

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů



Geochemické a ekologické aspekty obsahu stopových prvků v houbách

Disertační práce

Jan Borovička



Vedoucí disertační práce: Doc. RNDr. Emil Jelínek, CSc.
Ing. Zdeněk Řanda, DrSc.

Praha 2008

Tato práce – ani její podstatná část – nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu. Autor výslovně uvádí, že si přeje, aby jeho disertační práce byla poskytnuta k nahlédnutí každému, kdo o ni požádá.

OBSAH	1
SEZNAM PŘÍLOH, VYSVĚTLIVKY	2
ÚVOD	3
1. HOUBY	4
<u>1.1 Říše hub</u>	4
<u>1.2 Význam hub v přírodě</u>	4
<u>1.3 Interakce hub s geologickým prostředím</u>	6
1.3.1 Houby a geologické podloží	6
1.3.2 Akumulace prvků v plodnicích	8
2. DRAHÉ KOVY V HOUBÁCH	9
<u>2.1 Zlato v houbách</u>	10
2.1.1 Geochemie zlata	10
2.1.2 Zlato v houbách	11
<u>2.2 Stříbro v houbách</u>	13
2.2.1 Geochemie stříbra	13
2.2.2 Stříbro v houbách	13
2.2.3 Hyperakumulace stříbra muchomůrkami ze sekce <i>Lepidella</i>	14
3. DISTRIBUCE VYBRANÝCH PRVKŮ V EKOLOGICKÝCH SKUPINÁCH HUB Z ČISTÝCH A KONTAMINOVANÝCH LOKALIT	16
<u>3.1 Obsah antimonu v houbách z čistých a kontaminovaných lokalit</u>	16
<u>3.2 Distribuce stopových prvků v mykorhizních a saprotrofních druzích hub</u>	17
4. ZÁVĚR	18
5. LITERATURA	21

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1

Borovička J., Řanda Z., Jelínek E. (2005): Gold content of ectomycorrhizal and saprobic macrofungi from non-auriferous and unpolluted areas. *Mycological Research* 109 (8): 951-955.

TC: 1 – Gadd (2007) in *Mycol. Res.* 111: 3-49.

Příloha 2

Borovička J., Řanda Z., Jelínek E. (2006): Gold content of ectomycorrhizal and saprobic macrofungi – an update. *Journal of Physics: Conference Series* 41: 169-173.

TC: 1 – Dunn (2007), ISBN 978-0-444-53074-5.

Příloha 3

Borovička J., Řanda Z., Jelínek E. (2006): Antimony content of macrofungi from clean and polluted areas. *Chemosphere* 64: 1837-1844.

TC: 3 – Ettler et al. (2007) in *Chemosphere* 68: 455-463.

– Gadd (2007) in *Mycol. Res.* 111: 3-49.

– Dunn (2007), ISBN 978-0-444-53074-5.

Příloha 4

Borovička J., Řanda Z., Jelínek E., Kotrba P., Dunn C.E. (2007): Hyperaccumulation of silver by *Amanita strobiliformis* and related species of the section *Lepidella*. *Mycological Research* 111: 1339-1344.

TC: 0.

Příloha 5

Borovička J., Řanda Z. (2007): Distribution of iron, cobalt, zinc and selenium in macrofungi. *Mycological Progress* 6 (4): 249-259.

TC: 0.

VYSVĚTLIVKY

Obsahy prvků v houbách a půdách uvedené v této práci jsou vztaženy na sušinu a vyjádřeny v **ppm** (mg kg^{-1}) anebo v **ppb** ($\mu\text{g kg}^{-1}$). Jako „čisté lokality“ jsou v textu označeny lokality s normálním (pozařovným) obsahem daného prvku v půdě. Pod pojmem „kontaminovaná lokalita“ se v textu rozumí lokalita se zvýšeným obsahem daného prvku v půdě.

ÚVOD

Už si nepamatuji, která první kniha o přírodě mě v životě zaujala. Uměl jsem nazpaměť citovat atlasy divokých zvířat, jedovatých rostlin a nemohl jsem se odtrhnout od knih Ernesta Thompsona Setona a Alberta Vojtěcha Friče. Ale nestal se ze mě zoolog, botanik ani cestovatel.

Brzy jsem objevil atlasy minerálů a zkamenělin. S ohmatanou knihou od profesora Ivo Chlupáče jsem jako student gymnázia chodil na výlety do Chuchle na „Hvězdárnu“, do Řeporyjí do Mušlovky, jezdil do Jinců a do Skryjí. Celé hodiny jsem listoval Kratochvílovou Topografickou mineralogií Čech v knihovně Národního muzea v Praze, přehraboval se v příbramských haldách a v kamení ve vlastějovickém lomu, kráčel po stopách dr. Jiřího Loserta a profesorů Augustina Ondřeje a Jaromíra Koutka posázavským moldanubikem – a čas od času jsem nesměle klepal na dveře dr. Jiřího Kouřimského v Národním muzeu s prosbou o pomoc při určení toho či onoho minerálu.

Jenže to nebylo všechno, co mě zajímalo. Hned jak začala sezóna, vyměnil jsem minerály a zkameněliny za Smotlachův atlas hub a v lesích u Českého Šternberka hledal a určoval holubinky, ryzce a další druhy. Velké pochopení jsem později našel u dr. Jiřího Hlaváčka z České mykologické společnosti v Praze, který se mě ujal, a poskytl mi alespoň základní odborné vedení v mykologii.

Když přišlo rozhodování, kam na vysokou školu, můj velký zájem o přírodu snadno zvítězil nad zájmem o literaturu, a tak jsem místo na žurnalistiku nastoupil na Přírodovědeckou fakultu Univerzity Karlovy. Zlomovým okamžikem v rámci mého studia byl geochemický seminář na Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů (10. dubna 2001), kde jsem vyslechl přednášku ing. Zdeňka Řandy o „mykogeochemické prospekci“. A čím déle jsem pak studoval geologii životního prostředí, tím více jsem si uvědomoval, jak intimně se světy kamenů a hub navzájem prolínají.

Geomykologie je relativně novým oborem, který se zabývá interakcemi hub a geologického prostředí. Houby jsou zvláštní, pozoruhodné a doposud málo známé organismy. Během svého studia jsem měl možnost na velice krátký okamžik nahlédnout do pomyslné studně poznání. Byl to jen nepatrný záblesk, tenounký paprsek světla ze tmy. To, co jsem v něm zahlédl, nyní předkládám v této práci.

Na tomto místě bych chtěl také poděkovat svým rodičům, babičce, sestře a vůbec celé rodině a přátelům za podporu během mého celého dosavadního života. Bez jejich pochopení a bez zázemí, které mi poskytli, bych tuto práci mohl předložit jen těžko. Zároveň děkuji oběma svým školitelům – doc. Emilu Jelínkovi a ing. Zdeňku Řandovi za moudré rady, odborné vedení a skvělý osobní přístup. Z hlediska mého studia a publikační činnosti mi zásadním způsobem pomohli také dr. Milan Gryndler, dr. Petr Jakeš, dr. Pavel Kalač, dr. Tjakkó Stijve ze Švýcarska a dr. Colin E. Dunn z Kanady.

Praha, únor 2008.

1. HOUBY

1.1 Říše hub

Houby jsou eukaryotické heterotrofní organismy (Kirk et al. 2001), které byly až do poloviny 20. století označovány jako bezcévné (nezelené) rostliny a klasifikovány do říše *Plantae* (Klán 1989). V současné době jsou však – zcela oprávněně – považovány za samostatnou říši (Kirk et al. 2001). Názory na klasifikaci hub se neustále vyvíjejí. V této práci jsou pod termínem houby chápáni pouze zástupci říše *Fungi* z oddělení vřeckovýtrusých hub – *Ascomycota* a stopkovýtrusých hub – *Basidiomycota*, a to pouze tzv. velké houby (makromycety), které tvoří plodnice rozeznatelné pouhým okem (s výjimkou chorošovitých hub). Počet druhů makromycetů rostoucích na území České republiky není přesně znám, odhaduje na 3500 (Plesník et Plesníková 2001), spíše je však jejich počet vyšší, pravděpodobně v rozmezí 4000 až 6000 druhů (Holec 2000). V Evropě roste celkem asi 8000 druhů velkých hub (Courtecuisse 2001).

1.2 Význam hub v přírodě

Přehlednou práci o funkci hub v ekosystémech a jejich interakcích s ostatními složkami prostředí publikoval Dighton (2003).

Primárními producenty rostlinné biomasy jsou autotrofní organismy – zelené rostliny, které fotosyntézou umožňují vstup energie a uhlíku do biomasy ekosystému. Odumřením rostlin se organická hmota hromadí na zemském povrchu. Tento odpad (detrit) je substrátem pro heterotrofní organismy, mezi nimiž hrají houby významnou roli jakožto rozkladači (dekompozitoři, destruenti) organických látek, ze kterých získávají energii potřebnou k životním funkcím. Organickou hmotu rozkládají až na nejjednodušší složky: na uhlík uvolněný ve formě CO_2 , dusík ve formě NH_3 a na anorganické prvky. Spolu s bakteriemi se houby tedy zúčastňují procesu mineralizace organické hmoty, a zasahují tak do biogeochemických cyklů uhlíku, dusíku, fosforu a mnoha dalších prvků (Klán 1989, Šašek 2003). Způsob příjmu živin je rozdílný jak od živočichů, tak i od rostlin. Houby vylučují hydrolytické extracelulární enzymy, díky kterým mohou rozkládat organické složky vně své stélky; rozložený substrát je poté absorbován. Z toho vyplývá i mimořádná závislost hub na vlhkosti prostředí (Šašek 2003).

Funkce extracelulárních enzymů je trojí (Quiquampoix et Burns 2008). Velikost těchto makromolekul je asi 5-10 nm, což umožňuje přístup do mikropórů hmoty v prostředí, kam by se hyfy vzhledem ke své velikosti nemohly dostat. Druhou funkcí enzymů je rozklad

organické hmoty v půdě nebo její desorpce z minerálních povrchů, třetí pak je snížení strukturální komplexity půdní organické hmoty.

Z hlediska výživy lze houby rozdělit do tří základních skupin (viz např. Holec 2001):

1/ Saprotrofní (saprobní, saprofytické) druhy rostou na zbytcích organického původu v různém stadiu rozkladu. Podle jejich specializace na jednotlivé typy substrátu lze rozlišovat saprotrofy rozkládající opad a surový humus – humikolní houby, které osídlují vrstvu nadložního humusu; do této skupiny patří např. rody špička – *Marasmius*, helmovka – *Mycena* nebo strmělka – *Clitocybe*. Humózní půdní horizont osídlují půdní saprotrofové – terikolní houby, např. pečárky – *Agaricus* a bedly – *Macrolepiota*. Poslední skupinou jsou saprotrofní lignikolní houby, které rostou na mrtvém dřevu. Ty obvykle navazují na působení houbových parazitů. Patří sem např. některé šupinovky (z rodů *Pholiota* a *Gymnopilus*), štitovky – *Pluteus* nebo některé chorošovité houby, např. outkovky – *Trametes* a pevníky – *Stereum*.

2/ Parazitické dřevokazné houby infikují živé stromy v důsledku jejich fyziologického oslabení nebo infikují dřeviny v místech mechanického poranění kořenů, kmenů a větví. Vliv houby na hostitele je obecně kvalifikován jako škodlivý. Kromě dřevokazných parazitických hub existují i houby parazitující na jiných houbách (hřib parazitický – *Boletus parasiticus*), nebo na hmyzu (housesnice – *Cordyceps*).

3/ Ekologicky zcela odlišnou skupinu tvoří mykorhizní houby. Mykorhizními symbiózami se v domácí literatuře podrobně zabývá Gryndler (2004). U makromycetů je nejvýznamnějším typem symbiózy ektotrofní mykorhiza (ektomykorhiza). Mykorhizou v obecném smyslu nazýváme kořenové symbiózy cévnatých rostlin s houbami. V případě ektomykorhizy obalují houbové hyfy rostlinné kořeny, na jejich povrchu vytvářejí kompaktní plášť a pronikají rovněž mezi buňky korové vrstvy kořínků, kde tvoří tzv. Hartigovu síť (Šašek 2003). Takové asociace jsou obligátní u mnoha dřevin (smrk, borovice, jedle, douglaska, modřín, dub, buk, bříza, habr, vrba, topol aj.).

Rostlina zásobuje houbu cukry, především monosacharidy. Mycelium rozrůstající se od kořenů do okolní půdy zase zvyšuje rostlině příjem živin nejen tím, že intenzivně kolonizuje půdu, ale i tím, že aktivní systémy buněčných membrán hub jsou schopné hromadit rozpuštěné látky proti koncentračnímu gradientu, a ty jsou pak využity kořenovými buňkami. Experimentálně bylo zjištěno, že u rostlin s mykorhizními kořeny je zvýšen příjem živin, zvláště pak sloučenin dusíku a fosforu (Šašek 2003). Jak uvádí Gryndler (2004), studie

zahraničních autorů prokázaly, že dřeviny kompatibilní s jednou ektomykorhizní houbou mohou být spolu vzájemně propojeny jedním mykobiontem. Pokusy s asimilací radioaktivně značeného oxidu uhlíku bylo prokázáno, že metabolity z donorového stromu prostupují prostřednictvím mycelia společné ektomykorhizní houby půdou do sousedních dřevin, a to zejména do těch, které mají sníženou možnost asimilace vlivem zastínění. Kromě dusíku a fosforu však byla prokázána schopnost hub poskytovat symbiotickým dřevinám i např. hořčík (Jentschke et al. 2000).

Doposud je známo asi 2000 druhů ektomykorhizních stopkovýtusých hub (Šašek 2003), ve skutečnosti je však jejich počet mnohem vyšší. Nejčastějším partnerem lesních stromů jsou houby stopkovýtusé, např. hříby – *Boletus*, holubinky – *Russula*, muchomůrky – *Amanita*, pavučince – *Cortinarius* nebo vláknice – *Inocybe*, existují však i vřeckovýtusé ektomykorhizní houby, např. baňka velkokališná – *Sarcosphaera coronaria*. V současné době je studium mykorhizní symbiózy jedním z nejdynamičtěji se rozvíjejících oborů mykologie.

1.3 Interakce hub s geologickým prostředím

V rámci této práce se zabývám pouze ektomykorhizními (dále jen „mykorhizní“) a saprotrofními velkými houbami, které žijí v kontaktu s geologickým prostředím (půdou), tj. houby rostoucí na dřevě nejsou uvažovány. V následujících podkapitolách uvádím stručný přehled problematiky.

1.3.1 Houby a geologické podloží

Obor zabývající se interakcemi hub a geologického podloží se nazývá geomykologie (případně mykogeochemie). Podrobnou literární rešerši o této problematice publikoval Gadd (2007).

Vlastním houbovým organismem je podzemní část houby, která se nazývá mycelium (podhoubí). Mycelium může na lokalitě vytrvat i desítky let, především u mykorhizních hub, přičemž řadu let nemusí vytvářet plodnice (fruktifikovat). Saprotrofní houby jsou závislé na přítomnosti organické hmoty, ze které čerpají živiny. Jejich mycelium proto na lokalitě často migruje, anebo může i zaniknout. Migraci mycelia lze pozorovat na příkladu tzv. čarodějných kruhů, které jsou koncentricky se rozrůstajícím myceliem (jsou známé také neúplné kruhy, pásy apod.). Čarodějné kruhy může vytvářet mnoho druhů saprotrofních hub, např. u špička obecná – *Marasmius oreades*, pečárka zápašná – *Agaricus xanthodermus*, běločechratka obrovská – *Leucopaxillus giganteus* aj.

Výskyt hub je podmíněn působením řady ekologických faktorů, mezi které patří např. **klimatické faktory** (srážky, vlhkost, teplota, světlo), **topografické faktory** (nadmořská výška, reliéf terénu, orientace svahu), **biotické faktory** (vzájemné působení – kompetice – organismů na lokalitě, přítomnost symbiotických dřevin aj.), a v neposlední řadě **edafické faktory** (složení substrátu, jeho fyzikální a chemické vlastnosti, charakter geologického podloží). I když tato problematika doposud nebyla souborně zpracována (přehledné práce na toto téma chybějí), je všeobecně známo, že řada druhů hub je vázána např. na vápencové podloží nebo naopak na lokality s kyselým podkladem. Vazba hub na určitý charakter podloží může být v některých případech obligátní. Prakticky jediným doposud systematicky sledovaným edafickým faktorem bylo v případě velkých hub půdní pH (např. Einhelliger 1985).

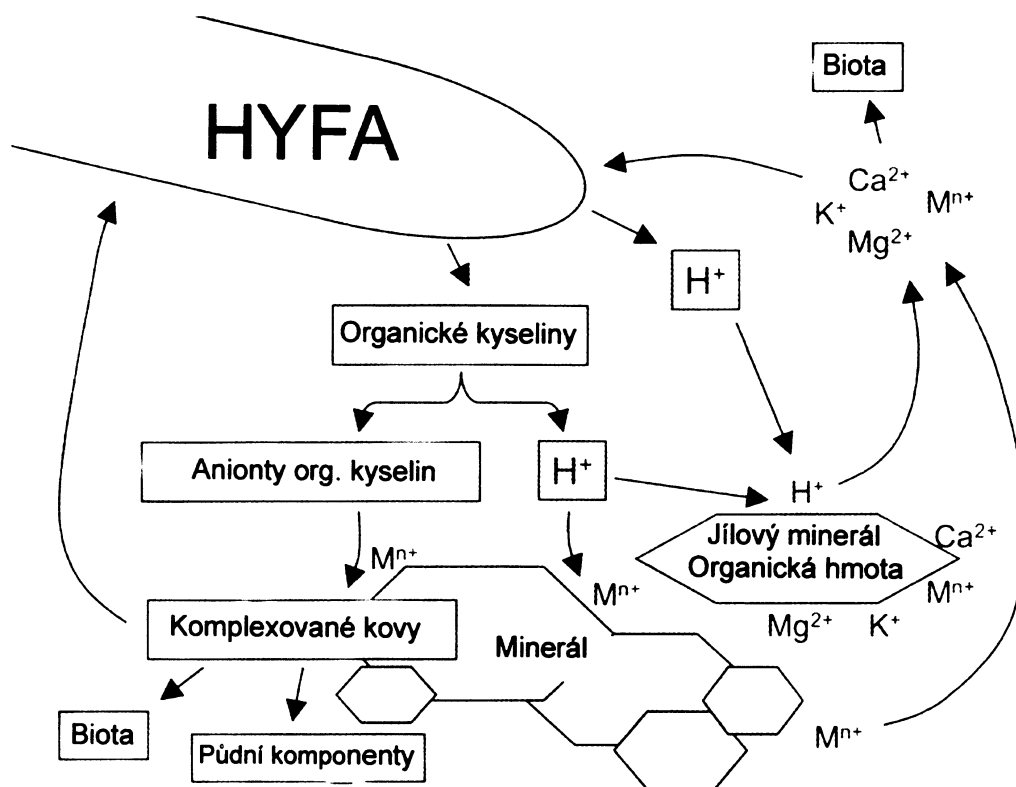
Houby jsou velice adaptabilní organismy, které se vyskytují i na řadě tzv. extrémních stanovišť. Může jít o hlušinové či struskové haldy, výsypky lomů, rostou i na substrátech kontaminovaných těžkými kovy, anebo na výchozech rudních ložisek. Některé druhy hub preferují vysoké obsahy dusíkatých látek v půdě (mohou být i striktně koprofilní, např. některé kroupnatce – *Panaeolus*), jiné jsou naopak citlivé na eutrofizaci prostředí, např. ektomykorhizní lošáky – *Sarcodon* (Dvořák et Hrouda 2005, Beran 2006). Jsou známé i druhy halofilní, které rostou buď na mořských pobřežích, anebo se šíří do vnitrozemí díky solení silnic (Borovička 2007a).

Díky rozvoji molekulárně genetických metod (tzv. DNA metody) je nyní možné extrahovat houbovou DNA z environmentálních vzorků (půda, mykorhizy) a identifikovat polohu mycelia v půdním profilu. Bylo prokázáno, že ve vertikálním půdním profilu se v rámci jednotlivých horizontů F, H, A a B komunita hub výrazně liší (Dickie et al. 2002, Tedersoo et al. 2003); ektomykorhizní houby byly běžně zjištěny i v minerálních horizontech B a C (Dickie et al. 2002, Rosling et al. 2003).

Houby významně zasahují do biogeochemického cyklu řady prvků díky své aktivní roli při degradaci organické hmoty a zvětrávacích procesech. Do zvětrávacích procesů zasahují biomechanickým a biochemickým působením (Gadd 2007), jehož konečným důsledkem může být zvýšení mobility a biodostupnosti stopových prvků. V prvním případě jde průnik houbových vláken (hyf) do zatím nenarušených částí hornin (např. podél krystalových ploch minerálů). V druhém případě jde o chemické působení exudátů mycelia na součásti půdy.

Chemické působení hyf hub na okolní prostředí je zřejmě druhově značně specifické (Van Scholl et al. 2006). Houby jsou schopné rozpouštět minerály a sloučeniny kovů celou

řadou mechanismů (tzv. heterotrofním loužením), mezi které patří acidolýza, komplexolýza a redoxolýza (Gadd 2007, Obr. 1). Akumulace prvků v myceliu (plodnicích) také přispívá ke zrychlení zvětrávacích procesů. Mezi běžné exudáty mycelia patří karboxylové kyseliny, např. kyselina šťavelová a kyselina citronová, které mají silné chelatační účinky. Mezi další exudáty s chelatačními účinky patří např. aminokyseliny a fenolické sloučeniny (Manley et Evans 1986, Muller et al. 1995). Z komplexotvorných exudátů byla u hub zjištěna např. kyselina kyanovodíková (Stijve et de Meijer 1999, Faramarzi et al. 2004, Brandl et Faramarzi 2006). U řady druhů hub byla zjištěna schopnost methylovat arzén (Byrne et al. 1991; Šlejkovec et al. 1996, 1997), antimon (Andrewes et al. 2001) a selen (Šlejkovec et al. 2000, Wilburn et al. 2004, Gergely et al. 2006). Methylované sloučeniny arzenu a selenu byly nalezeny i v plodnicích hub.



Obr. 1. Rozpuštění kovů v půdním prostředí organickými kyselinami produkoványi houbovými hyfami (Gadd 2004, upraveno).

1.3.2 Akumulace prvků v plodnicích

První práce, které publikovaly výsledky analýz plodnic hub, se objevily před více než 80 lety (Friese 1929, 1932; Ramage 1930). První podrobnější studie se však objevily až v 70.

letech 20. století, což mimo jiné souviselo i s rozvojem instrumentálních analytických metod. Tyto práce byly zaměřeny zejména na:

- a/ obsah stopových prvků (včetně radionuklidů) v plodnicích hub obecně
- b/ hygienické aspekty konzumace hub z přírody (potravinářské studie)
- c/ obsah prvků v plodnicích v souvislosti se znečištěním životního prostředí
- d/ studium chemické formy prvků v plodnicích
- e/ experimentální výzkum (obvykle *in vitro*)

Podrobný souhrn o této problematice jsem publikoval ve své diplomové práci (Borovička 2004), případně populární formou (Borovička 2007b). O problematice radionuklidů v houbách existují souhrnné studie (Reisinger 1994, Kalač 2001). Od roku 2004 byly publikovány další studie zaměřené na obsah stopových prvků, některé z nich však byly zaměřeny na doposud blíže nezkoumané aspekty. Zejména jde o práce zaměřené na toxicitu těžkých kovů a jejich speciaci v plodnicích (Collin-Hansen et al. 2005a, 2005b, 2007), dále práce zaměřené na izotopické složení olova v plodnicích hub (Komárek et al. 2007), na schopnost hub koncentrovat platinu (Urban et al. 2005, Weeks et al. 2006), nebo na ochrannou roli selenu proti toxicitě Cd a Ag (Muñoz et al. 2007).

V minulých letech jsem se zabýval rozdíly v distribuci As, Au, Ag, Co, Fe, Sb, Se a Zn v mykorrhizních a saprotrofních houbách (Borovička 2004, Borovička et Řanda 2007, Borovička et al. 2005, 2006a-b, in prep. 1) z různých typů lokalit. Ukázalo se, že zatímco obsahy Au, Co, Fe, Zn a Sb jsou na nekontaminovaných lokalitách v obou ekologických skupinách hub prakticky stejné, v případě As, Ag a Se jsou koncentrace výrazně vyšší v saprotrofních druzích; v případě Au byl tento rozdíl zřetelný jen na zlatonosné lokalitě Mokrsko (Borovička et al., in prep. 1). Pozoruhodné výsledky přineslo i detailnější studium akumulace zlata a stříbra. Zjištěným skutečností se podrobněji věnují následující kapitoly.

2. DRAHÉ KOVY V HOUBÁCH

Jako drahé kovy označujeme kovové prvky, které se v přírodě často vyskytují v ryzí formě – především jde o zlato, stříbro a platinu. Zatímco platina patří mezi velice vzácné kovy tzv. platinové skupiny (PGE), které se ve zvýšených koncentracích vyskytují vázané především na bazické či ultrabazické intruze a jejich rozsypy, distribuce zlata a stříbra v nejsvrchnější části zemské kůry je poněkud rovnoměrnější a obsahy obou prvků jsou vyšší, než v případě PGE. Zvýšené koncentrace platiny byly v poslední době zaznamenány

v silničním prachu v aglomeracích výrazně zatížených dopravou (Schäfer et al. 1999, Morton et al. 2001). Houby však platinu nekonzcentrují a její obsahy jsou v plodnicích velice nízké – obecně pod 2 ppb (Urban et al. 2005, Weeks et al. 2006). Jinak je tomu v případě zlata a stříbra.

2.1 Zlato v houbách

2.1.1 Geochemie zlata

Zlato je drahý kov, který fascinuje lidstvo již několik tisíc let. V přírodě se vyskytuje prakticky výhradně v ryzí formě (ovšem s menší či větší příměsí stříbra a jiných prvků), velice vzácně i v telluridické formě (sylvanit, nagyagit). Jeho průměrný obsah ve svrchní kontinentální kůře je 1,5 ppb (Rudnick et Gao 2003). Přes tento velmi nízký clark se zlato koncentruje na velkém množství lokalit s rozličnou litologií a různého genetického či morfologického typu (Bernard et Rost 1992).

Analytické stanovení zlata je poněkud problematické vzhledem k tzv. „nugget efektu“, který souvisí s jeho nerovnoměrnou distribucí v environmentálních vzorcích. Opakovaná analýza jednoho vzorku obvykle vede k různým výsledkům – na úrovni jednotek ppb se mohou výsledky analýz u jediného vzorku lišit i několikanásobně. Pro získání reprezentativní hodnoty v heterogenních maticích (např. v půdách) je proto třeba analyzovat pokud možno velký objem vzorku. Výhodnou metodou stanovení Au pro geochemické účely (zejména v organických vzorcích) je nedestruktivní instrumentální neutronová aktivační analýza – INAA (Dunn 2007). Dobré výsledky může poskytnout i analýza indukčně vázaným plazmovým zdrojem v kombinaci s hmotnostním spektrometrem (ICP-MS), nicméně potíže může činit dokonalé rozpuštění vzorku a při nízkých koncentracích zlata v analyzované matici i nevyzpytatelné chování Au v roztoku. Pro některé účely je vhodné použít gama aktivační analýzu – IPAA, která sice umožňuje stanovit zlato ve velkých objemech vzorku (i okolo 500 g), avšak v současné době je prakticky nedostupná a relativně vysoký detekční limit metody je silně závislý na obsahu uranu a thoria v matici (Řanda et al. 2007).

Obsahy zlata v půdách jsou obvykle v jednotkách ppb, většinou v rozmezí 1-20 ppb (Edwards et al. 1997). Obsahy zlata v cévnatých rostlinách jsou v nezlatonosných oblastech zřídka vyšší než 10 ppb (Anderson et al. 1999, Dunn 2007). Chemické chování zlata v pedosféře (rhizosféře) je značně specifické vzhledem k tomu, že jeho podstatná část je přítomna v redukované (elementární) formě. Obsahy zlata v rostlinách však naznačují, že existuje mechanismus jeho rozpouštění. V tomto smyslu byly uvažovány zejména procesy

komplexace huminovými kyselinami a fulvokyselinami – výsledky experimentálních studií jsou však protichůdné (Machelsky 1992, Wood 1996) a je pravděpodobné, že v rozpouštění zlata hrají roli jiné látky. V poslední době byla prokázána významná role mikroorganismů (bakterií) pro geochemii zlata (Reith et McPhail 2006, 2007; Reith et al. 2006, Reith et al. 2007). V oblasti australského zlatonosného ložiska Tomakin byla prokázána relativně vysoká mobilita zlata v organickém půdním horizontu (Reith et al. 2005).

Již klasická práce o geochemii zlata (Lakin et al. 1974) poukázala na obohacení zlata v organické vrstvě půdy. Tento údaj je dodnes citován v řadě přehledných prací, ale nepodařilo se mi najít moderní práce, které by se tento jev (obohacení zlata v organických horizontech na nezlatonosných lokalitách) zaměřily. Přehlednou práci o biogeochemii zlata publikoval Anderson (2005).

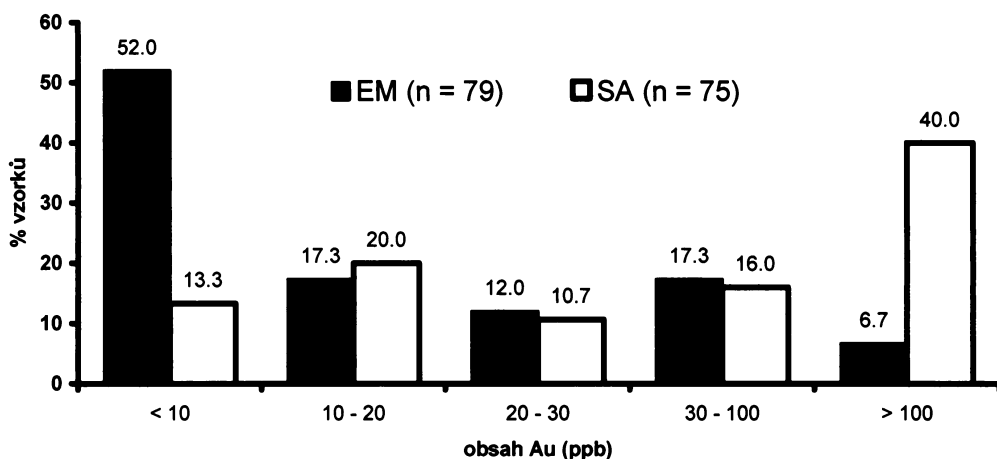
Obsahy zlata v rostlinách jsou nízké, nicméně rostliny pěstované na substrátu s vysokým obsahem zlata (až 300 ppm) jsou jej schopné ve zvýšené míře koncentrovat. Byla prokázána schopnost rostlin přijímat zlato z roztoku a také redukovat Au (III) na Au (0). Pomocí transmisní elektronové mikroskopie v kombinaci s elektronovou mikrosondou a dalšími fyzikálními metodami bylo zjištěno, že zlato je v rostlinách přítomno ve formě nanočástic o velikosti obvykle v rozmezí 3-17 nm (Gardea-Torresdey et al. 2002).

2.1.2 Zlato v houbách

Jako první zveřejnili údaje o obsazích zlata v plodnicích hub Byrne et al. (1979), zjištěné koncentrace se pohybovaly v rozmezí od 2,4-780 ppb, přičemž nejvyšší obsah byl nalezen v pečárce polní – *Agaricus campestris*. Tyto překvapivě vysoké hodnoty však unikly pozornosti geochemiků a upadly v zapomnění. Weber et al. (1997) zjistili podobné obsahy v několika málo vzorcích analyzovaných hub sbíraných ve zlatonosné oblasti v Bavorsku (s relativně nízkými obsahy Au v půdách).

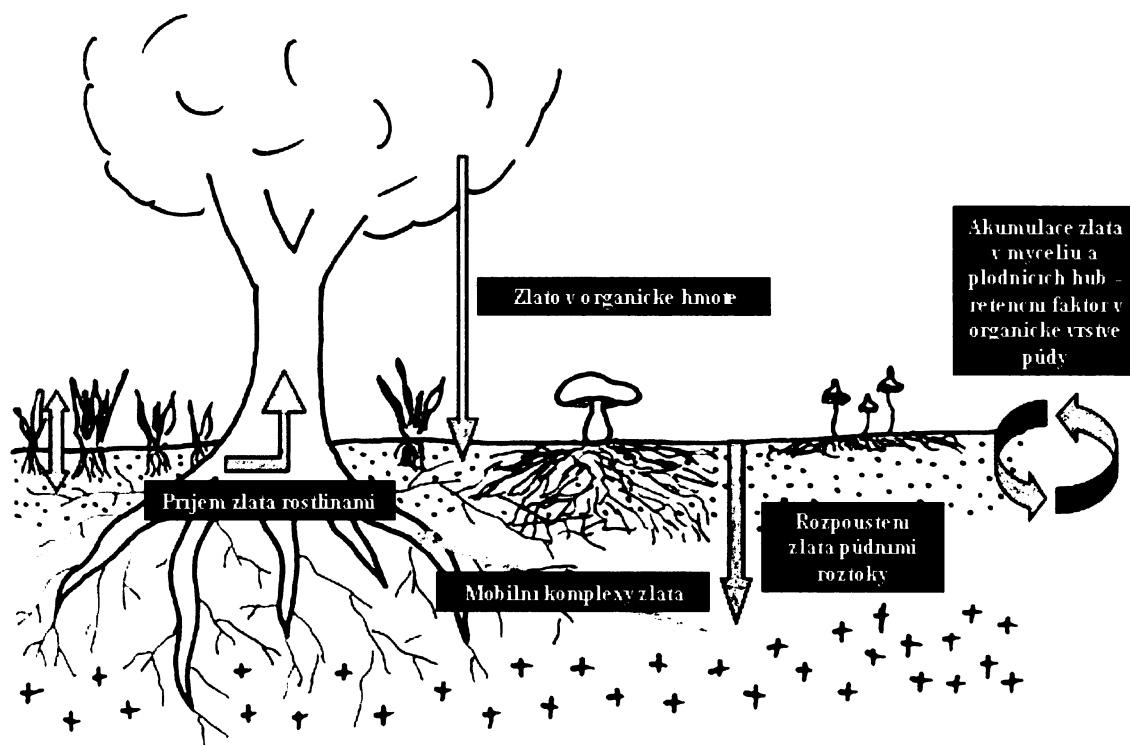
Podrobnou studii o obsahu zlata v houbách z nezlatonosných oblastí publikovali Borovička et al. (2005 – **Příloha 1**); o rok později ji doplnili (Borovička et al. 2006a – **Příloha 2**). Práce o obsahu zlata v houbách ze zlatonosné oblasti v okolí ložiska Mokrsko ve středních Čechách je v přípravě (Borovička et al., in prep. 1).

Medián obsahu zlata v plodnicích hub z nezlatonosných oblastí je 7,8 ppb pro mykorhizní a 11,0 ppb pro saprotrofní houby (Borovička et al. 2005). Distribuce obsahů neukázala žádný výrazný rozdíl mezi oběma skupinami hub – jednoznačný rozdíl je však patrný na zlatonosné lokalitě Mokrsko (Obr. 2).



Obr. 2. Distribuce zlata v mykorhizních (EM) a saprotrofních (SA) houbách ze zlatonosné oblasti ložiska Mokrsko (Borovička et al., in prep. 1).

Tento jev zřejmě souvisí s rozdílným způsobem výživy obou skupin hub – mykorhizní houby získávají asimiláty od rostlinných symbiontů, zatímco saprotrofní houby působí na půdní substrát, který rozkládají, agresivněji. Zlato může být v organické vrstvě půdy také snáze dostupné, jak ukázali Reith et al. (2005).



Obr. 3. Schéma biogeochemického cyklu zlata v lesních půdách (zjednodušeno). Kresba Jan Borovička.

Vysoké obsahy zlata v plodnicích hub jednoznačně ukazují na jejich významnou roli v biogeochemickém cyklu tohoto prvku. Je možné, že právě schopnost velkých hub akumulovat zlato v plodnicích je retenčním faktorem zlata v organických půdních horizontech (Obr. 3). Přestože se v poslední době zlatu věnuje zvýšená pozornost (Reith et al. 2007), role hub v tomto procesu nebyla doposud uvažována.

2.2 Stříbro v houbách

2.2.1 Geochemie stříbra

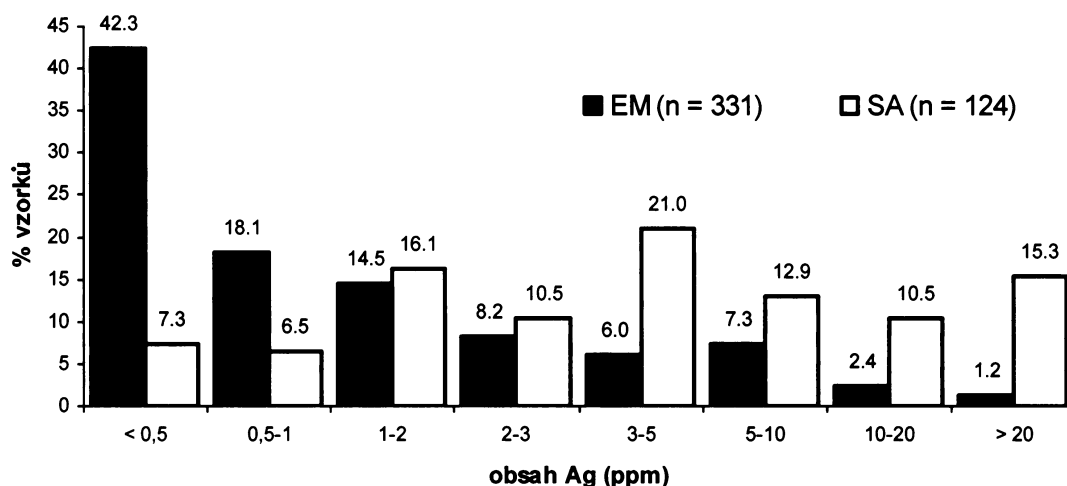
Na rozdíl od zlata jsou přirozené obsahy stříbra v geologickém prostředí mnohem vyšší. Clark stříbra ve svrchní kontinentální kůře je 53 ppb (Rudnick et Gao 2003), obsahy v půdách se však pohybují v rozmezí <0,01 až 5 ppm, s průměrem 0,1 ppm (Edwards et al. 1997, Kabata-Pendias 2001). Stříbro se v přírodě vyskytuje především jako příměs obsažená v celé řadě minerálů, zejména v galenitu, ale na řadě ložisek je přítomno ve formě samostatných minerálů (argentit, pyrargyrit, proustit aj.) či ryzí.

Chování stříbra v půdách úzce souvisí s hodnotou pH, redoxními podmínkami a interakcemi s organickou hmotou. Významné jsou např. interakce stříbra s huminovými sloučeninami (komplexace Ag aj.), jako nejvýznamnější sorbent stříbra v půdě se jeví MnO₂ (Kabata-Pendias 2001). V environmentální chemii má význam pouze monovalentní kationt Ag⁺. Koncentrace Ag v cévnatých rostlinách jsou přibližně v rozmezí 0,03-2 ppm (Kabata-Pendias 2001).

Stříbrné ionty jsou jedním z nejtoxičtějších těžkých kovů – zejména pro mikroorganismy, řasy a ryby. Toxicita vyplývá z vazebného potenciálu Ag⁺ k enzymům a dalším aktivním molekulám na povrchu buněčných membrán (Edwards et al. 1997); ionty Ag mají velkou afinitu k vazbě na –SH skupiny některých organických molekul (Kabata-Pendias 2001).

2.2.2 Stříbro v houbách

Obsahy stříbra v plodnicích hub jsou relativně vysoké, což vzbudilo zájem vědců již v 70. letech 20. století. První a velice podrobnou studii publikovali Schmitt et al. (1978), od té doby však byly publikovány mnohé další práce. Literární přehled k tomuto tématu je uveden v diplomové práci Borovičky (2004). Jak vyplývá z distribuce stříbra v houbách z čistých oblastí (Obr. 4), saprotrofní druhy mají obsahy stříbra výrazně vyšší než mykorrhizní houby a řada druhů hub stříbro výrazně akumuluje.



Obr. 4. Distribuce stříbra v mykorhizních (EM) a saprotrofních (SA) houbách z oblastí s normálními obsahy stříbra v půdách (Borovička 2004).

2.2.3 Hyperakumulace stříbra muchomůrkami ze sekce *Lepidella*

Definice pojmů *akumulace*, *koncentrace* a *hyperakumulace* jsou v literatuře nejednotné. Následující definice jsou rozšířenou verzí interpretace Borovičky a Řandy (2007 – Příloha 5).

Koncentrační faktor (F_C) vyjadřuje míru akumulace prvku v houbě. Je definován jako poměr obsahu prvku v plodnici a obsahu prvku v substrátu. Obvykle je vztažen k totálnímu obsahu prvku v substrátu, může se však vztahovat i k mobilní frakci prvku v substrátu zjištěné některým extrakčním činidlem (EDTA aj.).

Za **akumulaci** prvku je považován stav, kdy je hodnota F_C vyšší než 1, tj. obsah prvku je vyšší v houbě než v půdě. Zvláštním případem akumulace je **hyperakumulace**, tj. neobvykle vysoká akumulace (Brooks 1998). V literatuře je tento pojem používán nejednotně (conf. Stamets 2005). Poprvé byl použit v 70. letech 20. století pro rostliny obsahující více než 1000 ppm niklu (Brooks et al. 1977). Greger (2004) a Boyd (2007) uvádějí přehled limitních koncentrací i pro některé další prvky (stříbro však nebylo zahrnuto). Vhodnější definicí je proto obecnější formulace, která jako hyperakumulátora definuje organismus, respektive houbu, která má obsah prvku 100krát vyšší než většina jiných druhů rostoucích ve stejných podmínkách prostředí (Brooks 1998, Borovička et al. 2007). Organismy označované za **obligátní hyperakumulátory** by měly mít koncentrace daného prvku obecně vysoké na různých lokalitách, tj. za obligátní hyperakumulátory by neměly být označovány druhy s náhodně nalezenými vysokými obsahy (**fakultativní hyperakumulátory**). Tzv. **indukovaná hyperakumulace** je uměle vyvolaný jev, kterého lze dosáhnout přidáním prvku

ve vhodné formě, nebo i komplexačního činidla, do substrátu v podmínkách *in vitro* nebo *in situ* (Anderson et al. 1999, Harris et Bali 2007).

Pokud je hodnota F_C nižší než 1, hovoříme o **diskriminaci** prvku. V případě, že některé organismy mají hodnotu $F_C < 1$, ale obsah daného prvku je nápadně vyšší než u většiny ostatních druhů hub rostoucích ve stejných podmínkách prostředí, jde o schopnost prvek **koncentrovat**. Např. o klouzku strakoši – *Suillus variegatus* a lištičce pomerančové – *Hygrophoropsis aurantiaca* hovoříme jako o koncentrátorech železa (Borovička et Řanda 2007), hřib pepný – *Chalciporus piperatus* je koncentrátorem antimonu (Borovička et al. 2006b). O schopnosti hub **koncentrovat** či **akumulovat** prvky můžeme hovořit také např. v porovnání s cévnatými rostlinami.

Oproti cévnatým rostlinám má akumulace prvků houbami některá specifika. Zatímco v říši rostlin byly identifikovány hyperakumulátory celé řady prvků (Boyd 2007), v případě hub byla obligátní hyperakumulace objevena jen u arzenu a stříbra. Zatímco cévnaté rostliny hyperakumulují prvky ze substrátů s vysokým přirozeným obsahem daného prvku (např. nikl na serpentinitových půdách), houby jsou schopné hyperakumulovat prvky i na půdách s nízkým (pozařovným) obsahem daného prvku. Obsahy arzenu v baňce velkokališné – *Sarcosphaera coronaria*, která roste především na vápencovém podloží, dosahují v čistých oblastech běžně stovek až tisíců ppm (Stijve et Bourqui 1991, Borovička 2004).

V případě stříbra jsou hyperakumulujícími druhy muchomůrky ze sekce *Lepidella* rostoucí na našem území, obvykle na půdách s vyšším obsahem vápna (Borovička 2006). Jako obligátní hyperakumulátor se jeví zejména muchomůrka šiškovitá – *Amanita strobiliformis* (Borovička et al. 2007 – **Příloha 4**), fakultativní hyperakumulace (tj. nestálá, opakovaně nalezena jen na jedné lokalitě) byla zjištěna také u muchomůrky ježatohlavé – *Amanita solitaria* (Borovička et al. 2007) a muchomůrky Vittadiniho – *Amanita vittadinii* (Borovička et al., in prep. 2).

Obsahy stříbra v půdách na lokalitách těchto muchomůrek se pohybují v rozmezí 0,07-1 ppm, tj. nejde o lokality kontaminované. Je pozoruhodné, že muchomůrky ze sekce *Lepidella*, rostou téměř výhradně na vápnitém podloží, kde je vzhledem k vysokému pH půdy mobilita stříbra spíše nízká. Na druhou stranu však mohou být obsahy stříbra ve vápencích oproti jiným horninám relativně vysoké (Kabata-Pendias 2001).

Na některých lokalitách nebyla hyperakumulace Ag prokázána ani v případě muchomůrky šiškovité – šlo však o lokality s obsahem Ag v půdě pod 0,1 ppm. Takto nízký celkový obsah stříbra v půdě (a z něj vyplývající nepatrná biodostupná frakce) už pravděpodobně představuje limitující faktor hyperakumulace. Je však možné, že roli mohou

hrát i genetické faktory, např. v případě muchomůrky ježatohlavé, kde byla hyperakumulace opakovaně zaznamenána jen na jediné lokalitě v Praze-Chuchli.

Pokusy s indukovanou akumulací stříbra prováděli Falandysz et al. (1994) s žampionem dvouvýtrusým – *Agaricus bisporus*; nejvyšší koncentrační faktor byl zjištěn u koncentrací 0,01 ppm Ag v substrátu (ve formě AgNO₃), při vyšších přidaných koncentracích stříbra již koncentrační faktor klesal. Indukovaná hyperakumulace stříbra byla nově objevena u některých metalofytů, ve kterých byla prokázána přítomnost nanočástic elementárního stříbra (Harris et Bali 2007).

Biologický význam (hyper-)akumulace stříbra (a dalších prvků) v plodnicích zůstává nejasný. V této souvislosti je však možné zmínit např. teorii obrany („defense hypothesis“), podle které je v případě rostlin hyperakumulace některých prvků (As, Cd, Ni, Se a Zn) nástrojem obrany proti patogenům nebo jiným škůdcům. Přehlednou práci o tomto tématu publikoval Boyd (2007).

3. DISTRIBUCE VYBRANÝCH PRVKŮ V EKOLOGICKÝCH SKUPINÁCH HUB Z ČISTÝCH A KONTAMINOVANÝCH LOKALIT

3.1 Obsah antimonu v houbách z čistých a kontaminovaných lokalit

Znečištění životního prostředí těžkými kovy a jinými polutanty představuje v řadě případů vážný problém z hlediska zdravotních rizik, zejména pro lidi dlouhodobě vystavené tomuto vlivu. Plodnice hub rostoucí ve znečištěném prostředí obsahují zvýšené koncentrace celé řady kovů či metaloidů. V 80. a 90. letech 20. století se mnoho prací zabývalo možnostmi využití plodnic hub pro monitorování kontaminace životního prostředí. Přehled těchto snah zdokumentovali Wondratchek a Röder (1993).

Z hlediska zdravotní rizikovosti jsou při konzumaci hub závažné zejména vysoké koncentrace kadmia a rtuti v plodnicích z městských aglomerací a z oblastí postižených atmosférickou depozicí těžkých kovů, např. z okolí kovohutí (Kalač et al. 1991, Svoboda et Kalač 2003). Obsahy těchto prvků však mohou být velmi vysoké i na čistých lokalitách, zejména v pečárkách – *Agaricus*.

Zajímavé je srovnání distribuce obsahů prvků v plodnicích z čistých a kontaminovaných lokalit, např. v případě antimonu. Obsahy tohoto prvku v houbách jsou obecně dosti nízké, obvykle pod 100 ppb, a rozdíly ve schopnosti koncentrovat tento prvek nebyly mezi mykorrhizními a saprotrofními druhy zaznamenány (Borovička et al. 2006b – **Příloha 3**). Výjimku tvoří některé klouzky – *Suillus* a hřib peprný – *Chalciporus piperatus*, které antimon na čistých lokalitách významně koncentrují (obsahy se pohybují až

v jednotkách ppm). Na lokalitě významně kontaminované atmosférickou depozicí z kovohutě u Lhoty u Příbramě jsou obsahy Sb v houbách zvýšené – pohybují se ve stovkách ppb, výjimečně i v jednotkách ppm. V případě klouzků a hříbu peprného jsou však obsahy v plodnicích běžně ve stovkách ppm, nejvyšší zjištěná koncentrace byla v hříbu peprném (1423 ppm).

Z výše uvedeného vyplývá, že na kontaminované lokalitě byly obsahy antimonu v houbách přibližně 100krát vyšší oproti normálu a obsah antimonu se stejným způsobem zvýšil i u druhů koncentrujících tento prvek. Otázkou však zůstává, jakým mechanismem jsou druhy z rodu *Suillus* a *Chalciporus* schopné antimon koncentrovat – oproti ostatním druhům hub zde zřejmě hraje roli zatím neznámý specifický biochemický mechanismus. Je pravděpodobné, že plodnice těchto druhů obsahují methylované sloučeniny antimonu, např. stibiobetain.

Pozoruhodné je, že schopnost hub koncentrovat antimon je velice nízká, přestože obsahy arzenu (tj. homologu) v plodnicích mohou být velmi vysoké. Lakovky – *Laccaria* spp. a baňka velkokališná, které hyperakumulují arzén, nemají obsahy antimonu zvýšené, což svědčí o vysoké selektivitě akumulačních mechanismů. Biodostupnost obou prvků v půdách může být sice rozdílná, zejména v případě antimonu je velmi nízká i na kontaminovaných lokalitách (Flynn et al. 2003, Ettler et al. 2007), avšak mezi obsahem antimonu a arzenu v plodnicích není žádná signifikantní korelace.

Vzhledem k obecně velmi nízkým koncentracím antimonu v plodnicích hub z kontaminovaných lokalit, které se pohybují maximálně v jednotkách ppm, lze předpokládat, že zdravotní riziko pro konzumenty hub není vysoké; neznáme však chemickou formu tohoto prvku v plodnicích. Problém je však u jedlých druhů klouzků, kde jsou obsahy antimonu mnohem vyšší, a v neposlední řadě je nutné zmínit, že plodnice hub z Příbramska mají vysoké obsahy olova a kadmia.

3.2 Distribuce stopových prvků v mykorrhizních a saprotrofních druzích hub

V řadě prací o stopových prvcích v houbách nejsou houby rozlišovány podle způsobu výživy (ekologické či potravní specializace). Rozdílný způsob potravní specializace hub však významně ovlivňuje příjem některých stopových prvků. Kromě rozdílů v biochemickém působení na substrát u obou skupin hub, což vyplývá z odlišného metabolismu, to může souviset i s polohou mycelia v půdním profilu a z ní vyplývající mírou jeho kontaktu s minerálním substrátem. Obsah a biodostupnost prvků se v jednotlivých půdních horizontech mohou i významně lišit, což souvisí s řadou faktorů (pH, Eh aj.).

Je pozoruhodné, že i když saprotrofní houby obecně mají vysoké obsahy selenu, mezi druhy, které jej výrazně akumulují (v desítkách ppm), patří de facto výhradně mykorrhizní houby: hříby z okruhu hříbu smrkového – *Boletus edulis* (*Boletus*, sekce *Boletus*), krásnopórka kozí noha – *Albatrellus pes-caprae* a muchomůrka šiškovitá – *Amanita strobiliformis*. Stejná situace je i u stříbra a arzenu, kde v obou případech hyperakumulující druhy patří mezi mykorrhizní houby.

Na lokalitě Mokrsko (Tabulka 1) byly pozorovány signifikantní korelace sledovaných prvků v saprotrofních houbách, ovšem nikoli v mykorrhizních (Borovička et al., in prep. 1). Na druhou stranu však nebyly zjištěny žádné korelace mezi Fe, Co, Zn a Se v ani jedné z obou skupin hub (Borovička a Řanda 2007, v textu článku neuvedeno).

Zřetelné rozdíly mezi oběma skupinami hub byly také zjištěny pomocí analýz izotopického složení uhlíku a dusíku v plodnicích (Hobbie et al. 2001, 2002).

Ektomykorrhizní houby (n = 79)					Saprotrofní houby (n = 75)			
	Au	Ag	As	Se	Au	Ag	As	Se
Au	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	0.071	-	-	-	0.198*	-	-	-
As	-0.064	-0.064	-	-	0.430***	0.101	-	-
Se	-0.128	0.169	-0.078	-	0.338**	0.488***	0.326**	-

* pravděpodobně významné, $p < 0.1$
 ** vysoce významné, $p < 0.01$
 *** velmi vysoce významné, $p < 0.001$

Tabulka 1. Korelace prvků (Pearsonův korelační koeficient) v mykorrhizních a saprotrofních houbách na lokalitě Mokrsko (Borovička et al., in prep. 1).

4. Závěr

Přestože houby doposud unikaly pozornosti geochemiků, je zřejmé, že jejich role v biogeochemických cyklech stopových prvků a ve zvětrávacích procesech vůbec je velice významná. V případě některých prvků, např. stříbra a zlata, hrají houby v půdních procesech zřejmě podstatnou úlohu při jejich mobilizaci, transportu, redistribuci a zřejmě i při jejich zadržování (retenci) v organických horizontech. Specifická schopnost hub koncentrovat či akumulovat stopové prvky by mohla geochemikům sloužit jako nástroj pro výzkum biodostupnosti prvků v různých typech půd. V této souvislosti je však nutné uvést, že přirozené faktory ovlivňující obsah stopových prvků v plodnicích jsou prakticky neznámé.

Rozdíly ve schopnosti koncentrovat či akumulovat stopové prvky v případě saprotrofních a mykorrhizních druhů zřejmě vyplývají z jejich rozdílné potravní strategie; o to zajímavější by však bylo podrobné studium druhů – mykorrhizních akumulátorů, které oproti ostatním „vybočují z řady“.

Schopnost hub akumulovat či dokonce hyperakumulovat některé prvky v plodnicích je prokázána, avšak samotný biologický význam tohoto procesu je doposud nejasný. V případě rostlin hyperakumulujících některé prvky je v současné době aktuální tzv. teorie obrany („defense hypothesis“), podle které jsou vysoké koncentrace prvků ve tkáních prostředkem proti potencionálním patogenům či škůdcům. Neuvažuje se však jen o roli chemických prvků, avšak i o společném působení několika prvků zároveň, nebo společném působení prvků a některých organických sloučenin, např. alkaloidů nebo kyseliny taninové („joint effects hypothesis“).

Je otázkou, zda by podobná obranná strategie mohla existovat i u hub – oproti rostlinám je zde totiž několik podstatných rozdílů. Plodnice hub představují nadzemní reprodukční část houbového organismu, hlavní částí houby je mycelium v půdním substrátu. O obsahu prvků v myceliu nemáme žádné údaje, a tak lze jen hádat, zda jsou koncentrace stejně vysoké, jako v plodnicích. Plodnice hub jsou orgány sloužící k šíření výtrusů do okolního prostředí. Případná ochrana proti škůdcům (plži, larvy hmyzu) či patogenům (plísňe) by tedy mohla mít význam pro dlouhodobé setrvání plodnic na lokalitě a efektivnější šíření výtrusů. Jenomže houby akumulující stopové prvky jsou červivé velmi často (muchomůrka červená – vanad; pečárky – stříbro, rtuť, kadmium, arzén; hříby – selen aj.) a nižší houby jsou i k vysokým obsahům kovů často značně rezistentní.

Studium mechanismů a významu hyperakumulace může přinést mnohá překvapení – není vyloučeno, že by se na ní mohly podílet i některé jiné mikroorganismy, např. bakterie. Ale ať už je její význam jakýkoli, muchomůrky hyperakumulující stříbro, anebo i jiné druhy hub, by v budoucnu mohly představovat zajímavý objekt výzkumu pro aplikace v biotechnologiích – zejména pro bioremediaci či tzv. rostlinohornictví („phytomining“).

Z hlediska fyziologického a biologického je žádoucí studovat chemickou formu prvků v myceliu a plodnicích hub, která je doposud detailně prostudována jen v případě arzénu a vanadu. Dílčí znalosti máme i v případě kadmia, mědi a stříbra.

Stále chybějí práce, které by se detailně zabývaly přirozenými faktory ovlivňujícími vstup prvků do mycelia a plodnic, např. vlivem geologického podloží (avšak jedna taková studie je v přípravě – Borovička et al., in prep. 3). Je nepochybné, že role hub by měla být uvažována při geochemickém modelování látkových toků některých prvků, a to zejména

v lesních ekosystémech. Na modelových malých povodích, kde jsou sledovány látkové toky makroelementů, je třeba brát v úvahu nejenom roli mykorhizních hub, ale i jejich druhovou rozmanitost, která se v acidifikovaných ekosystémech na různých geologických podložích může významně lišit, a jejíž vliv na příjem prvků může být značný.

DNA metody, jejichž aplikace se stávají rutinní, ale především nutnou záležitostí nejen v mikrobiologii, ale i v geochemických oborech, mohou do budoucna pomoci zodpovědět některé klíčové otázky, zejména pokud jde o vertikální a horizontální polohu mycelia v půdě. V poslední době byly provedeny první pokusy o odhad hmotnosti biomasy mycelia mykorhizních hub v lesních ekosystémech. Kvalifikované odhady tohoto parametru by v budoucnu mohly vést ke konkrétnímu zhodnocení významu hub v látkových tocích prvků.

V průběhu mé několikaleté práce na této disertaci jsem získal rozsáhlý soubor dat. Jde o výsledky analýz více než 400 vzorků hub metodami INAA a ICP-MS. Byla získána data o obsazích Ag, Al, As, Au, Br, Ca, Cd, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, Rb, Sb, Sc, Se, U, V, Zn a některých dalších prvků. Tyto výsledky budou využity v dalším studiu této problematiky a postupně publikovány.

Vznik této práce byl podpořen Grantovou agenturou Univerzity Karlovy – projekty GAUK 261/2005/B-GEO/Prf (*Obsah stopových prvků v plodnicích holubinky hlinožluté – Russula ochroleuca rostoucích na lokalitách s rozdílnými geochemickými charakteristikami*) a GAUK 247/2006/B-GEO/Prf (*Obsah zlata a dalších stopových prvků v plodnicích ektomykorhizních a saprotrofních hub rostoucích na zlatonosné lokalitě Mokrsko u Nového Knína*) a Grantovou agenturou Akademie věd ČR – projektem IAA600480801 (*Obsah stříbra a zinku v houbách: chemická forma v plodnicích, geochemické a environmentální aspekty a chemotaxonomický význam*). Všechny tyto projekty jsem sám inicioval a vedl jako hlavní řešitel.

5. LITERATURA

- Anderson C.W.N. (2005): Biogeochemistry of gold: accepted theories and new opportunities. In: Shtangeeva, I. [ed.] – Trace and ultratrace elements in plants and soil. WIT Press, Southampton, Boston, pp. 287-322 (Chapter 11).
- Anderson C.W.N., Brooks R.R., Chiarucci A., LaCoste C.J., Leblanc M., Robinson B.H., Simcock R., Stewart R.B. (1998): Phytomining for nickel, thallium and gold. *Journal of Geochemical Exploration* 67: 407-415.
- Anderson C.W.N., Brooks R.R., Stewart R.B., Simcock R. (1999): Gold uptake by plants. *Gold Bulletin* 32: 48-51.
- Andrewes P., Cullen W.R., Polishchuk E., Reimer K.J. (2001): Antimony biomethylation by the wood rotting fungus *Phaeolus schweinitzii*. *Applied Organometallic Chemistry* 15 (6): 473-480.
- Beran M. (2006): Úbytek hub a jeho příčiny. In: Holec J., Beran M. [eds.] – Červený seznam hub (makromycetů) České republiky. *Příroda* 24: 17-22.
- Bernard J.H., Rost R. [eds.] (1992): Encyklopedický přehled minerálů. Academia, Praha, 701 p.
- Borovička J. (2004): Nová lokalita baňky velkokališné. *Mykologický Sborník* 81: 97-99.
- Borovička J. (2006): Poznámky k muchomůrce šiškovité – *Amanita strobiliformis* a příbuzným druhům ze sekce *Lepidella*. *Mykologický Sborník* 83 (2): 43-46.
- Borovička J. (2007a): Poznámky ekologii pečárky Bernardovy – *Agaricus bernardii* Quél. *Mykologický Sborník* 84 (1): 15-17.
- Borovička J. (2007b): Houby a stopové prvky. *Vesmír* 86 (8): 508-511.
- Borovička J., Řanda Z. (2007): Distribution of iron, cobalt, zinc and selenium in macrofungi. *Mycological Progress* 6 (4): 249-259.
- Borovička J., Řanda Z., Jelínek E. (2005): Gold content of ectomycorrhizal and saprobic macrofungi from non-auriferous and unpolluted areas. *Mycological Research* 109: 951-955.
- Borovička J., Řanda Z., Jelínek E. (2006a): Gold content of ectomycorrhizal and saprobic macrofungi – an update. *Journal of Physics: Conference Series* 41: 169-173.
- Borovička J., Řanda Z., Jelínek E. (2006b): Antimony content of macrofungi from clean and polluted areas. *Chemosphere* 64: 1837-1844.
- Borovička J., Řanda Z., Jelínek E., Kotrba P., Dunn C.E. (2007): Hyperaccumulation of silver by *Amanita strobiliformis* and related species of the section *Lepidella*. *Mycological Research* 111: 1339-1344.
- Borovička J., Jelínek E., Dunn C.E., Řanda Z., Gryndler M. (in prep. 1): Distribution of gold in macrofungi from the auriferous area of the Mokrsko gold deposit, Czech Republic. *Applied Geochemistry, Submitted: February 2008*.
- Borovička J., Soukupová L., Gryndler M. (in prep. 2): Nález vzácné muchomůrky Vittadiniho – *Amanita vittadinii* v Praze.
- Borovička J., Gryndler M., Krám P., Mihaljevič M., Hoffmeister J., Strnad L., Jelínek E., Řanda Z. (in prep. 3): Influence of geological bedrock on trace elements composition of *Russula ochroleuca* fruit-bodies.
- Boyd R.S. (2007): The defense hypothesis of elemental hyperaccumulation: status, challenges and new directions. *Plant and Soil* 293: 153-176.
- Brandl H., Faramarzi M.A. (2006): Microbe-metal-interactions for the biotechnological treatment of metal-containing solid waste. *China Particology* 4: 93-97.

- Brooks R.R. (1998): General introduction. In: Brooks R.R. [ed.] – Plants that hyperaccumulate heavy metals – their role in phytoremediation, microbiology, archaeology, mineral exploration and phytomining. CAB International, Wallingford, pp. 1-14.
- Brooks R.R., Lee J., Reeves R.D., Jaffre T. (1977): Detection of nickeliferous rocks by analysis of herbarium specimens of indicator plants. *Journal of Geochemical Exploration* 7: 49-57.
- Byrne A.R., Dermelj M., Vakselj T. (1979): Silver accumulation by fungi. *Chemosphere* 8: 815-821.
- 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: 25-32.
- Collin-Hansen C., Andersen R.A., Steinnes E. (2005a): Damage to DNA and lipids in *Boletus edulis* exposed to heavy metals. *Mycological Research* 109: 1386-1396.
- Collin-Hansen C., Andersen R.A., Steinnes E. (2005b): Molecular defense systems are expressed in the king bolete (*Boletus edulis*) growing near metal smelters. *Mycologia* 97 (5): 973-983.
- Collin-Hansen C., Pedersen S.A., Andersen R.A., Steinnes E. (2007): First report of phytochelatins in a mushroom: induction of phytochelatins by metal exposure in *Boletus edulis*. *Mycologia* 99 (2): 161-174.
- Courtecuisse R. (2001): Chapter 1, Introduction. In: Anonymus – Datasheets of threatened mushrooms of Europe, candidates for listing in Appendix I of the Convention. Document established by the European Council for Conservation of Fungi (ECCF), Strasbourg, 13 June.
- Dickie I.A., Xu B., Koide R.T. (2002): Vertical niche differentiation of ectomycorrhizal hyphae in soil as shown by T-RFLP analysis. *New Phytologist* 156 (3): 527-535.
- Dighton J. (2003): Fungi in ecosystem processes. Marcel Dekker Inc., New York, 432 p.
- Dvořák D., Hrouda P. (2005): Ježaté houby. Lošáky a korálovce. Masarykova univerzita v Brně, 35 p.
- Dunn C.E. (2007): Biogeochemistry in mineral exploration, handbook of exploration and environmental geochemistry. Elsevier, Amsterdam.
- Edwards R., Lepp N.W., Jones K.C. (1997): Chapter 14. Other less abundant elements of potential environmental significance. In: Alloway B.J. [ed.] – Heavy Metals in Soils, 2nd edition, Chapman & Hall, London, pp. 306-352.
- Einhellinger A. (1985): Die Gattung *Russula* in Bayern. *Hoppea* 43: 5-286.
- Ettler V., Mihaljevič M., Šebek O., Nechutný Z. (2007): Antimony availability in highly polluted soils and sediments – a comparison of single extractions. *Chemosphere* 68 (3): 455-463.
- Falandysz J., Bona H., Danisiewicz D. (1994): Silver uptake by agaricus-bisporus from an artificially enriched substrate. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung* 199 (3): 225-228.
- Faramarzi M.A., Stagars M., Pensini E., Krebs W., Brandl H. (2004): Metal solubilization from metal-containing solid materials by cyanogenic *Chromobacterium violaceum*. *Journal of Biotechnology* 113: 321-326.
- Flynn H.C., Meharg A.A., Bowyer P.K., Paton G.I. (2003): Antimony bioavailability in mine soils. *Environmental Pollution* 124 (1): 93-100.
- Friese W. (1929): Über die Mineralbestandteile von Pilzen. *Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel* 57 (6): 604-613.
- Friese W. (1932): Über die chemische Zusammensetzung der Sporen einiger höheren Pilzen. *Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel* 63: 72-77.

- Gadd G.M. (2004): Mycotransformation of organic and inorganic substrates. *Mycologist* 18 (2): 60-70.
- Gadd G.M. (2007): Geomycology: biogeochemical transformations of rocks, minerals, metals and radionuclides by fungi, bioweathering and bioremediation. *Mycological Research* 111: 3-49.
- Gardea-Torresdey J.L., Parsons J.G., Gomez E., Peralta-Videa J., Troiani H.E., Santiago P., Yacaman M.J. (2002): Formation and growth of Au nanoparticles inside live alfalfa plants. *Nano Letters* 2: 397-401.
- Gergely V., Kubachka K.M., Mounicou S., Fodor P., Caruso J.A. (2006) Selenium speciation in *Agaricus bisporus* and *Lentinula edodes* mushroom proteins using multi-dimensional chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1101: 94-102.
- Greger M. (2004): Metal availability, uptake, transport and accumulation in plants, in: Prasad MNV [ed.] – Heavy metal stress in plants: from biomolecules to ecosystems. 2nd edition. Springer-Verlag, Berlin, pp. 1-27.
- Gryndler M. [ed.] (2004): Mykorhizní symbiózy. O soužití hub s kořeny rostlin. Academia, Praha, 366 s.
- Harris A.T., Bali R. (2007): On the formation and extent of uptake of silver nanoparticles by live plants. *Journal of Nanoparticle Research*, DOI 10.1007/s11051-007-9288-5.
- Hobbie E.A., Weber N.S., Trappe J.M. (2001): Mycorrhizal vs saprotrophic status of fungi: the isotopic evidence. *New Phytologist* 150 (3): 601-610.
- Hobbie E.A., Weber N.S., Trappe J.M., van Klinken G.J. (2002): Using radiocarbon to determine the mycorrhizal status of fungi. *New Phytologist* 156 (1): 129-136.
- Holec J. (2000): Chráněné houby. *Ochrana přírody* 55 (6): 163-167.
- Holec J. (2001): Ekologické skupiny a strategie velkých hub. *Živa* 49 (3): 107-109.
- Jacobson A.R., McBride M.B., Baveye P., Steenhuis T.S. (2005): Environmental factors determining the trace-level sorption of silver and thallium to soils. *Science of The Total Environment* 345 (1-3): 191-205.
- Jentschke G., Brandes B., Kuhn A.J., Schröder W.H., Becker J.S., Godbold D.L. (2000): The mycorrhizal fungus *Paxillus involutus* transports magnesium to Norway spruce seedlings. Evidence from stable isotope labeling. *Plant and Soil* 220 (1-2): 243-246.
- Kabata-Pendias A. (2001): Trace elements in soils and plants. 3th edition, CRC Press, 413 p.
- Kalač P. (2001): A review of edible mushrooms radioactivity. *Food Chemistry* 75: 29-35.
- Kalač P., Burda J., Stašková I. (1991): Concentration of lead, cadmium, mercury and copper in mushrooms in the vicinity of a lead smelter. *The Science of the Total Environment* 105: 109-119.
- Kirk P. M., Cannon P. F., David J. C., Stalpers J. A. [eds.] (2001): Dictionary of Fungi. CABI Publishing, 9th edition, Wallingford, 655 p.
- Klán J. (1989): Co víme o houbách. Státní pedagogické nakladatelství, Praha, 312 p.
- Komárek M., Chrástný V., Štíchová J. (2007): Metal/metalloid contamination and isotopic composition of lead in edible mushrooms and forest soils originating from a smelting area. *Environment International* 33 (5): 677-684.
- Lakin H.W., Curtin G.C., Hubert A.E. (1974): Geochemistry of gold in the weathering cycle. *Geological Survey Bulletin* 1330: 1-80.
- Machesky M.L., Andradeb W.O., Rosec A.W. (1992): Interactions of gold (III) chloride and elemental gold with peat-derived humic substances. *Chemical Geology* 102 (1-4): 53-71.
- Manley E.P., Evans L.J. (1986): Dissolution of feldspars by low-molecular-weight aliphatic and aromatic-acids. *Soil Science* 141 (2): 106-112.

- Morton O., Pucheltb H., Hernández E., Lounejevack E. (2001): Traffic-related platinum group elements (PGE) in soils from Mexico City. *Journal of Geochemical Exploration* 72 (3): 223-227.
- Muller B., Burgstaller W., Strasser H., Zanella A., Schinner F. (1995): Leaching of zinc from an industrial filter dust with *Penicillium*, *Pseudomonas* and *Corynebacterium* - citric-acid is the leaching agent rather than amino-acids. *Journal of Industrial Microbiology* 14 (3-4): 208-212.
- Muñoz A.H.S., Wrobel K., Corona J.F.G., Wrobel K. (2007): The protective effect of selenium inorganic forms against cadmium and silver toxicity in mycelia of *Pleurotus ostreatus*. *Mycological Research* 111 (5): 626-632.
- Plesník J., Plesníková M. (2001): Kolik žije v České republice druhů? *Ochrana přírody* 56 (6): 168-171.
- Quiquampoix H., Burns R.G. (2008): Interactions between proteins and soil mineral surfaces: environmental and health consequences. *Elements* 3 (6): 369-440.
- Ramage H. (1930): Mushrooms – mineral content. *Nature* 126: 279.
- Reisinger A. (1994): Radiocäsium in Pilzen. *Bibliotheca Mycologica* 155: 1-174.
- Reith F., McPhail D.C. (2006): Effect of resident microbiota on the solubilization of gold in soil from the Tomakin Park Gold Mine, New South Wales, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70: 1421-1438.
- Reith F., McPhail D.C. (2007): Mobility and microbially mediated mobilization of gold and arsenic in soils from two gold mines in semi-arid and tropical Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71: 1183-1196.
- Reith F., McPhail D.C., Christy A.G. (2005): *Bacillus cereus*, gold and associated elements in soil and other regolith samples from Tomakin Park Gold Mine in southeastern New South Wales, Australia. *Journal of Geochemical Exploration* 85: 81-98.
- Reith F., Rogers S.L., McPhail D.C., Webb D. (2006): Biomineralization of gold: biofilms and bacterioform gold. *Science* 313: 333-336.
- Reith F., Lengke M.F., Falconer D., Craw D., Southam G. (2007): The geomicrobiology of gold. *ISME Journal* 1: 1-18.
- Rosling A., Landeweert R., Lindahl B.D., Larsson K.H., Kuyper T.W., Taylor A.F.S., Finlay R.D. (2003): Vertical distribution of ectomycorrhizal fungal taxa in a podzol soil profile. *New Phytologist* 159 (3): 775-783.
- Rudnick R.L., Gao S. (2003): The composition of the continental crust. In: Rudnick R.L. [ed.] – The crust. In: Holland HD, Turekian KK [eds.] – *Treatise on Geochemistry*, Vol. 3, Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 1-64.
- Řanda Z., Špaček B., Mizera J. (2007): Fast determination of gold in large mass samples of gold ores by photoexcitation reactions using 10 MeV bremsstrahlung. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 271: 603-606.
- Schäfer J., Eckhardt J.-D., Berner Z.A., Stüben D. (1999): Time-dependent increase of traffic-emitted platinum-group elements (PGE) in different environmental compartments. *Environment Science and Technology* 33 (18): 3166 -3170.
- Schmitt J.A., Meisch H.U., Reinle W. (1978): Schwermetalle in höheren Pilzen, IV. Silber. *Zeitschrift für Naturforschung* 33c: 608-615.
- Stamets P. (2005): *Mycelium running: how mushrooms can help save the world*. Ten Speed Press, 352 p.
- Stijve T., Bourqui B. (1991): Arsenic in edible mushrooms. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau* 87 (10): 307-310.
- Stijve T., de Meijer A.A.R. (1999): Hydrocyanic acid in mushrooms, with special reference to wild-growing and cultivated edible species. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau* 95: 366-373.

- Svoboda L., Kalač P. (2003): Contamination of two edible *Agaricus* spp. mushrooms growing in town with cadmium, lead, and mercury. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 71: 123-130.
- Šašek V. (2003): Kapitola 5.4.1 Fyziologie hub. In: Rosypal S. [ed.] – Nový přehled biologie. Scientia, Praha, pp. 306-310.
- Šlejkovec Z., Byrne A.R., Goessler W., Kuehnelt D., Irgolic K.J., Pohleven F. (1996): Methylation of arsenic in *Pleurotus* sp. and *Agaricus placomyces*. *Acta Chimica Slovenica* 43 (3): 269-283.
- Šlejkovec Z., Byrne A.R., Stijve T., Goessler W., Irgolic K.J. (1997): Arsenic compounds in higher fungi. *Applied Organometallic Chemistry* 11: 673-682.
- Šlejkovec Z., Elterén J.T., Woroniecka U.D., Kroon K.J., Falnoga I., Byrne A.R. (2000): Preliminary study on the determination of selenium compounds in some selenium-accumulating mushrooms. *Biological Trace Element Research* 75: 139-155.
- Tedersoo L., Koljalg U., Hallenberg N., Larsson K.H. (2003): Fine scale distribution of ectomycorrhizal fungi and roots across substrate layers including coarse woody debris in a mixed forest. *New Phytologist* 159 (1): 153-165.
- Urban P.L., Bazala M.A., Asztemborska M., Manjon J.L., Kowalska J., Bystrzejewska-Piotrowska G., Pianka D., Steborowski R., Kuthan R.T. (2005): Preliminary study of platinum accumulation in the fruitbodies of a model fungal species: king oyster mushroom (*Pleurotus eryngii*). *Nukleonika* 50: S63-S67, Suppl. 1.
- Van Scholl L., Smits M.M., Hoffland E. (2006): Ectomycorrhizal weathering of the soil minerals muscovite and hornblende. *New Phytologist* 171 (4): 805-814 2006.
- Weber A., Lehrberger G., Morteani G. (1997): Gold and arsenic content of mushrooms, mosses and needles – biogeochemical aspects of locality near Oberviechtach, Oberpfälzer Wald, Moldanubicum [In German]. *Geologica Bavarica* 102: 229-250.
- Weeks C.A., Croasdale M., Osborne M.A., Hewitt L., Miller P.F., Robb P., Baxter M.J., Warriss P.D., Knowles T.G. (2006): Multi-element survey of wild edible fungi and blackberries in the UK. *Food Additives And Contaminants* 23 (2): 140-147.
- Wilburn R.T., Vonderheide A.P., Soman R.S., Caruso J. A. (2004): Speciation of selenium in the mushroom *Boletus edulis* by high-performance liquid chromatography coupled to inductively coupled plasma-mass spectrometry with a collision cell. *Applied Spectroscopy* 58: 1251-1255.
- Wondratschek I., Röder U. (1993): Monitoring of heavy metals in soils by higher fungi. In: Markert B. [ed.] – Plants as biomonitors, indicators for heavy metals in the terrestrial environment. VCH Weinheim, pp. 345-363.
- Wood S.A. (1996): The role of humic substances in the transport and fixation of metals of economic interest (Au, Pt, Pd, U, V). *Ore Geology Reviews* 11 (1-3): 1-31.