rtęć (odpowiednio: $BCF_{K/G} = 86,0$ i $55,5$). Z kolei w owocnikach borowika szlachetnego oprócz miedzi i rtęci silnie kumulowany jest kadm ($BCF_{K/G} = 42,7$ i $BCF_{T/G} = 37,3$). Porównując wyniki otrzymane dla czubajki kani i kumulatki obszarpanej stwierdza się podobne zdolności akumulacyjne wobec badanych metali, choć kumulatka obszarpana w większym stopniu gromadzi rtęć niż miedź (odpowiednio $BCF_{K/G} = 86,8$ i $35,4$).

Pomimo stwierdzonej wysokiej zawartości żelaza w owocnikach wszystkich gatunków grzybów ($52,0 - 288,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.), pobieranie tego pierwiastka z podłoża jest ograniczona, gdyż jego współczynniki bioakumulacji są bardzo niskie $\leq 0,2$ (tab. 4-7, ryc. 4). Średnia zawartość tego pierwiastka w pobranych próbkach gleby to $2828,0 - 6772,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. Do pierwiastków, które również są wykluczane z bioakumulacji należą chrom, mangan, nikiel i ołów. Ich średnie współczynniki bioakumulacji są $< 1,0$.

Tab. 6. Współczynniki bioakumulacji ($BCF_{K/G}$ i $BCF_{T/G}$) w kapeluszach i trzonach czubajki kani, borowika szlachetnego, podgrzybka brunatnego, podgrzybka złotawego, podgrzybka zajęczka, koźlarza babki i krowiaka podwiniętego względem zawartości w glebie oraz współczynnik bioakumulacji tych pierwiastków w kapeluszach w stosunku do trzonów ($BCF_{K/T}$) zebranych w latach 2012-2014

BCF	Hg			Cd			Cu			Cr			Fe			Mn			Ni			Pb			Zn		
	K/G	T/G	K/T	K/G	T/G	K/T	K/G	T/G	K/T	K/G	T/G	K/T	K/G	T/G	K/T	K/G	T/G	K/T	K/G	T/G	K/T	K/G	T/G	K/T	K/G	T/G	K/T
Borowik szlachetny																											
śr	55,7	32,0	2,0	42,7	37,3	4,1	20,3	9,8	2,8	0,7	1,2	0,9	<0,1	<0,1	1,0	0,2	0,3	0,8	1,6	0,9	1,8	0,1	0,1	3,9	8,8	6,0	1,9
SD	53,7	30,4	0,6	63,6	87,9	10,8	19,1	10,5	1,8	1,8	2,7	1,2	<0,1	<0,1	0,6	0,2	0,2	0,5	2,1	0,8	1,6	0,1	0,1	5,6	7,7	6,9	1,1
Czubajka kania																											
śr	55,5	28,1	3,0	10,6	7,5	2,0	86,0	54,4	6,3	0,9	1,0	0,8	<0,1	<0,1	1,1	0,2	0,5	0,7	0,5	0,4	1,8	0,4	0,1	4,5	5,9	3,7	1,6
SD	31,1	16,9	5,6	9,8	6,1	2,7	99,6	66,3	14,0	3,1	2,3	0,6	<0,1	<0,1	0,5	0,2	0,6	0,3	0,6	0,9	3,4	0,3	0,1	2,3	5,5	3,2	0,7
Koźlarz babka																											
śr	8,1	4,9	1,7	13,8	10,8	4,7	7,9	6,0	2,8	0,4	0,6	1,3	<0,1	<0,1	1,5	0,7	1,2	0,8	0,9	0,4	2,9	0,1	<0,1	6,0	7,8	4,1	1,9
SD	10,4	5,7	0,5	15,6	20,6	5,9	10,9	15,3	2,0	0,7	1,4	1,4	0,2	0,1	1,1	1,8	3,4	0,5	2,0	0,6	4,7	0,1	0,1	12,9	8,4	3,8	1,1
Krowiak podwinięty																											
śr	0,7	0,6	1,8	1,8	14,7	0,3	19,1	18,6	1,7	0,6	1,1	1,1	<0,1	<0,1	2,8	0,5	1,1	1,0	1,9	0,7	12,6	0,2	0,1	18,7	15,8	14,4	1,7
SD	9,1	4,8	1,7	13,5	43,4	5,7	16,1	18,3	2,4	0,9	3,1	1,3	0,1	0,1	5,3	1,5	3,1	1,0	5,4	1,0	15,6	0,4	0,2	35,2	12,4	10,3	1,6
Podgrzybek brunatny																											
śr	3,0	2,1	1,9	27,0	95,1	2,2	21,1	8,3	3,2	0,4	0,4	2,1	0,1	<0,1	2,0	0,7	1,0	1,7	1,5	1,0	4,7	0,4	0,6	5,5	19,1	11,4	1,9
SD	3,6	5,5	1,6	137,7	1079,8	4,0	37,4	13,8	3,5	0,5	0,5	5,4	0,2	0,2	1,9	2,1	4,4	6,1	4,8	3,4	13,3	4,0	5,2	11,3	50,2	30,5	1,8
Podgrzybek zajęczek																											
śr	13,2	6,7	1,8	71,0	20,2	3,4	19,5	5,0	5,2	0,4	0,3	3,0	<0,1	<0,1	2,9	0,3	0,4	1,4	2,3	0,8	9,7	0,1	<0,1	37,8	5,6	4,3	1,9
SD	20,2	8,3	0,6	165,2	31,0	4,6	19,0	4,3	5,9	0,6	0,3	4,1	<0,1	<0,1	4,1	0,4	0,6	1,6	3,2	1,4	19,2	0,1	<0,1	98,7	6,6	3,9	2,4
Podgrzybek złotawy																											
śr	5,9	2,8	2,1	94,0	41,6	2,8	14,4	5,2	2,9	0,5	0,6	1,5	<0,1	<0,1	1,5	0,3	0,5	0,8	1,8	1,6	3,8	0,1	<0,1	5,2	14,5	6,2	2,9
SD	7,1	3,0	0,8	143,3	69,9	2,1	14,2	4,6	1,6	0,7	1,0	1,5	<0,1	<0,1	1,3	0,3	0,4	0,6	2,6	3,4	6,4	0,1	<0,1	6,5	14,1	8,5	1,8

Objaśnienia: śr - średnia arytmetyczna ; SD-odchylenie standardowe

Tab. 7. Współczynniki bioakumulacji ($BCF_{K/G}$ i $BCF_{T/G}$) w kapeluszach i trzonach kumulatki obszarpanej, maślaka sitarza, maślaka zwyczajnego, muchomora cytrynowego i muchomora czerwonego względem zawartości w glebie oraz współczynnik bioakumulacji tych pierwiastków w kapeluszach w stosunku do trzonów ($BCF_{K/T}$) zebranych w latach 2012-2014

BCF	Hg			Cd			Cu			Cr			Fe			Mn			Ni			Pb			Zn		
	K/G	T/G	K/T	K/G	T/G	K/T	K/G	T/G	K/T	K/G	T/G	K/T	K/G	T/G	K/T	K/G	T/G	K/T	K/G	T/G	K/T	K/G	T/G	K/T	K/G	T/G	K/T
Kumulatka obszarpana																											
śr	87,8	43,2	2,2	8,0	3,7	2,6	35,4	27,5	1,4	0,3	0,4	1,0	<0,1	<0,1	1,0	0,1	0,1	0,8	0,5	0,4	6,8	0,3	0,0	6,9	3,5	2,1	1,9
SD	54,7	31,2	0,4	4,8	3,1	1,0	34,6	25,2	0,6	0,4	0,4	0,7	<0,1	<0,1	0,2	0,0	0,1	0,4	0,6	0,7	13,3	0,1	0,0	2,9	3,0	1,8	0,5
Maślak sitarz																											
śr	6,4	3,0	4,6	1,9	2,5	1,9	3,1	2,4	1,4	2,1	0,9	3,9	<0,1	0,1	0,9	0,5	0,6	0,8	1,8	0,6	9,7	0,2	1,0	0,2	8,5	8,3	1,5
SD	6,8	3,6	7,1	1,8	4,8	1,8	1,8	1,6	0,5	1,4	1,2	3,7	<0,1	<0,1	0,7	0,4	0,4	0,4	1,5	0,5	11,8	0,3	x	x	4,5	8,6	0,8
Maślak zwyczajny																											
śr	11,1	3,4	2,7	2,6	51,3	1,4	10,4	3,8	3,0	1,6	0,8	3,8	0,1	0,1	1,4	0,3	0,3	1,5	1,6	0,9	10,0	0,1	0,1	1,7	6,9	3,1	2,4
SD	6,7	2,0	0,8	2,0	119,6	1,6	7,1	4,1	1,5	2,2	0,9	4,4	0,2	0,1	1,4	0,2	0,3	0,9	2,8	1,1	22,1	0,1	0,1	1,5	3,9	2,7	1,4
Muchomor cytrynowy																											
śr	3,4	1,8	1,8	7,3	3,0	2,7	11,2	2,8	3,7	0,7	0,8	1,5	<0,1	0,1	0,9	0,4	0,4	1,1	1,6	0,7	6,7	0,4	0,3	5,2	23,6	11,5	2,8
SD	2,2	1,0	0,4	14,4	6,1	0,5	9,0	1,6	1,0	0,7	0,8	2,1	<0,1	0,1	0,6	0,4	0,1	1,2	1,5	0,4	12,4	0,2	0,3	6,1	4,7	5,8	2,1
Muchomor czerwony																											
śr	11,1	5,1	2,1	55,5	182,5	2,5	12,3	4,8	2,8	3,5	0,7	4,6	<0,1	<0,1	2,2	0,3	0,3	1,3	5,0	0,5	20,1	0,2	<0,1	8,0	17,9	8,5	1,9
SD	4,8	2,0	0,2	25,4	447,1	1,2	5,1	2,2	1,0	7,8	0,3	9,1	<0,1	<0,1	1,2	0,2	0,2	0,5	12,1	0,4	28,7	0,2	<0,1	9,7	11,0	4,5	0,9

Objaśnienia: śr - średnia arytmetyczna ; SD-odchylenie standardowe; x-brak danych

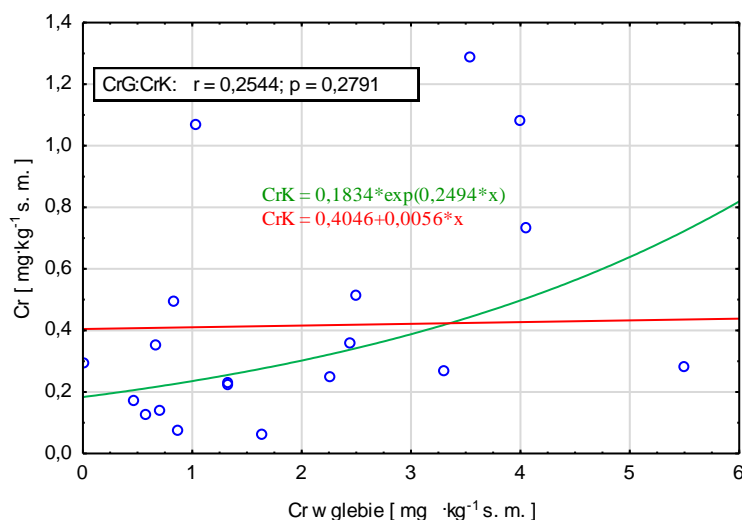
4.3. Korelacje i zależności

Badania wykazały statystycznie istotne zależności między zawartością metali ciężkich w glebie, a w owocnikach grzybów. Niemniej jednak zależności te zazwyczaj stanowią o słabej (R: 0,1-0,3) lub przeciętnej (R: 0,3-0,5) sile korelacji. Wyniki te mają zarówno kierunek ujemny, jak i dodatni. Często pokazują złożoność procesu absorpcji składników mineralnych przez grzyby.

Czubajka kania

Odnosząc się do wyników korelacji otrzymanych dla czubajki kania, stwierdzono, że zawartość ołowiu w trzonach owocników rośnie wraz z zawartością rtęci w glebie (R=0,423) - tab. 8. Podobnie jest w przypadku zawartości chromu w glebie i niklu w kapeluszach (R= 0,504; wysoka siła korelacji) oraz ołowiu w glebie i chromu w kapeluszach (R=0,455). Ponadto odwrotne zależności (ujemne) otrzymano w przypadku kilku pierwiastków, np.: manganu w glebie i miedzi w trzonach (R=-0,466); kadmu w glebie i ołowiu w kapeluszach (R=-0,435). Znaczy to, że czym wyższa zawartość manganu/kadmu w glebie, tym niższa koncentracja odpowiednio miedzi w trzonach i ołowiu w kapeluszach czubajki kania.

W przypadku tego gatunku tylko dla jednego pierwiastka (chromu) zaobserwowano prostą zależność gleba \leftrightarrow kapelusz o dodatniej wysokiej sile korelacji (tab. 8 i ryc. 5). Wartość współczynnika determinacji wskazuje na to, że zawartość chromu w kapeluszach zależy tylko w 26,2% od zawartości tego pierwiastka w glebie. Wykres rozrzutu danych dotyczących zależności zawartości chromu w kapeluszach czubajki kania od zawartości tego pierwiastka w glebie udowodnił, że zależność ta może nie mieć charakteru prostoliniowego, gdyż wartość współczynnika korelacji liniowej Pearson'a nie pokrywa się z wynikiem współczynnika korelacji Spearman'a, jest niższa (0,254) i nieistotna statystycznie.



Ryc. 5. Wykres zależności zawartości chromu w kapeluszach czubajki kania [mg·kg⁻¹ s. m.] od zawartości chromu w glebie [mg·kg⁻¹ s. m.] z symulacją prostej funkcji liniowej oraz funkcji wykładniczej

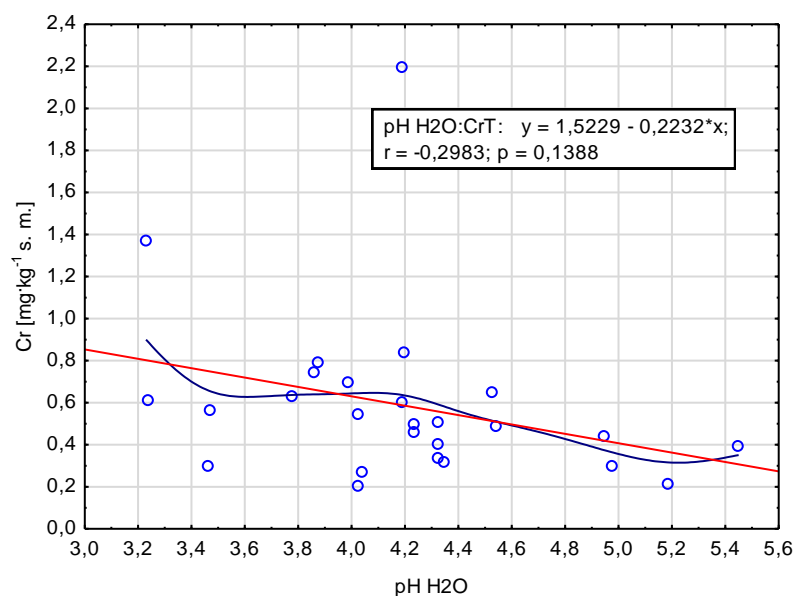
Tab. 8. Statystycznie istotne współczynniki korelacji Spearman'a z wybranymi wartościami współczynników determinacji [%] dla przewodności elektrolitycznej, wartości pH i zawartości pierwiastków w glebie oraz w różnych częściach owocników (kapelusze i trzon) czubajki kani

	Czubajka kania									
	EC	pH _{H2O}	pH _{KCl}	HgG	CdG	CrG	FeG	MnG	PbG	ZnG
pH _{H2O}			0,941	-0,430				0,425		
pH _{KCl}		0,941		-0,419				0,585		
Hg K										-0,444
Cd K	-0,424									
CuT			<u>-0,417</u> 17,4					-0,466		
CrK						<u>0,512</u> 26,2			0,455	
CrT		<u>-0,454</u> 20,6								
MnK										-0,424
MnT			<u>-0,407</u> 16,6							
NiK						0,504				
PbK					-0,435		-0,408			
PbT				0,423						

Pogrubioną czcionką pod kreską zaznaczono wartości współczynnika determinacji R²

Oprócz interakcji między pierwiastkami analiza statystyczna obejmowała również wyznaczenie współczynników korelacji między zawartością pierwiastków w glebie i w owocnikach grzybów, a wartością przewodności elektrolitycznej gleby (EC) i pH mierzonego w wodzie (pH_{H2O}) oraz w 1 M chlorku potasu (pH_{KCl}). Spodziewano się, że wraz z obniżeniem pH i podwyższeniem przewodności elektrolitycznej gleby wzrośnie mobilność i dostępność pierwiastków w glebie dla grzybni. Nie zostało to jednak jednoznacznie potwierdzone przez otrzymane wyniki badań, a wnioskowanie musi być zindywidualizowane według gatunków i pierwiastków.

W przypadku czubajki kani, czym niższe pH gleby tym wyższa zawartość miedzi, chromu (tab. 8) i manganu w trzonach (odpowiednio R=-0,417; -0,454; -0,407). Na podstawie wartości współczynnika determinacji stwierdzono, że odczyn gleby odpowiada za zawartość chromu w trzonach czubajki kani w ponad 20,0% (tab. 8). Jednakże zależność ta nie ma charakteru prostoliniowego, gdyż wartości współczynników korelacji Spearman'a i Pearson'a nie pokrywają się (ryc. 6).



Ryc. 6. Zależność zawartości chromu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w trzonach czubajki kani od wartości $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ gleby pobranej spod owocników z symulacją prostej funkcji liniowej oraz krzywej wygładzonej metodą najmniejszych kwadratów

Nieoczekiwanie, większość statystycznie istotnych wyników dla wszystkich badanych gatunków grzybów wykazała ujemne korelacje o różnej sile (od słabej do bardzo wysokiej) dla przewodności elektrolitycznej i zawartości pierwiastków w owocnikach badanych gatunków grzybów (tab. 8). Oznacza to, że czym wyższa przewodność elektrolityczna gleby, tym niższa zawartość pierwiastków w owocnikach grzybów. Wyjątkami są zależności między przewodnością elektrolityczną w glebie oraz zawartością:

- kadmu w trzonach koźlarza babki ($R=0,398$);
- kadmu w kapeluszach podgrzybka brunatnego ($R=0,158$);
- miedzi w kapeluszach muchomora czerwonego ($R=0,857$; bardzo wysoka siła korelacji);
- manganu w kapeluszach maślaka sitarza ($R=0,826$).

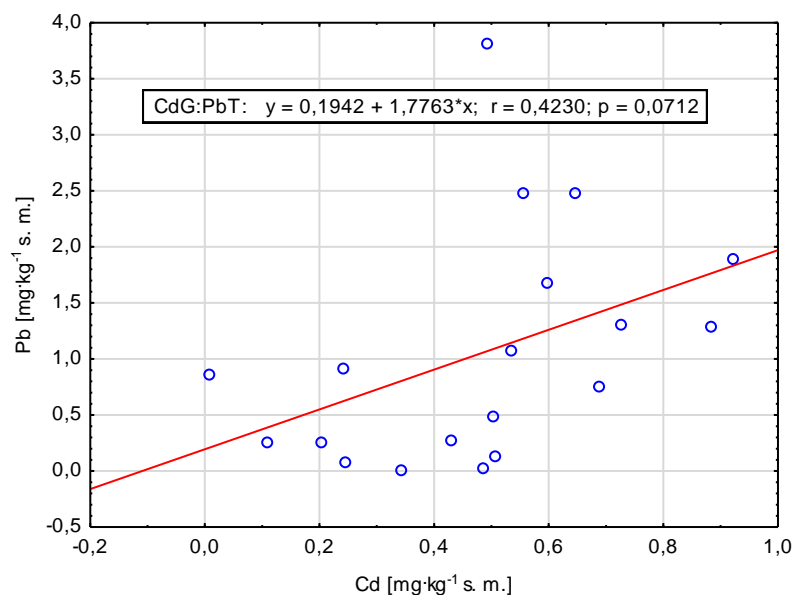
Krowiak podwinięty

Ważną zależność zaobserwowano między zawartością miedzi w glebie a koncentracją tego pierwiastka w trzonach krowiaka podwiniętego ($R=0,370$) - tab. 9. Interesującą wysoką dodatnią korelację stwierdzono między stężeniem kadmu w glebie a zawartością ołowiu w trzonach krowiaka podwiniętego ($R=0,575$). Zależność ta została przedstawiono na wykresie (ryc. 7), gdzie widać, że zależność ta jest zbliżona do prostoliniowej, gdyż wartość współczynnika korelacji Pearson'a jest również wysoka, jednak nieistotna statystycznie.

Tab. 9. Statystycznie istotne współczynniki korelacji Spearman'a dla przewodności elektrolitycznej, wartości pH i zawartości pierwiastków w glebie oraz w różnych częściach owocników (kapelusz i trzon) krowiaka podwiniętego

		Krowiak podwinięty											
		EC	pH _{H2O}	pH _{KCl}	HgG	CdG	CuG	CrG	FeG	MnG	NiG	PbG	ZnG
EC			-0,511	-0,570	0,618		0,382					0,527	
pH _{H2O}		-0,511		0,932	-0,671		-0,397					-0,632	-0,277
pH _{KCl}		-0,570	0,932		-0,646		-0,348					-0,538	
HgT				0,308									
CdK												0,353	
CdT									0,294				
CuT						0,341	0,370	0,372					
CrK			0,297	0,297									
FeK						-0,407							
FeT		-0,436	0,288	0,350									
MnK			0,437	0,398	-0,297								-0,284
MnT		-0,306	0,321	0,302									
NiK						0,282							
PbK												-0,276	-0,294
PbT						0,575							
ZnK										-0,348			-0,300
ZnT						0,385	0,307	0,378			0,288		

Pogrubioną czcionką pod kreską zaznaczono wartości współczynnika determinacji R²



Ryc. 7. Zależność zawartości ołowiu [mg·kg⁻¹ s. m.] w trzonach krowiaka podwiniętego od zawartości kadmu w glebie pobranej spod owocników [mg·kg⁻¹ s. m.] z symulacją prostej funkcji liniowej

Analiza współczynników korelacji pomiędzy wartościami pH gleby i koncentracją metali w owocnikach krowiaka podwiniętego wykazała tylko dodatnie korelacje (tab. 9), przeczące pierwotnej hipotezie wpływu niskiego pH substratu glebowego na wzmożoną absorpcję pierwiastków.

Podgrzybek zajączek

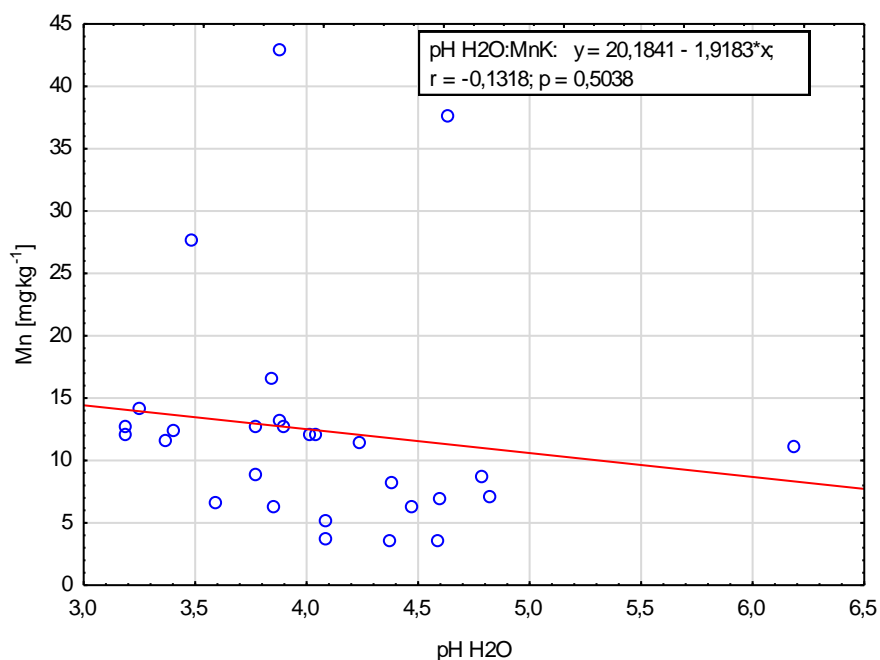
W przypadku owocników podgrzybka zajączka zauważono dodatnie korelacje między zawartością kadmu w glebie, a żelaza ($R=0,512$) i manganu ($R=0,459$) w kapeluszach, a także miedzi w glebie i ołowiu w kapeluszach ($R=0,488$) - tab. 10. Nie otrzymano jednak żadnej dodatniej korelacji między zawartością tego samego pierwiastka w glebie i w owocnikach podgrzybka zajączka.

Stwierdzono statystycznie istotną ujemną korelację między pH_{H_2O} i pH_{KCl} a zawartością manganu w kapeluszach tego gatunku (czym niższe pH tym wyższa zawartość manganu w owocniku) - tab. 10 i ryc. 8. Jednakże zależność ta również nie ma charakteru prostoliniowego.

Tab. 10. Statystycznie istotne współczynniki korelacji Spearman'a oraz wybrane współczynniki determinacji [%] dla przewodności elektrolitycznej, wartości pH i zawartości pierwiastków w glebie oraz w różnych częściach owocników (kapelusz i trzon) podgrzybka zajączka

	Podgrzybek zajączek							
	EC	pH_{H_2O}	pH_{KCl}	HgG	CdG	CuG	CrG	FeG
pH_{H_2O}			0,985	-0,770				
pH_{KCl}		0,985		-0,733				
HgT						-0,412		
CuK							-0,405	
CrT	-0,483	0,456						
FeK					0,512			
MnK		<u>-0,438</u> 19,2	<u>-0,423</u> 17,9		0,459		-0,387	
NiK							-0,447	-0,391
PbK						0,488		

Pogrubioną czcionką pod kreską zaznaczono wartości współczynnika determinacji R^2



Ryc. 8. Zależność zawartości manganu w kapeluszach podgrzybka zajęczka [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] od wartości $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ gleby pobranej spod owocników z symulacją prostej funkcji liniowej

Koźlarz babka

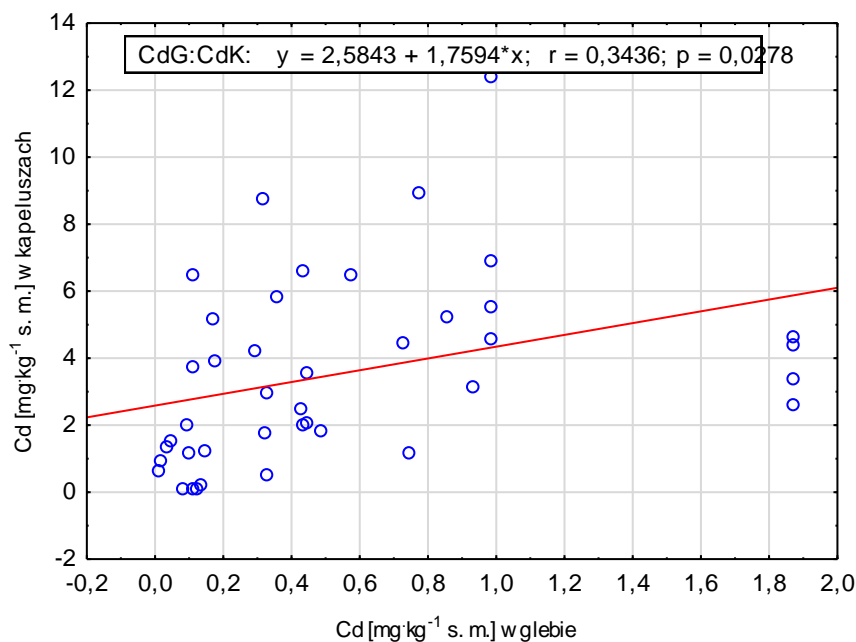
Koźlarz babka to gatunek, dla którego wykazano statystycznie istotną średnią korelację ($R=0,556$) między zawartością kadmu w glebie i w kapeluszach (tab. 11). Co więcej, podobną zależność gleba \Leftrightarrow kapelusz i trzon odnotowano dla chromu (odpowiednio $R=0,481$; $0,379$). Zawartość chromu w glebie odpowiada w 23,1% za zawartość tego pierwiastka w kapeluszach owocników. Co więcej, koncentracja kadmu w glebie odpowiada aż w 30,9% za zawartość kadmu w kapeluszach tego gatunku. Korelacje te potwierdzają wykresy zależności wskazujące na wzrost zawartości wyżej wymienionych pierwiastków w owocnikach koźlarza babki wraz ze wzrostem zawartości tych pierwiastków w glebie (ryc. 9 i 10). Zwraca uwagę również ujemna korelacja ($R=-0,411$) między zawartością miedzi w glebie i w trzonach tego gatunku (czym wyższa zawartość w podłożu, tym niższa w trzonach).

Odnotowano istotną zależność w przypadku zawartości kadmu w kapeluszach koźlarza babki oraz wartości pH podłoża, potwierdzającą, że czym niższa wartość pH gleby, tym wyższa koncentracja kadmu w owocnikach tego gatunku. Wartość współczynnika determinacji wskazuje, że zawartość kadmu zależy niemalże w 40% od pH gleby (tab. 11, ryc. 11).

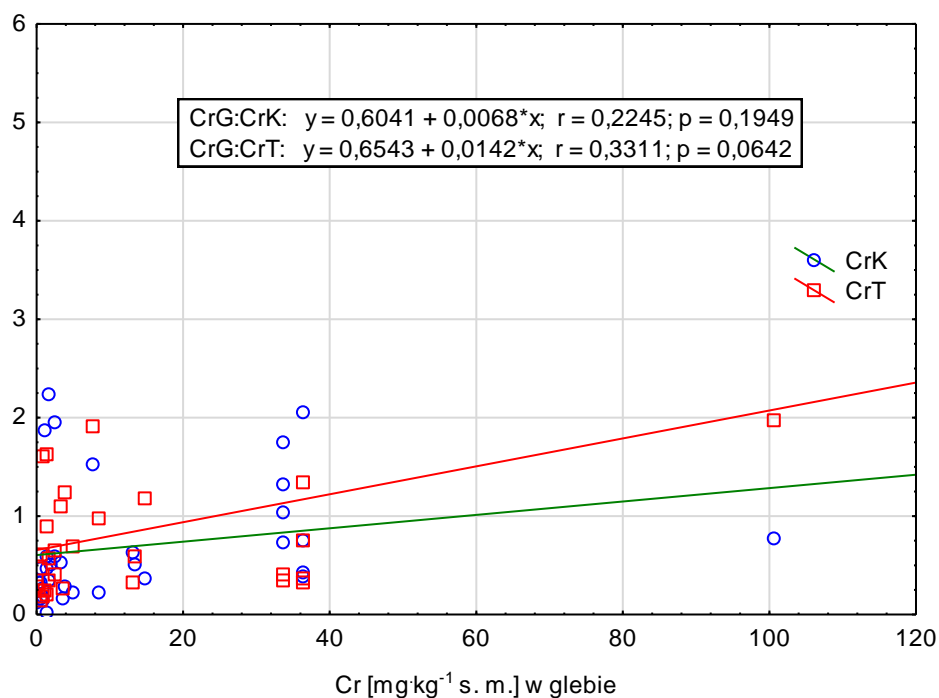
Tab. 11. Statystycznie istotne współczynniki korelacji Spearman'a oraz wybrane współczynniki determinacji [%] dla przewodności elektrolitycznej, wartości pH i zawartości pierwiastków w glebie oraz w różnych częściach owocników (kapelusz i trzon) koźlarza babki

	Koźlarz babka											
	EC	pH _{H2O}	pH _{KCl}	HgG	CdG	CuG	CrG	FeG	MnG	NiG	PbG	ZnG
EC		-0,336	-0,319									
pH _{H2O}	-0,336		0,827	-0,665	-0,317	-0,491				-0,371	-0,619	
pH _{KCl}	-0,319	0,827		-0,448		-0,320			0,427		-0,311	
HgK					-0,361							
CdK		<u>-0,632</u> 39,9	<u>-0,473</u> 22,4	0,650	<u>0,556</u> 30,9	0,516	0,356			0,538	0,520	
CdT	0,398						-0,543					
CuT		0,441		-0,401	-0,401	<u>-0,411</u> 16,9						
CrK						0,349	<u>0,481</u> 23,1					0,365
CrT							<u>0,379</u> 14,4					
FeK							0,370					
FeT		0,364		-0,395	-0,415							
MnT			0,355					0,392				
NiK					0,340							
PbK					0,450					0,450		

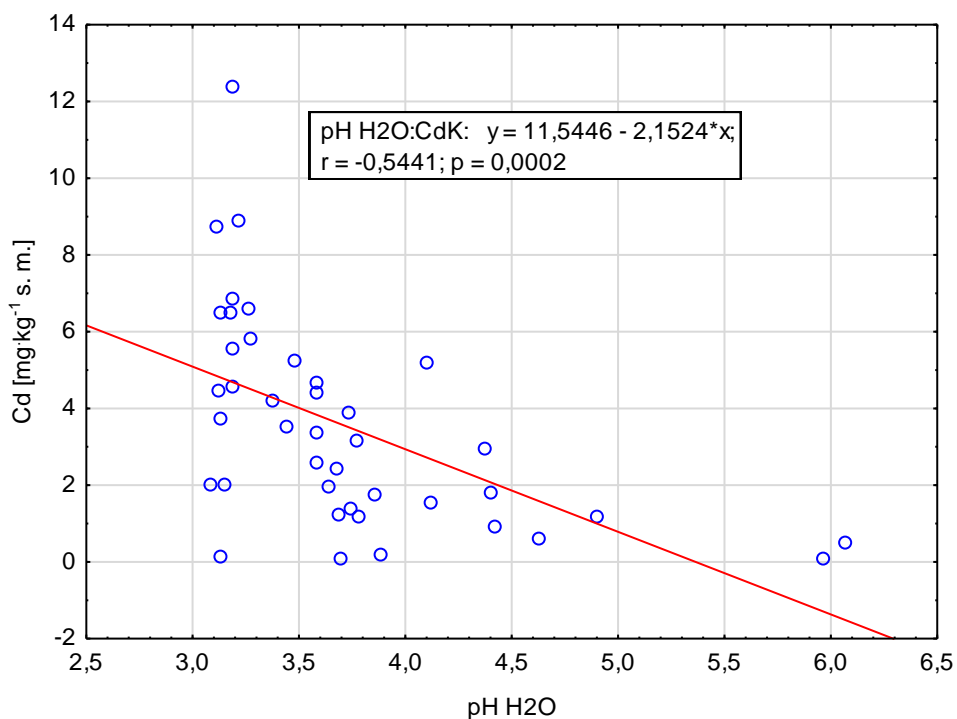
Pogrubioną czcionką pod kreską zaznaczono wartości współczynnika determinacji R²



Ryc. 9. Zależność zawartości kadmu [mg·kg⁻¹ s. m.] w kapeluszach koźlarza babki od zawartości kadmu w glebie pobranej spod owocników [mg·kg⁻¹ s. m.] z symulacją prostej funkcji liniowej



Ryc. 10. Zależność zawartości chromu [mg·kg⁻¹ s. m.] w kapeluszach i trzonach koźlarza babki od zawartości chromu w glebie pobranej spod owocników [mg·kg⁻¹ s. m.] z symulacją prostej funkcji liniowej



Ryc. 11. Zależność zawartości kadmu w kapeluszach koźlarza babki [mg·kg⁻¹ s. m.] od wartości pH_{H₂O} gleby pobranej spod owocników z symulacją prostej funkcji liniowej

Podgrzybek złotawy

Najwięcej korelacji między zawartością tego samego pierwiastka w glebie i w owocnikach stwierdzono w przypadku podgrzybka złotawego (tab. 12). Były to zależności o przeciętnej ($R: 0,3-0,5$) lub niskiej sile korelacji ($R < 0,3$) dla następujących metali:

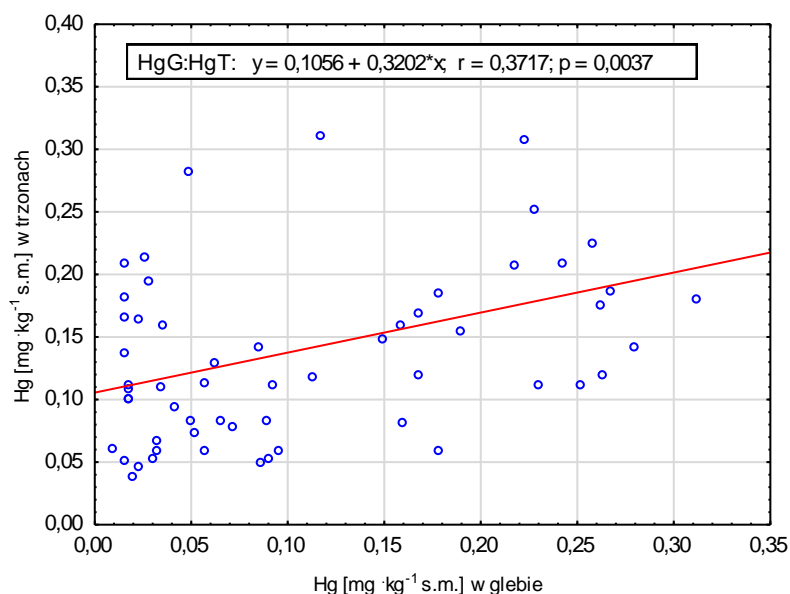
- rtęci w glebie i w trzonach;
- kadmu w glebie oraz w kapeluszach i trzonach;
- chromu w glebie i w kapeluszach;
- manganu w glebie oraz w kapeluszach i trzonach
- niklu w glebie i w trzonach.

Na podstawie wartości współczynników determinacji stwierdzono, że zawartość rtęci w glebie odpowiada w 13,4% za koncentrację tego pierwiastka w trzonach owocników podgrzybka złotawego. Zależność tę zaprezentowano na wykresie (ryc. 12).

Tab. 12. Statystycznie istotne współczynniki korelacji Spearman'a oraz wybrane współczynniki determinacji [%] dla przewodności elektrolitycznej, wartości pH i zawartości pierwiastków w glebie oraz w różnych częściach owocników (kapelusz i trzon) podgrzybka złotawego

	Podgrzybek złotawy									
	pH _{H2O}	pH _{KCl}	HgG	CdG	CuG	CrG	MnG	NiG	PbG	ZnG
EC	-0,320	-0,270	0,566	0,333	0,610	0,458	0,474	0,554	0,576	0,569
pH _{H2O}		0,860							-0,304	
pH _{KCl}	0,860						0,289			
HgK	<u>-0,318</u> 10,1			0,261						
HgT			<u>0,366</u> 13,4	0,456	0,348	0,263	0,267		0,307	
CdK				<u>0,361</u> 13,0	0,317	0,278			0,281	
CdT			0,285	<u>0,302</u> 9,1	0,284	0,275			0,340	
CuK	0,294									
CrK						0,266				
MnK							0,290			
MnT			0,302	0,300		0,358	<u>0,412</u> 17,0	0,279		0,374
NiT						0,323	0,366	<u>0,318</u> 10,1		0,342
PbT			0,700		0,773					
ZnT	0,296			0,299						

Pogrubioną czcionką pod kreską zaznaczono wartości współczynnika determinacji R^2



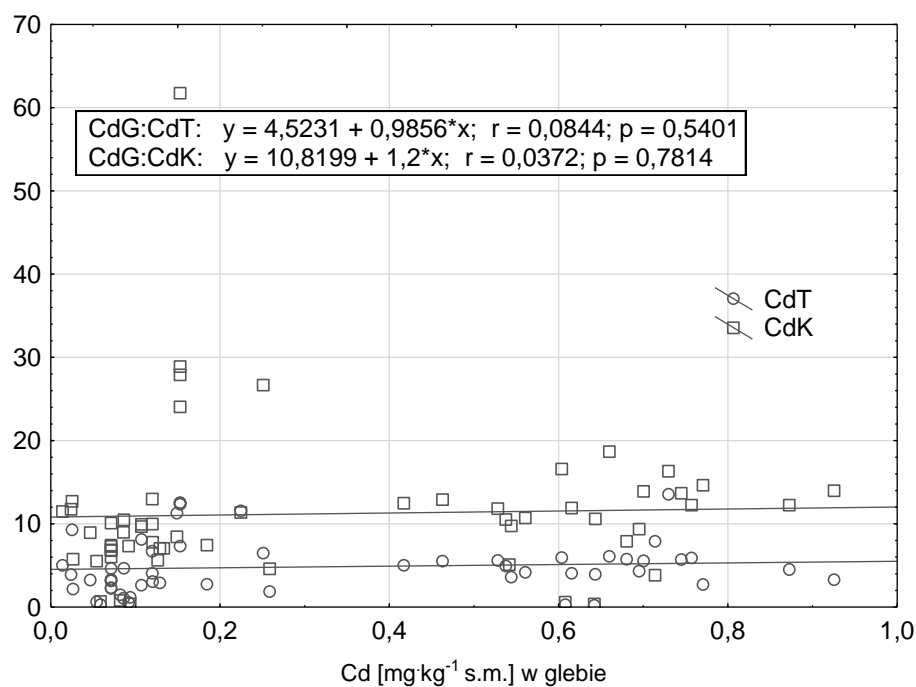
Ryc.12. Zależność zawartości rtęci [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w trzonach podgrzybka złotawego od zawartości rtęci w glebie pobranej spod owocników [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] z symulacją prostej funkcji liniowej

Obliczono również współczynnik korelacji Pearson'a, który był statystycznie istotny i może wskazywać na charakter prostoliniowy tej relacji (ryc. 12).

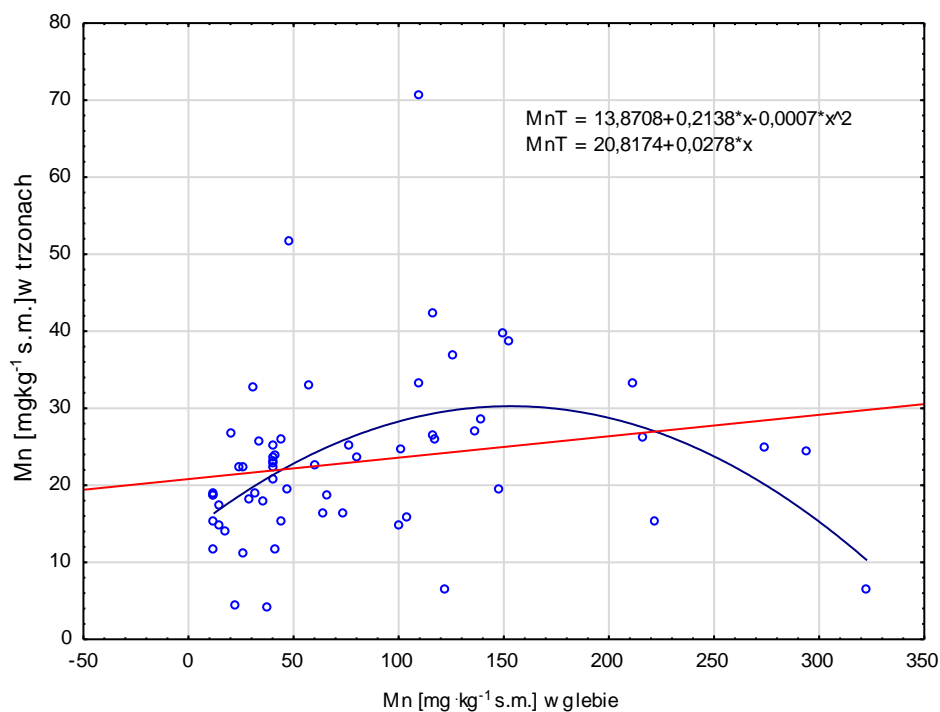
Stwierdzono, że zawartość kadmu w glebie istotnie statystycznie wpływa na akumulację tego pierwiastka w kapeluszach i trzonach owocników podgrzybka złotawego, jednakże odpowiada za nią tylko w 13,0% (dla kapeluszy) i 9,1% (dla trzonów) - tab. 12. Charakter tej zależności został przedstawiony na wykresie (ryc. 13), gdzie rozrzut wyników wskazuje na stosunkowo równomierny rozkład zawartości kadmu w trzonach owocników w stosunku do zawartości kadmu w glebie. Podobnie jest w przypadku kapeluszy, z wyłączeniem kilku znacznie odbiegających wyników.

Odnotowano, że zawartość manganu w glebie wpływa w 17,0% na zawartość tego pierwiastka w kapeluszach podgrzybka złotawego. Zależność tę przedstawiono na wykresie, gdzie obliczono również współczynnik korelacji Pearson'a, którego wartość była niska i statystycznie nieistotna, co wskazuje na inny niż prostoliniowy charakter tej relacji (ryc. 14). Przy zawartości manganu w glebie powyżej $200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. zauważa się spadek zawartości tego pierwiastka w trzonach owocników.

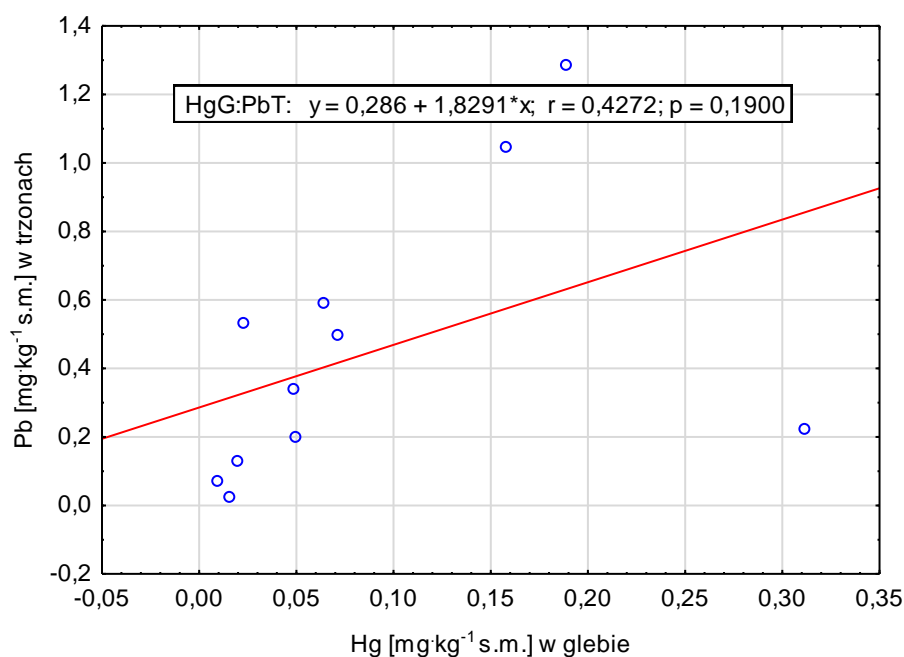
Bardzo wysoką siłą korelacji ($R \geq 0,700$) odznaczał się związek między koncentracją rtęci i miedzi w glebie, a ołowiem w trzonach podgrzybka złotawego (tab. 12). Jednakże zbyt niska liczba oznaczonych próbek zawartości ołowiu w trzonach wpłynęła na wynik korelacji prostoliniowej zaprezentowanej na rycinie 15 - nieistotna statystycznie ($p > 0,05$), dlatego też ważne jest uwzględnienie wyniku współczynnika korelacji Spearman'a.



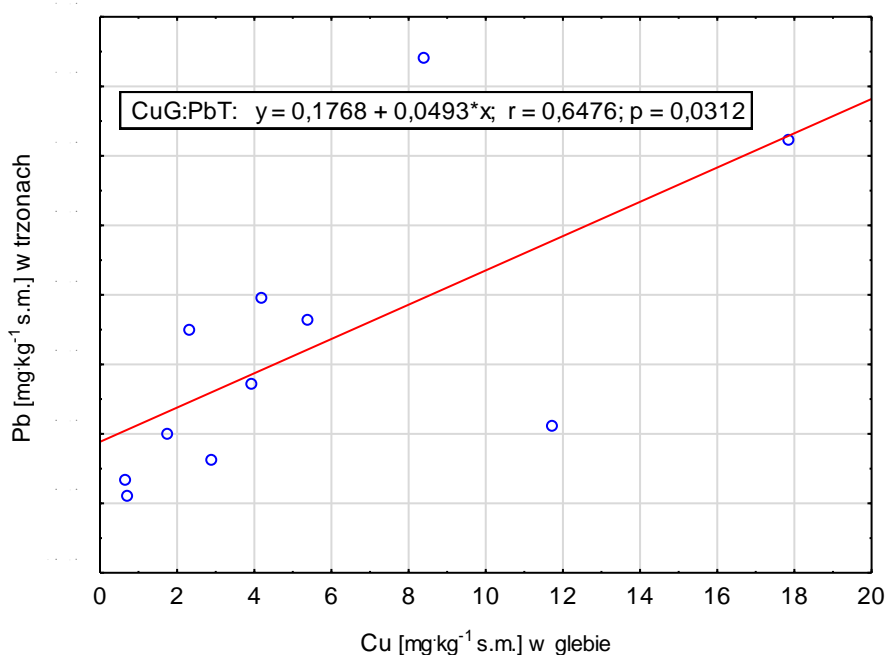
Ryc. 13. Zależność zawartości kadmu [mg·kg⁻¹ s. m.] w kapeluszach (K) i trzonach (T) podgrzybka złotawego od zawartości kadmu w glebie pobranej spod owocników [mg·kg⁻¹ s. m.] z symulacją prostej funkcji liniowej



Ryc. 14. Zależność zawartości manganu [mg·kg⁻¹ s. m.] w trzonach podgrzybka złotawego od zawartości manganu w glebie pobranej spod owocników [mg·kg⁻¹ s. m.] z symulacją prostej funkcji liniowej i krzywej wielomianowej



Ryc. 15. Zależność zawartości ołowiu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w trzonach podgrzybka złotawego od zawartości kadmu w glebie pobranej spod owocników [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] z symulacją prostej funkcji liniowej



Ryc. 16. Zależność zawartości ołowiu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w trzonach podgrzybka złotawego od zawartości miedzi w glebie pobranej spod owocników [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] z symulacją prostej funkcji liniowej

Nie zaobserwowano żadnej statystycznie istotnej zależności między przewodnością elektrolityczną gleby a zawartością pierwiastków w owocnikach podgrzybka złotawego (tab. 12). Znalaziono z kolei, ujemną korelację między wartościami $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ próbek gleby, a koncentracją rtęci w kapeluszach tego gatunku ($R=-0,318$), potwierdzającą hipotezę pierwotną.

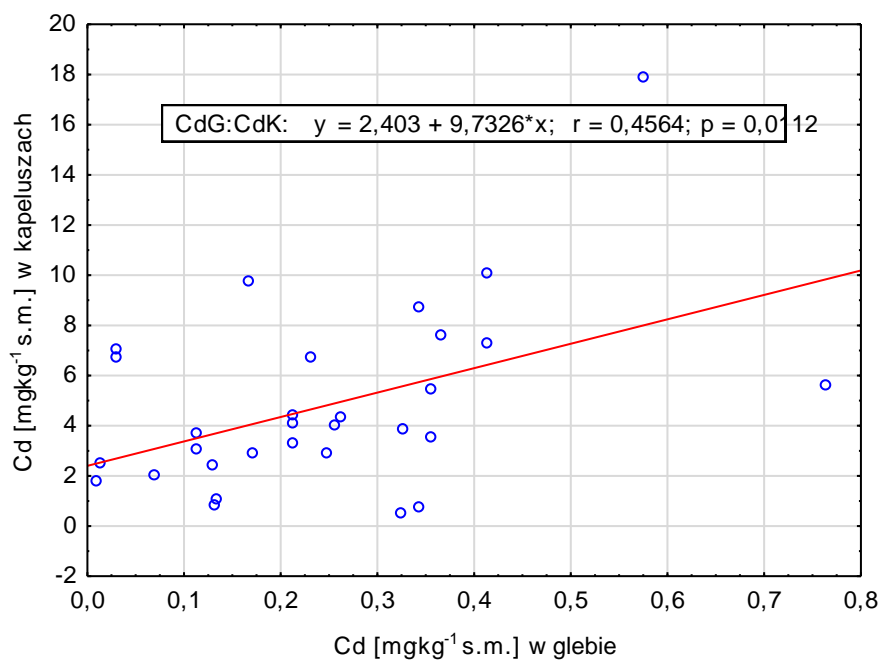
Borowik szlachetny

Tak jak w przypadku podgrzybka złotawego, podobną dodatnią korelację pomiędzy zawartością kadmu w glebie i w kapeluszach zaobserwowano w owocnikach borowika szlachetnego ($R=0,441$) - tab. 14. Może to świadczyć o podobnie wykształconym mechanizmie pobierania pierwiastków. Zawartość kadmu w glebie wpływa w 19,4% na zawartość tego pierwiastka w kapeluszach borowika szlachetnego. Zależność ta została przedstawiona na wykresie (ryc. 17.), gdzie podana wartość współczynnika korelacji Pearson'a jest wyższa od wartości współczynnika Spearman'a i może świadczyć o istnieniu zależności o charakterze prostoliniowym.

Tab. 13. Statystycznie istotne współczynniki korelacji Spearman'a oraz wybrane współczynniki determinacji [%] dla przewodności elektrolitycznej, wartości pH i zawartości pierwiastków w glebie oraz w różnych częściach owocników (kapelusz i trzon) borowika szlachetnego

		Borowik szlachetny									
	EC	pH _{H2O}	pH _{KCl}	HgG	CdG	CuG	CrG	MnG	NiG	PbG	ZnG
EC				0,525		0,448			0,531	0,441	0,449
pH _{H2O}			0,617	-0,528		-0,378		0,456		-0,592	
pH _{KCl}		0,617		-0,375		-0,361				-0,518	
CdK					0,441 19,4						
CrK					-0,419						
CrT		0,455	0,479	-0,431						-0,422	
FeK	-0,513										
FeT			0,549								
MnK											-0,396
MnT							-0,433				
NiK	-0,492										
NiT		0,706	0,482	-0,517			-0,439			-0,531	
PbK											-0,373

Pogrubioną czcionką pod kreską zaznaczono wartości współczynnika determinacji R^2



Ryc. 17. Zależność zawartości kadmu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w kapeluszach borowika szlachetnego od zawartości kadmu w glebie pobranej spod owocników [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] z symulacją prostej funkcji liniowej

Otrzymane statystycznie istotne korelacje między oznaczonym pH gleby a stężeniami metali w owocnikach borowika szlachetnego były dodatnie, więc nie wykazano wpływu niskiego odczynu gleby na kumulację pierwiastków w owocnikach (tab. 13). Aczkolwiek zaobserwowano bardzo wysoką dodatnią korelację ($R=0,706$) między wartością $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ gleby pobranej spod owocników a zawartością niklu w trzonach tego gatunku.

Podgrzybek brunatny

Podgrzybek brunatny to najliczniejszy pod względem ilości badanych próbek gatunek. Niestety stwierdzono jedynie słabe statystycznie istotne dodatnie korelacje między zawartością kadmu w glebie i w trzonach tego gatunku ($<0,2$) - tab. 14. Dodatnią, ale także słabą, korelację wskazano również w przypadku stężenia ołowiu w glebie i w kapeluszach podgrzybka brunatnego ($<0,2$). Co więcej, odwrotną (ujemną) zależność odnotowano dla zawartości ołowiu w glebie i w trzonach tego gatunku.

Spostrzeżono, że czym niższa wartość pH gleby tym wyższa zawartość kadmu w kapeluszach i trzonach oraz ołowiu w kapeluszach podgrzybka brunatnego (tab. 14).

Tab. 14. Statystycznie istotne współczynniki korelacji Spearman'a oraz wybrane współczynniki determinacji [%] dla przewodności elektrolitycznej, wartości pH i zawartości pierwiastków w glebie oraz w różnych częściach owocników (kapelusz i trzon) borowika szlachetnego

	Podgrzybek brunatny											
	EC	pH _{H2O}	pH _{KCl}	HgG	CdG	CuG	CrG	FeG	MnG	NiG	PbG	ZnG
EC		-0,373	-0,418	0,460	0,229	0,417	0,179		0,256	0,282	0,422	0,423
pH _{H2O}	-0,373		0,880	-0,498		-0,257			0,148	-0,248	-0,500	-0,241
pH _{KCl}	-0,418	0,880		-0,446		-0,209				-0,176	-0,430	-0,205
HgK					0,351			0,177				
HgT					0,269							
CdK	0,158	<u>-0,451</u> 20,3	<u>-0,450</u> 20,3	0,243					-0,171		0,220	
CdT		<u>-0,201</u> 4,0	<u>-0,258</u> 6,7		<u>0,173</u> 3,0							
CuK									-0,152			
CrK		0,236	0,240									
CrT		0,168	0,219									
FeK			0,158		-0,291					-0,157		
FeT	-0,237	0,193	0,237	-0,188	-0,218			<u>-0,205</u> 4,2			-0,211	-0,177
MnT		0,207	0,169									
NiK					0,203	0,201						
NiT					0,220			0,152	0,155			
PbK		<u>-0,176</u> 3,1		0,175							<u>0,170</u> 2,9	
PbT		0,248	0,252	-0,335		-0,234					<u>-0,278</u> 7,7	-0,276
ZnK	-0,231		0,147		-0,328	-0,148		-0,165	-0,262			<u>-0,289</u> 8,3

Pogrubioną czcionką pod kreską zaznaczono wartości współczynnika determinacji R²

Pozostałe gatunki

Wyniki badań dla gatunków o liczebności próbek <10 (muchomor czerwony, muchomor cytrynowy, maślak sitarz, maślak zwyczajny i kumulatka obszarpana) wykazywały wyższe wartości współczynników korelacji Spearman'a. Jednakże niska liczba próbek nie daje jednoznacznego obrazu zjawiska akumulacji pierwiastków przez te gatunki.

Niemniej jednak zaobserwowano silną dodatnią korelację pomiędzy zawartością manganu w glebie i w trzonach muchomora cytrynowego oraz między koncentracją ołowiu w glebie i kapeluszach kumulatki obszarpanej.

Wykazano również bardzo silny związek między obniżeniem wartości pH substratu glebowego a zawartością kadmu w kapeluszach i trzonach oraz ołowiu w kapeluszach muchomora cytrynowego (odpowiednio R= -0,943; -0,886).

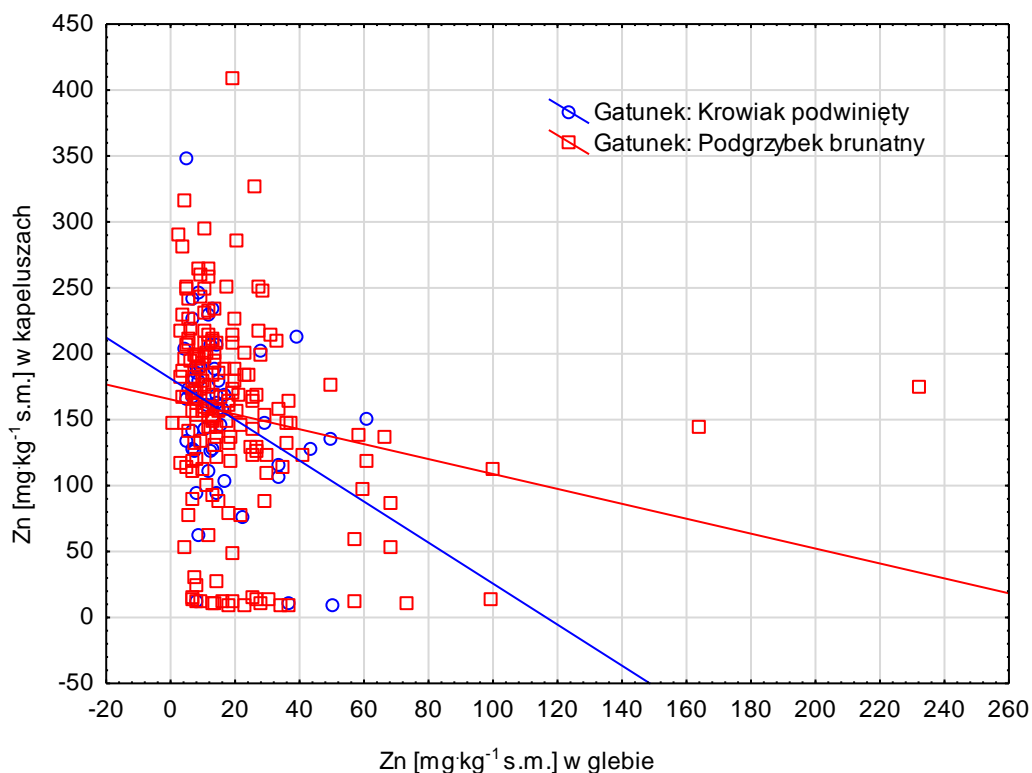
Stwierdzono, że czym wyższa zawartość ołowiu w glebie, tym niższa jego koncentracja w kapeluszach muchomora czerwonego (R=-0,857). Niemniej jednak badanie obejmowało tylko 8 próbek grzybów i gleby.

Zaobserwowano również statystycznie istotne dodatnie korelacje między wartościami pH gleby a zawartością kadmu w kapeluszach i trzonach oraz niklu w kapeluszach muchomora czerwonego.

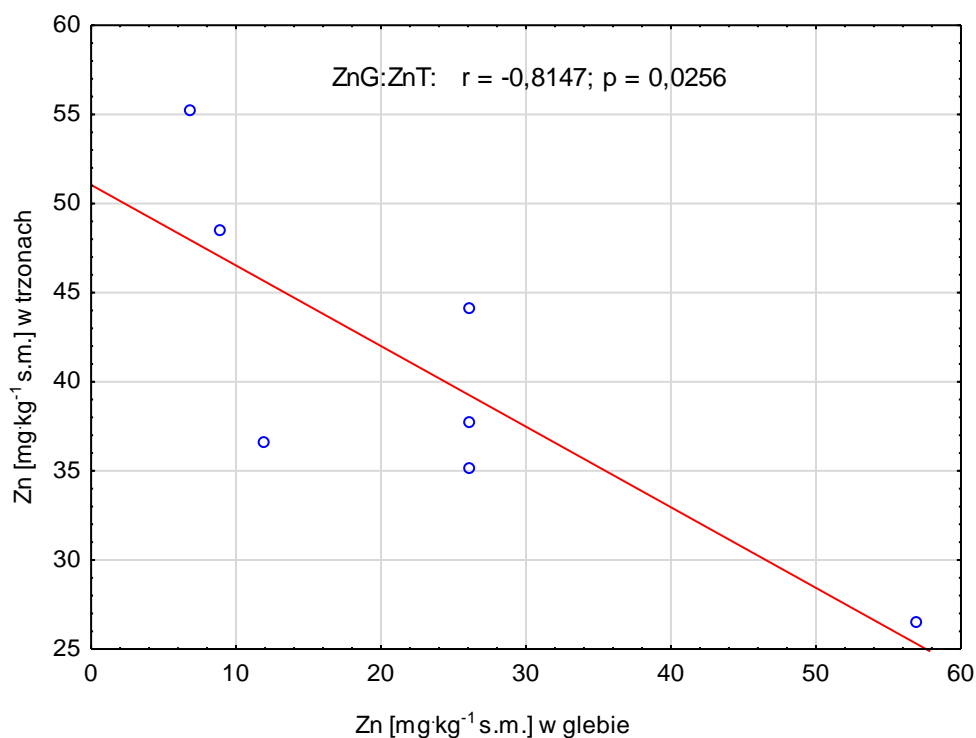
W przypadku próbek maślaka sitarza nie stwierdzono dodatniej zależności między zawartością tego samego pierwiastka w glebie i w owocnikach.

Z kolei dla owocników maślaka zwyczajnego wskazano silną dodatnią korelację między zawartością kadmu w glebie i w kapeluszach ($R=0,778$) oraz ujemną korelację dla niklu w glebie i w trzonach tego gatunku ($R=-0,778$).

Bardzo interesującą ujemną zależność wskazano między zawartością cynku w glebie a jego koncentracją w trzonach maślaka zwyczajnego, kapeluszach krowiaka podwiniętego (tab. 9) i podgrzybka brunatnego (tab. 14), choć pierwiastek ten jest silnie akumulowany przez te gatunki (odpowiednio $BCF=6,9; 15,8; 19,1$). Zależności te zaprezentowano na wykresach (ryc. 18 i 19).



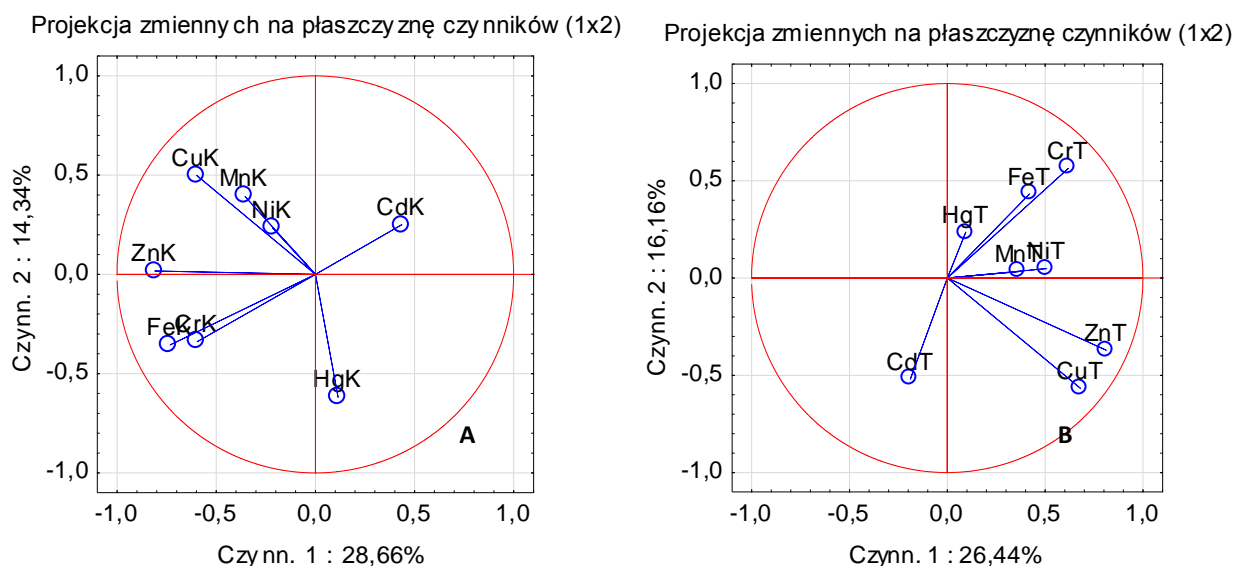
Ryc. 18. Zależność zawartości cynku [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w kapeluszach podgrzybka brunatnego i krowiaka podwiniętego od zawartości cynku w glebie pobranej spod owocników [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] z symulacją prostej funkcji liniowej



Ryc. 19. Zależność zawartości cynku [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w trzonach maślaka zwyczajnego od zawartości cynku w glebie pobranej spod owocników [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] z symulacją prostej funkcji liniowej

4.4. Analiza głównych składowych (PCA)

Dodatkowo wykonano analizę głównych składowych (PCA) na podstawie korelacji zawartości pierwiastków w kapeluszach i w trzonach owocników (tab. A3 i A5). Zarówno w przypadku kapeluszy, jak i trzonów wykazano, że aż 5 składowych obrazuje odpowiednio 80% i 81% przedstawionych zależności, z czego pierwsze 2 składowe przedstawiają 43% (kapelusze) i 42,6% (trzony) zależności, a kolejne składowe wnoszą zaledwie 10-12% do modelu. W związku z powyższym przedstawiono graficznie jedynie projekcje zmiennych na płaszczyznę czynników dla pierwszych 2 składowych (ryc. 20). Stwierdzono, że kadm i rtęć w kapeluszach to pierwiastki, które są kumulowane całkowicie osobno. Z kolei żelazo i chrom mogą być gromadzone razem, tak jak mangan i nikiel. W przypadku trzonów kadm jest również wyraźnie odseparowany od pozostałych pierwiastków i ujemnie skorelowany z rtęcią, przy czym korelacja rtęci z przedstawionymi składowymi jest niska. Tak samo, jak w przypadku kapeluszy można zauważyć pary pierwiastków gromadzonych podobnie. Są to: żelazo i chrom; mangan i nikiel i tym razem wyraźnie cynk i miedź. Należy zauważyć, że kadm i rtęć to metale ciężkie o najwyższej masie atomowej (odpowiednio $112,41$ i $200,59 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), które są pierwiastkami ksenobiotycznymi dla organizmów żywych, nie pełniącymi żadnej roli w procesach życiowych.



Ryc. 20. Wykres ładunków (korelacji) opartych na zawartości metali ciężkich w kapeluszach (A) i w trzonach (B) badanych podgrzybków brunatnych na płaszczyźnie pierwszej i drugiej składowej

4.5. Statystyczne porównanie zawartości pierwiastków między gatunkami

Porównano zawartość badanych pierwiastków (tab. 15) w owocnikach zebranych gatunków grzybów o liczbie próbek większej niż 25 i zaobserwowano statystycznie istotne różnice (test Kruskal'a-Wallis'a dla $p \leq 0,003$, z poprawką Bonferroniego).

Stwierdzono, że czubajka kania i krowiak podwinięty to gatunki, które różnią się statystycznie istotnie zawartością wielu metali ciężkich (w trzonach i kapeluszach ich owocników) od pozostałych badanych gatunków grzybów. Co więcej, krowiak podwinięty kumuluje zdecydowanie mniejsze ilości badanych pierwiastków, czubajka kania - przeciwnie. Jednakże czubajka kania różni się od koźlarza babki tylko zawartością miedzi (zarówno w kapeluszach, jak i w trzonach owocników) i ołowiu (w kapeluszach), przy czym mediana zawartości miedzi w kapeluszach czubajki kani ($Me = 103,9 \pm 45,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$) jest ok 13 razy wyższa niż w kapeluszach koźlarza babki ($Me = 7,8 \pm 5,6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$) oraz zawartością ołowiu w kapeluszach - 2,75 razy wyższa zawartość u czubajki kania (tab. 4). Podobne różnice w zawartości miedzi i ołowiu zaobserwowano między owocnikami czubajki kania i borowika szlachetnego. Dodatkowo czubajka kania różni się od borowika szlachetnego zawartością niklu w kapeluszach. Tym razem to w kapeluszach borowika szlachetnego odnotowano 2,75 razy wyższą zawartość niklu niż w kapeluszach czubajki kania.

Nie zaobserwowano żadnej statystycznie istotnej różnicy w koncentracji analizowanych pierwiastków przez borowika szlachetnego i koźlarza babkę (tab.15). Podobnie jest w przypadku owocników podgrzybka złotawego i podgrzybka zajęczka - żadnej statystycznie istotnej różnicy.

Natomiast koźlarz babka i podgrzybek zajęczek różnią się tylko zawartością miedzi w kapeluszach badanych owocników. Przy czym to w kapeluszach podgrzybka zajęczka zaobserwowaną wyższą zawartość tego pierwiastka ($Me=37,2\pm 21,4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$) niż w kapeluszach koźlarza babki ($18,7\pm 13,9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$). Z kolei borowik szlachetny różni się od podgrzybka zajęczka tylko zawartością niklu w trzonach kumulując 3 razy większe ilości tego pierwiastka. Na podstawie wykonanych analiz można stwierdzić podobieństwo w sposobie gromadzenia metali ciężkich w owocnikach przez koźlarza babkę, borowika szlachetnego i podgrzybka zajęczka, a także przez podgrzybka złotawego i podgrzybka zajęczka.

Tab. 15. Statystycznie istotne różnice w kumulacji pierwiastków przez badane gatunki grzybów

	Czubajka kania	Borowik szlachetny	Podgrzybek brunatny	Podgrzybek złotawy	Podgrzybek zajęczek	Koźlarz babka
Borowik szlachetny	CuK, CuT, NiK, PbK					
Podgrzybek brunatny	HgK, HgT, CuK, CuT, PbK, PbT, ZnK, ZnT	HgK, HgT, CdK, FeK, MnK, NiK, NiT, ZnT				
Podgrzybek złotawy	HgK, HgT, CdK, CdT, CuK, CuT, CrK, NiK, PbK,	HgT, CrK, FeK, MnK,	HgK, HgT, CdK, CdT, CrK, ZnT			
Podgrzybek zajęczek	HgK, HgT, CuK, CuT, NiK, PbK	NiT	HgK, HgT, CdK, CdT, MnK, NiK, ZnK			
Koźlarz babka	CuK, CuT, PbK,		HgK, HgT, CuK, CuT, FeK, MnK, ZnT	CdK, CdT, CuK, FeK, MnK	CuK	
Krowiak podwinięty	HgK, HgT, CdK, CuK, CuT, PbK, ZnK, ZnT	HgK, HgT, CdK, CdT, CuT, FeK, MnK, MnT, NiT, ZnT	HgK, HgT, CdK, CuT, MnT	HgK, HgT, CdK, CdT, CuT, ZnT	HgK, HgT, CdK, CdT, CuT, ZnK, ZnT	HgK, HgT, CdK, CuK, CuT, MnK, ZnT

Objaśnienia: K - kapelusz; T - trzon

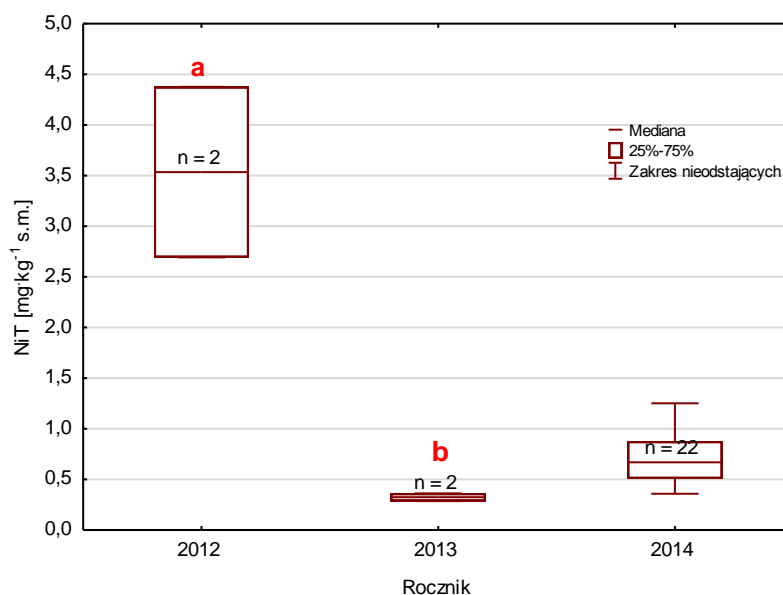
4.6. Porównanie zawartości pierwiastków w obrębie gatunku na przestrzeni lat 2012-2014

Wykonano porównanie zawartości poszczególnych metali ciężkich w owocnikach badanych gatunków grzybów dla 3 roczników zbioru: 2012 - 2013 - 2014 (test Kruskala-Wallisa dla $p \leq 0,017$, z poprawką Bonfferoniego).

Wyniki, w których znaleziono statystycznie istotne różnice zaprezentowano na wykresach (ryc. 21-41). Różnice zaznaczono innymi literami alfabetu (a, b, c lub A, B). Jeżeli na wykresie zaprezentowano jednocześnie wyniki tego samego pierwiastka dla kapeluszy i trzonów to nadano im do porównania małe i wielkie litery alfabetu, aby wyodrębnić różnice w obu grupach badawczych.

Czubajka kania

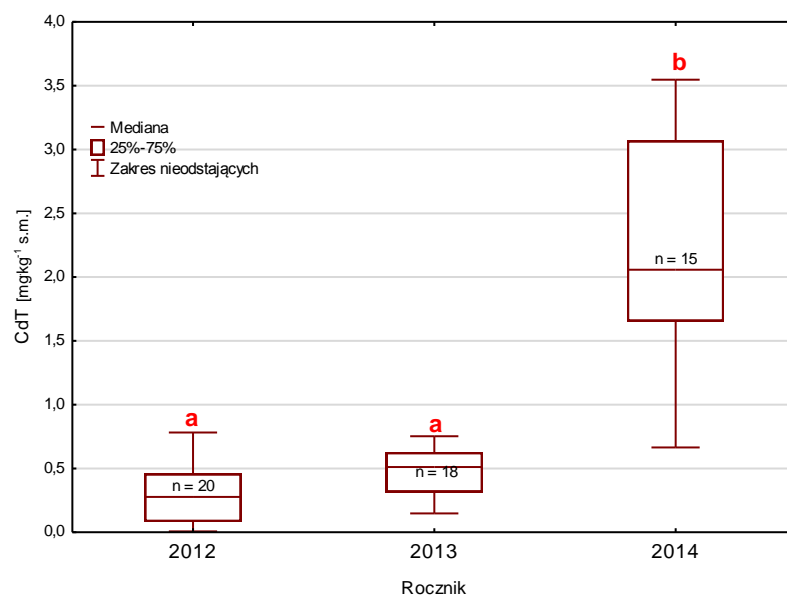
Okazało się, że zawartość niklu w trzonach owocników czubajki kania (ryc. 21) jest istotnie niższa w roku 2013 ($Me=0,324 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$) w stosunku do wyników z 2012 roku ($Me=3,53 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$). Pozostałe wyniki zawartości pierwiastków nie różniły się istotnie statystycznie na przestrzeni trzech zaprezentowanych lat zbioru.



Ryc. 21. Mediana zawartości niklu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$] w trzonach owocników czubajki kania w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi ($a \neq b$) statystycznie istotnymi różnicami ($p \leq 0,017$)

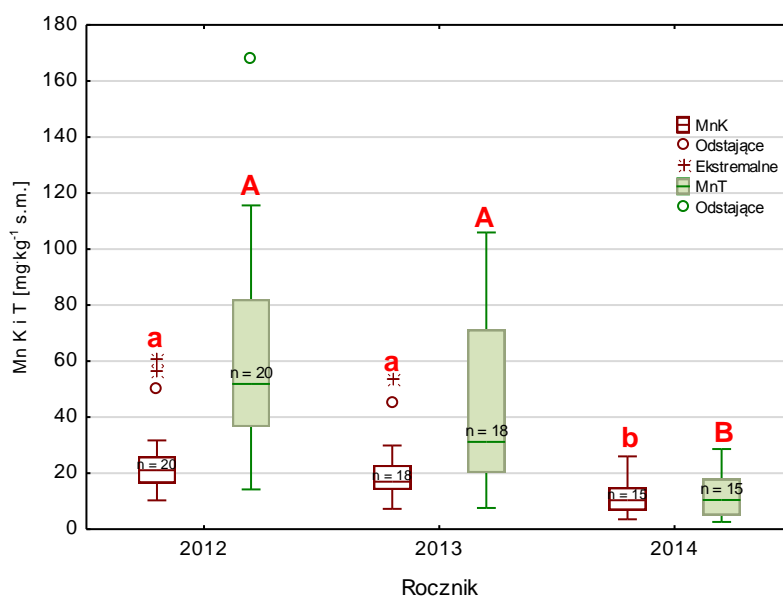
Krowiak podwinięty

W przypadku krowiaka podwiniętego wskazano o wiele więcej różnic w czasie. Mianowicie stwierdzono, że zawartości kadmu w trzonach w latach 2012-2013 (odpowiednio $Me=0,277$ i $0,512 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$) są istotnie niższe od zawartości tego pierwiastka w trzonach owocników zebranych w 2014 roku ($Me=2,06 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$) - ryc. 22.



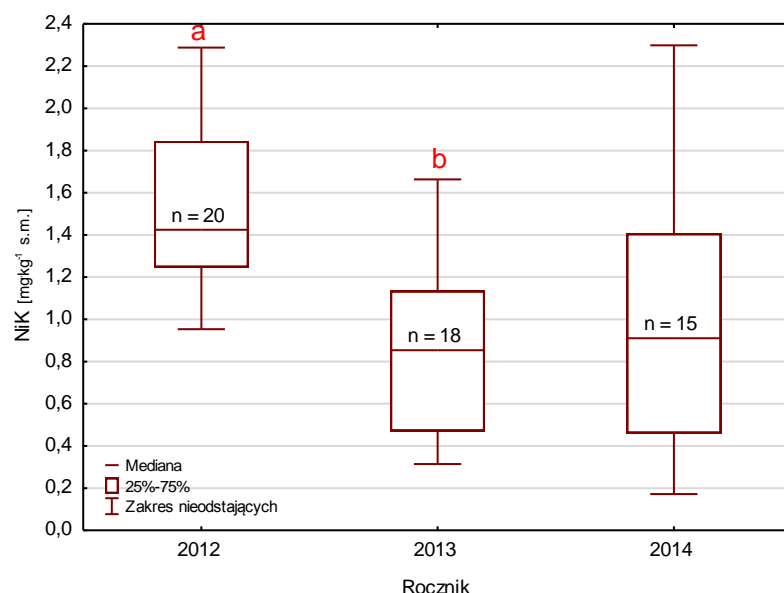
Ryc. 22. Mediana zawartości kadmu [mg·kg⁻¹ s. m.] w trzonach owocników krowiaka podwiniętego w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi (a≠b) statystycznie istotnymi różnicami (p≤0,017)

Z kolei zawartość manganu w kapeluszach i trzonach krowiaka podwiniętego była istotnie niższa w roku 2014 niż w latach 2012-2013 (ryc. 23).



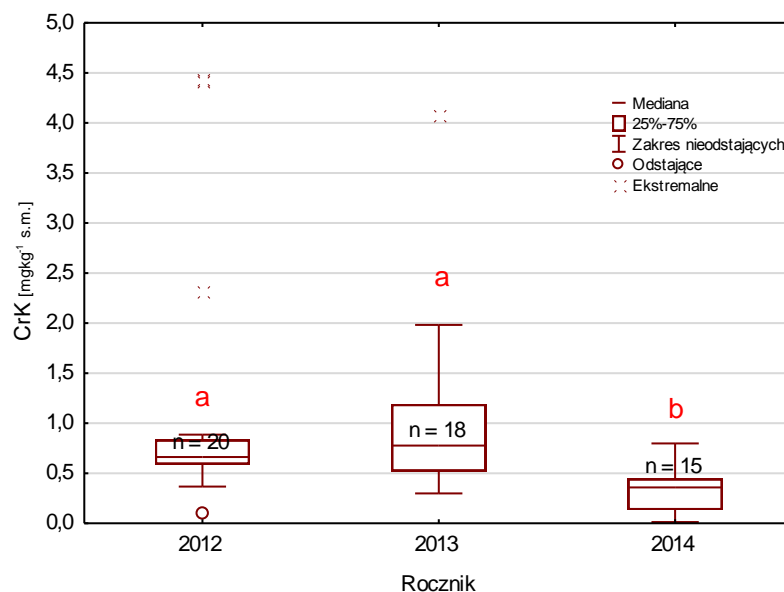
Ryc. 23. Mediana zawartości manganu [mg·kg⁻¹ s. m.] w kapeluszach i trzonach owocników krowiaka podwiniętego w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi (a≠b; A≠B) statystycznie istotnymi różnicami (p≤0,017)

W 2012 roku zawartość niklu w kapeluszach krowiaka podwiniętego była istotnie wyższa (Me=1,42 mg·kg⁻¹ s. m.) niż w roku 2013 (Me=0,853 mg·kg⁻¹ s. m.) - ryc. 24.



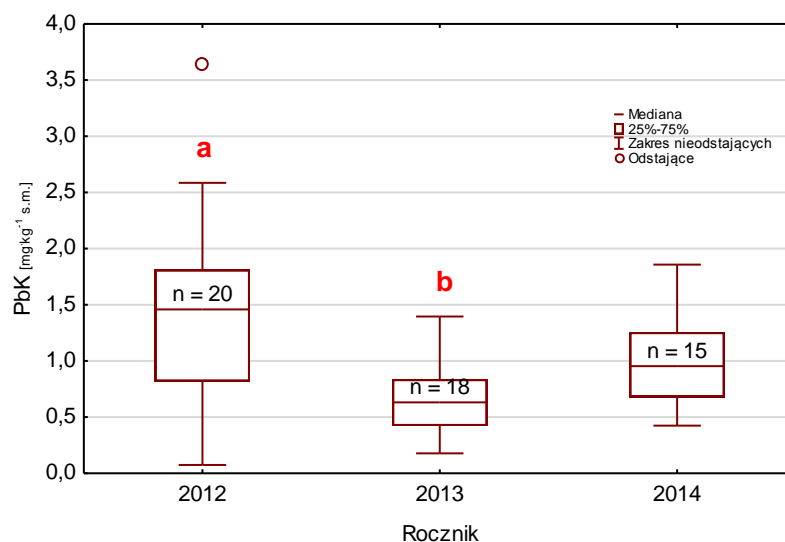
Ryc. 24. Mediana zawartości niklu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w kapeluszach owocników krowiaka podwiniętego w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi ($a \neq b$) statystycznie istotnymi różnicami ($p \leq 0,017$)

Zaobserwowano, że w latach 2012-2013 zawartość chromu w kapeluszach tego gatunku jest statystycznie istotnie niższa (mediana niższa o około połowę) niż w roku 2014 (ryc. 25).



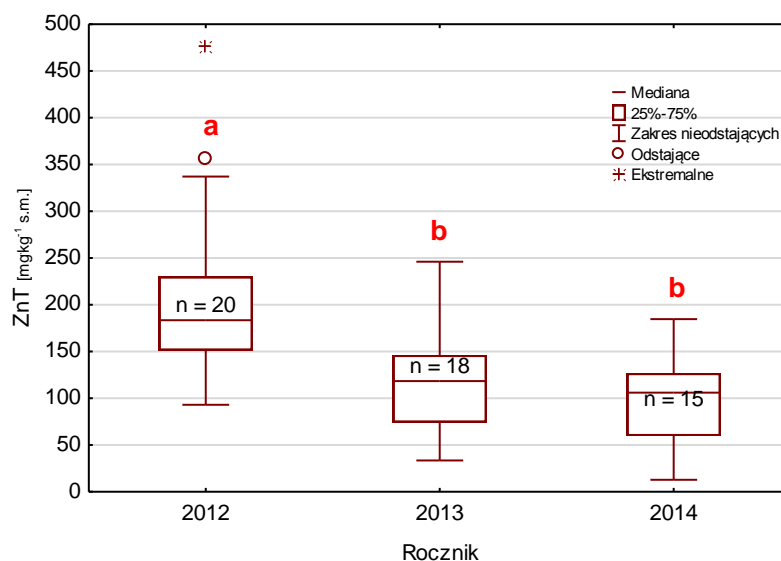
Ryc. 25. Mediana zawartości chromu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w kapeluszach owocników krowiaka podwiniętego w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi ($a \neq b$) statystycznie istotnymi różnicami ($p \leq 0,017$)

Zawartość ołowiu w kapeluszach krowiaka podwiniętego była najwyższa w roku 2012 ($\text{Me}=1,46 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.) i różniła się istotnie statystycznie w stosunku do wyników otrzymanych w kolejnym roku zbioru (ryc. 26).



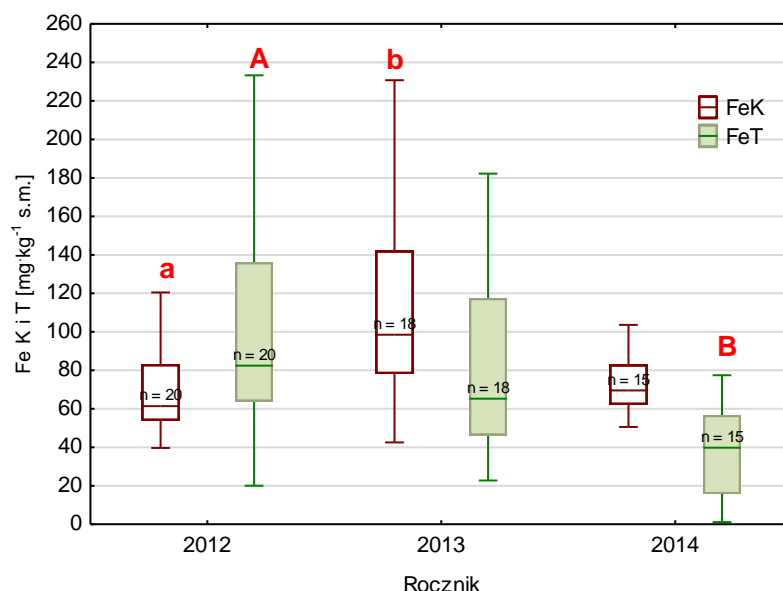
Ryc. 26. Mediana zawartości ołowiu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w kapeluszach owocników krowiaka podwiniętego w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi ($a\neq b$) statystycznie istotnymi różnicami ($p\leq 0,017$)

Stwierdzono coraz niższą zawartość cynku w trzonach tego gatunku w latach 2012-2014 (ryc. 27). W pierwszym roku zbiorów mediana koncentracji cynku wynosiła $183,3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. i była wyższa od wyników z następnymi rocznikami zbiorów o około $70\text{-}80 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m..



Ryc. 27. Mediana zawartości cynku [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w trzonach owocników krowiaka podwiniętego w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi ($a\neq b$) statystycznie istotnymi różnicami ($p\leq 0,017$)

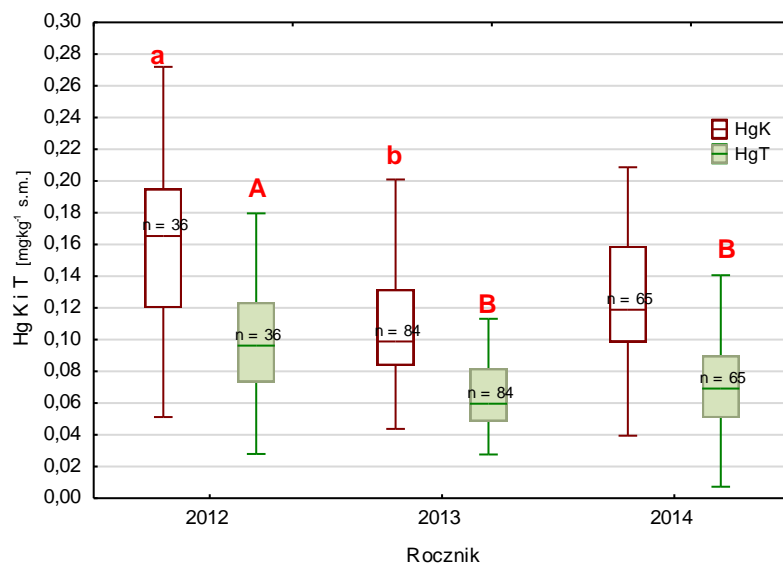
Najwyższą zawartość żelaza w kapeluszach krowiaka podwiniętego odnotowano w roku 2013 ($\text{Me}=98,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.) i była ona statystycznie istotnie wyższa niż w roku 2012 ($\text{Me}=61,4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.) - ryc. 28. Inaczej było w przypadku koncentracji żelaza w trzonach tych owocników, gdyż najwyższą medianę ($\text{Me}=21,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.) otrzymano w pierwszym roku zbiorów, a najniższą w ostatnim ($\text{Me}=10,4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.).



Ryc. 28. Mediana zawartości żelaza [mg·kg⁻¹ s. m.] w kapeluszach i trzonach owocników krowiaka podwiniętego w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi (a≠b; A≠B) statystycznie istotnymi różnicami (p≤0,017)

Podgrzybek brunatny

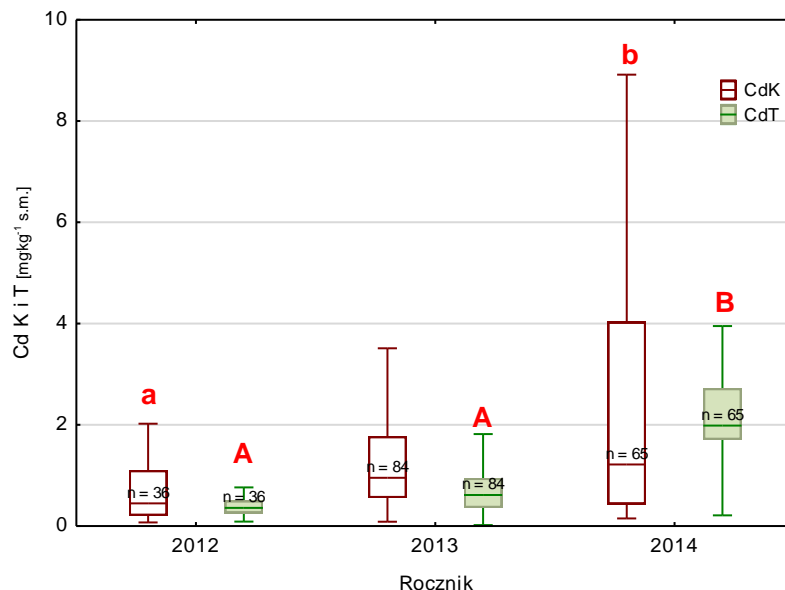
Najwyższą zawartość rtęci w kapeluszach podgrzybka brunatnego zaobserwowano w próbkach zebranych w 2012 roku (Me=0,165 mg·kg⁻¹ s. m.), najniższą zaś w drugim roku zbiorów (Me=0,099 mg·kg⁻¹ s. m.). W przypadku trzonów było inaczej i statystycznie istotną różnicę wykazano między zbiorami w 2012 roku a zbiorami w latach 2013-2014 (ryc. 29).



Ryc. 29. Mediana zawartości rtęci [mg·kg⁻¹ s. m.] w kapeluszach (K) i trzonach (T) owocników podgrzybka brunatnego w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi (a≠b; A≠B) statystycznie istotnymi różnicami (p≤0,017)

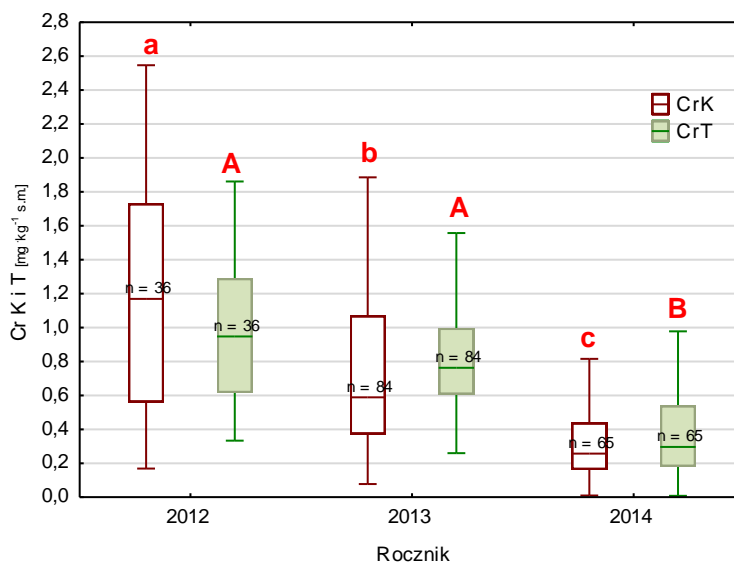
W przypadku koncentracji kadmu w owocnikach podgrzybka brunatnego zdecydowanie widoczny jest wzrost jego stężenia w czasie (ryc. 30). Mediana zawartości kadmu w kapeluszach

w latach 2012-2014 wynosiła kolejno: $0,449 < 0,954 < 1,22 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$, gdzie wskazano statystycznie istotną różnicę w I i III roczniku zbiorów. W trzonach natomiast, stwierdzono istotny statystycznie wzrost koncentracji kadmu w 2014 roku w stosunku do lat poprzednich.



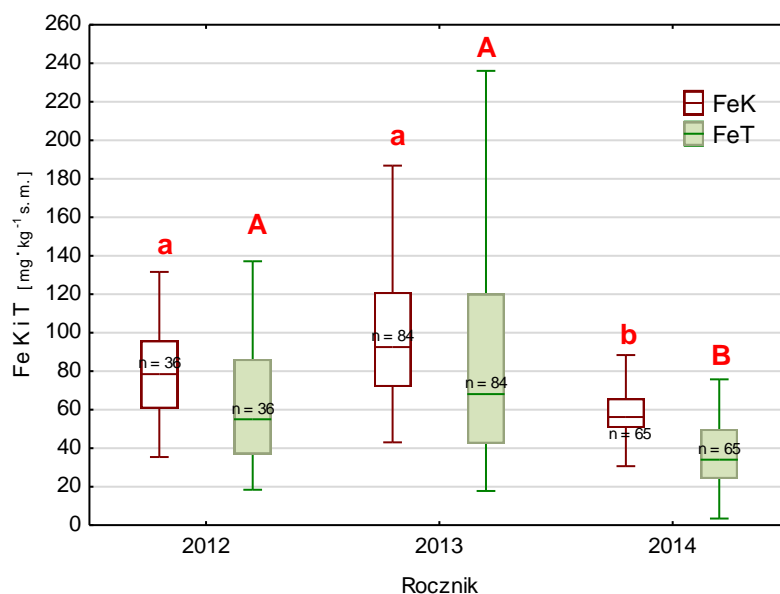
Ryc. 30. Mediana zawartości kadmu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$] w kapeluszach (K) i trzonach (T) owocników podgrzybka brunatnego w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi ($a \neq b$; $A \neq B$) statystycznie istotnymi różnicami ($p \leq 0,017$)

W przeciwieństwie do kadmu wykazano spadkową tendencję w koncentracji chromu, zarówno w kapeluszach, jak i w trzonach podgrzybka brunatnego (ryc. 31). Przy czym różnice w zawartości chromu w kapeluszach były statystycznie istotne dla wszystkich roczników zbioru. Dla trzonów z kolei stwierdzono różnicę tylko między rocznikiem 2014 a pozostałymi rocznikami zbiorów.



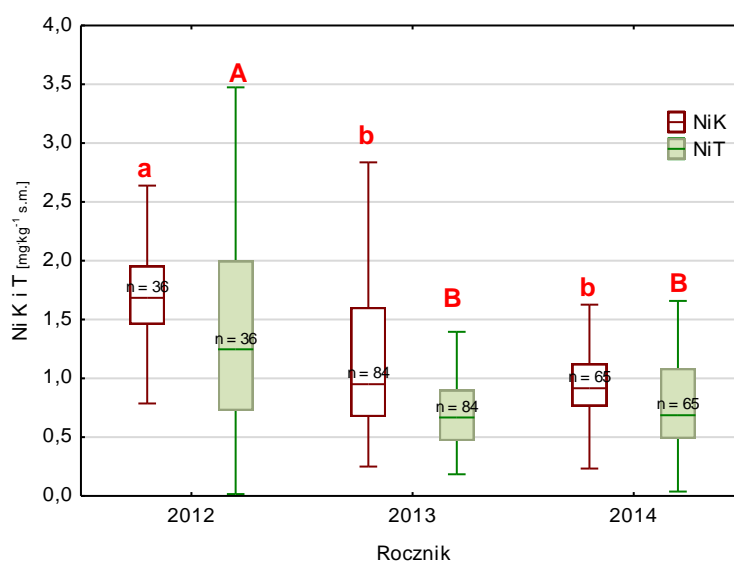
Ryc. 31. Mediana zawartości chromu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$] w kapeluszach i trzonach owocników podgrzybka brunatnego w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi ($a \neq b \neq c$; $A \neq B$) statystycznie istotnymi różnicami ($p \leq 0,017$)

Zawartość żelaza w kapeluszach i w trzonach owocników nie różniła się w latach 2012-2013 (Me w kapeluszach $\approx 85,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$; Me w trzonach $\approx 61,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$), ale w roku 2014 wyniki były już istotnie niższe (Me w kapeluszach $=56,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$ i Me w trzonach $=34,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$) - ryc. 32.



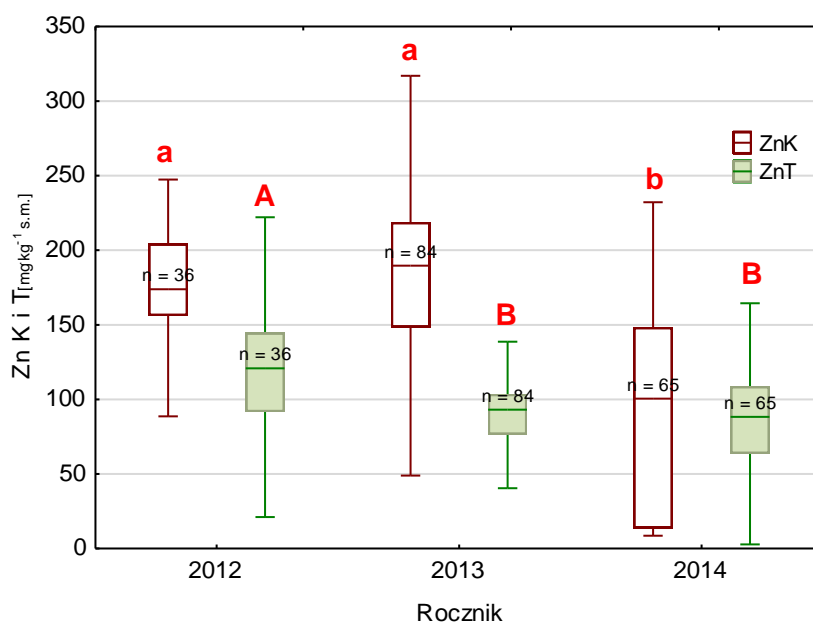
Ryc. 32. Mediana zawartości żelaza [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$] w kapeluszach i trzonach owocników podgrzybka brunatnego w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi ($a \neq b$; $A \neq B$) statystycznie istotnymi różnicami ($p \leq 0,017$)

Zawartość niklu w kapeluszach i trzonach owocników podgrzybka brunatnego była najwyższa w I roczniku zbiorów (Me w kapeluszach $=1,66$; $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$; Me w trzonach $=1,25 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$) i różniła się istotnie statystycznie od wyników otrzymanych w kolejnych latach zbiorów, gdzie mediana była niższa średnio o około 45,0 % (ryc. 33).



Ryc. 33. Mediana zawartości niklu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$] w kapeluszach i trzonach owocników podgrzybka brunatnego w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi ($a \neq b$; $A \neq B$) statystycznie istotnymi różnicami ($p \leq 0,017$)

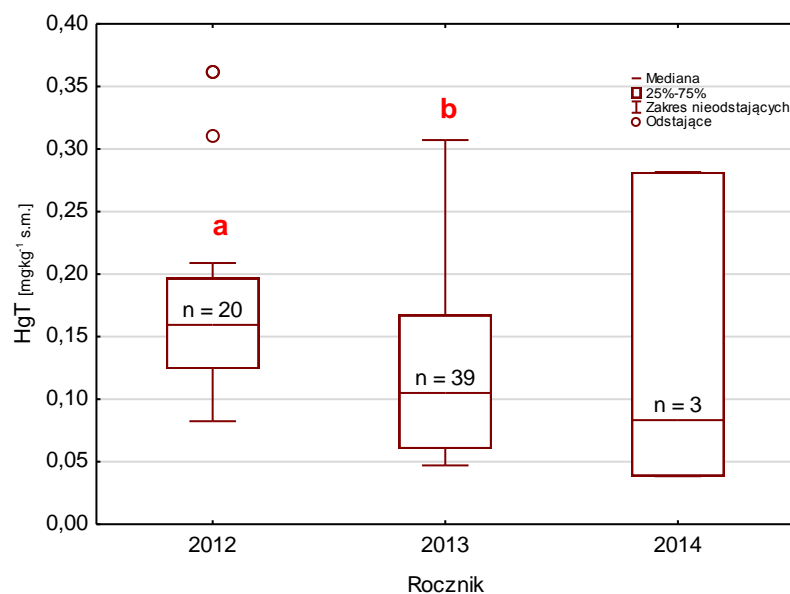
Koncentracja cynku w kapeluszach tego gatunku była najniższa w ostatnim roku zbiorów (ryc 34). Mediana zawartości tego pierwiastka różniła się istotnie statystycznie od wyników w I i II roczniku zbiorów - była niższa średnio o $81,75 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$. Dla trzonów natomiast wyniki otrzymane w latach 2013 i 2014 nie różniły się statystycznie, ale tak jak w przypadku kapeluszy najwyższa zawartość cynku została oznaczona w próbkach z roku 2012 ($\text{Me}=120,8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$).



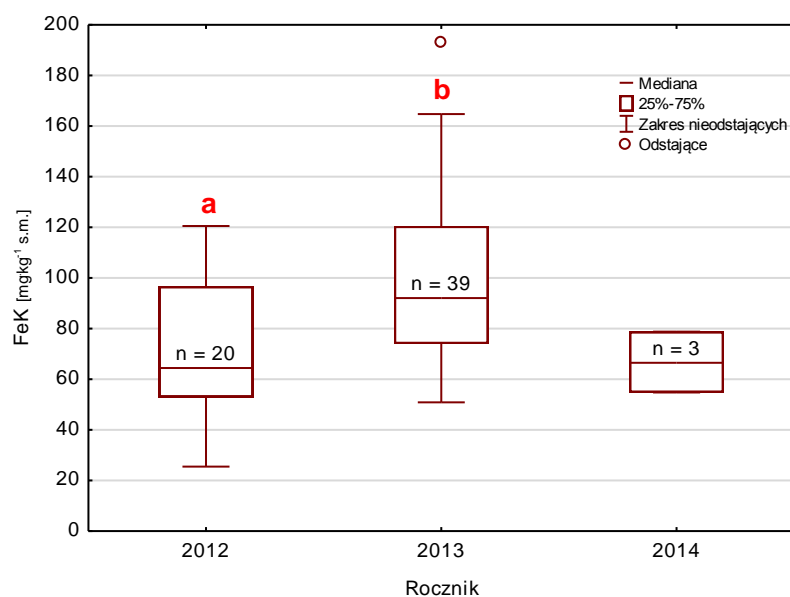
Ryc. 34. Mediana zawartości cynku [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$] w kapeluszach i trzonach owocników podgrzybek brunatnego w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi ($a \neq b$; $A \neq B$) statystycznie istotnymi różnicami ($p \leq 0,017$)

Podgrzybek złotawy

Próbki podgrzybek złotawy różniły się statystycznie istotnie zawartością rtęci w trzonach zebranych w 2012 i 2013 roku oraz żelaza w kapeluszach również zebranych w pierwszych dwóch latach zbiorów (ryc. 35 i 36). Jednakże należy zauważyć, że zawartość rtęci była wyższa w 2012 roku ($\text{Me}=0,159 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$) niż w 2013 roku ($\text{Me}=0,105 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$), a koncentracja żelaza przeciwnie - mediana w 2013 roku wyższa o $27,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$ niż w roku 2012. Co więcej, w 2014 roku zawartość żelaza w kapeluszach była znacząco niższa niż w roku poprzednim, ale zebrano dane dotyczące tylko 3 próbek grzybów.



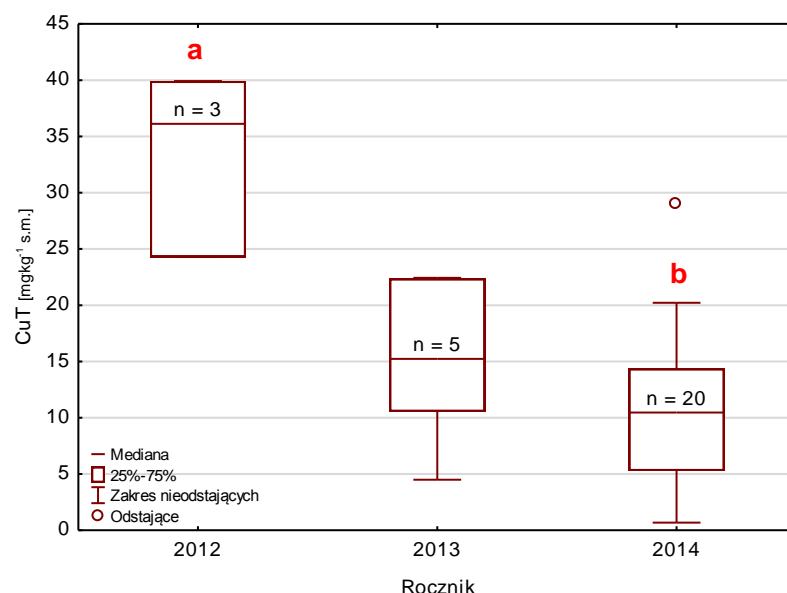
Ryc. 35. Mediana zawartości rtęci [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w trzonach owocników podgrzybka złotawego w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi (a**≠**b) statystycznie istotnymi różnicami ($p\leq 0,017$)



Ryc. 36. Mediana zawartości żelaza [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w kapeluszach owocników podgrzybka złotawego w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi (a**≠**b) statystycznie istotnymi różnicami ($p\leq 0,017$)

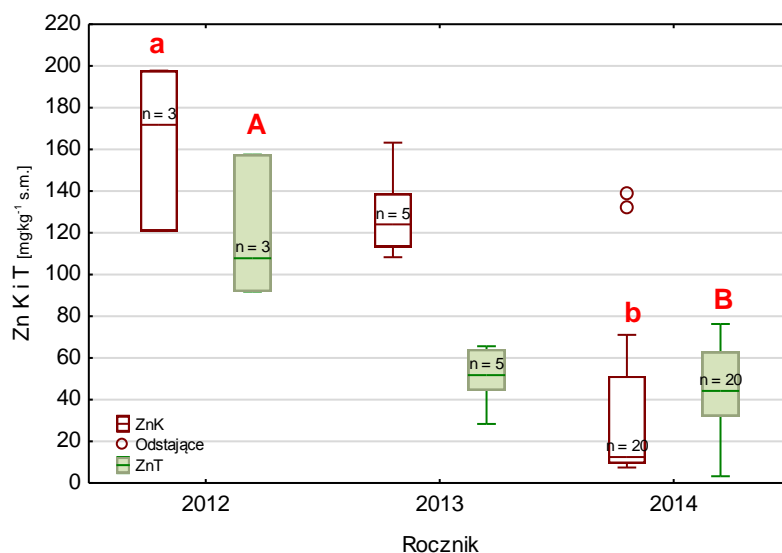
Podgrzybek zajęczek

Zawartość miedzi w trzonach owocników podgrzybka zajęczka charakteryzowała się tendencją spadkową, a mediana koncentracji w 2012 roku była 3,5 razy wyższa niż w próbkach zebranych w roku 2014 (ryc. 37). Jednakże liczebność próbek tego gatunku była bardzo niska w latach 2012 i 2013 (odpowiednio: $n=3$ i $n=5$).



Ryc. 37. Mediana zawartości miedzi [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w trzonach owocników podgrzybka zajączka w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi (a \neq b) statystycznie istotnymi różnicami ($p\leq 0,017$)

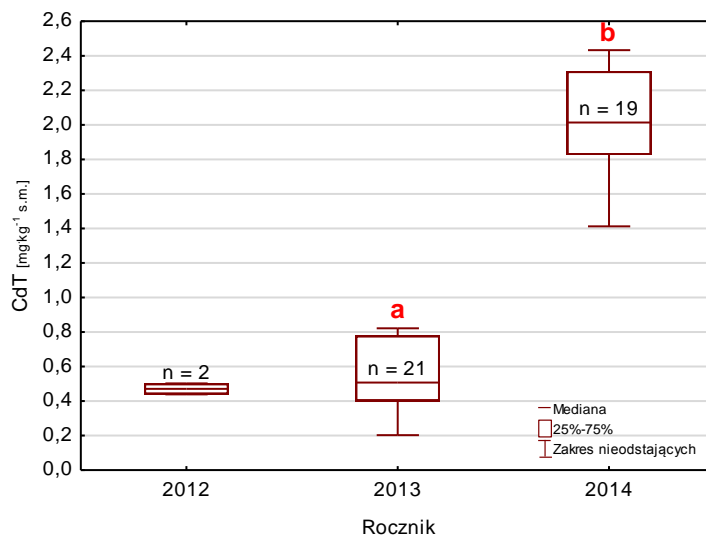
Taką samą tendencję zaobserwowano w koncentracji cynku w kapeluszach i trzonach owocników podgrzybka zajączka (ryc. 38). Odnotowano statystycznie istotną różnicę w wynikach otrzymanych w roku 2012 i 2014, gdzie mediana w ostatnim roczniku zbiorów była 13,75 razy niższa w przypadku kapeluszy i 2,44 razy niższa dla trzonów.



Ryc. 38. Mediana zawartości cynku [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w kapeluszach i trzonach owocników podgrzybka zajączka w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi (a \neq b; A \neq B) statystycznie istotnymi różnicami ($p\leq 0,017$)

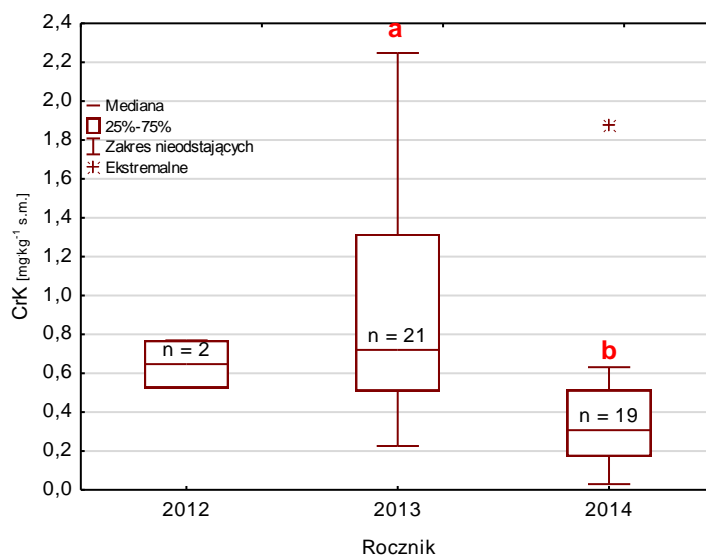
Koźlarz babka

Zaobserwowano bardzo duży wzrost zawartości kadmu w trzonach koźlarza babki zebranych w 2014 roku (ryc. 39). Mediana zawartości tego pierwiastka wzrosła ponad 4-krotnie w stosunku do wyników z 2012 i 2013 roku (należy zauważyć, że w 2012 roku zebrano tylko 2 próbki tego gatunku, ale w kolejnym już 21).

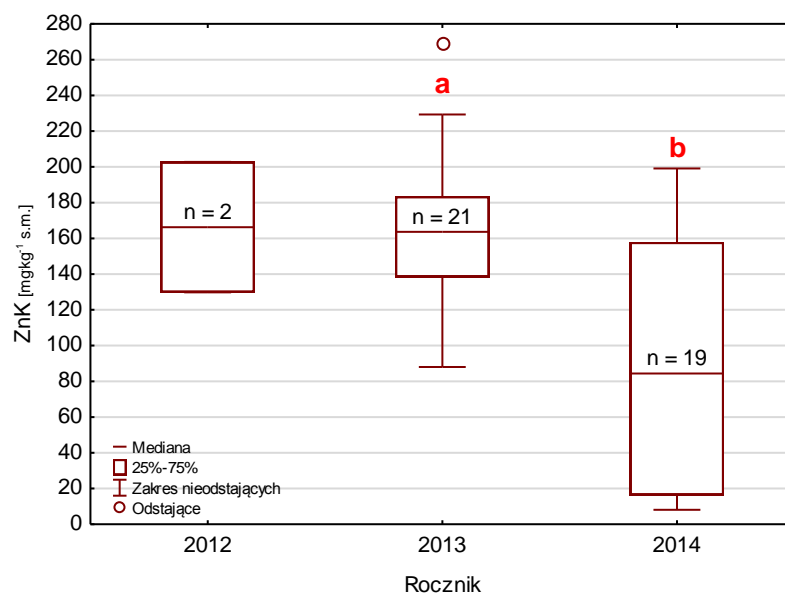


Ryc. 39. Mediana zawartości kadmu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w trzonach owocników koźlarza babki w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi ($a\neq b$) statystycznie istotnymi różnicami ($p\leq 0,017$)

Ponadto stwierdzono, że zawartość chromu w kapeluszach tego gatunku jest istotnie niższa w trzecim roku zbioru (ponad 2-krotnie) - ryc. 40. Podobnie jest w przypadku zawartości cynku w kapeluszach tego gatunku (ryc. 41).



Ryc. 40. Mediana zawartości chromu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w kapeluszach owocników koźlarza babki w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi ($a\neq b$) statystycznie istotnymi różnicami ($p\leq 0,017$)



Ryc. 41. Mediana zawartości cynku [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w kapeluszach owocników koźlarza babki w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi statystycznie istotnymi różnicami ($p \leq 0,017$)

4.7. Porównanie zawartości metali ciężkich według obrębów oraz miejscowości zbioru

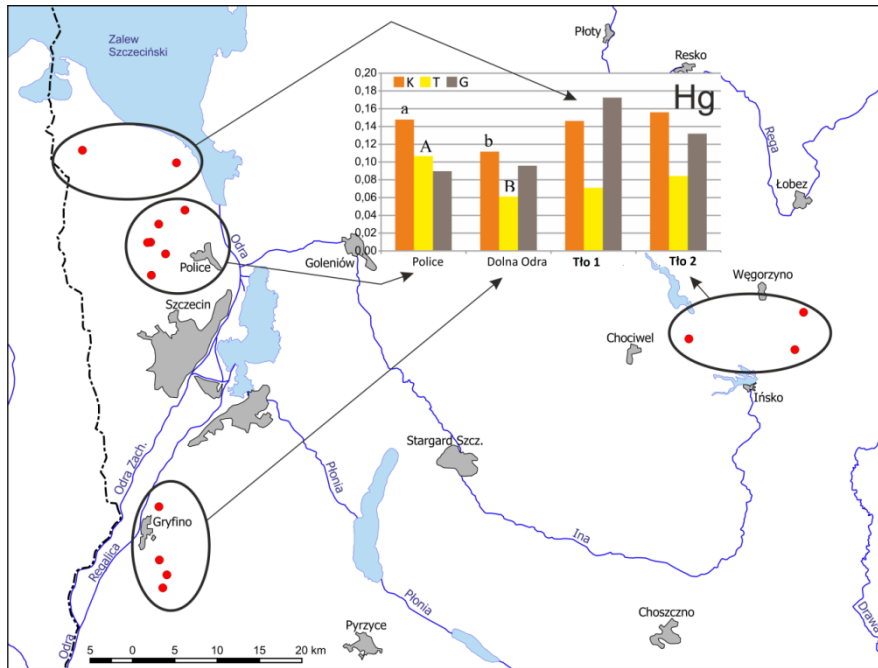
Wykonano porównanie zawartości poszczególnych metali ciężkich w owocnikach badanych gatunków grzybów w obrębie badań "Police", "Dolna Odra" oraz "Tłó 1" (okolice Myśliborza Wielkiego/Trzebieży) i "Tłó 2" (okolice Ińska). Wykorzystano do tego nieparametryczną analizę ANOVA Kruskala-Wallisa i testu post-hoc Kruskala-Wallisa dla $p \leq 0,05$. Statystycznie istotne różnice w kumulacji niektórych metali ciężkich stwierdzono w obrębie 3 badanych gatunków (podgrzybek zajączek, podgrzybek złotawy oraz podgrzybek brunatny).

Zaobserwowano statystycznie istotne różnice w gromadzeniu niklu w kapeluszach podgrzybków zajączków zebranych w obrębie "Police" oraz w obrębie "Tłó 1" (okolice Myśliborza Wielkiego/Trzebieży), gdzie mediana zawartości tego pierwiastka była 1,7 razy niższa.

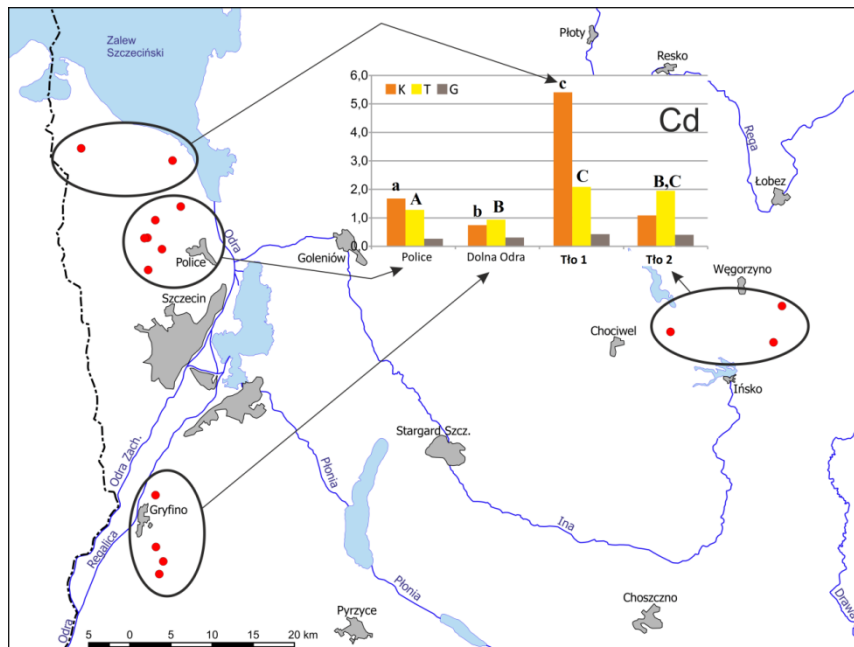
W przypadku podgrzybka złotawego otrzymano statystycznie istotne różnice w stężeniu rtęci i ołowiu w kapeluszach oraz niklu w trzonach owocników zebranych w obrębie "Dolna Odra" i "Police", gdzie wszystkie wymienione metale ciężkie charakteryzowały się wyższą zawartością w owocnikach pochodzących z obrębu "Police".

W kapeluszach i trzonach owocników podgrzybka brunatnego zebranych w obrębie "Police" również odnotowano statystycznie wyższe zawartości rtęci w porównaniu do owocników zebranych w obrębie "Dolna Odra" (ryc. 42). Ponadto, zaobserwowano, że mediana zawartości kadmu w kapeluszach i trzonach tego gatunku zebranych w obrębie "Dolna Odra" jest statystycznie istotnie niższa niż w owocnikach zebranych w obrębie "Police" i obrębie "Tłó 1 - Myślibórz" (w przypadku trzonów również "Tłó 2 - Ińsko") - ryc. 43. Najwyższą zawartość tego

pierwiastka odnotowano w owocnikach zebranych w okolicach Myśliborza Wielkiego/Trzebieży ("Tło 1").



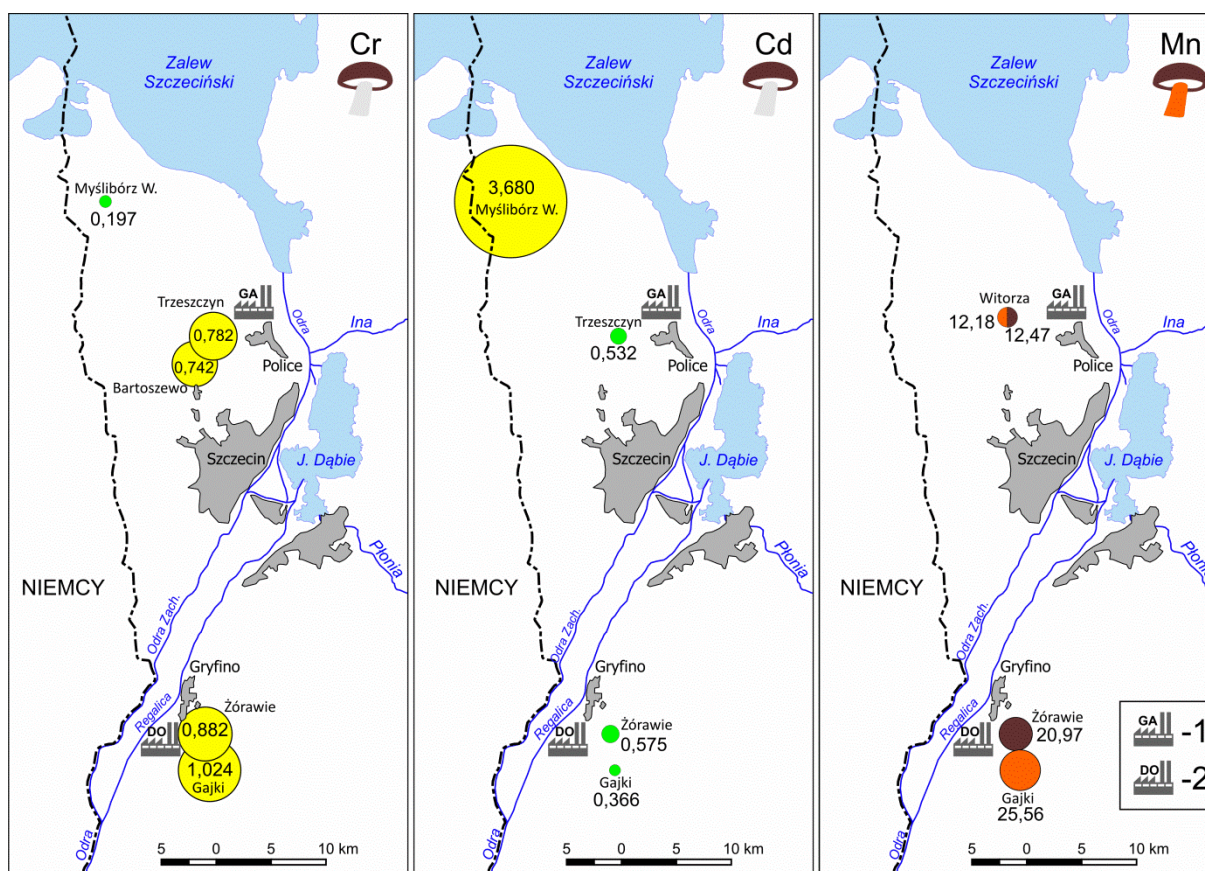
Ryc. 42. Mediana zawartość rtęci w kapeluszach (K) i trzonach (T) podgrzybka brunatnego oraz w glebie (G) spod owocników zebranych w wydzielonych obrębach badań (Police, Dolna Odra, Tło 1 i Tło 2) z zaznaczonymi ($a \neq b \neq c$; $A \neq B$) statystycznie istotnymi różnicami ($p \leq 0,05$)



Ryc. 43. Mediana zawartości kadmu w kapeluszach (K) i trzonach (T) podgrzybka brunatnego oraz w glebie (G) spod owocników zebranych w wydzielonych obrębach badań (Police, Dolna Odra, Tło 1 i Tło 2) z zaznaczonymi ($a \neq b \neq c$; $A \neq B$) statystycznie istotnymi różnicami ($p \leq 0,05$)

Podgrzybek brunatny to najliczniej zebrany gatunek spośród badanych gatunków grzybów i dla niego przeprowadzono również porównanie zawartości badanych metali ciężkich dla poszczególnych 12 miejscowości zbioru. Zastosowano ANOVA Kruskala-Wallisa i test post-hoc Kruskal'a-Wallis'a z poprawką Bonferroni'ego dla $p \leq 0,000758$. Wyniki analizy zaprezentowano na rycinie 44), gdzie uwzględniono tylko statystycznie istotne różnice.

Stwierdzono, że kapelusze owocników podgrzybka brunatnego zebrane w Myśliborzu ("Tło 1) charakteryzują się statystycznie istotnie wyższą zawartością kadmu (nawet 10-krotnie) niż owocniki zebrane w Gajkach, Żórawiach ("Dolna Odra") oraz w Trzuszczynie ("Police") - ryc. 44. Natomiast zawartość chromu w kapeluszach zebranych w Myśliborzu była statystycznie istotnie niższa (około 4-krotnie) niż w owocnikach pochodzących z lasów przyległych do miejscowości Gajki i Żórawie ("Dolna Odra") oraz Trzuszczyn i Bartoszewo ("Police"). Z kolei mediana zawartości manganu w kapeluszach i trzonach zebranych w miejscowości Witorza była statystycznie istotnie niższa niż w owocnikach zebranych w Żórawiach (dla kapeluszy) oraz w Gajkach (dla trzonów). W przypadku cynku stwierdzono, że w kapeluszach podgrzybka brunatnego zebranych w lasach przylegających do miejscowości Bartoszewo oraz Witorza ("Police") jego mediana jest istotnie wyższa niż w owocnikach z Myśliborza (nawet 12-krotnie).



Ryc. 44. Statystycznie istotne różnice w kumulacji chromu (Cr) i kadmu (Cd) w kapeluszach oraz manganu (Mn) w kapeluszach i w trzonach podgrzybków brunatnych zebranych w różnych miejscowościach.

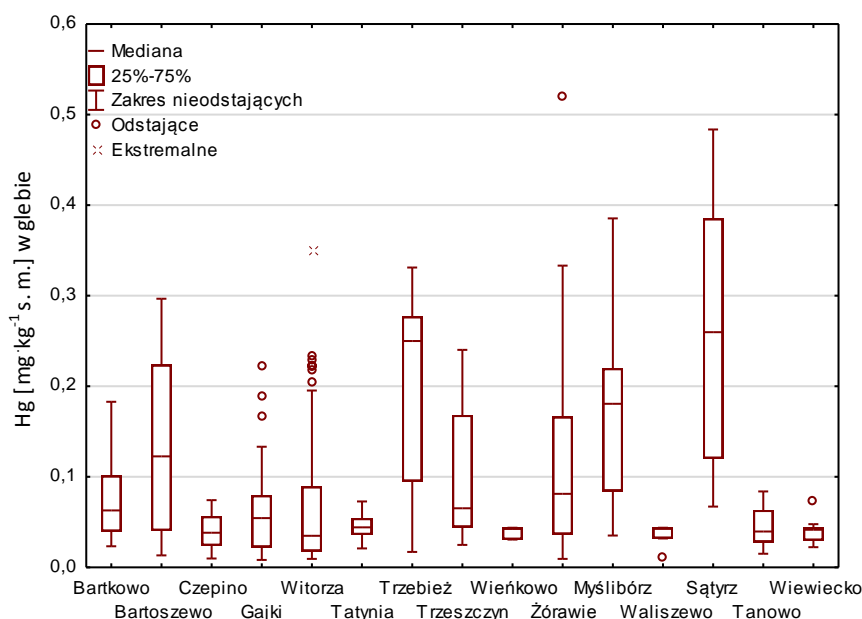
GA-Grupa Azoty; DO- Elektrownia "Dolna Odra"

Zawartość metali ciężkich w glebach zebranych spod owocników

Stwierdzono, że gleby pobrane do badań nie są zanieczyszczone według Rozporządzenia w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi z dnia 1 września 2016 roku dla terenów zakwalifikowanych jako lasy (grupa III gruntów, głębokość warstwy do 0,25 metra) (**Dz. U. 2016**).

Zawartość badanych metali ciężkich w glebach zebranych na terenach leśnych przylegających do 15 miejscowości objętych obszarem badań zaprezentowano na wykresach (ryc. 45-53).

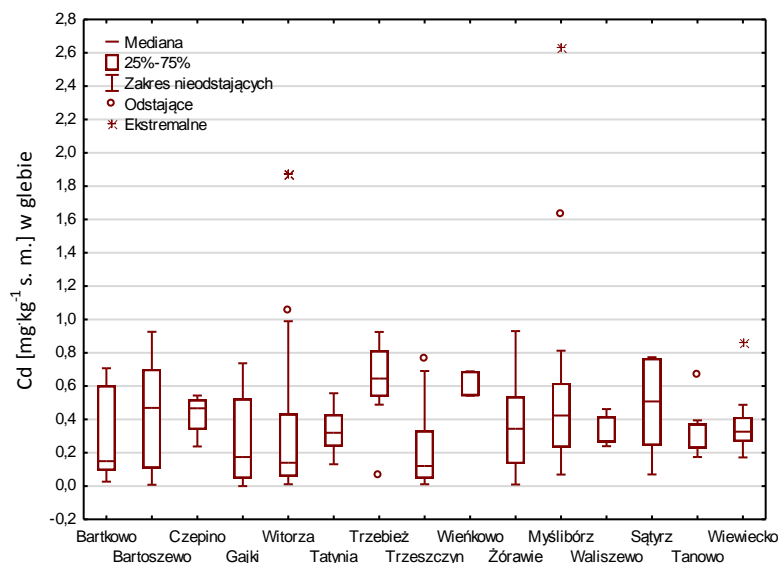
Według atlasu geochemicznego Polski (**Link 6**) średnia zawartość rtęci w wierzchniej warstwie gleb leśnych wynosi $0,05 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$ i jest niższa niż średnia arytmetyczna dla wszystkich próbek gleb zebranych do badań ogółem, która wynosi $0,097\pm 0,089 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$. Mediana zawartości rtęci w glebie na badanym obszarze waha się od $0,038$ do $0,260 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$ i nie przekracza normy wynoszącej $10,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$ dla gleb zanieczyszczonych, nawet dla pojedynczych wartości ekstremalnych ($\approx 0,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$). Najwyższe wartości mediany rtęci zaobserwowano w glebach zebranych w lasach przylegających do miejscowości Trzebież oraz Sątysz (odpowiednio: $0,250$ i $0,260 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$) - ryc. 45.



Ryc. 45. Zawartość rtęci [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$] w glebie pobranej spod owocników w lasach przylegających do miejscowości objętych obszarem badań w latach 2012-2014

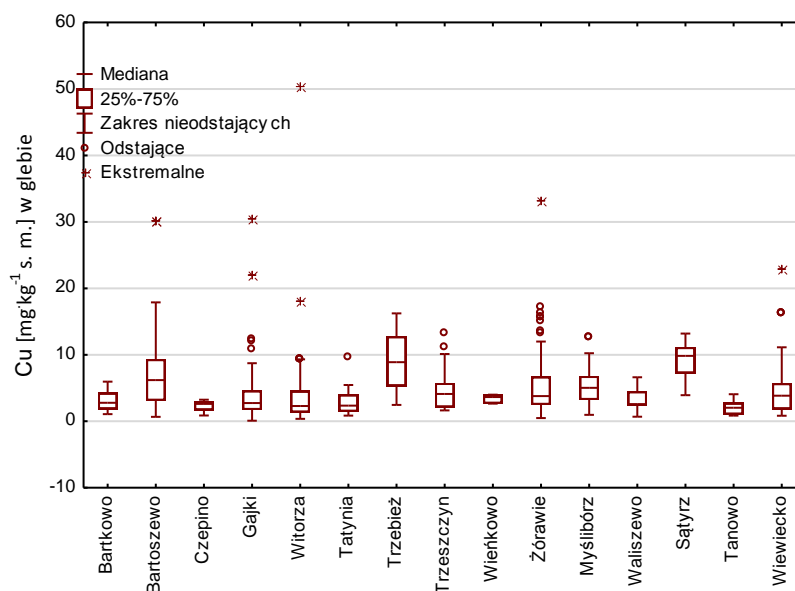
Średnia zawartość kadmu w próbkach gleby zebranej do badań ogółem wynosi $0,349\pm 0,320 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$ i jest niższa niż średnia zawartość kadmu w wierzchniej warstwie gleb leśnych Polski (**Link 6**), która wynosi $0,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$ Mediana zawartości kadmu w glebie na badanym obszarze waha się od $0,121$ do $0,645 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$ i nie przekracza normy wynoszącej

10,0 mg·kg⁻¹ s. m. dla gleb zanieczyszczonych, nawet dla pojedynczych wartości ekstremalnych (≈2,6 mg·kg⁻¹ s. m.) - ryc. 46.



Ryc. 46. Zawartość kadmu [mg·kg⁻¹ s. m.] w glebie pobranej spod owocników w lasach przylegających do miejscowości objętych obszarem badań w latach 2012-2014

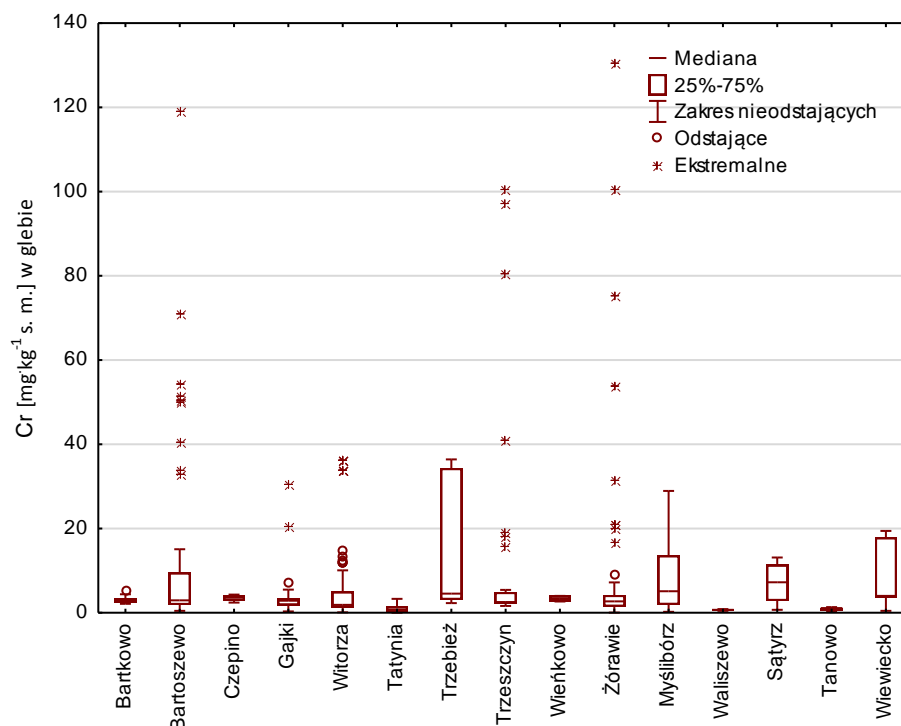
Zawartość miedzi w zebranych próbkach gleby ogółem wynosi średnio 5,02 mg·kg⁻¹ s. m. i jest prawie 60 razy niższa od normy dla gleb zanieczyszczonych (**Dz. U. 2016**) wynoszącej 300,0 mg·kg⁻¹ s. m. Nawet pojedyncze wartości ekstremalne - 10-krotnie wyższe od średniej zawartości miedzi w badanych glebach nie przekraczają tej normy.



Ryc. 47. Zawartość miedzi [mg·kg⁻¹ s. m.] w glebie pobranej spod owocników w lasach przylegających do miejscowości objętych obszarem badań w latach 2012-2014

Mediana zawartości miedzi w glebie na badanym obszarze waha się od 2,03 do 8,89 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. i jest wyższa od mediany zawartości tego pierwiastka w glebach leśnych Polski (Link 6), która wynosi 2,0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. (ryc. 47).

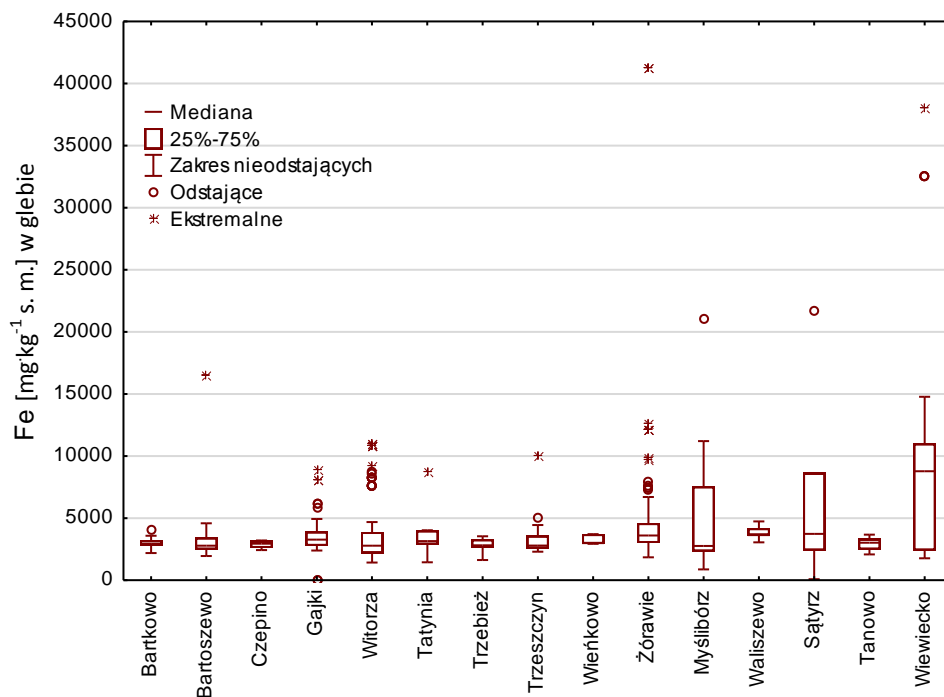
Średnia zawartość chromu w ogółem w glebie na badanym terenie leśnym wynosi $7,46\pm 15,7$ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. i jest wyższa niż tło geochemiczne, które wynosi 4,0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. Mediana zawartości chromu w glebie na badanym obszarze waha się od 0,716 do 7,25 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m., jednakże wartości ekstremalne dochodzą do 130,0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. - ryc. 48.



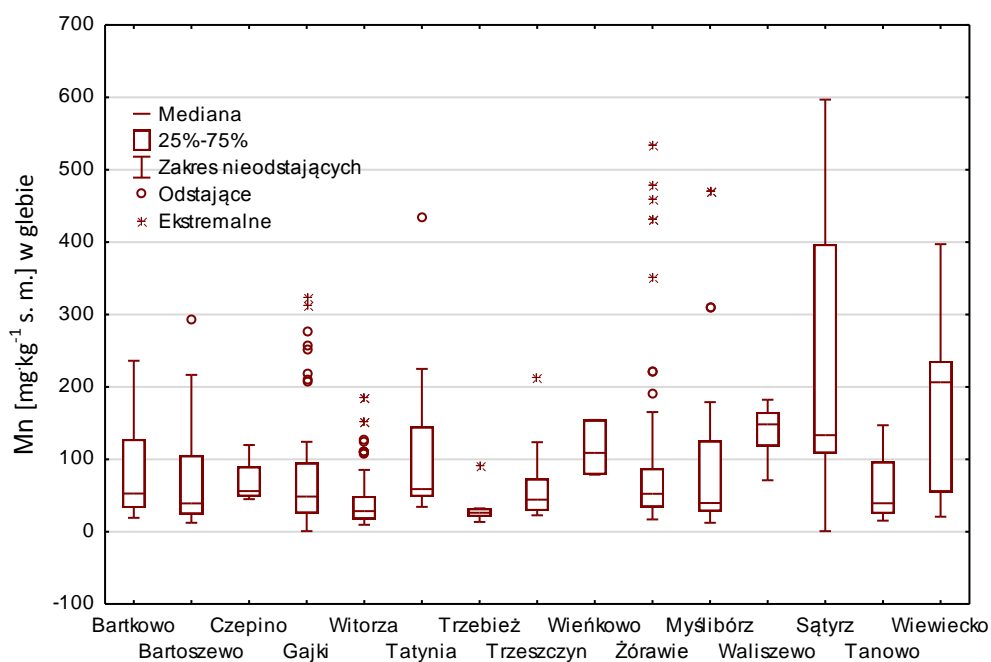
Ryc. 48. Zawartość chromu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w glebie pobranej spod owocników w lasach przylegających do miejscowości objętych obszarem badań w latach 2012-2014

Mediana zawartości żelaza w glebie na badanym obszarze waha się od 2758,3 do 8775,7 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m., jednakże wartości ekstremalne dochodzą przeszło do 40000,0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. (ryc. 49).

Średnia zawartość manganu w zebranych próbkach gleby wynosi $45,0\pm 93,5$ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. i jest ponad 3-krotnie niższa od średniej zawartości tego pierwiastka w lasach Polski (161 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.) - (Link 6). Mediana zawartości manganu w glebie na badanym obszarze waha się od 26,1 do 206,4 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m., jednakże wartości ekstremalne dochodzą do około 600 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. (ryc.50).

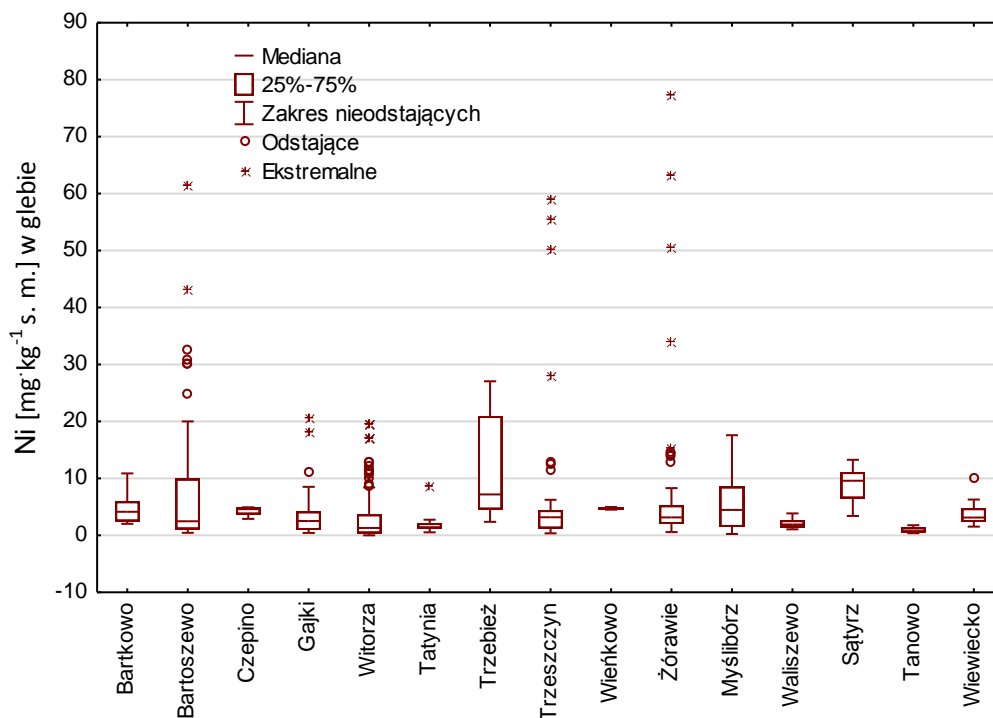


Ryc. 49. Zawartość żelaza [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w glebie pobranej spod owocników w lasach przylegających do miejscowości objętych obszarem badań w latach 2012-2014



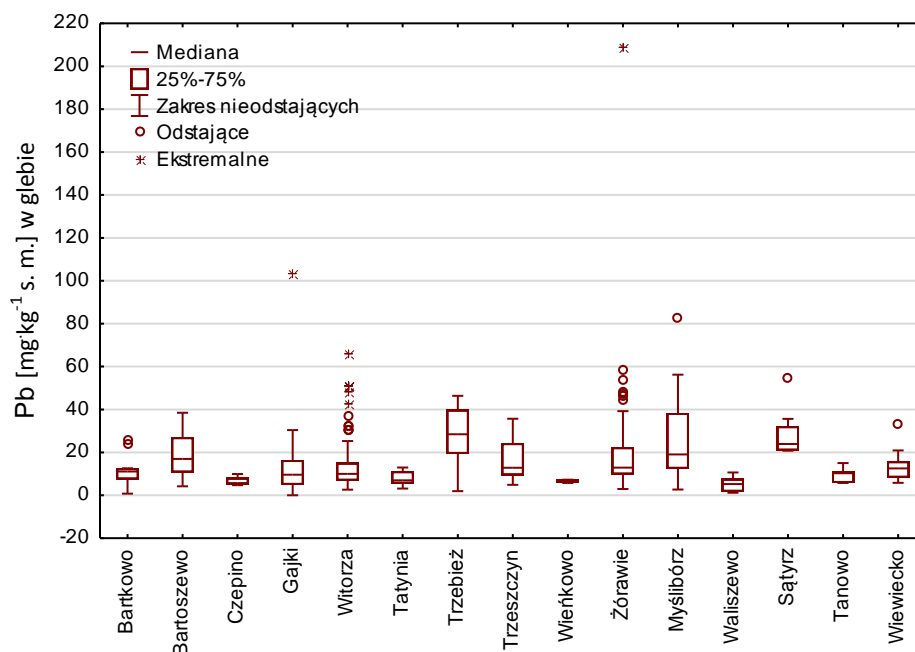
Ryc. 50. Zawartość manganu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w glebie pobranej spod owocników w lasach przylegających do miejscowości objętych obszarem badań w latach 2012-2014

Zawartość niklu w glebach objętych badaniami wynosi średnio $5,47 \pm 9,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$ i jest wyższa od tła geochemicznego dla wierzchniej warstwy gleb leśnych (**Link 6**), która wynosi $3,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$. Mediana zawartości niklu w glebie na badanym obszarze waha się od 1,29 do $7,19 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$ i nie przekracza normy wynoszącej $300,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$ dla gleb zanieczyszczonych (**Dz. U. 2016**), nawet dla pojedynczych wartości ekstremalnych ($>75,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$) - ryc. 51.



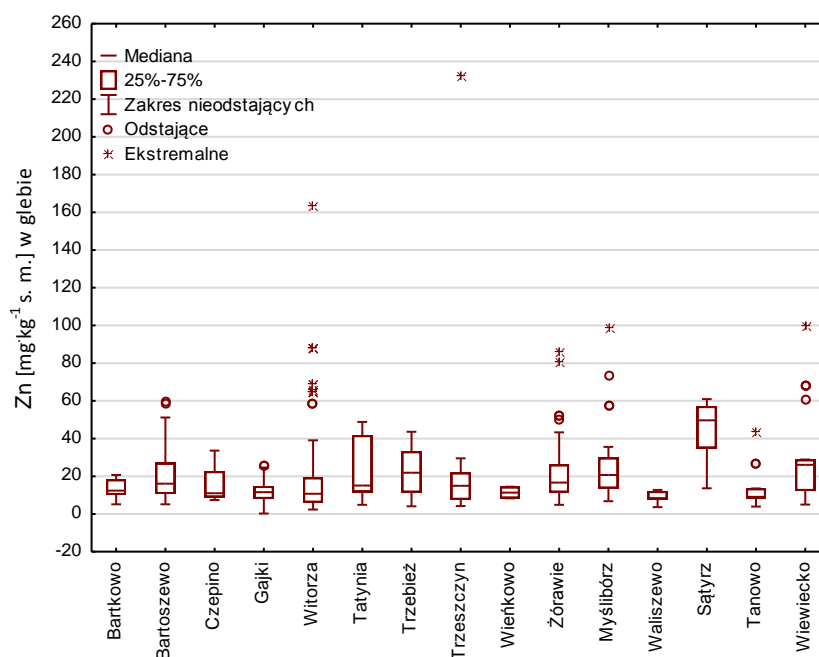
Ryc. 51. Zawartość niklu [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$] w glebie pobranej spod owocników w lasach przylegających do miejscowości objętych obszarem badań w latach 2012-2014

Średnia zawartość ołowiu w glebach leśnych Polski (**Link 6**) wynosi $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$. Badane gleby charakteryzowały się niższą średnią zawartością ołowiu, która wynosiła $16,5 \pm 15,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$ (ryc. 52). Mediana tła geochemicznego (**Link 6**) jest z kolei zbliżona do otrzymanych wyników, w obu przypadkach wynosi $12,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$. Mediana zawartości ołowiu w glebie na badanym obszarze waha się od 5,23 do $28,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$ i nie przekracza normy wynoszącej $500,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$ dla gleb zanieczyszczonych (**Dz. U. 2016**), nawet dla pojedynczych wartości ekstremalnych ($>200,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$).



Ryc. 52. Zawartość ołowiu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w glebie pobranej spod owocników w lasach przylegających do miejscowości objętych obszarem badań w latach 2012-2014

Również średnia zawartość cynku w glebach (ryc. 53) pobranych na badanym obszarze ($20,5\pm 20,9$ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.) jest niższa od średniego tła geochemicznego (**Link 6**), które wynosi 50 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.. Mediana zawartości cynku w glebie na badanym obszarze waha się od 9,13 do 26,1 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. i nie przekracza normy wynoszącej 1000,0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. dla gleb zanieczyszczonych (**Dz. U. 2016**), nawet dla pojedynczych wartości ekstremalnych ($>220,0$ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.).



Ryc. 53. Zawartość cynku [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w glebie pobranej spod owocników w lasach przylegających do miejscowości objętych obszarem badań w latach 2012-2014

Stwierdzono, że mediana zawartości metali ciężkich w glebach mineralnych była statystycznie istotnie niższa ($p \leq 0,05$) niż w butwinie zebranej spod owocników w przypadku prawie wszystkich pierwiastków. Wyjątkiem jest żelazo - nie stwierdzono różnicy. Wyniki przedstawiono w tabeli 16.

Sprawdzono również czy rodzaj podłoża miał wpływ na zawartość metali ciężkich w owocnikach grzybów ($p \leq 0,05$). Nie zawsze wyższa zawartość danego pierwiastka w podłożu (w butwinie) przekładała się na zawartość tego pierwiastka w owocnikach. Statystycznie istotne wyniki przedstawiono na wykresach (ryc. 54-58).

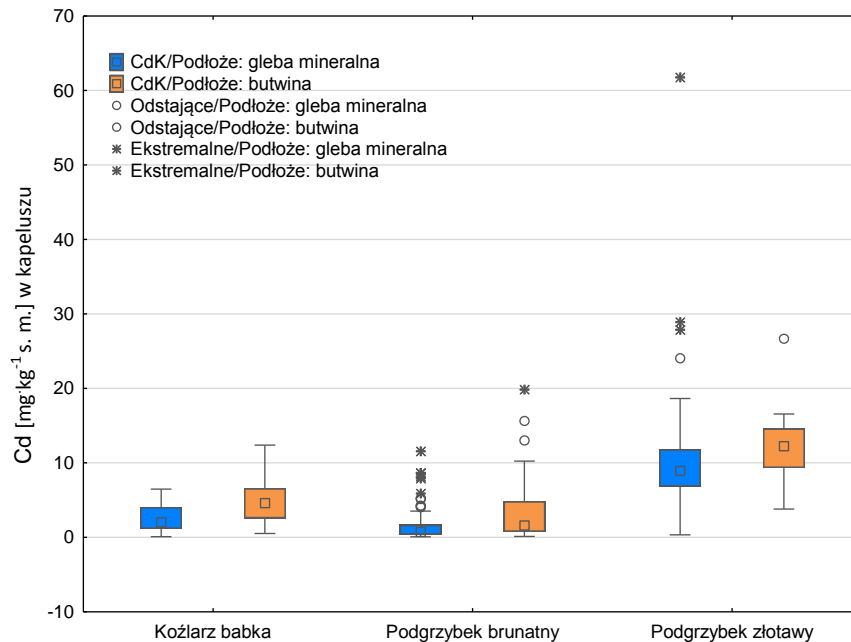
Tab. 16. Zawartość badanych pierwiastków w substracie glebowym (glebie mineralnej i butwinie) z zaznaczonymi statystycznie istotnymi różnicami ($p \leq 0,05$)

	Podłoże	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Odchylenie standardowe
*HgG	gleba mineralna	0,072	0,045	0,008	0,520	0,070
	butwina	0,179	0,200	0,009	0,390	0,096
*CdG	gleba mineralna	0,276	0,185	0,0001	1,06	0,233
	butwina	0,586	0,546	0,0093	2,63	0,433
*CuG	gleba mineralna	4,00	2,75	0,094	33,1	4,27
	butwina	8,36	7,68	0,401	50,3	5,99
*CrG	gleba mineralna	3,87	2,25	0,021	130,4	10,47
	butwina	19,043	9,472	0,2060	118,87	22,793
FeG	gleba mineralna	4170,7	3055,1	19,9	41334,7	4546,1
	butwina	4939,8	3221,8	872,2	37977,3	4678,4
*MnG	gleba mineralna	68,2	40,1	0,58	5967,0	82,6
	butwina	121,1	76,6	14,8	478,7	114,4
*NiG	gleba mineralna	3,33	2,02	0,012	77,5	6,23
	butwina	12,7	9,2	0,93	63,2	12,5
*PbG	gleba mineralna	14,3	11,0	0,011	209,2	14,9
	butwina	23,8	20,9	1,89	82,8	15,4
*ZnG	gleba mineralna	16,9	12,1	0,229	232,1	19,2
	butwina	32,8	27,1	4,84	99,8	21,6

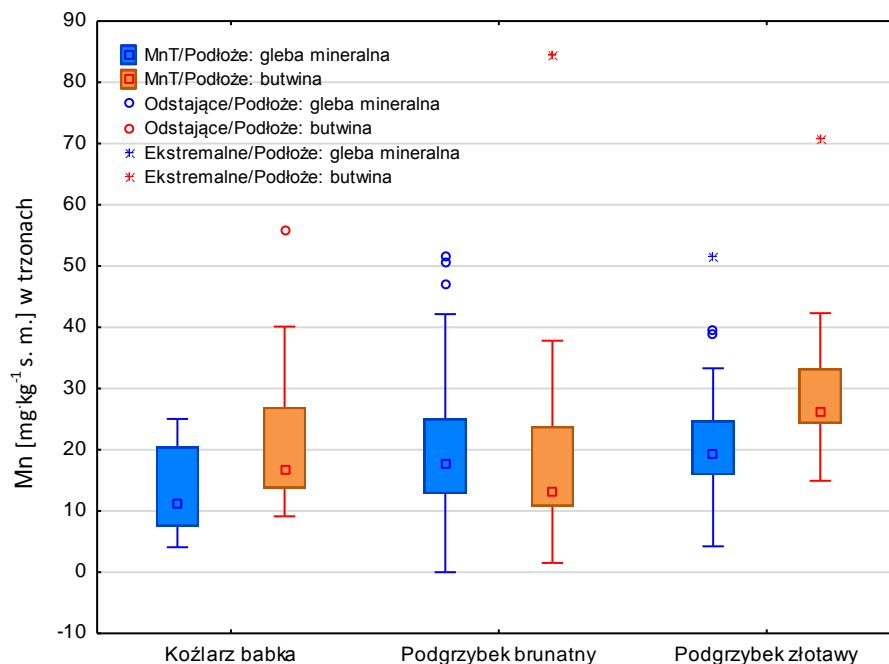
Objaśnienia: *- statystycznie istotne różnice ($p \leq 0,05$); G - gleba

Mediana zawartości kadmu w kapeluszach koźlarza babki, podgrzybka brunatnego oraz podgrzybka złotawego była wyższa gdy owocniki rosły na bardziej żyznym podłożu - butwinie (ryc. 54). W przypadku zawartości manganu w trzonach koźlarza babki, oraz podgrzybka złotawego również stwierdzono dodatni wpływ butwiny na zawartość tego pierwiastka w owocnikach tych gatunków (ryc. 55). Jednakże w trzonach podgrzybka brunatnego rosnącego na butwinie stwierdzono istotnie niższą zawartość manganu. Podobnie było w przypadku zawartości kadmu (ryc. 56) w trzonach koźlarza babki - niższa zawartość dla owocników rosnących na butwinie. Z kolei dla trzonów owocników podgrzybka brunatnego rosnących na butwinie zawartość kadmu była istotnie wyższa.

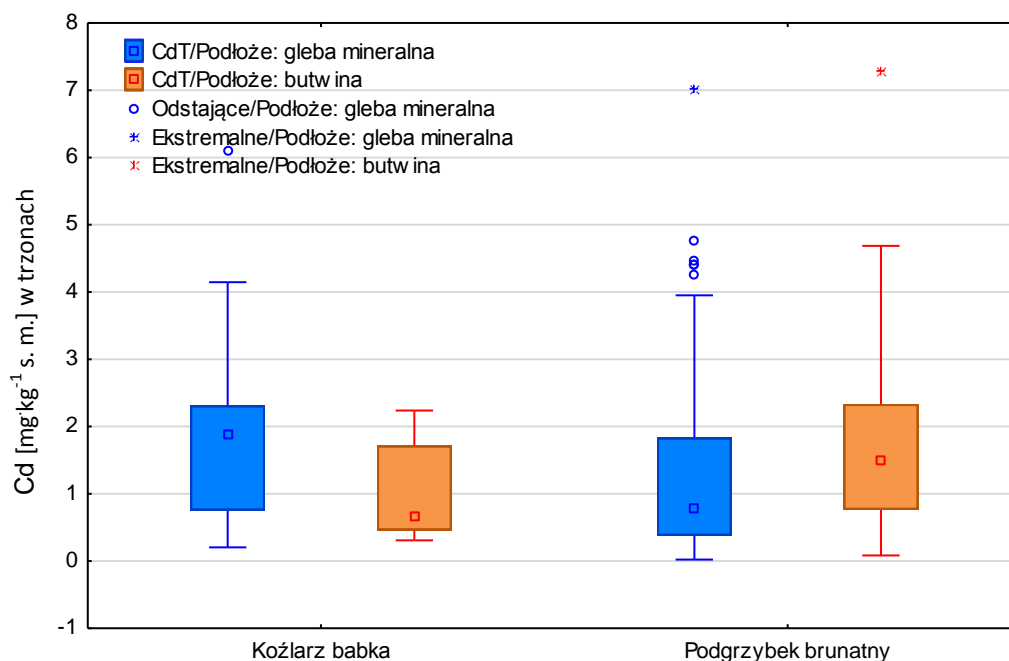
Zawartość ołowiu w kapeluszach koźlarza babki oraz podgrzybka złotawego również okazała się być wyższa w owocnikach rosnących na butwinie (ryc. 57). Inaczej było w przypadku zawartości ołowiu w trzonach borowika szlachetnego - wyższą zawartość zaobserwowano w owocnikach na glebach mineralnych (ryc. 58). W trzonach podgrzybka złotawego zaobserwowano istotnie wyższą zawartość rtęci w owocnikach rosnących na butwinie (ryc. 58).



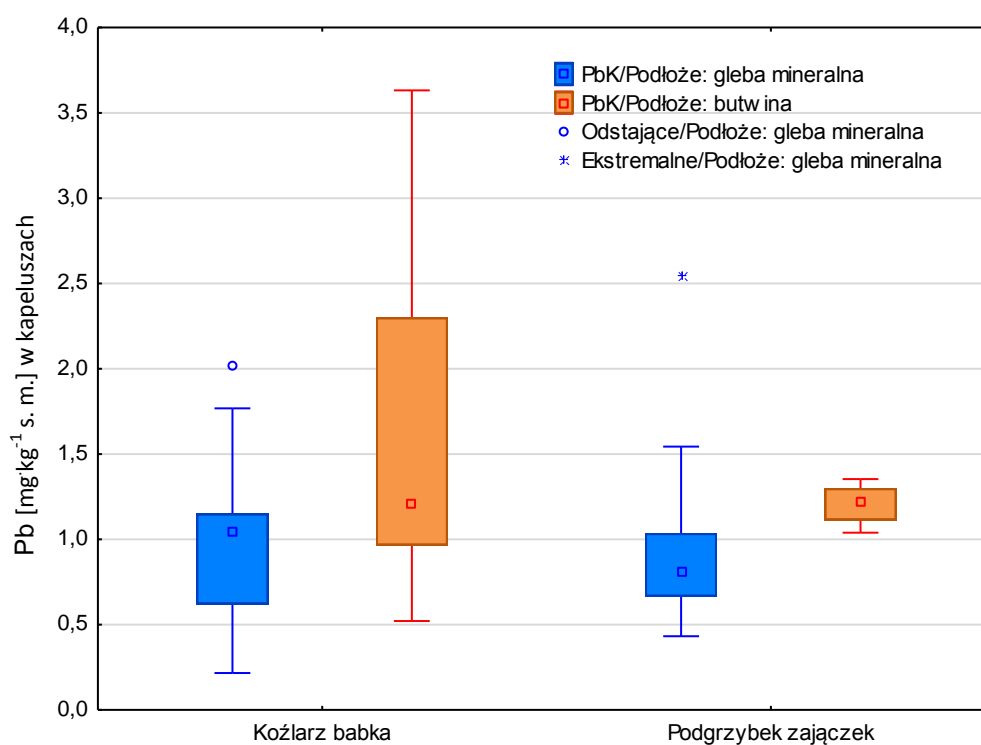
Ryc. 54. Zawartość kadmu w kapeluszach koźlarza babki, podgrzybka brunatnego i podgrzybka złotawego w zależności od rodzaju podłoża (gleba mineralna/butwina) o statystycznie istotnym wpływie ($p \leq 0,05$) na bioakumulację



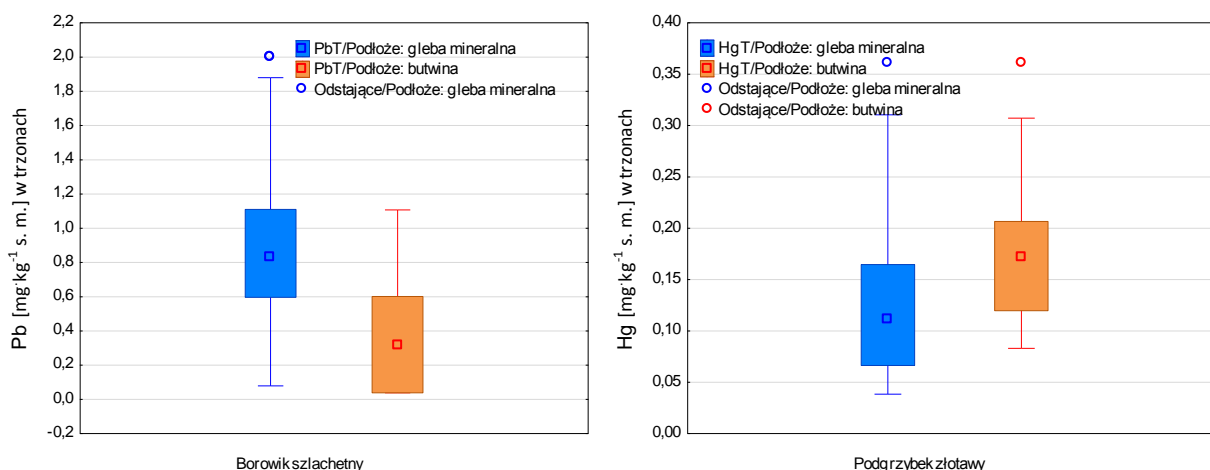
Ryc. 55. Zawartość manganu w trzonach koźlarza babki, podgrzybka brunatnego i podgrzybka złotawego w zależności od rodzaju podłoża (gleba mineralna i butwina) o statystycznie istotnym wpływie ($p \leq 0,05$) na bioakumulację



Ryc. 56. Zawartość kadmu w trzonach koźlarza babki i podgrzybka brunatnego w zależności od rodzaju podłoża (gleba mineralna i butwina) o statystycznie istotnym wpływie ($p \leq 0,05$) na bioakumulację



Ryc. 57. Zawartość ołowiu w kapeluszach koźlarza babki i podgrzybka zajęczka w zależności od rodzaju podłoża (gleba mineralna i butwina) o statystycznie istotnym wpływie ($p \leq 0,05$) na bioakumulację



Ryc. 58. Zawartość ołowiu w trzonach borowika szlachetnego i zawartość rtęci w trzonach podgrzybka złotawego w zależności od rodzaju podłoża (gleba mineralna i butwina) o statystycznie istotnym wpływie ($p \leq 0,05$) na bioakumulację

4.8. pH i przewodność elektrolityczna gleby

Próbki substratu glebowego zebranego spod owocników poddano analizie pod względem wartości pH oraz przewodności elektrolitycznej gleby. Wyniki przedstawiono w tabelach 17-19. Stwierdzono, że gleby zebrane we wszystkich miejscowościach charakteryzowały się silnie kwaśnym lub bardzo silnie kwaśnym odczynem, określonym na podstawie wartości pH_{KCl} dla gleb leśnych ($< 3,5$ to bardzo silnie kwaśne gleby; $3,5 - 4,5$ to gleby silnie kwaśne) (**Ostrowska i in. 1991**).

Średnia wartość przewodności elektrolitycznej roztworu glebowego nie przekraczała $25000 \mu\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$, dlatego też stwierdzono, niskie zasolenie wierzchniej warstwy gleby (**Minczewski i Marczenko 1976**). Najwyższe zasolenie zaobserwowano w glebie pobranej w lesie przylegającym do miejscowości Trzuszczyn w obrębie "Police", gdzie średnia wartość przewodności elektrolitycznej wynosiła $687,33 \mu\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$.

Tab. 17. Wartości pH_{H_2O} , pH_{KCl} oraz przewodności elektrolitycznej [$\mu S \cdot m^{-1}$] gleb pobranych w miejscowościach z obrębu "Dolna Odra"

Obręb Dolna Odra					
		pH_{H_2O}	pH_{KCl}	EC	Odczyn gleby leśnej
				$\mu S \cdot m^{-1}$	
Bartkowo	n	12	12	12	bardzo silnie kwaśny
	Średnia	4,04	3,31	138,27	
	SD	0,34	0,32	58,34	
Czepino	n	4	4	4	silnie kwaśny
	Średnia	4,25	3,53	77,22	
	SD	0,37	0,30	33,74	
Gajki	n	60	60	60	bardzo silnie kwaśny
	Średnia	4,19	3,49	138,50	
	SD	0,58	0,58	75,81	
Żórawie	n	84	84	84	bardzo silnie kwaśny
	Średnia	3,71	3,04	175,42	
	SD	0,39	0,38	170,27	

Objaśnienia: EC - przewodność elektrolityczna gleby; SD - odchylenie standardowe

Tab. 18. Wartości pH_{H_2O} , pH_{KCl} oraz przewodności elektrolitycznej [$\mu S \cdot m^{-1}$] gleb pobranych w miejscowościach z obrębu "Police"

Obręb Police					
		pH_{H_2O}	pH_{KCl}	EC	Odczyn gleby leśnej
				$\mu S \cdot m^{-1}$	
Bartoszewo	n	52	52	52	silnie kwaśny
	Średnia	3,71	3,01	150,49	
	SD	0,39	0,34	61,08	
Witorza	n	100	100	100	bardzo silnie kwaśny
	Średnia	3,84	3,19	124,66	
	SD	0,81	0,85	66,05	
Tanowo	n	14	14	14	bardzo silnie kwaśny
	Średnia	3,93	3,24	183,86	
	SD	0,56	0,62	49,77	
Tatynia	n	14	14	14	silnie kwaśny
	Średnia	4,27	3,57	148,10	
	SD	0,59	0,66	100,77	
Trzebież	n	10	10	10	bardzo silnie kwaśny
	Średnia	3,52	2,89	175,42	
	SD	0,35	0,52	72,76	
Trzeszczyń	n	36	36	36	bardzo silnie kwaśny
	Średnia	3,60	2,90	687,33	
	SD	0,23	0,27	1724,02	
Wieńkowo	n	3	3	3	bardzo silnie kwaśny
	Średnia	4,17	3,48	82,86	
	SD	0,09	0,13	11,78	

Objaśnienia: EC - przewodność elektrolityczna gleby; SD - odchylenie standardowe

Tab. 19. Wartości pH_{H_2O} , pH_{KCl} oraz przewodności elektrolitycznej [$\mu S \cdot m^{-1}$] gleb pobranych w miejscowościach ustanowionych jako tło do badań

			pH_{H_2O}	pH_{KCl}	EC	Odczyn gleby leśnej
					$\mu S \cdot m^{-1}$	
Tło 1	Myślubórz Wielki	n	34	34	34	bardzo silnie kwaśny
		Średnia	3,27	2,48	196,69	
SD		0,25	0,24	76,35		
Tło 2	Trzebież	n	10	10	10	bardzo silnie kwaśny
		Średnia	3,52	2,89	175,42	
SD		0,35	0,52	72,76		
Tło 2	Waliszewo	n	5	5	5,00	silnie kwaśny
		Średnia	4,05	3,58	96,95	
SD		0,35	0,50	65,19		
Tło 2	Sątyrz	n	11	11	11,00	bardzo silnie kwaśny
		Średnia	3,42	2,75	219,78	
SD		0,34	0,39	76,75		
Tło 2	Wiewiecko	n	21,00	21,00	21,00	silnie kwaśny
		Średnia	4,65	4,03	206,44	
SD		0,76	0,80	100,86		

Objaśnienia: EC - przewodność elektrolityczna gleby; SD - odchylenie standardowe

4.9. Potencjalne narażenie konsumentów grzybów

Otrzymane wyniki trzech najpopularniejszych wśród konsumentów gatunków grzybów (podgrzybek brunatny, borowik szlachetny, czubajka kania) porównano z zaleceniami Wspólnego Komitetu Ekspertów FAO/WHO ds. Dodatków do Żywności (JECFA 1982; 1983; 2011; 2013) dotyczącymi pobrania rtęci, kadmu, miedzi i żelaza z pokarmem (tab. 20). Do obliczeń przyjęto średnią zawartość metali w kapeluszach badanych owocników oraz założono, że sucha masa grzybów stanowi 10% ich świeżej masy, a standardowa porcja obiadowa wynosi 300 g świeżej masy grzybów.

Nie uwzględniając innych źródeł wymienionych pierwiastków w pożywieniu, osoba o masie 60 kg mogłaby spożyć przez tydzień aż 17,5 kg świeżych podgrzybków brunatnych lub 1,8 kg suszonych zachowując normę dla rtęci (tab. 20). Inaczej sprawa wygląda w przypadku borowików szlachetnych i czubajki kani, gdyż ilość ta jest o wiele niższa i wynosi odpowiednio 1,1 i 0,8 kg świeżych grzybów oraz zaledwie 0,1 kg suszonych. Niemniej jednak obliczono, że standardowa porcja (300 g) świeżych grzybów to w przypadku czubajki kani dla osoby o masie 60 kg, aż 37,8% zalecanego tymczasowego tolerowanego tygodniowego pobrania rtęci (PTWI) i 26,5% w przypadku borowika szlachetnego, dlatego też należy uwzględnić pozostałe źródła rtęci w diecie. W tabeli 20 przedstawiono również obliczenia dla osoby o masie 80 kilogramów.

Tab. 20. Ocena narażenia potencjalnych konsumentów (o masie 60 i 80 kg) na pobranie metali ciężkich w posiłkach sporządzonych z kapeluszy podgrzybka brunatnego, borowika szlachetnego oraz czubajki kania w odniesieniu do norm Wspólnego Komitetu Ekspertów FAO/WHO ds. Dodatków do Żywności

Rtęć									
PTWI	4 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ masy ciała ¹		Masa człowieka		Masa człowieka		Porcja świeżej masy grzybów		
Parametry Gatunek	HgK		60 kg	80 kg	60 kg	80 kg	300 g	% PTWI 60 kg	% PTWI 80 kg
	$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.	1 kg św. m.	Świeża masa grzybów dopuszczalna do spożycia [$\text{kg}\cdot\text{tydzień}^{-1}$]		Sucha masa grzybów dopuszczalna do spożycia [$\text{kg}\cdot\text{tydzień}^{-1}$]				
Podgrzybek brunatny	137	13,7	17,5	23,4	1,8	2,3	4,1	1,7	1,3
Borowik szlachetny	2120	212	1,1	1,5	0,1	0,2	63,6	26,5	19,9
Czubajka kania	3020	302	0,8	1,1	0,1	0,1	90,6	37,8	28,3
Kadm									
PTMI	25 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ masy ciała ²		Masa człowieka		Masa człowieka		Porcja świeżej masy grzybów		
Parametry Gatunek	CdK		60 kg	80 kg	60 kg	80 kg	300 g	% PTMI 60 kg	% PTMI 80 kg
	$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.	1 kg św. m.	Świeża masa grzybów dopuszczalna do spożycia [$\text{kg}\cdot\text{miesiąc}^{-1}$]		Sucha masa grzybów dopuszczalna do spożycia [$\text{kg}\cdot\text{miesiąc}^{-1}$]				
Podgrzybek brunatny	1930	193	7,8	10,4	0,8	1,0	57,9	3,9	2,9
Borowik szlachetny	4790	479	3,1	4,2	0,3	0,4	143,7	9,6	7,2
Czubajka kania	2680	268	5,6	7,5	0,6	0,7	80,4	5,4	4,0
Miedź									
PMTDI	0,5 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ masy ciała ³		Masa człowieka		Masa człowieka		Porcja świeżej masy grzybów		
Parametry Gatunek	CuK		60 kg	80 kg	60 kg	80 kg	300 g	% PMTDI 60k g	% PMTDI 80 kg
	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.	1 kg św. m.	Świeża masa grzybów dopuszczalna do spożycia [$\text{kg}\cdot\text{dzień}^{-1}$]		Sucha masa grzybów dopuszczalna do spożycia [$\text{kg}\cdot\text{dzień}^{-1}$]				
Podgrzybek brunatny	45,6	4,56	6,6	8,8	0,7	0,9	1,4	4,6	3,4
Borowik szlachetny	38,1	3,81	7,9	10,5	0,8	1,0	1,1	3,8	2,9
Czubajka kania	160,6	16,06	1,9	2,5	0,2	0,2	4,8	16,1	12,0
Żelazo									
PMTDI	0,8 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ masy ciała ⁴		Masa człowieka		Masa człowieka		Porcja świeżej masy grzybów		
Parametry Gatunek	FeK		60 kg	80 kg	60 kg	80 kg	300 g	% PMTDI 60 kg	% PMTDI 80 kg
	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.	1 kg św. m.	Świeża masa grzybów dopuszczalna do spożycia [$\text{kg}\cdot\text{dzień}^{-1}$]		Sucha masa grzybów dopuszczalna do spożycia [$\text{kg}\cdot\text{dzień}^{-1}$]				
Podgrzybek brunatny	87,7	8,77	5,5	7,3	0,5	0,7	2,6	5,5	4,1
Borowik szlachetny	52,5	5,25	9,1	12,2	0,9	1,2	1,6	3,3	2,5
Czubajka kania	75,2	7,52	6,4	8,5	0,6	0,9	2,3	4,7	3,5

PTWI- *Provisional Tolerable Weekly Intake* - tymczasowe tolerowane tygodniowe pobranie; PTMI - *Provisional Tolerable Monthly Intake* - tymczasowe tolerowane miesięczne pobranie; PMTDI- *Provisional Maximum Tolerable Daily Intake* tymczasowe maksymalne tolerowane dzienne pobranie; K - kapelusz; 1- JECFA 2011 ; 2-JECFA 2013; 3-JECFA 1982; 4-JECFA 1983.

W przypadku kadmu ustalono tymczasowe tolerowane miesięczne pobranie (PTMI), a kalkulacje wykazały, że osoba o masie 60 kg mogłaby spożyć około 3 kg borowików szlachetnych miesięcznie (bez uwzględniania innych źródeł kadmu) - tab. 20. Jedna porcja obiadowa z kapeluszy borowika szlachetnego, natomiast, stanowi 9,6% tymczasowego tolerowanego miesięcznego pobrania dla osoby o masie 60 kilogramów.

Miedź i żelazo to pierwiastki niezbędne w codziennej diecie, jednakże ich nadmiar również może być szkodliwy, dlatego zostały ustalone tymczasowe maksymalne tolerowane dzienne pobranie dla tych metali (PMTDI). Według przyjętych założeń, stwierdzono, że PMTDI zostałyby wypełnione przez bardzo duże porcje grzybów, bo aż 1,9 kg kapeluszy czubajki kani lub 6,6 kg podgrzybków brunatnych dla miedzi (tab. 20). Z kolei 1 posiłek sporządzony z 300 g czubajki kani stanowi aż 16,1% maksymalnego dziennego pobrania tego pierwiastka dla człowieka o masie 60 kilogramów. W przypadku żelaza 1 porcja świeżych grzybów stanowi od 3,9 do 9,6% maksymalnego dziennego pobrania tego pierwiastka.

5. Dyskusja

Falandysz i Bielawski (2007) analizowali zawartości rtęci w owocnikach (kapeluszach i trzonach) koźlarza babki, zebranych na obszarze całej Polski (Pomorze, Bory Tucholskie, Mazury, Podlasie, województwo Świętokrzyskie, Sudety). Średnia zawartość rtęci w kapeluszach koźlarza babki wynosiła $0,63 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m., a w trzonach $0,32 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.. Wyniki te były wyższe w stosunku do otrzymanych w badaniach własnych (kapelusz - $0,354 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m., trzon - $0,222 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.). Niemniej jednak, koncentracja rtęci w owocnikach zebranych w Sudetach była bardzo podobna do otrzymanych ($0,38 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. i $0,21 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.). Z kolei w owocnikach pochodzących ze Starachowic koncentracja była ponad 3-krotnie wyższa. W badaniach innych Autorów (**Falandysz i in. 2002; Falandysz i in. 2004**) wyniki zawartości rtęci owocników z Koszalina i Zaborskiego Parku Krajobrazowego są niemalże identyczne z otrzymanymi w tej pracy (średnio w kapeluszach $0,3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. i w trzonach $0,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.). **Garcia i in. (2013)** oznaczyli zawartość chromu ($2,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.) w hymenoforach koźlarza babki (Hiszpania) i była ona prawie 4 krotnie wyższa w stosunku do wyników zawartości chromu w kapeluszach ($0,692 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.) w tych badaniach. Z kolei zawartość kadmu w hymenoforach ($1,85 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.) również pochodzących z Hiszpanii (**Melgar i in. 2016**) była znacznie niższa niż otrzymana w kapeluszach przebadanych w niniejszej pracy ($3,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.).

Chojnacka i in. (2012) zebrali owocniki podgrzybka zajączka w 14 lokalizacjach rozmieszczonych od Słupska przez Aleksandrów kujawski i Puszcę Białowieską po Puszcę Notecką i Karpacz. Oznaczyli w owocnikach tego gatunku zawartość rtęci, która wyniosła średnio $0,214 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w kapeluszach i $0,137 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w trzonach i była niższa niż średnia zawartość tego pierwiastka otrzymana w badaniach własnych ($0,529 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w kapeluszach i $0,271 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w trzonach). Podobne wyniki, natomiast, otrzymały **Mazurkiewicz i Podlasińska (2014b)** w próbkach podgrzybka zajączka zebranych w roku 2009 w Gryfinie ($0,526 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.). **Brzezicha-Cirocka i in. (2016)** przeanalizowali zawartość kilku pierwiastków metalicznych w owocnikach podgrzybka zajączka zebranych w okolicach Tarnobrzegu. Okazało się, że średnia zawartość miedzi w kapeluszach była prawie o połowę niższa ($24 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.) niż otrzymana w badaniach własnych ($42 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.). Zawartość cynku i żelaza z kolei była bardzo wysoka (w obu przypadkach średnia wynosiła $190 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w kapeluszach) - 3 krotnie wyższa niż w niniejszej pracy. Z kolei w przypadku manganu w obu pracach otrzymano prawie identyczną zawartość w kapeluszach ($\approx 12 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.). W trzonach jednakże badania własne wykazały dwukrotnie wyższą zawartość ($20,64 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.) w stosunku do wyników **Chojnackiej i in. (2012)**. Zawartość w trzonach otrzymana przez

Chojnacka i in. (2012) wynosiła $7,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. i była prawie dwukrotnie wyższa niż w tej pracy.

Dryżalowska i Falandysz (2014) oznaczyli zawartość rtęci w owocnikach podgrzybka złotawego pochodzących z województwa pomorskiego, kujawsko-pomorskiego i warmińsko-mazurskiego. Średnia zawartość rtęci w kapeluszach ($0,529 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.) i w trzonach ($0,271 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.) tego gatunku uzyskana w niniejszych badaniach mieściła się w zakresie otrzymanych przez **Dryżalowską i Falandysza (2014)** wyników średniej zawartości rtęci, który wynosił w kapeluszach $0,037\text{-}0,630 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. i $0,028\text{-}0,380 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w trzonach. **Melgar i in. (2009)** badali tylko hymenofory podgrzybków złotawych pod kątem zawartości rtęci ($0,57 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m., ale otrzymane przez nich wyniki są porównywalne ze średnią zawartością rtęci w badanych tu kapeluszach. **Rudawska i Leski (2005b)** oznaczyli również średnią zawartość manganu ($24,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.), żelaza ($58,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.), cynku ($148,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.), kadmu ($3,12 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.) i ołowiu ($3,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.) w całych owocnikach podgrzybka złotawego. Zawartość cynku była na tym samym poziomie co w przebadanych w tej rozprawie kapeluszach. Z kolei koncentracja kadmu była ponad 3-krotnie niższa niż w kapeluszach ($11,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.). Otrzymane wyniki ołowiu w kapeluszach podgrzybków złotawych, natomiast, były 4-krotnie niższe w stosunku do rezultatów **Rudawskiej i Leskiego (2005b)**.

Falandysz i in. (2002) i **Falandysz i in. (2004)** określili zawartość rtęci w kapeluszach ($0,12\text{-}0,13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.) i trzonach ($0,055\text{-}0,057 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.) owocników maślaka zwyczajnego zebranych w okolicach Koszalina oraz na obszarze Zaborskiego Parku Krajobrazowego, a wyniki te były nieco niższe w porównaniu do przeanalizowanych w niniejszych badaniach ($0,206 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w kapeluszach i $0,072 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w trzonach). Co ciekawe, **Kalač i in. (1996)** oznaczyli koncentrację rtęci ($2,49 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.), miedzi ($44,4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.), kadmu ($0,9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.) i ołowiu ($3,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.) w całych próbkach owocników maślaka zwyczajnego pozyskanych na obszarze dawnej huty miedzi, gdzie widać bardzo duży wpływ zanieczyszczenia tego obszaru, przejawiający się podwyższonymi wynikami zawartości metali ciężkich w tych grzybach (co najmniej dwukrotnie wyższe w stosunku do wyników badań własnych, a w przypadku rtęci aż 12-krotnie wyższe).

Saba i in. (2016) badali owocniki (osobno kapelusze i trzony) maślaków sitarzy zebranych na terenie Polski północnej i północno-wschodniej pod kątem zawartości rtęci (średnio $0,29 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w kapeluszach i $0,17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w trzonach), a wyniki te były nieco wyższe od rezultatów badań własnych ($0,238 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w kapeluszach i $0,096 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w trzonach). Porównywalne wyniki obserwowano w przypadku próbek grzybów z okolic Koszalina (**Falandysz i in. 2004**).

Falandysz i in. (2018) zebrali owocniki muchomora czerwonego w 6 lokalizacjach na terenie Polski północnej i oznaczyli w nich zawartość kadmu ($10-21 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w kapeluszach, $4,2-10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w trzonach), miedzi ($33-50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w kapeluszach i $10-27 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w trzonach), żelaza ($74-310 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w kapeluszach i $37-130 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w trzonach), rtęci ($0,22-0,76 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w kapeluszach i $0,21-0,45 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w trzonach), manganu ($8,3-17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w kapeluszach i $6-14 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w trzonach) oraz cynku ($96-180 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w kapeluszach i $56-130 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w trzonach), a przedstawione wyniki badań własnych mieściły się w tych zakresach, za wyjątkiem zawartości cynku - była wyższa (średnio w kapeluszach $221,4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. i $114,9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w trzonach).

Wyniki badań własnych zawartości żelaza, kadmu i ołowiu w kapeluszach oraz trzonach muchomora cytrynowego były niższe od otrzymanych przez **Rudawską i Leskiego (2005b)** w całych owocnikach tego gatunku, jedynie zawartość manganu była porównywalna ($\approx 20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.), a zawartość cynku - dwukrotnie wyższa ($252,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w kapeluszach - badania własne). Porównywalne wyniki zawartości rtęci, miedzi, manganu i żelaza w stosunku do badań własnych otrzymały **Podlasińska i in. (2015)** w owocnikach muchomora cytrynowego zebranych w północno-zachodniej Polsce (powiat policki). Zawartość cynku również była wyższa niż otrzymana przez te Autorki (**Podlasińska i in. 2015**) - $190 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w kapeluszach. Z kolei zawartość ołowiu ($5,48 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w kapeluszach i $3,58 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w trzonach) była zdecydowanie wyższa niż przedstawiona w tej pracy ($2,84 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w kapeluszach i $1,46 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w trzonach).

Kalač i Svoboda (2000) przedstawili w pracy przeglądowej zakresy zawartości metali ciężkich dla owocników kumulatki obszarpanej, które wynoszą dla ołowiu od 5 do $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m., a dla rtęci od 2 do $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.. Jest to gatunek, który kumuluje metale ciężkie w bardzo dużych ilościach, na co wskazują również wyniki badań własnych (średnia zawartość rtęci w kapeluszach - $2,71 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m., ołowiu - $4,67 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m., a kadmu $2,19 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.). **Petkovsek i Pokorny (2013)** również wskazali na wysoką zawartość ołowiu ($2,24 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.) i kadmu ($17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.) w kapeluszach tego gatunku.

Zarówno wyniki badań własnych, jak i innych Autorów potwierdzają, że owocniki krowiaka podwiniętego kumulują pierwiastki metaliczne w bardzo małym stopniu (**Falandysz i in. 2004; Falandysz i Brzostowski 2007; Elekes i in. 2010; Brzostowski i in. 2011; Podlasińska i in. 2015**)

Średnia zawartość rtęci w owocnikach borowika szlachetnego wynosiła $2,12 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. i $1,24 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. i była zgodna z wynikami otrzymanymi przez **Falandysza i Bielawskiego (2001)**, ale niższa od wyników **Zhang i in. (2010)** oraz **Falandysza i in. (2003)** o ok. $0,5-0,8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. **Wang i in. (2015)** odnotowali 8-krotnie wyższe stężenie miedzi i 17-krotnie

wyższą koncentrację żelaza w kapeluszach borowików zebranych w prowincji Yunnan w Chinach w stosunku do wyników badań własnych. Zawartość manganu również była wyższa (ponad 2-krotnie), w przeciwieństwie do zawartości cynku, która była niższa ($88 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w kapeluszach) w porównaniu do otrzymanych zawartości ($113,8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w kapeluszach). Porównywalne wyniki żelaza i cynku otrzymał **Zhang i in. (2010)**, podczas gdy zawartość kadmu i miedzi przedstawiona w tej rozprawie była wyższa.

Kojta i Falandysz (2016) przedstawili analizę zawartości pierwiastków w owocnikach czubajki kani w 4 różnych miejscach w Polsce. Otrzymane przez nich wyniki potwierdzają wysokie zdolności bioakumulacyjne tego gatunku w stosunku do kadmu ($\text{BCF}_{\text{K/G}} > 5,0$), miedzi ($\text{BCF}_{\text{K/G}} > 40,0$) i cynku ($\text{BCF}_{\text{K/G}} > 6,0$). Co więcej wyniki tych analiz były zgodne z uzyskanymi w niniejszej pracy w przypadku stwierdzenia eliminacji z bioakumulacji manganu ($\text{BCF}_{\text{K/G}} < 1,0$) i żelaza ($\text{BCF}_{\text{K/G}} < 0,18$).

Podobne wyniki zawartości miedzi ($\approx 45,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.) i manganu ($\approx 17,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.) w kapeluszach do otrzymanych w tych badaniach zostały odnotowane przez **Kojta i in. (2012)**. Jednakże koncentracja rtęci ($0,71 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.) i cynku ($180\text{-}200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.) była wyższa od uzyskanych ($0,137 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. dla rtęci w kapeluszach i $155,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. dla cynku w kapeluszach). Z kolei odwrotna sytuacja miała miejsce w przypadku ołowiu, niklu i chromu - ich zawartość była 4-5 krotnie wyższa w rezultatach tych badań w stosunku do wyników **Kojta i in. (2012)**. Podobną zawartość rtęci, natomiast, otrzymali **Falandysz i Bielawski (2001)** - $0,11 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w kapeluszach i $0,065 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w trzonach owocników podgrzybków brunatnych.

Przedstawione wyniki badań korelacji między zawartością metali ciężkich w glebie, a w owocnikach grzybów sugerują, że zawartość tych pierwiastków w grzybach w małym stopniu zależy od ich stężenia w glebie. Jedynie w przypadku kadmu w owocnikach koźlarza babki, borowika szlachetnego i podgrzybka złotawego oraz chromu w owocnikach czubajki kani można mówić o istotnym wpływie stężenia odpowiadających im pierwiastkom w substracie glebowym. **Rudawska i Leski (2005a)** również doszli do wniosku, że grzybnia gatunków ektomikoryzowych (między innymi podgrzybek brunatny) kumuluje niektóre substancje toksyczne, w tym metale ciężkie, niezależnie od ich koncentracji w glebie.

Malinowska i in. (2004) zasugerowali, że kluczowymi czynnikami wpływającymi na gromadzenie metali ciężkich przez grzyby są: depozycja zanieczyszczeń atmosferycznych, skład mineralny podłoża, właściwości gleby, genetyczne predyspozycje gatunkowe, zjawisko mikoryzy oraz skład florystyczny podszytu leśnego. Jednakże po przeanalizowaniu otrzymanych przez nich wyników badań **Malinowska i in. (2004)** także stwierdzili, że, stężenia niektórych metali ciężkich w owocnikach podgrzybka runatnego były lokalnie podwyższone, przy czym zawartość

pierwiastków w glebie praktycznie nie miała na to wpływu. Zaobserwowali również, że ołów, mangan, chrom, kobalt, nikiel, żelazo i wapń były wykluczane z bioakumulacji ($BCF < 1$).

Wyniki badań **Falandysza i Kryszewskiego (1996)** potwierdzają brak zależności prostoliniowych między zawartością rtęci w owocnikach różnych gatunków grzybów (m. in. borowik szlachetny, podgrzybek brunatny, podgrzybek złotawy koźlarz babka, krowiak podwinięty, czubajka kania). Jedynie dla muchomora czerwonego wskazano współczynnik korelacji $r=0,46$. Autorzy publikacji sugerują jednak, że zależność ta może mieć charakter inny niż prostoliniowy. W podsumowaniu jednoznacznie wskazują, że pozostałe przebadane przez nich gatunki mają słabe właściwości bioindykacyjne. Wyniki badań własnych potwierdzają, że w żadnym z badanych przypadków nie wykazano statystycznie istotnej silnej korelacji ($R > 0,7$) między bioakumulacją tego samego pierwiastka w owocnikach i w glebie.

Do tej pory pojawiła się tylko 1 publikacja dotycząca wpływu właściwości gleby na zawartość pierwiastków (kadm, miedź, ołów i cynk) w grzybach wielkoowocnikowych należących do gatunków: *Amanita muscaria*, *Amanita rubescens*, *Suillus luteus*, *Paxillus involutus*, *Hydrophoropsis aurantiaca*, *Lepista nebularis* (**Gast i in. 1988**). Autorzy tych badań stwierdzili, że wartość pH gleby oraz zawartość materii organicznej nie wpływają znacząco na zawartość oznaczonych pierwiastków w badanych gatunkach grzybów. Natomiast przeprowadzone w niniejszej rozprawie badania wykazały istotne korelacje między wartością pH substratu glebowego a zawartością niektórych metali w różnych częściach owocników. Mianowicie, zaobserwowano, że odczyn gleby odpowiada za zawartość chromu w trzonach czubajki kani w ponad 20,0%, a zawartość kadmu w kapeluszach koźlarza babki zależy niemalże w 40% od pH gleby.

Przeprowadzone analizy zawartości metali ciężkich w próbkach substratu glebowego pobranego spod owocników nie wykazały zanieczyszczenia podłoża według obecnie obowiązujących norm (**Dz. U. 2016**). Sytuacja ta pozwala na wysunięcie wniosku, że potencjalni polutanci - Elektrownia "Dolna Odra" oraz Zakłady Chemiczne "Azoty - Police" nie wpływają istotnie na koncentrację metali ciężkich w wierzchniej warstwie gleby na badanym obszarze. Może to być spowodowane przenoszeniem zanieczyszczeń atmosferycznych na dalekie odległości z tzw. wysokich emitorów w dobrych warunkach dyspersyjnych (**Wierzbińska 2017**), a także przeprowadzonymi licznymi w ostatnich kilkunastu latach modernizacjami urządzeń wytwórczych ukierunkowanych na ochronę środowiska (**Link 7; Raport 2018**).

Według obowiązujących norm dla grzybów (**Dz. U. UE 2006; 2008**), przyjmując do wyliczeń, że grzyby zawierają w swojej masie 90% wody, stwierdzono, że 2 gatunki badanych grzybów jadalnych (podgrzybek złotawy oraz podgrzybek zajaczek) przekraczają dopuszczalną zawartość kadmu ($10,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ suchej masy/ $1,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ świeżej masy grzybów). W przypadku

ołowiu obowiązujące przepisy odnoszą się tylko do grzybów hodowlanych. Niemniej jednak nie stwierdzono przekroczeń dopuszczalnej zawartości tego metalu ($3,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ suchej masy/ $0,3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ świeżej masy grzybów), choć bliska była średnia zawartość ołowiu w kapeluszach czubajki kani (średnio $2,96 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.), przy czym maksymalny otrzymany wynik w próbkach tego gatunku wynosił $6,22 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m., więc przekroczyłyby tę normę znacznie. Warto również odnieść się do nieobowiązujących już w Polsce norm zawartości rtęci ($0,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.) i cynku ($25 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.) (**Dz. U. 2001; 2003**). Przekroczenie normy dla rtęci można byłoby stwierdzić w przypadku owocników czubajki kani, borowika szlachetnego, podgrzybka zajęcza i kumulatki obszarpanej. Z kolei w przypadku cynku przekroczenie zostałyby potwierdzone dla wszystkich badanych gatunków.

Z przeprowadzonych analiz wynika, że dla zachowania dopuszczalnego spożycia rtęci osoba o masie 60 kg może tygodniowo skonsumować około 1,1 kg borowików szlachetnych, Jednakże obliczenia te nie uwzględniają pozostałych źródeł rtęci w diecie człowieka. Należy zauważyć, że standardowa porcja świeżych grzybów (300g) może stanowić ponad 25% tygodniowego tolerowanego spożycia dla rtęci (PTWI).

Pocieszający jest fakt, że ostatnie badania nad wpływem obróbki termicznej lub innych zabiegów dowodzą, iż procesy te mogą zmniejszyć zawartość metali ciężkich w spożywanych grzybach. **Falandysz i Drewnowska (2017)** przeprowadzili badania, w których blanszowali i marynowali owocniki pieprznika jadalnego. Okazało się, że blanszowanie zmniejszyło zawartość rtęci w pieprznikach jadalnych o 33-36%. Z kolei marynowanie nie miało wpływu na wypłukiwanie rtęci z owocników tego gatunku (wynik był niższy o 2-3% lub wcale). Dobre rezultaty otrzymali również **Svoboda i in. (2002)** w przypadku blanszowania owocników podgrzybka brunatnego w osolonej wodzie przez 15 minut (spadek zawartości rtęci o 15%). Wykazali również, że gotowanie uprzednio mrożonych podgrzybków ma jeszcze lepszy wpływ na wymywanie rtęci (spadek o 22%).

Nie bez znaczenia pozostaje bioakumulacja metali ciężkich dla innych organizmów żywych, zwłaszcza dla zwierząt leśnych odżywiających się grzybami, gdyż badania naukowe również wykazały odkładanie się metali w narządach (przede wszystkim w nerkach i wątrobie) różnych gatunków zwierząt, takich jak: sarna europejska, jeleń szlachetny, dzik (**Launchbaugh i Urness 1992; Fournier-Chambrillon i in. 1995; Pokorny i Ribarič-Lasnik 2002; Pokorny i in. 2004; Gasparik i in. 2012; Wieczorek-Dąbrowska i in. 2013**).

Niemniej jednak, nie można zapominać o tym, że grzyby stanowią także rezerwuar witamin, nienasyconych kwasów tłuszczowych, aminokwasów egzogennych oraz innych substancji biologicznie czynnych o prozdrowotnym lub leczniczym wpływie na organizm człowieka (**Rajewska i Bałasińska 2004; Sas-Golak i in. 2011; Siwulski i in. 2014; Bernaś i in. 2016**).

6. Wnioski i stwierdzenia

Uzyskane wyniki badań pozwoliły na sformułowanie następujących stwierdzeń i wniosków:

1. Silną zdolność bioakumulacyjną wobec rtęci, kadmu, miedzi i cynku wykazują owocniki borowików szlachetnych, czubajki kani, podgrzybków brunatnych, podgrzybków złotawych, podgrzybków zajęczków oraz kumulatki obszarpanej ($BCF \approx 3-94$).
2. Krowiak podwinięty kumuluje metale w najmniejszym stopniu spośród przebadanych gatunków grzybów.
3. Chrom, mangan, nikiel, żelazo i ołów są wykluczane z bioakumulacji ($BCF < 1,0$).
4. Zaobserwowano istotne korelacje między zawartością kadmu w owocnikach kozłarza babki i borowika szlachetnego oraz kadmu w substracie glebowym.
5. Stwierdzono istotną korelację między zawartością chromu w owocnikach czubajki kani i kozłarza babki, a stężeniem chromu w substracie glebowym.
6. Im niższe pH gleby tym wyższa zawartość chromu w trzonach czubajki kani (wpływa w około 20,0 %).
7. Im niższe pH gleby tym wyższa zawartość kadmu w kapeluszach kozłarza babki (wpływa w około 40 %).
8. Na badanym obszarze nie stwierdzono zanieczyszczenia wierzchniej warstwy gleb metalami ciężkimi.
9. Występują statystycznie istotne różnice w gromadzeniu metali przez różne gatunki grzybów.
10. Przy regularnym i dużym spożyciu grzybów istnieje ryzyko kumulacji szkodliwych ilości kadmu i rtęci w organizmach konsumentów.
11. Zawartość kadmu w owocnikach podgrzybka złotawego oraz podgrzybka zajęczka przekracza dopuszczalną zawartość tego pierwiastka w grzybach.
12. Badane gatunki grzybów nie posiadają wystarczających zdolności bioindykacyjnych umożliwiających wykorzystanie ich do biomonitoringu skażenia gleb metalami ciężkimi.

Spis literatury

1. Aruguete D.M., Aldstadt J.H., Mueller G.M. 1998. Accumulation of several heavy metals and lanthanides in mushrooms (*Agaricales*) from the Chicago region. *Science of The Total Environment* 224(1): 43-56.
2. Ayaz F.A., Hülya T., Ahmet C., Ertuğrul S., Mark M., Glew R.H. 2011. Macro- and microelement contents of fruiting Bodies of wild-edible mushrooms growing in the East Black Sea region of Turkey. *Food and Nutrition Sciences* 2(2): 53-59.
3. Bellion M., Courbot M., Jacob C., Blaudez D., Chalot M. 2006. Extracellular and cellular mechanisms sustaining metal tolerance in ectomycorrhizal fungi. *FEMS Microbiology Letters* 254(2): 173-181.
4. Bernaś E., Jaworska G., Lisiewska Z. 2016. Edible mushrooms as a source of valuable nutritive constituents. *Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria* 5(1): 5-20.
5. Beugelsdijk D.C.M., van der Linde S., Zuccarello G.C., den Bakker H.C., Draisma S.G.A., Noordeloos M.E. 2008. A phylogenetic study of *Boletus* section *Boletus* in Europe. *Persoonia* 20: 1-7.
6. Boa E. 2004. Wild Edible Fungi. A Global Overview of Their Use and Importance to People. FAO, Rome.
7. Bobrowski W. 1958. Praca zbiorowa, Technologia związków fosforowych. PWT, Warszawa.
8. Borovička J., Řanda Z. 2007. Distribution of iron, cobalt, zinc and selenium in macrofungi. *Mycological Progress* 6(4): 249.
9. Brzezicha-Cirocka J., Medyk M., Falandysz J., Szefer P. 2016. Bio- and toxic elements in edible wild mushrooms from two regions of potentially different environmental conditions in eastern Poland. *Environmental Science And Pollution Research International* 23(21): 21517-21522.
10. Brzostowski A., Bielawski L., Orlikowska A., Plichta S., Falandysz J. 2009. Instrumental analysis of metals profile in Poison Pax (*Paxillus involutus*) collected at two sites in Bory Tucholskie. *Chemia Analityczna* 54(6): 1297-1308.
11. Brzostowski A., Falandysz J., Jarzyńska G., Zhang D. 2011. Bioconcentration potential of metallic elements by Poison Pax (*Paxillus involutus*) mushroom. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 46(4): 378-393.
12. Byrne A.R., Tušek-Žnidarič M., Puri B.K., Irgolic K.J. 1991. Studies of the uptake and binding of trace metals in fungi. Part II. Arsenic compounds in *Laccaria amethystina*. *Applied Organometallic Chemistry* 5(1): 25-31.
13. Carlisle J.C., Wade M.J. 1992. Predicting blood lead concentrations from environmental concentrations. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 16(3): 280-289.
14. Cempel M., Nikel G. 2006. Nickel: A Review of Its Sources and Environmental Toxicology. *Polish Journal of Environmental Studies* 15(3): 375-382.
15. Chmielnicka J. 2002. Toksykologia (Rozdział 13, str.: 433-516, red.: Seńczuk W). PZWL, Warszawa.
16. Chojnacka A., Drewnowska M., Jarzyńska G., Nnorom I.C., Falandysz J. 2012. Mercury in Yellow-cracking *Boletes Xerocomus subtomentosus* mushrooms and soils from spatially diverse sites: Assessment of bioconcentration potential by species and human intake *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 47(13): 2094-2100.
17. Ciba J., Trojanowska J., Zołotajkin M. 1996. Mała encyklopedia pierwiastków. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa.
18. Czeczot H., Majewska M. 2010. Kadm – zagrożenie i skutki zdrowotne. *Farmacja Polska* 66(4): 243-250.
19. Danisiewicz D., Falandysz J., Strumnik K., Hałaczkiwicz J. 2000. Mercury in mushrooms and underlying soil from the Wieluńska Upland. The III Conference on Trace Metals. Effects on organisms and environment. Sopot, 06-08.06.2000.
20. Dermek A., Pilat A. 1991. Poznajemy grzyby. Zakład Narodowy im. Ossolińskich, Wrocław.
21. Dryżalowska A., Falandysz J. 2014. Bioconcentration of mercury by mushroom *Xerocomus chrysenteron* from the spatially distinct locations: levels, possible intake and safety. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 107: 97-102.
22. Dz. U. 2001. Nr 9. Poz. 72 Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 27 grudnia 2000 r. w sprawie wykazu dopuszczalnych ilości substancji dodatkowych i innych substancji obcych dodawanych do środków spożywczych lub używek, a także zanieczyszczeń, które mogą znajdować się w ośrodkach spożywczych lub używkach.
23. Dz. U. 2003. Nr 37. Poz. 326. Rozp. Min. Zdrowia z dnia 13 stycznia 2003 r. w sprawie maksymalnych poziomów zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych, które mogą znajdować się w żywności, składnikach żywności, dozwolonych substancjach dodatkowych, substancjach pomagających w przetwarzaniu albo na powierzchni żywności.
24. Dz. U. 2011. Nr 115. Poz. 672. Rozp. Ministra Zdrowia z dnia 17 maja 2011 r. w sprawie grzybów dopuszczonych do obrotu lub produkcji przetworów grzybowych, środków spożywczych zawierających grzyby oraz uprawnień klasyfikatora grzybów i grzyboznawcy.
25. Dz. U. 2016. Poz. 1395. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi.
26. Dz. U. UE 2006. Nr 1881. Rozp. Komisji WE z dnia 19 grudnia 2006 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych.

27. Dz. U. UE 2008. Nr 629/2008. Rozp. Komisji WE z dnia 2 lipca 2008 zmieniające Rozp. Komisji WE z dnia 19 grudnia 2006 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych.
28. Dzygóra W. 2009. Środowisko - człowiek - zdrowie : wybrane problemy ekologiczne i ekologiczno-zdrowotne. Kolegium Karkonoskie w Jeleniej Górze, Jelenia Góra.
29. Eichler W. 1989. Trucizny w naszym pożywieniu. PZWL, Warszawa.
30. Elekes C.C., Busuioc G., Ionita G. 2010. The bioaccumulation of some heavy metals in the fruiting body of wild growing mushrooms. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca* 38(2): 147-151.
31. EMAS 2016. Deklaracja środowiskowa. PGE Górnictwo i Energetyka Konwencjonalna S. A. Oddział Zespół Elektrowni Dolna Odra. Wydanie IX.
32. Falandysz J., Bielawski L. 2001. Mercury content of wild edible mushrooms collected near the town of Augustow. *Polish Journal of Environmental Studies* 10(1): 67-71.
33. Falandysz J., Bielawski L. 2007. Mercury and its bioconcentration factors in Brown Birch Scaber Stalk (*Leccinum scabrum*) from various sites in Poland. *Food Chemistry* 105(2): 635-640.
34. Falandysz J., Borovička J. 2013. Macro and trace mineral constituents and radionuclides in mushrooms: health benefits and risks. *Applied Microbiology and Biotechnology* 97(2): 477-501.
35. Falandysz J., Brzostowski A. 2007. Mercury and its bioconcentration factors in Poison Pax (*Paxillus involutus*) from various sites in Poland. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 42(8): 1095-1100.
36. Falandysz J., Brzostowski A., Nosewicz M., Danisiewicz D., Frankowska A., Apanasewicz D., Bielawski L. 2000. Rtęć w grzybach jadalnych z terenu Trójmiejskiego Parku Krajobrazowego. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna* 33(2): 177-182.
37. Falandysz J., Drewnowska M. 2017. Cooking can decrease mercury contamination of a mushroom meal: *Cantharellus cibarius* and *Amanita fulva*. *Environmental Science and Pollution Research* 24(15): 13352-13357.
38. Falandysz J., Frankowska A. 2000. Biokumulacja pierwiastków i radionuklidów przez grzyby wielkoowocnikowe. Przegląd bibliograficzny dla ziem polskich. *Roczniki PZH* 51(4): 321-344.
39. Falandysz J., Jędrusiak A., Lipka K., Kannan K., Kawano M., Gucia M., Brzostowski A., Dadej M. 2004. Mercury in wild mushrooms and underlying soil substrate from Koszalin, North-central Poland. *Chemosphere* 54(4): 461-466.
40. Falandysz J., Kryszewski K. 1996. Rtęć w grzybach i substracie spod grzybów z okolicy Polanowic w gminie Gubin, województwo zielonogórskie. *Roczniki PZH* 47(4): 377-388.
41. Falandysz J., Lipka K., Gucia M., Kawano M., Strumnik K., Kannan K. 2002. Accumulation factors of mercury in mushrooms from Zaborski Landscape Park, Poland. *Environment International* 28(5): 421-427.
42. Falandysz J., Lipka K., Kawano M., Brzostowski A., Dadej M., Jędrusiak A., Puzyn T. 2003. Mercury Content and Its Bioconcentration Factors in Wild Mushrooms at Łukta and Morąg, Northeastern Poland. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51(9): 2832-2836.
43. Falandysz J., Marcinowicz A., Danisiewicz D., Gałęcka K. 1997. Rtęć w grzybach i substracie spod grzybów w rejonie Łubiany, gmina Kościerzyna. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna* 30: 63-68.
44. Falandysz J., Medyk M., Treu R. 2018. Bio-concentration potential and associations of heavy metals in *Amanita muscaria* (L.) Lam. from northern regions of Poland. *Environmental Science and Pollution Research International* 25(25): 25190-25206.
45. Falandysz J., Strumnik K. 2000. Rtęć w grzybach jadalnych z Zaborskiego Parku Krajobrazowego. *Aura* 6: 15-16.
46. Falandysz J., Świeczkowski A., Danisiewicz D. 1999. Zawartość rtęci w grzybach jadalnych na terenie Wdzydzkiego Parku Krajobrazowego. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna* 32: 201-205.
47. Fournier-Chambrillon C., Maillard D., Fournier P. 1995. Diet of the Wild boar (*Sus scrofa* L.) inhabiting the Montpellier garrigue. *IBEX Journal of Mountain Ecology* 3: 174-179.
48. Frankowska A., Ziółkowska J., Bielawski L., Falandysz J. 2010. Profile and bioconcentration of minerals by King Bolete (*Boletus edulis*) from the Płocka Dale in Poland. *Food Additives & Contaminants: Part B* 3(1): 1-6.
49. Gać P., Waliszewska M., Zawadzki M., Poręba R., Andrzejak R. 2009. Narazenie na mangan. *Bezpieczeństwo Pracy : Nauka i Praktyka* 6: 19-22.
50. Garcia M.A., Alonso J., Melgar M.J. 2013. Bioconcentration of chromium in edible mushrooms: influence of environmental and genetic factors. *Food and Chemical Toxicology* 58: 249-254.
51. García M.Á., Alonso J., Melgar M.J. 2009. Lead in edible mushrooms: Levels and bioaccumulation factors. *Journal of Hazardous Materials* 167(1): 777-783.
52. Garms H., Eigener W. 1995. Rośliny i zwierzęta Europy. Przewodnik. Wyd. Eduk. Res Polona Sp. z o.o., Łódź.
53. Gasparik J., Dobias M., Capcarova M., Smehyl P., Slamecka J., Bujko J., Gasparik J. 2012. Concentration of cadmium, mercury, zinc, copper and cobalt in the tissues of wild boar (*Sus scrofa*) hunted in the western Slovakia. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 47(9): 1212-1216.
54. Gast C.H., Jansen E., Bierling J., Haanstra L. 1988. Heavy metals in mushrooms and their relationship with soil characteristics. *Chemosphere* 17(4): 789-799.
55. Gerhardt E. 2006. Grzyby. Wielki ilustrowany przewodnik. KDC, Warszawa.

56. Giel-Pietraszuk M., Hybza K., Chelchowska M., Barciszewski J. 2012. Mechanizmy toksyczności ołowiu. *Postępy Biologii Komórki* 39(2): 217-248.
57. Grzywnowicz K. 2002. Grzyby i ludzie czyli od etnomykologii do mykotechnologii. Wydawnictwo UMCS, Lublin.
58. Gućia M., Jarzyńska G., Rafał E., Roszak M., Kojta A.K., Osiej I., Falandysz J. 2012. Multivariate analysis of mineral constituents of edible Parasol Mushroom (*Macrolepiota procera*) and soils beneath fruiting bodies collected from Northern Poland. *Environmental Science and Pollution Research* 19(2): 416-431.
59. Gumińska B., Wojewoda W. 1988. Grzyby i ich oznaczanie. PWRiL, Warszawa.
60. GUS 2011. Rocznik statystyczny rolnictwa. Warszawa.
61. Gworek B., Rateńska J. 2009. Migracja rtęci w układzie powietrze - gleba - roślina. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 41: 614-623.
62. Hapke H.-J. 1996. Heavy metal transfer in the food chain to humans. W: *Fertilizers and Environment* (str.: 431-436, red.: Rodriguez-Barrueco C). Springer Netherlands, Dordrecht
63. Instrukcja obsługi AMA 254. Analizator rtęci. Wersja dla Windows, wyd. Spectro-Lab.
64. Jakubowski M. 1993. Poziomy biologiczne ołowiu u mieszkańców Polski. *Medycyna Pracy* 44(6 Suppl 1): 15-34.
65. Jarup L. 2003. Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin* 68: 167-182.
66. Järup L., Åkesson A. 2009. Current status of cadmium as an environmental health problem. *Toxicology and Applied Pharmacology* 238(3): 201-208.
67. Jasnowska J., Jasnowski M. 1983. Pojezierze Zachodniopomorskie. Wiedza Powszechna, Warszawa.
68. JECFA 1982. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Safety evaluation of certain food additives and contaminants. WHO, Genewa.
69. JECFA 1983. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Safety evaluation of certain food additives and contaminants. WHO, Genewa.
70. JECFA 2011. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Safety evaluation of certain food additives and contaminants. WHO, Genewa.
71. JECFA 2013. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Safety evaluation of certain food additives and contaminants. WHO, Genewa.
72. Kabata-Pendias A., Mukherjee A.B. 2007. Trace Elements from Soil to Human. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
73. Kabata-Pendias A., Pendias H. 1999. Biogeochemia pierwiastków śladowych, PWN, Warszawa.
74. Kabata-Pendias A., Szteke B. 2012. Pierwiastki śladowe w geo i biosferze. IUNG, Puławy.
75. Kaczyńska A., Marcin Z., Grzybiak M. 2015. Toksyczny wpływ kadmu na rośliny i człowieka. *Annales Academiae Medicae Gedanensis* 45(1): 65-70.
76. Kalač P. 2013. A review of chemical composition and nutritional value of wild-growing and cultivated mushrooms. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 93(2): 209-218.
77. Kalač P., Nižnanská M., Bevilacqua D., Stašková I. 1996. Concentrations of mercury, copper, cadmium and lead in fruiting bodies of edible mushrooms in the vicinity of a mercury smelter and a copper smelter. *Science of The Total Environment* 177(1): 251-258.
78. Kalač P., Svoboda L. 2000. A review of trace element concentrations in edible mushrooms. *Food Chemistry* 69(3): 273-281.
79. Kneifel H., Bayer E. 1986. Stereochemistry and total synthesis of amavadin, the naturally occurring vanadium compound of *Amanita muscaria*. *Journal of the American Chemical Society* 108(11): 3075-3077.
80. Kojta A.K., Falandysz J. 2016. Metallic elements (Ca, Hg, Fe, K, Mg, Mn, Na, Zn) in the fruiting bodies of *Boletus badius*. *Food Chemistry* 200: 206-214.
81. Kojta A.K., Jarzyńska G., Falandysz J. 2012. Mineral composition and heavy metal accumulation capacity of Bay Bolete (*Xerocomus badius*) fruiting bodies collected near a former gold and copper mining area. *Journal of Geochemical Exploration* 121: 76-82.
82. Kondracki J. 2011. Geografia regionalna Polski. PWN, Warszawa.
83. Korzeniowska K., Cieślęwicz A., Jabłęcka A. 2012. Zaburzenia gospodarki żelaza. Część 1. Hemochromatoza. *Farmacja Współczesna* 5: 83-87.
84. Kowalewska I., Bielawski L.J.F. 2007. Niektóre pierwiastki i ich współczynniki biokoncentracji w kozłarzu czerwonym *Leccinum rufum* z terenu Polski Polnocnej. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna* 40(4): 329-335.
85. Koźmiński C., Michalska B., Czarnańska M. 2012. Klimat województwa zachodniopomorskiego. Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin.
86. Krznaniec E., Verbruggen N., Wevers J.H., Carleer R., Vangronsveld J., Colpaert J.V. 2009. Cd-tolerant *Suillus luteus*: a fungal insurance for pines exposed to Cd. *Environmental Pollution* 157(5): 1581-1588.
87. Krzywy I., Krzywy E., Pastuszek-Gabinowska M., Brodkiewicz A. 2010. Ołów - czy jest się czego obawiać? *Annales Academiae Medicae Stetinensis* 56(2): 118-128.
88. Kułdo E., Jarzyńska G., Gućia M., Falandysz J. 2014. Mineral constituents of edible parasol mushroom *Macrolepiota procera* (Scop. ex Fr.) Sing and soils beneath its fruiting bodies collected from a rural forest area. *Chemical Papers* 68: 484-492.

89. LabSoft 1995. Książka kucharska: Mineralizacja/Rozpuszczanie z użyciem mineralizatorów mikrofalowych firmy Milestone. LabSoft, Warszawa.
90. Labudda M. 2011. Biochemiczne mechanizmy neurotoksyczności kadmu. *Roczniki PZH* 62(4): 357-363.
91. Læssøe T., Del Conte A. 1997. Grzyby Wielka Księga. Wydawnictwo Wiedza i Życie S.A., Warszawa.
92. Launchbaugh K.L., Urness P.J. 1992. Mushroom consumption (mycophagy) by North American cervids. *Great Basin Naturalist* 52(4): 321-327.
93. Litwin T., Członkowska A. 2012. Choroba Wilsona – obraz kliniczny, diagnostyka i leczenie. *Postępy Nauk Medycznych* 1: 34-44.
94. Liu B., Huang Q., Cai H., Guo X., Wang T., Gui M. 2015. Study of heavy metal concentrations in wild edible mushrooms in Yunnan Province, China. *Food Chemistry* 188: 294-300.
95. Luo Z.-B., Wu C., Zhang C., Li H., Lipka U., Polle A. 2014. The role of ectomycorrhizas in heavy metal stress tolerance of host plants. *Environmental and Experimental Botany* 108: 47-62.
96. Ławrynówicz M. 2002. Królestwo grzybów na przełomie tysiącleci. *Wiadomości botaniczne* 46(1/2): 19-25.
97. Malinowska E., Szefer P., Falandysz J. 2004. Metals bioaccumulation by bay bolete, *Xerocomus badius*, from selected sites in Poland. *Food Chemistry* 84(3): 405-416.
98. Marchewka Z. 2009. Mechanizm neurotoksycznego działania wybranych metali ciężkich. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna* 42(4): 1135-1143.
99. Mazurkiewicz N., Podlasińska J. 2014a. Bioaccumulation of trace elements in wild-growing edible mushrooms from Lubuskie voivodeship, Poland. *Chemistry and Ecology* 30: 110-117.
100. Mazurkiewicz N., Podlasińska J. 2014b. Zawartość rtęci w grzybach wielkoowocnikowych z obszaru województwa zachodniopomorskiego. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna* 47(1): 114-119.
101. Melgar M.J., Alonso J., Garcia M.A. 2009. Mercury in edible mushrooms and underlying soil: bioconcentration factors and toxicological risk. *Science of The Total Environment* 407(20): 5328-5334.
102. Melgar M.J., Alonso J., Garcia M.A. 2016. Cadmium in edible mushrooms from NW Spain: Bioconcentration factors and consumer health implications. *Food and Chemical Toxicology* 88: 13-20.
103. Michelot D., Siobud E., Doré J.-C., Viel C., Poirier F. 1998. Update on metal content profiles in mushrooms— toxicological implications and tentative approach to the mechanisms of bioaccumulation. *Toxicol* 36(12): 1997-2012.
104. Minczewski J., Marczenko Z. 1976. *Chemia analityczna* (t. III). PWN, Warszawa.
105. Moore D., Robson G.D. 2011. 21st century guidebook of Fungi. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
106. Notten M.J.M., Oosthoek A.J.P., Rozema J., Aerts R. 2005. Heavy metal concentrations in a soil–plant–snail food chain along a terrestrial soil pollution gradient. *Environmental Pollution* 138(1): 178-190.
107. Nowogórska M., Kundziarz J., Małas K., Jackowska A., Migocka M. 2017. Charakterystyka białek związanych z transportem i magazynowaniem żelaza u roślin. *Postępy Biochemii* 63(3): 210-220.
108. Ociepa-Kubicka A., Ociepa E. 2012. Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny, zwierzęta i ludzi. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 15(2): 169-180.
109. Olafisoye O.B., Adefioye T., Osibote O.A. 2013. Heavy Metals Contamination of Water, Soil, and Plants around an Electronic Waste Dumpsite. *Polish Journal of Environmental Studies* 22(5): 1431-1439.
110. Orłó H. 1971. *Atlas grzybów leśnych*. PWRiL, Warszawa.
111. Orłowski C. 2006. *Podstawy toksykologii* (str.: 187-193, red.: Piotrowki JK). Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa.
112. Osma E., Serin M., Leblebici Z., Aksoy A. 2013. Assessment of Heavy Metal Accumulations (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn) in Vegetables and Soils. *Polish Journal of Environmental Studies* 22(5): 1449-1455.
113. Ostrowska A., Gawliński S., Szczubiałka Z. 1991. *Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin*. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa.
114. Panasiuk D., Pacyna J.M., Głodek A., Pacyna E.G., Sebesta L., Rutkowski T. 2009. Analiza kosztów i korzyści dla zdrowia ludzkiego i środowiska związanych z redukcją emisji rtęci w Polsce. Etap I. NILU Polska Sp. z o.o., na zlecenie GIOŚ, Katowice.
115. Petkovsek S.A., Pokorny B. 2013. Lead and cadmium in mushrooms from the vicinity of two large emission sources in Slovenia. *Science of the Total Environment* 443: 944-954.
116. Podlasińska J., Mazurkiewicz N., Szymańska A. 2015. Content of Pb, Hg, Zn, Mn, Cu, and Fe in Macrofungi Collected from Wkrzanska Forest in Northwestern Poland. *Polish Journal of Environmental Studies* 24(2): 651-656.
117. Pokorny B., Al Sayegh-Petkovsek S., Ribaric-Lasnik C., Vrtacnik J., Doganoc D.Z., Adamic M. 2004. Fungi ingestion as an important factor influencing heavy metal intake in roe deer: evidence from faeces. *Science of The Total Environment* 324(1-3): 223-234.
118. Pokorny B., Ribarič-Lasnik C. 2002. Seasonal variability of mercury and heavy metals in roe deer (*Capreolus capreolus*) kidney. *Environmental Pollution* 117(1): 35-46.
119. Prillinger H., Lopandic K., Schweigkofler R.D., Aarts H.J.M., Bauer R., Sterfilinger K., Kraus G.F., Maraz A. 2002. Phylogeny and systematics of the fungi with special reference to the Ascomycota and Basidiomycota. *Chemical Immunology* 81: 207-295.

120. Proskura N., Podlasińska J., Skopiecz-Radkiewicz L. 2017. Chemical composition and bioaccumulation ability of *Boletus badius* (Fr.) Fr. collected in western Poland. *Chemosphere* 168: 106-111.
121. Puzanowska-Tarasiewicz H., Kuźmicka L., Tarasiewicz M. 2009. Funkcje biologiczne pierwiastków. III. Cynk-składnik i aktywator enzymów. *Polski Merkuriusz Lekarski* 27(161): 419-422.
122. Rajewska J., Bałasińska B. 2004. Związki biologiczne aktywne zawarte w grzybach jadalnych i ich korzystny wpływ na zdrowie. *Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej* 58: 352-357.
123. Raport 2012. Raport zintegrowany Grupy Azoty 2012.
124. Raport 2013. Raport zintegrowany Grupy Azoty 2013.
125. Raport 2018. Roczny raport na temat kwestii środowiskowych i społecznych (26.04.2018). Grupa Azoty S. A.
126. Román M.d., Boa E., Woodward S. 2007. Wild-gathered fungi for health and rural livelihoods. *Proceedings of the Nutrition Society* 65(2): 190-197.
127. Roźniatowski T. 1987. Mała encyklopedia medycyny (t. III). PWN, Warszawa.
128. Rudawska M., Leski T. 2005a. Macro- and microelement contents in fruiting bodies of wild mushrooms from the Notecka forest in west-central Poland. *Food Chemistry* 92(3): 499-506.
129. Rudawska M., Leski T. 2005b. Trace elements in fruiting bodies of ectomycorrhizal fungi growing in Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) stands in Poland. *Science of The Total Environment* 339(1): 103-115.
130. Ruskowska M., Wojcieszka-Wyskupajtyś U. 1996. Mikroelementy-fizjologiczne i ekologiczne aspekty ich niedoborów i nadmiarów. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych* 434(1): 1-11.
131. Saba M., Falandysz J., Nnorom I.C. 2016. Mercury bioaccumulation by *Suillus bovinus* mushroom and probable dietary intake with the mushroom meal. *Environmental Science and Pollution Research International* 23(14): 14549-14559.
132. Sas-Golak I., Sobieralski K., Siwulski M., Lisiecka J. 2011. Skład, wartość oraz właściwości zdrowotne grzybów pozyskiwanych ze stanowisk naturalnych. *Kosmos* 60(3/4): 483-490.
133. Sembratowicz I., Rusinek-Prystupa E. 2012. Content of cadmium, lead, and oxalic acid in wild edible mushrooms harvested in places with different pollution levels. *Polish Journal of Environmental Studies* 21(6): 1825-1830.
134. Siwulski M., Sobieralski K., Sas-Golak I. 2014. Wartość odżywcza i prozdrowotna grzybów. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość* 1(92): 16-28.
135. Sobański L., Sprzęczka-Niedolaz M., Łebek G. 2007. Rola chromu w życiu człowieka. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna* 40(2): 113-119.
136. Starkel L. 1999. Geografia Polski - Środowisko przyrodnicze. PWN, Warszawa.
137. Starzyńska Z., Białecka M., Borowiak K., Machoy-Mokrzyńska A. 2009. Przykłady chorób indukowanych skażeniem środowiska. *Choroby ekogogenetyczne. Czasopismo Aptekarskie* 4(184): 32-37.
138. Stępkowska I.M. 2010. Właściwości biologiczne metalotionein i ich udział w procesach oksydoredukcyjnych w komórkach, ze szczególnym uwzględnieniem ośrodkowego układu nerwowego człowieka. *Postępy Biologii Komórki* 37(4): 869-885.
139. Svoboda L., Havlíčková B., Kalač P. 2006. Contents of cadmium, mercury and lead in edible mushrooms growing in a historical silver-mining area. *Food Chemistry* 96(4): 580-585.
140. Svoboda L., Kalač P., Špička J., Janoušková D. 2002. Leaching of cadmium, lead and mercury from fresh and differently preserved edible mushroom, *Xerocomus badius*, during soaking and boiling. *Food Chemistry* 79(1): 41-45.
141. SWAiD. Central Statistical Office of Poland. Forest Use - Procurement of Forest Products, 2015. http://swaid.stat.gov.pl/EN/Lesnictwo_dashboards/Raporty_predefiniowane/RAP_DBD_LES_7.aspx
142. Szweykowska A., Szweykowski J. 2007. Botanika. Systematyka (t. II). PWN, Warszawa.
143. Turnau K., Przybyłowicz W.J., Mesjasz-Przybyłowicz J. 2001. Heavy metal distribution in *Suillus luteus* mycorrhizas – as revealed by micro-PIXE analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 181(1): 649-658.
144. Umiński T. 1996. Ekologia Środowisko Przyroda (wyd. II). Wyd. Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa.
145. van Steveninck R.F.M., Babare A., Fernando D.R., van Steveninck M.E. 1994. The binding of zinc, but not cadmium, by phytic acid in roots of crop plants. *Plant and Soil* 167(1): 157-164.
146. Wang X.-M., Zhang J., Li T., Wang Y.-Z., Liu H.-G. 2015. Content and Bioaccumulation of Nine Mineral Elements in Ten Mushroom Species of the Genus *Boletus*. *Journal of Analytical Methods in Chemistry* 2015: Article ID 165412.
147. Watkins S.C., Boddy L., Money N.P. 2016. *The Fungi* (Third Edition). Academic Press, Boston.
148. Webster W.S., Valois A.A. 1981. The toxic effects of cadmium on the neonatal mouse CNS. *Journal of Neuropathology and Experimental Neurology* 40(3): 247-257.
149. Węglarzy K. 2007. Metale ciężkie - źródła zanieczyszczeń i wpływ na środowisko. *Wiadomości Zootechniczne* 45(3): 31-38.
150. Wieczorek-Dąbrowska M., Tomza-Marciniak A., Pilarczyk B., Balicka-Ramis A. 2013. Roe and red deer as bioindicators of heavy metals contamination in north-western Poland. *Chemistry and Ecology* 29(2): 100-110.
151. Wierzbńska M. 2017. Modelowanie rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń emitowanych z emitatorów punktowych. *Inżynieria Ekologiczna* 2: 199-209.

152. Wojtasik A., Jarosz M., Stoś K. 2012. Składniki mineralne. W: Normy żywienia dla populacji polskiej - nowelizacja, (red.: Jarosz M). Instytut Żywienia i Żywności, Warszawa.
153. Wong K. L., Klaassen C. D. 1982. Neurotoxic effects of cadmium in young rats. *Toxicology and Applied Pharmacology* 63: 330–337.
154. Zhang D., Aneta F., Grażyna J., Anna K.K., Małgorzata D., Daria W., Leszek B., Jipeng W., Falandysz J. 2010. Metals of King Bolete (*Boletus edulis*) Bull.: Fr. collected at the same site over two years. *African Journal of Agricultural Research* 5: 3050-3055.
155. Zielony R., Kliczkowska A. 2012. Regionalizacja przyrodniczo-leśna Polski 2010. CLIP, Warszawa.
156. Zimny H. 2002. Ekologia ogólna. Agencja Reklamowo-Wydawnicza Arkadiusz Grzegorzcyk, Warszawa.

Źródła internetowe

Link 1: <http://www.indexfungorum.org/names/names.asp> dostępne: 12.02.2019

Link 2: http://www.mhhe.com/biosci/genbio/tlw3/eBridge/Chp15/15_5.pdf, dostępne: 12.02.2019

Link 3: <http://old.imgw.pl/klimat/> , dostępne: 12.02.2019

Link 4: <https://zedolnaodra.pgegiel.pl/Technika-i-technologie>, dostępne: 12.02.2019

Link 5: <https://zedolnaodra.pgegiel.pl/Technika-i-technologie>, dostępne: 12.02.2019

Link 6: <http://www.mapgeochem.pgi.gov.pl/poland/>, dostępne: 12.02.2019

Link 7: <https://zedolnaodra.pgegiel.pl/Technika-i-technologie>, dostępne: 12.02.2019

Spis rycin

Ryc. 1. Cykl rozwojowy podstawczaków

Ryc. 2. Mapa lokalizacji punktów pobrań

Ryc. 3. Zestawienie zebranych próbek grzybów według roczników zbioru

Ryc. 4. Mapa cieplna średniej zawartości badanych pierwiastków w kapeluszach i trzonach zebranych gatunków grzybów (zielony<żółty<czerwony)

Ryc. 5. Wykres zależności zawartości chromu w kapeluszach czubajki kani [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] od zawartości chromu w glebie [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] z symulacją prostej funkcji liniowej oraz funkcji wykładniczej

Ryc. 6. Zależność zawartości chromu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w trzonach czubajki kani od wartości $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ gleby pobranej spod owocników z symulacją prostej funkcji liniowej oraz krzywej wygładzonej metodą najmniejszych kwadratów

Ryc. 7. Zależność zawartości ołowiu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w trzonach krowiaka podwiniętego od zawartości kadmu w glebie pobranej spod owocników [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] z symulacją prostej funkcji liniowej

Ryc. 8. Zależność zawartości manganu w kapeluszach podgrzybka zajączka [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] od wartości $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ gleby pobranej spod owocników z symulacją prostej funkcji liniowej

Ryc. 9. Zależność zawartości kadmu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w kapeluszach kozłarza babki od zawartości kadmu w glebie pobranej spod owocników [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] z symulacją prostej funkcji liniowej

Ryc. 10. Zależność zawartości chromu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w kapeluszach i trzonach kozłarza babki od zawartości chromu w glebie pobranej spod owocników [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] z symulacją prostej funkcji liniowej

Ryc. 11. Zależność zawartości kadmu w kapeluszach kozłarza babki [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] od wartości $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ gleby pobranej spod owocników z symulacją prostej funkcji liniowej

Ryc. 12. Zależność zawartości rtęci [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w trzonach podgrzybka złotawego od zawartości rtęci w glebie pobranej spod owocników [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] z symulacją prostej funkcji liniowej

Ryc. 13. Zależność zawartości kadmu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w kapeluszach (K) i trzonach (T) podgrzybka złotawego od zawartości kadmu w glebie pobranej spod owocników [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] z symulacją prostej funkcji liniowej

Ryc. 14. Zależność zawartości manganu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w trzonach podgrzybka złotawego od zawartości manganu w glebie pobranej spod owocników [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] z symulacją prostej funkcji liniowej i krzywej wielomianowej

Ryc. 15. Zależność zawartości ołowiu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w trzonach podgrzybka złotawego od zawartości kadmu w glebie pobranej spod owocników [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] z symulacją prostej funkcji liniowej

Ryc. 16. Zależność zawartości ołowiu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w trzonach podgrzybka złotawego od zawartości miedzi w glebie pobranej spod owocników [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] z symulacją prostej funkcji liniowej

Ryc. 17. Zależność zawartości kadmu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w kapeluszach borowika szlachetnego od zawartości kadmu w glebie pobranej spod owocników [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] z symulacją prostej funkcji liniowej

Ryc. 18. Zależność zawartości cynku [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w kapeluszach podgrzybka brunatnego i krowiaka podwiniętego od zawartości cynku w glebie pobranej spod owocników [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] z symulacją prostej funkcji liniowej

Ryc. 19. Zależność zawartości cynku [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w trzonach maślaka zwyczajnego od zawartości cynku w glebie pobranej spod owocników [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] z symulacją prostej funkcji liniowej

Ryc. 20. Wykres ładunków (korelacji) opartych na zawartości metali ciężkich w kapeluszach (A) i w trzonach (B) badanych podgrzybków brunatnych na płaszczyźnie pierwszej i drugiej składowej

Ryc. 21. Mediana zawartości niklu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w trzonach owocników czubajki kani w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi ($a\neq b$) statystycznie istotnymi różnicami ($p\leq 0,017$)

Ryc. 22. Mediana zawartości kadmu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w trzonach owocników krowiaka podwiniętego w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi ($a\neq b$) statystycznie istotnymi różnicami ($p\leq 0,017$)

Ryc. 23. Mediana zawartości manganu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w kapeluszach i trzonach owocników krowiaka podwiniętego w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi ($a\neq b$; $A\neq B$) statystycznie istotnymi różnicami ($p\leq 0,017$)

Ryc. 24. Mediana zawartości niklu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w kapeluszach owocników krowiaka podwiniętego w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi ($a\neq b$) statystycznie istotnymi różnicami ($p\leq 0,017$)

Ryc. 25. Mediana zawartości chromu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w kapeluszach owocników krowiaka podwiniętego w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi ($a\neq b$) statystycznie istotnymi różnicami ($p\leq 0,017$)

Ryc. 26. Mediana zawartości ołowiu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w kapeluszach owocników krowiaka podwiniętego w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi ($a\neq b$) statystycznie istotnymi różnicami ($p\leq 0,017$)

Ryc. 27. Mediana zawartości cynku [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w trzonach owocników krowiaka podwiniętego w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi ($a\neq b$) statystycznie istotnymi różnicami ($p\leq 0,017$)

Ryc. 28. Mediana zawartości żelaza [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w kapeluszach i trzonach owocników krowiaka podwiniętego w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi ($a\neq b$; $A\neq B$) statystycznie istotnymi różnicami ($p\leq 0,017$)

Ryc. 29. Mediana zawartości rtęci [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w kapeluszach (K) i trzonach (T) owocników podgrzybka brunatnego w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi ($a\neq b$; $A\neq B$) statystycznie istotnymi różnicami ($p\leq 0,017$)

Ryc. 30. Mediana zawartości kadmu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w kapeluszach (K) i trzonach (T) owocników podgrzybka brunatnego w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi ($a\neq b$; $A\neq B$) statystycznie istotnymi różnicami ($p\leq 0,017$)

Ryc. 31. Mediana zawartości chromu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w kapeluszach i trzonach owocników podgrzybka brunatnego w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi ($a\neq b\neq c$; $A\neq B$) statystycznie istotnymi różnicami ($p\leq 0,017$)

Ryc. 32. Mediana zawartości żelaza [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w kapeluszach i trzonach owocników podgrzybka brunatnego w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi ($a\neq b$; $A\neq B$) statystycznie istotnymi różnicami ($p\leq 0,017$)

Ryc. 33. Mediana zawartości niklu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w kapeluszach i trzonach owocników podgrzybka brunatnego w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi ($a\neq b$; $A\neq B$) statystycznie istotnymi różnicami ($p\leq 0,017$)

Ryc. 34. Mediana zawartości cynku [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w kapeluszach i trzonach owocników podgrzybka brunatnego w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi ($a\neq b$; $A\neq B$) statystycznie istotnymi różnicami ($p\leq 0,017$)

Ryc. 35. Mediana zawartości rtęci [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w trzonach owocników podgrzybka złotawego w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi ($a\neq b$) statystycznie istotnymi różnicami ($p\leq 0,017$)

Ryc. 36. Mediana zawartości żelaza [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w kapeluszach owocników podgrzybka złotawego w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi ($a\neq b$) statystycznie istotnymi różnicami ($p\leq 0,017$)

Ryc. 37. Mediana zawartości miedzi [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w trzonach owocników podgrzybka zajączka w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi ($a\neq b$) statystycznie istotnymi różnicami ($p\leq 0,017$)

Ryc. 38. Mediana zawartości cynku [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w kapeluszach i trzonach owocników podgrzybka zajączka w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi ($a\neq b$; $A\neq B$) statystycznie istotnymi różnicami ($p\leq 0,017$)

Ryc. 39. Mediana zawartości kadmu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w trzonach owocników koźlarza babki w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi ($a\neq b$) statystycznie istotnymi różnicami ($p\leq 0,017$)

Ryc. 40. Mediana zawartości chromu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w kapeluszach owocników koźlarza babki w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi ($a\neq b$) statystycznie istotnymi różnicami ($p\leq 0,017$)

Ryc. 41. Mediana zawartości cynku [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w kapeluszach owocników koźlarza babki w trzech rocznikach zbiorów z zaznaczonymi statystycznie istotnymi różnicami ($p\leq 0,017$)

Ryc. 42. Mediana zawartość rtęci w kapeluszach (K) i trzonach (T) podgrzybka brunatnego oraz w glebie (G) spod owocników zebranych w wydzielonych obrębach badań (Police, Dolna Odra, Tło 1 i Tło 2) z zaznaczonymi ($a\neq b\neq c$; $A\neq B$) statystycznie istotnymi różnicami ($p\leq 0,05$)

Ryc. 43. Mediana zawartości kadmu w kapeluszach (K) i trzonach (T) podgrzybka brunatnego oraz w glebie (G) spod owocników zebranych w wydzielonych obrębach badań (Police, Dolna Odra, Tło 1 i Tło 2) z zaznaczonymi ($a\neq b\neq c$; $A\neq B$) statystycznie istotnymi różnicami ($p\leq 0,05$)

Ryc. 44. Statystycznie istotne różnice w kumulacji chromu (Cr) i kadmu (Cd) w kapeluszach oraz manganu (Mn) w kapeluszach i w trzonach podgrzybków brunatnych zebranych w różnych miejscowościach.

Ryc. 45. Zawartość rtęci [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w glebie pobranej spod owocników w lasach przylegających do miejscowości objętych obszarem badań w latach 2012-2014

Ryc. 46. Zawartość kadmu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w glebie pobranej spod owocników w lasach przylegających do miejscowości objętych obszarem badań w latach 2012-2014

Ryc. 47. Zawartość miedzi [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w glebie pobranej spod owocników w lasach przylegających do miejscowości objętych obszarem badań w latach 2012-2014

Ryc. 48. Zawartość chromu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w glebie pobranej spod owocników w lasach przylegających do miejscowości objętych obszarem badań w latach 2012-2014

Ryc. 49. Zawartość żelaza [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w glebie pobranej spod owocników w lasach przylegających do miejscowości objętych obszarem badań w latach 2012-2014

Ryc. 50. Zawartość manganu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w glebie pobranej spod owocników w lasach przylegających do miejscowości objętych obszarem badań w latach 2012-2014

- Ryc. 51. Zawartość manganu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w glebie pobranej spod owocników w lasach przylegających do miejscowości objętych obszarem badań w latach 2012-2014
- Ryc. 52. Zawartość ołowiu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w glebie pobranej spod owocników w lasach przylegających do miejscowości objętych obszarem badań w latach 2012-2014
- Ryc. 53. Zawartość cynku [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.] w glebie pobranej spod owocników w lasach przylegających do miejscowości objętych obszarem badań w latach 2012-2014
- Ryc. 54. Zawartość kadmu w kapeluszach koźlarza babki, podgrzybka brunatnego i podgrzybka złotawego w zależności od rodzaju podłoża (gleba mineralna/butwina) o statystycznie istotnym wpływie ($p\leq 0,05$) na bioakumulację
- Ryc. 55. Zawartość manganu w trzonach koźlarza babki, podgrzybka brunatnego i podgrzybka złotawego w zależności od rodzaju podłoża (gleba mineralna i butwina) o statystycznie istotnym wpływie ($p\leq 0,05$) na bioakumulację
- Ryc. 56. Zawartość kadmu w trzonach koźlarza babki i podgrzybka brunatnego w zależności od rodzaju podłoża (gleba mineralna i butwina) o statystycznie istotnym wpływie ($p\leq 0,05$) na bioakumulację
- Ryc. 57. Zawartość ołowiu w kapeluszach koźlarza babki i podgrzybka zajączka w zależności od rodzaju podłoża (gleba mineralna i butwina) o statystycznie istotnym wpływie ($p\leq 0,05$) na bioakumulację
- Ryc. 58. Zawartość ołowiu w trzonach borowika szlachetnego i zawartość rtęci w trzonach podgrzybka złotawego w zależności od rodzaju podłoża (gleba mineralna i butwina) o statystycznie istotnym wpływie ($p\leq 0,05$) na bioakumulację

Spis fotografii

Fot. 1. Badane gatunki grzybów wielkoowocnikowych (część 1):

- a) maślak zwyczajny (N. Proskura);
- b) maślak sitarz (J. Podlasińska);
- c) podgrzybek złotawy (N. Proskura);
- d) podgrzybek brunatny (N. Proskura);
- e) kumulatka obszarpana (J. Podlasińska);
- f) czubajka kania (J. Podlasińska).

Fot. 2. Badane gatunki grzybów wielkoowocnikowych (część 2):

- g) muchomor cytrynowy (J. Podlasińska);
- h) koźlarz babka (J. Podlasińska);
- i) krowiak podwinięty (N. Proskura);
- j) muchomor czerwony (N. Proskura);
- k) borowik szlachetny (M. Podlasiński);
- l) podgrzybek zajączek (M. Podlasiński).

Spis tabel

Tab. 1. Zestawienie zebranych próbek grzybów według miejsc zbioru

Tab. 2. Charakterystyka szczegółowa miejsc zbioru próbek grzybów i gleby

Tab. 3. Parametry procesu mineralizacji w piecu mikrofalowym dla próbek gleby i grzybów

Tab. 4. Zawartość pierwiastków [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$] w kapeluszach, trzonach i w glebie spod owocników czubajki kani, borowika szlachetnego, podgrzybka brunatnego, podgrzybka złotawego, podgrzybka zajączka, koźlarza babki i krowiaka podwiniętego zebranych w latach 2012-2014

Tab. 5. Zawartość pierwiastków [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$] w kapeluszach, trzonach i w glebie spod owocników kumulatki obszarpanej, maślaka zwyczajnego, maślaka sitarza, muchomora czerwonego i muchomora cytrynowego zebranych w latach 2012-2014

Tab. 6. Współczynniki bioakumulacji ($\text{BCF}_{K/G}$ i $\text{BCF}_{T/G}$) w kapeluszach i trzonach czubajki kani, borowika szlachetnego, podgrzybka brunatnego, podgrzybka złotawego, podgrzybka zajączka, koźlarza babki i krowiaka podwiniętego względem zawartości w glebie oraz współczynnik bioakumulacji tych pierwiastków w kapeluszach w stosunku do trzonów ($\text{BCF}_{K/T}$) zebranych w latach 2012-2014

Tab. 7. Współczynniki bioakumulacji ($\text{BCF}_{K/G}$ i $\text{BCF}_{T/G}$) w kapeluszach i trzonach kumulatki obszarpanej, maślaka sitarza, maślaka zwyczajnego, muchomora cytrynowego i muchomora czerwonego względem zawartości w glebie oraz współczynnik bioakumulacji tych pierwiastków w kapeluszach w stosunku do trzonów ($\text{BCF}_{K/T}$) zebranych w latach 2012-2014

Tab. 8. Statystycznie istotne współczynniki korelacji Spearman'a z wybranymi wartościami współczynników determinacji [%] dla przewodności elektrolitycznej, wartości pH i zawartości pierwiastków w glebie oraz w różnych częściach owocników (kapelusz i trzon) czubajki kani

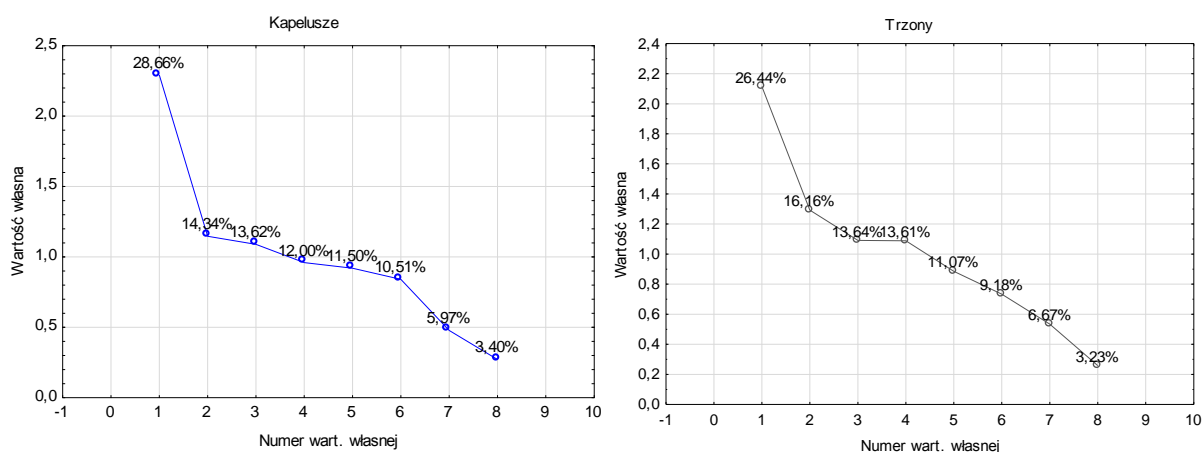
Tab. 9. Statystycznie istotne współczynniki korelacji Spearman'a dla przewodności elektrolitycznej, wartości pH i zawartości pierwiastków w glebie oraz w różnych częściach owocników (kapelusz i trzon) krowiaka podwiniętego

- Tab. 10. Statystycznie istotne współczynniki korelacji Spearman'a oraz wybrane współczynniki determinacji [%] dla przewodności elektrolitycznej, wartości pH i zawartości pierwiastków w glebie oraz w różnych częściach owocników (kapelusz i trzon) podgrzybka zajęczka
- Tab. 11. Statystycznie istotne współczynniki korelacji Spearman'a oraz wybrane współczynniki determinacji [%] dla przewodności elektrolitycznej, wartości pH i zawartości pierwiastków w glebie oraz w różnych częściach owocników (kapelusz i trzon) koźlarza babki
- Tab. 12. Statystycznie istotne współczynniki korelacji Spearman'a oraz wybrane współczynniki determinacji [%] dla przewodności elektrolitycznej, wartości pH i zawartości pierwiastków w glebie oraz w różnych częściach owocników (kapelusz i trzon) podgrzybka złotawego
- Tab. 13. Statystycznie istotne współczynniki korelacji Spearman'a oraz wybrane współczynniki determinacji [%] dla przewodności elektrolitycznej, wartości pH i zawartości pierwiastków w glebie oraz w różnych częściach owocników (kapelusz i trzon) borowika szlachetnego
- Tab. 14. Statystycznie istotne współczynniki korelacji Spearman'a oraz wybrane współczynniki determinacji [%] dla przewodności elektrolitycznej, wartości pH i zawartości pierwiastków w glebie oraz w różnych częściach owocników (kapelusz i trzon) borowika szlachetnego
- Tab. 15. Statystycznie istotne różnice w kumulacji pierwiastków przez badane gatunki grzybów
- Tab. 16. Zawartość badanych pierwiastków w substracie glebowym (glebie mineralnej i butwinie) z zaznaczonymi statystycznie istotnymi różnicami ($p \leq 0,05$)
- Tab. 17. Wartości pH_{H_2O} , pH_{KCl} oraz przewodności elektrolitycznej [$\mu S \cdot m^{-1}$] gleb pobranych w miejscowościach z obrębu "Dolna Odra"
- Tab. 18. Wartości pH_{H_2O} , pH_{KCl} oraz przewodności elektrolitycznej [$\mu S \cdot m^{-1}$] gleb pobranych w miejscowościach z obrębu "Police"
- Tab. 19. Wartości pH_{H_2O} , pH_{KCl} oraz przewodności elektrolitycznej [$\mu S \cdot m^{-1}$] gleb pobranych w miejscowościach ustanowionych jako tło do badań
- Tab. 20. Ocena narażenia potencjalnych konsumentów (o masie 60 i 80 kg) na pobranie metali ciężkich w posiłkach sporządzonych z kapeluszy podgrzybka brunatnego, borowika szlachetnego oraz czubajki kani w odniesieniu do norm Wspólnego Komitetu Ekspertów FAO/WHO ds. Dodatków do Żywności

Aneks

Tab. A1. Wyniki Testu sferyczności Bartletta i KMO

	Test sferyczności Bartletta									
	Chi kwadrat	Stopnie swobody	Wartość p							
Kapelusze	288,150	36	0,0000							
Trzony	222,394	28	0,0000							
	Kryterium KMO - ogólne i dla poszczególnych zmiennych									
	Ogólne kryterium KMO	CdK	CuK	HgK	CrK	FeK	MnK	NiK	PbK	ZnK
Kapelusze	0,512	0,421	0,472	0,372	0,617	0,580	0,442	0,349	0,467	0,519
Trzony	0,505	0,419	0,507	0,469	0,521	0,547	0,427	0,589	0,517	0,505



Ryc. A1. Wykres osypiska wartości własnych dla korelacji metali w kapeluszach i trzonach podgrzybka brunatnego

Tab. A2. Wartości własne korelacji metali w kapeluszach podgrzybka brunatnego

Nr wartości	Wartości własne (korelacje) , pokrewne statystyki			
	Wartość wł	% ogółu Warianc.	Skumul. Wartość wł	Skumul. %
1	2,292832	28,66041	2,292832	28,6604
2	1,147264	14,34080	3,440096	43,0012
3	1,089515	13,61894	4,529611	56,6201
4	0,959641	11,99551	5,489252	68,6156
5	0,920318	11,50397	6,409570	80,1196
6	0,841183	10,51478	7,250752	90,6344
7	0,477379	5,96724	7,728131	96,6016
8	0,271869	3,39836	8,000000	100,0000

Tab.A3. Wyniki korelacji PCA dla metali ciężkich w kapeluszach podgrzybków brunatnych

Zmienna	Korelacje							
	HgK	CdK	CuK	CrK	FeK	MnK	NiK	ZnK
HgK	1,000000	0,061246	-0,096709	-0,051035	0,076105	-0,125902	0,009384	-0,056555
CdK	0,061246	1,000000	-0,005885	-0,174906	-0,180060	-0,090553	-0,018392	-0,344149
CuK	-0,096709	-0,005885	1,000000	0,131944	0,188835	0,180726	0,200246	0,534852
CrK	-0,051035	-0,174906	0,131944	1,000000	0,465202	0,054359	0,154623	0,268836
FeK	0,076105	-0,180060	0,188835	0,465202	1,000000	0,217625	0,039740	0,494872
MnK	-0,125902	-0,090553	0,180726	0,054359	0,217625	1,000000	0,028430	0,124376
NiK	0,009384	-0,018392	0,200246	0,154623	0,039740	0,028430	1,000000	0,024263
ZnK	-0,056555	-0,344149	0,534852	0,268836	0,494872	0,124376	0,024263	1,000000

Tab. A4. Wartości własne korelacji metali w trzonach podgrzybka brunatnego

Nr wartości	Wartości własne (korelacje) , pokrewne statystyki			
	Wartość wł	% ogółu Warianc.	Skumul. Wartość wł	Skumul. %
1	2,115226	26,44032	2,115226	26,4403
2	1,292919	16,16149	3,408145	42,6018
3	1,090999	13,63749	4,499144	56,2393
4	1,088487	13,60609	5,587631	69,8454
5	0,885388	11,06735	6,473020	80,9127
6	0,734340	9,17925	7,207360	90,0920
7	0,533930	6,67413	7,741290	96,7661
8	0,258710	3,23388	8,000000	100,0000

Tab.A5. Wyniki korelacji PCA dla metali ciężkich w trzonach podgrzybków brunatnych

Zmienna	Korelacje							
	HgT	CdT	CuT	CrT	FeT	MnT	NiT	ZnT
HgT	1,000000	0,070714	-0,022620	0,164685	-0,007080	-0,002832	0,070961	0,000168
CdT	0,070714	1,000000	0,022495	-0,233008	-0,094113	0,070142	-0,073205	-0,046209
CuT	-0,022620	0,022495	1,000000	0,084158	0,093058	0,028085	0,233222	0,671237
CrT	0,164685	-0,233008	0,084158	1,000000	0,326773	0,136383	0,297311	0,289083
FeT	-0,007080	-0,094113	0,093058	0,326773	1,000000	0,168455	-0,001544	0,154717
MnT	-0,002832	0,070142	0,028085	0,136383	0,168455	1,000000	0,090173	0,246330
NiT	0,070961	-0,073205	0,233222	0,297311	-0,001544	0,090173	1,000000	0,210455
ZnT	0,000168	-0,046209	0,671237	0,289083	0,154717	0,246330	0,210455	1,000000

Summary

The possibility of utilizing macrofungi in bioindication of heavy metals contamination in soil

Mycelium of higher fungi grows strongly in the top layer of soil, thus absorbing large amounts of water and minerals from the soil substrate and transferring to the fruiting body. It is characteristic for mycelium to expand widely and occupy a large area while maintaining durability for many years. An important aspect of fungal growth is the ability to excrete substances that enable the decomposition of organic matter and solubilisation of minerals, which are then absorbed by them. These components are transported to the fruiting body, growing above the soil, and in the case of mycorrhizal fungi also to the plant - symbiote. Many species of macrofungi are able to accumulate significant amounts of elements in fruiting bodies, exceeding their concentration in the soil substrate several times. The ability to bioaccumulate heavy metals by macrofungi depends on the species and the type of accumulated element.

The purposes of this study were to:

- assess of the possibility of using some species of macrofungi for bioindication of heavy metals and soil biomonitoring,
- assess the influence of environmental factors (pH and electric conductivity of soil) on bioaccumulation of heavy metals in macrofungi,
- indicate the possible impact of potential pollution sources on the content of heavy metals in fungi and soil,
- assess the exposure to heavy metals of potential fungi consumers.

The realisation of this study consisted of determination of heavy metals contents (mercury, cadmium, lead, copper, chromium, manganese, nickel, iron, zinc) in 12 macrofungi species (King Bolete - *Boletus edulis*, Parasol Mushroom - *Macrolepiota procera*, Bay Bolete - *Imleria badia*, Yellow-Cracking Bolete - *Boletus subtomentosus*, Red-Cracking Bolete - *Xerocomellus chrystenteron*, Poison Pax - *Paxillus involutus*, Birch Bolete - *Leccinum scabrum*, Shaggy Parasol Mushroom - *Chlorophyllum rhacodes*, Slippery Jack - *Suillus luteus*, Bovine Bolete - *Suillus bovine*, Fly Amanita - *Amanita muscaria*, Citron Amanita - *Amanita citrina*) and in soil samples gathered under fruiting bodies. The samples of macrofungi and soil were collected in the conventional power plant and chemical factory impact zone. Further, the statistical analyses of environmental factors (pH and electric conductivity of soil influence on bioaccumulation, correlations) and dietary aspect were conducted.

The formerly prepared samples of soil were mineralized in HClO_4 , HNO_3 and H_2O_2 mixture. The samples of fungi were mineralized in HNO_3 and H_2O_2 mixture. The samples were mineralized in microwave oven after being cold-treated in acids mixture for 12 hours.

The content of cadmium, copper, chromium, iron, manganese, nickel, lead and zinc was determined in dry matter (d. m.) of soil and fungi using atomic absorption spectrometer ASA iCE 3300FL. The content of mercury in dry matter of soil and fungi was determined using mercury analyzer AMA 254. The pH of soil in H_2O and 1M KCl was also determined. The electric conductivity (EC) was examined using conductometer.

It was found that there are statistically significant differences between heavy metals bioaccumulation by various species. The highest concentration of cadmium was observed in caps of Yellow-Cracking Bolete and Red-Cracking Bolete (average $\approx 11.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ d. m.}$). In turn, the highest content of mercury and lead was observed in fruiting bodies of Parasol Mushroom (average: $3.02 \text{ mg Hg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ d. m.}$ and $2.96 \text{ mg Pb}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ d. m.}$ in caps) and Shaggy Parasol Mushroom (average: $2.71 \text{ mg Hg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ d. m.}$ and $4.67 \text{ mg Pb}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ d. m.}$ in caps). The very high values of bioaccumulation factors of mercury, cadmium, copper and zinc were indicated in fruiting bodies of King Bolete, Parasol Mushroom, Bay Bolete, Yellow-Cracking Bolete, Red-Cracking Bolete and Shaggy Parasol Mushroom ($\text{BCF}\approx 3-94$). The chromium, manganese, nickel, iron and lead are excluded from bioaccumulation ($\text{BCF}<1.0$).

The significant correlations between cadmium concentration in fruiting bodies of Birch Bolete ($R=0.556$), Poison Pax ($R=0.441$), Red-Cracking Bolete ($R=0.361$) and cadmium content in soil were noted. The significant correlation between chromium concentration in Parasol Mushroom ($R=0.512$) and Birch Bolete ($R=0.481$) fruiting bodies and chromium concentration in soil was indicated. The lower pH soil value, the higher content of chromium, copper and manganese in Parasol Mushroom stipes ($R=-0.454$; $R=-0.417$; $R=-0.407$, respectively). This relation also refers to cadmium in Birch Bolete caps and pH in soil ($R=-0.632$). According to the law regulations, the heavy metals contamination of topsoil layer wasn't observed.

The regular consumption of quite big amount of fungi may have negative impact on toxic heavy metals bioaccumulation in organisms. The content of cadmium in Red-Cracking Bolete and Yellow-Cracking Bolete exceeded the maximum permissible concentration in edible fungi.

Streszczenie

Wykorzystanie grzybów wielkoowocnikowych w bioindykacji skażenia środowiska glebowego metalami ciężkimi

Grzybnia grzybów wyższych silnie rozrasta się w wierzchniej warstwie gleby, pochłaniając tym samym duże ilości wody i składników mineralnych z podłoża, przekazując je do owocnika. Charakteryzuje ją możliwość szerokiego rozprzestrzeniania się i zajmowania znacznej powierzchni przy zachowaniu trwałości przez wiele lat. Istotnym aspektem rozwoju grzybów jest zdolność do ekskrecji substancji umożliwiających dekompozycję substancji organicznej i solubilizacji składników mineralnych, które następnie są przez nie absorbowane. Składniki te są transportowane do owocnika, wyrastającego ponad glebę, a w przypadku grzybów mikoryzowych również do rośliny – symbionta. Wiele gatunków grzybów wielkoowocnikowych jest w stanie zakumulować znaczne ilości pierwiastków, przekraczające kilkakrotnie ich stężenie w podłożu. Zdolność do bioakumulacji metali ciężkich przez grzyby wielkoowocnikowe uzależniona jest od gatunku grzybów oraz rodzaju pobieranego pierwiastka.

Celem niniejszej pracy była:

- ocena możliwości wykorzystania różnych gatunków grzybów do bioindykacji metali ciężkich i biomonitoringu gleb,
- ocena wpływu czynników środowiskowych (pH i przewodności elektrolitycznej gleby) na bioakumulację metali ciężkich przez grzyby wielkoowocnikowe,
- wskazanie możliwego wpływu potencjalnych źródeł emisji zanieczyszczeń na zawartość metali ciężkich w grzybach oraz w glebie,
- ocena narażenia metalami ciężkimi potencjalnych konsumentów grzybów.

Wykonanie niniejszej rozprawy polegało na oznaczeniu zawartości metali ciężkich (rtęci, kadmu, ołowiu, miedzi, chromu, manganu, niklu, żelaza, cynku) w owocnikach 12 gatunków grzybów (borowik szlachetny - *Boletus edulis*, czubajka kania - *Macrolepiota procera*, podgrzybek brunatny - *Imleria badia*, podgrzybek zajączek - *Boletus subtomentosus*, podgrzybek złotawy - *Xerocomellus chrysenteron*, krowiak podwinięty - *Paxillus involutus*, koźlarz babka - *Leccinum scabrum*, kumulatka obszarpana - *Chlorophyllum rhacodes*, maślak zwyczajny - *Suillus luteus*, maślak sitarz - *Suillus bovinus*, muchomor czerwony - *Amanita muscaria*, muchomor cytrynowy - *Amanita citrina*) oraz w glebie zebranej spod owocników. Próbkę grzybów zbierane były w strefie oddziaływania elektrowni konwencjonalnej oraz zakładów chemicznych. W dalszej części badania uwzględniały przeprowadzenie analiz statystycznych w kontekście środowiskowym (wpływ pH i przewodności elektrolitycznej gleby na bioakumulację, występowanie korelacji) oraz w kontekście żywieniowym. Wstępnie przygotowane próbki gleby zostały zmineralizowane w mieszaninie stężonych kwasów: nadchlorowego (HClO_4) i azotowego (V) HNO_3 oraz perhydrołu (H_2O_2). Próbkę grzybów zostały zmineralizowane w kwasie azotowym (V) HNO_3 i perhydrołu (H_2O_2). Próbkę mineralizowano w piecu mikrofalowym, po uprzedniej 12-godzinnej mineralizacji na zimno.

Zawartość kadmu, miedzi, chromu, żelaza, manganu, niklu, ołowiu i cynku w suchej masie (s. m.) gleby oraz grzybów oznaczono za pomocą spektrometru absorpcji atomowej ASA iCE 3300FL. Zawartość rtęci w próbkach gleby i grzybów oznaczano w suchej masie próbek za

pomocą analizatora rtęci AMA 254. Oznaczono pH gleby w H₂O i 1M KCl. Przewodność elektrolityczną (EC) oznaczano konduktometrycznie.

Stwierdzono, że występują statystycznie istotne różnice w gromadzeniu metali przez różne gatunki. Najwyższą zawartość kadmu zaobserwowano w kapeluszach podgrzybków złotawych i podgrzybków zajęczków (średnio $\approx 11,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.), a rtęci i ołowiu w owocnikach czubajki kani (średnio: $3,02 \text{ mg Hg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. oraz $2,96 \text{ mg Pb}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w kapeluszach) i kumulatki obszarpanej (średnio: $2,71 \text{ mg Hg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. oraz $4,67 \text{ mg Pb}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m. w kapeluszach). Wysokie wartości wskaźników bioakumulacji wobec rtęci, kadmu, miedzi i cynku wykazują owocniki borowików szlachetnych, czubajki kani, podgrzybków brunatnych, podgrzybków złotawych, podgrzybków zajęczków oraz kumulatki obszarpanej ($\text{BCF}\approx 3-94$). Chrom, mangan, nikiel, żelazo i ołów są wykluczane z bioakumulacji ($\text{BCF}<1,0$).

Zaobserwowano istotne korelacje między zawartością kadmu w owocnikach koźlarza babki ($R=0,556$), borowika szlachetnego ($R=0,441$) i podgrzybka złotawego ($R=0,361$) oraz kadmu w substracie glebowym. Stwierdzono istotną korelację między zawartością chromu w owocnikach czubajki kani ($R=0,512$) oraz koźlarza babki ($R=0,481$) i stężeniem chromu ($R=0,512$) w substracie glebowym. Im niższe pH gleby tym wyższa zawartość chromu, miedzi i manganu w trzonach czubajki kani ($R=-0,454$; $R=-0,417$; $R=-0,407$) i kadmu w kapeluszach koźlarza babki ($R=-0,632$). Nie stwierdzono zanieczyszczenia wierzchniej warstwy gleb metalami ciężkimi w odniesieniu do norm.

Przy regularnym i dużym spożyciu grzybów istnieje ryzyko kumulacji szkodliwych ilości kadmu i rtęci w organizmach konsumentów. Zawartość kadmu w owocnikach podgrzybka złotawego oraz podgrzybka zajęczka przekraczała dopuszczalną zawartość tego pierwiastka w grzybach.