

Schwermetalle in höheren Pilzen Cadmium, Zink und Kupfer

Heavy Metals in Higher Fungi
Cadmium, Zinc, and Copper

Hans-Ulrich Meisch, Johannes A. Schmitt und Wolfgang Reinle

Fachbereich 15.2, Biochemie, der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Z. Naturforsch. **32 c**, 172–181 [1977]; eingegangen am 28. Januar 1977)

Herrn Prof. Dr. Hans-Joachim Bielig zum 65. Geburtstag gewidmet

Cadmium, Zinc, Copper, Higher Fungi, *Agaricus*

In a series of 190 samples, higher fungi, especially from the genus *Agaricus*, were analyzed by atomic absorption spectroscopy on their content of the trace metals cadmium, zinc, and copper. Cd was found to be present in high concentrations in some *Agaricus* species belonging to special taxonomic groups. In relation to soil concentrations, Cd is highly enriched in some *Agaricus* spec., the enrichment being a taxonomic criterion of special value. Among the remaining genera of higher fungi, only *Leucoagaricus* and *Amanita* showed similar enrichment properties for cadmium. The chemically related metals Zn and Cu were found to be relative uniformly distributed in all analyzed fungi. No synergistic or antagonistic relationship between Cd and the other two metals could be detected in the mushrooms.

Einleitung

Mit der Entwicklung hochempfindlicher, element-spezifischer Analysengeräte zur Erfassung von Metallgehalten im Spurenbereich ($<10^{-6}$ g) hat das Interesse an solchen Daten vor allem in der Umweltforschung sprunghaft zugenommen. Inbegriffen sind Untersuchungen an Lebensmitteln¹, da hier direkte Auswirkungen von Umweltbelastungen auf den Menschen zu erwarten sind. Bei der Durchsicht der Analysendaten fällt auf, daß besonders die Pilze reich an Spurenelementen sind. Die Analysen beschränkten sich hierbei meist auf handelsübliche Speisepilze, vornehmlich aus der Gruppe der Champignons (*Agaricus* spec.), die sich seit altersher wegen ihres vorzüglichen Geschmacks großer Beliebtheit erfreuen und sowohl frisch als auch konserviert regelmäßig auf den Markt gelangen². Die Metallbestimmungen, die häufig auf lebensmittelchemischer Basis durchgeführt werden, sind oft mit der Frage der Bekömmlichkeit und möglicher toxischer Einflüsse der als schädlich bekannten Schwermetalle Pb, Hg, Cd u. a. verknüpft.

Größeres Aufsehen erregten kürzlich Pressemitteilungen^{3, 4} über besonders hohe Cd-Gehalte in wildwachsenden Champignons, wobei sogar empfohlen

wurde, vom Genuß einiger bisher hochgeschätzter Arten abzusehen. Aus diesen Berichten geht jedoch nicht hervor, ob die erhöhten Cd-Gehalte umweltbedingt sind oder auf einer biochemisch interessanten Anreicherung des Spurenmetalls beruhen, wie dies im Falle des Vanadins beim Fliegenpilz schon länger bekannt ist^{5, 6}. Hinweise auf eine solche Möglichkeit ergeben sich aus den Untersuchungen von Stijve und Besson⁷, die ebenfalls in einigen Champignons erhöhte Cd-Gehalte fanden (bis 75 ppm), wobei Anreicherungsfaktoren von 10 bis 30 gegenüber dem Boden ermittelt wurden. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, das Vorkommen und die mögliche Anreicherung des Spurenmetalls Cadmium in der artenreichen Gattung der Champignons (*Agaricus*) genauer zu bestimmen, wobei zum Vergleich ein Querschnitt durch alle wichtigen Gruppen der höheren Pilze herangezogen wird. Hierbei soll festgestellt werden, ob bei Cadmium gruppenspezifische Anreicherungen vorkommen oder ob die Metallgehalte rein standortbedingt variieren. Andererseits wären höhere Gehalte an Cadmium auch durch Verwechslung mit dem nahe verwandten Zink oder auch mit Kupfer denkbar. Aus diesem Grund werden die letzteren Metalle in die Analysen mit einbezogen.

Experimentelles

Die analysierten Pilze wurden zum größten Teil zwischen Oktober und Dezember 1976 in verschie-

Sonderdruckanforderungen an Dr. H.-U. Meisch, Fachbereich 15.2, Biochemie, der Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken 11.

denen Teilen des Saarlandes gesammelt. Um repräsentative Werte des Gesamtpilzes zu gewinnen, wurde unter Ausschluß von anhaftenden Boden- und Pflanzenresten ein Segment des jeweiligen Fruchtkörpers mit einem Kunststoff-Messer (farblos; farbige Plastikteile enthalten oft Cadmium!) entnommen. Die Pilzsegmente wurden im Trockenschrank bei 90 °C bis zur Gewichtskonstanz (24 h) getrocknet. Zur Ergänzung und zum Vergleich verschiedener Standorte wurde Trockenmaterial aus den Herbarien von J. A. Schmitt, H. Derbsch, G. Groß und K. Wanecek* herangezogen. Von allen untersuchten Pilzen befinden sich Belegstücke bzw. Duplikate in den Herbarien J. A. Schmitt und K. Wanecek.

Die Bestimmung der Arten wurde anhand der Standardwerke von Schäffer⁸, Möller⁹, Pilát¹⁰ und Moser¹¹ vorgenommen, wobei neben den makroskopischen und ökologischen Merkmalen besonders Sporengrößen, Basidien- und Cystidenformen mikroskopisch (Zeiss Standard Mikroskop GFL, Vergrößerung 600 bzw. 1250×) überprüft wurden.

Alle Metallgehalte beziehen sich auf Trockengewichte; Unterschiede im nativen Feuchtigkeitsgehalt werden somit eliminiert. Die trockenen Pilzsegmente wurden ausgewogen und im Teflon-Autoklaven nach Tölg¹² unter Zusatz von 0,7 ml konz. Salpetersäure („suprapur“, Merck) 150 min bei 170 °C aufgeschlossen. Die klare Lösung wurde nach Verdünnung auf 10 ml zur Analyse verwendet. Die Metalle Cd, Zn und Cu wurden mittels Atomabsorptionsspektroskopie im Gerät 400 der Fa. Perkin-Elmer bestimmt. Zn, Cu sowie die höheren Cd-Gehalte (>0,04 mg/l) wurden in der Flamme (Azetylen/Luft) gemessen, während kleinere Cd-Konzentrationen flammenlos in der Graphitrohrküvette HGA-74 ermittelt wurden.

Ergebnisse und Diskussion

Zur Analyse auf Cadmium, Zink und Kupfer wurden 27 *Agaricus*-Arten sowie 52 weitere Species höherer Asco- bzw. Basidiomyceten herangezogen. Zur Beurteilung von Anreicherungs-faktoren wurden in einzelnen Fällen Boden- oder Substratproben vom Pilzstandort analysiert. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag bei der Gattung *Agaricus* (Champignons), wo insgesamt 123 Proben auf die genannten Metalle untersucht wurden.

Nach Möller⁹ gliedert sich die Gattung *Agaricus* in die Sektionen *Rubescens* (Arten mit rötendem oder bräunendem Fleisch) und *Flavescentes* (Arten

mit gilbendem Fleisch). Zu den ersteren gehören bekannte Arten wie der Zuchtchampignon (*A. bisporus*), der Wiesenchampignon (*A. campester*) und die in Wäldern vorkommenden Blutschampignons (*A. sylvaticus*, *A. langei*, *A. hämorrhoidarius*); zu den *Flavescentes* zählen z.B. die Anischampignons (*A. silvicola*, *A. abruptibulbus*), der Karbolegerling (*A. xanthoderma*) und die Zwergchampignons (*A. semotus*, *A. porphyrizon*¹²). Von den häufiger vorkommenden Arten wurden mehrere Funde von verschiedenen Standorten untersucht, um einen genaueren Überblick über die Variationsbreite der Metallgehalte zu gewinnen. Die einzelnen Meßwerte sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Aus Tab. I geht hervor, daß die Gehalte an Cadmium innerhalb der Gattung *Agaricus* einen weiten Konzentrationsbereich umfassen, wobei Werte zwischen 0,1 und 170 mg/kg Pilztrockengewicht gefunden wurden. Bei Zink bewegen sich die Gehalte zwischen 50 und 300 mg/kg, während die Kupfergehalte von 20 bis 450 mg/kg reichen. Die Variationsbreite der Cd-Konzentrationen ist somit um zwei Zehnerpotenzen größer als diejenige der beiden anderen Elemente, jedoch verteilen sich die verschiedenen Werte nicht statistisch über die untersuchten Arten. Es treten vielmehr innerhalb der Gattung Gruppen hervor, die sich durch gleichmäßig niedrige Cd-Werte auszeichnen. Dies betrifft bei den *Rubescens* die Gruppen *Campester*, *Silvaticus* und teilweise *Edulis* (*A. bisporus* und *A. hortensis*), bei den *Flavescentes* die Gruppen *Xanthoderma* und *Semotus*. Andererseits heben sich aus den Gruppen *Arvensis* und *Macrosporus* zwei Arten mit gleichmäßig hohem Cd-Gehalt heraus: In *A. silvicola* und *A. macrosporus* sind immer mehr als 27 ppm Cd gefunden worden. *A. silvicola* weist mit 171 ppm Cd den höchsten gemessenen Wert an diesem Metall auf. *A. bitorquis*, *A. vaporarius*, *A. subperonatus*, *A. arvensis*, *A. abruptibulbus* und *A. macrocarpus* zeigen starke Schwankungen im Cd-Gehalt, wobei die Konzentrationen an diesem Metall in den beiden zuletzt genannten Arten bis auf 70 ppm ansteigen können. Die höheren Cd-Konzentrationen liegen somit in der gleichen Größenordnung, wie sie von Stijve und Besson⁷ gefunden wurden. Rechnet man die Frischpilzanalysen aus den Pressemitteilungen^{3,4} auf Trockengewicht um (ca. 90% Wasser), so ergeben sich auch hier gleichartige Analysendaten.

Im Gegensatz zum Cadmium liegen die Zinkwerte im Mittel zwischen 60 und 200 ppm, wobei *A. bispo-*

* Den Herren H. Derbsch, Völklingen, Dr. G. Groß, Blieskastel, und K. Wanecek, Aschaffenburg, danken wir für die Überlassung von Herbarmaterial.

Tab. I. Cd-, Zn- und Cu-Gehalte in *Agaricus* spec. (Champignons).
 1. *Rubescens* (Arten mit rötendem oder bräunendem Fleisch)

| Art | Exsikkat-Nr. * | Standort ** | Cd | Zn | Cu |
|--|----------------|-------------|------------------------|-------|-------|
| | | | [mg/kg Trockengewicht] | | |
| Gruppe <i>Edulis</i> | | | | | |
| <i>A. bisporus</i> (Lge.) Möller et Schäffer | 1025 x | — | 0,45 | 66,7 | 27,0 |
| <i>A. hortensis</i> (Cke.) Pilát | 2498 | D, S | 0,44 | 78,3 | 51,3 |
| | 4806 | D, S | 0,14 | 58,3 | 29,6 |
| | 4807 | D, S | 0,19 | 66,5 | 44,8 |
| Mittelwerte | | | 0,26 | 67,7 | 41,9 |
| <i>A. bitorquis</i> (Quél.) Sacc. | 3850 | P, H | 6,51 | 78,9 | 55,5 |
| | 1507 x | P, H | 10,40 | 368,2 | 469,0 |
| Mittelwerte | | | 8,46 | 223,6 | 262,3 |
| <i>A. subfloccosus</i> (Lge.) Pilát) | 1990 x | P, — | 3,07 | 139,7 | 164,3 |
| Gruppe <i>Campester</i> | | | | | |
| <i>A. aestivalis</i> (Møller) Møller | 4826 | N, K | 0,86 | 84,3 | 19,6 |
| <i>A. cupreobrunneus</i> (Schff. et Steer ex Møller) | 4827 | W, K | 0,15 | 105,0 | 24,9 |
| Møller | 1211 | W, S | 0,87 | 88,4 | 48,8 |
| <i>A. campester</i> (L.) Fr. | 4705 | W, K | 0,30 | 96,2 | 42,0 |
| | 4712 a | W, S | 0,51 | 82,8 | 43,2 |
| | 4712 b | | 0,70 | 103,7 | 42,6 |
| | 4712 c | | 0,60 | 87,8 | 45,8 |
| | 4742 | W, S | 0,54 | 71,8 | 58,4 |
| | 4777 | W, E | 1,22 | 105,9 | 48,9 |
| | 4789 | W, S | 0,51 | 97,5 | 49,2 |
| | 4803 | W, K | 0,56 | 72,8 | 41,0 |
| | 4814 | W, E | 0,55 | 100,7 | 45,1 |
| Mittelwerte | | | 0,64 | 90,8 | 46,5 |
| Gruppe <i>Vaporarius</i> | | | | | |
| <i>A. vaporarius</i> (Pers. ex Vitt.) Moser | 4744 | P, H | 11,76 | 78,6 | 194,9 |
| | 2569 | P, H | 21,30 | 86,7 | 96,7 |
| | 4828 a | P, S | 1,34 | 66,2 | 73,8 |
| | 4828 b | | 2,75 | 74,9 | 84,3 |
| | 1028 x | P, — | 2,76 | 98,6 | 146,9 |
| Mittelwerte | | | 7,98 | 81,0 | 119,3 |
| <i>A. subperonatus</i> (Lge.) Singer | 4853 | P, S | 2,51 | 60,2 | 65,5 |
| | 1919 x | P, S | 0,59 | 136,5 | 56,6 |
| Mittelwerte | | | 1,55 | 98,4 | 61,1 |
| Gruppe <i>Silvatus</i> | | | | | |
| <i>A. squamuliferus</i> (Møller) Møller | 4749 | L, K | 0,31 | 122,3 | 47,8 |
| | 4801 | L, K | 0,46 | 94,9 | 43,6 |
| Mittelwerte | | | 0,39 | 108,6 | 45,7 |
| <i>A. langei</i> (Møller) Møller | 4700 a | N, K | 1,66 | 172,9 | 84,4 |
| | b | | 0,35 | 180,8 | 66,6 |
| | 4713 a | N, K | 1,21 | 168,4 | 180,4 |
| | b | | 1,03 | 159,8 | 136,1 |
| | b | | 1,15 | 123,0 | 159,0 |
| | 4727 | N, E | 0,11 | 192,1 | 54,0 |
| | 4745 | N, S | 0,66 | 236,9 | 39,6 |
| | 4750 | N, E | 0,74 | 109,6 | 130,6 |
| | 4821 | L, K | 1,06 | 212,7 | 61,0 |
| | 4822 | L, K | 0,43 | 197,6 | 88,0 |
| | 4850 | N, S | 0,36 | 134,3 | 158,4 |
| Mittelwerte | | | 0,80 | 171,7 | 105,3 |

Fortsetzung Tab. I

| Art | Exsikkat-Nr. * | Standort ** | Cd [mg/kg Trockengewicht] | Zn | Cu |
|--|---------------------------------------|-------------|------------------------------|-------|-------|
| <i>A. hämorrhoidarius</i> (Kalchbr. et Schulz.) Möller | 4851 | L, S | 0,48 | 86,4 | 52,5 |
| | 1982 x | L, — | 0,75 | 150,4 | 54,9 |
| | Mittelwerte | | 0,62 | 118,4 | 53,7 |
| | | | | | |
| <i>A. silvaticus</i> Schäffer ex Secr. | 4083 | N, K | 1,50 | 157,5 | 100,5 |
| | 4753 | N, K | 0,56 | 110,6 | 123,2 |
| | 4820 | N, K | 1,25 | 90,9 | 119,5 |
| | 4724 | N, E | 0,77 | 82,1 | 74,0 |
| | 4725 | N, E | 1,52 | 92,6 | 85,0 |
| | 4726 | N, E | 1,71 | 107,8 | 77,6 |
| | 4728 | N, E | 1,30 | 90,0 | 93,5 |
| | 4729 | N, E | 1,91 | 105,2 | 51,2 |
| | 4774 | N, E | 1,07 | 110,5 | 138,9 |
| | 4786 | N, S | 1,18 | 117,2 | 115,5 |
| | 4809 | N, S | 0,73 | 210,6 | 159,4 |
| | Mittelwerte | | 1,23 | 115,9 | 103,5 |
| <i>A. silvaticus</i> var. <i>pallens</i> Pilát | 4816 | N, S | 6,16 | 246,3 | 123,1 |
| | 4852 | N, E | 1,29 | 105,2 | 94,4 |
| | Mittelwerte | | 3,73 | 175,8 | 108,8 |
| 2. <i>Flavescentes</i> (Arten mit gilbendem Fleisch) | | | | | |
| Gruppe <i>Xanthoderma</i> | | | | | |
| <i>A. xanthoderma</i> (Gen.) Möller | 4055 | L, K | 0,63 | 65,7 | 69,7 |
| | 4056 | L, K | 0,44 | 54,5 | 64,4 |
| | 4057 | L, K | 0,37 | 68,4 | 43,5 |
| | 1841 x | L, K | 1,31 | 84,3 | 95,9 |
| | Mittelwerte | | 0,69 | 68,2 | 68,4 |
| Gruppe <i>Arvensis</i> | | | | | |
| <i>A. silvicola</i> (Vitt.) Saccardo | 4751 | N, E | 52,66 | 176,2 | 136,8 |
| | 4815 | L, S | 171,28 | 282,6 | 75,0 |
| | 1115 x | — — | 27,76 | 181,9 | 195,3 |
| | Mittelwerte | | 83,90 | 213,6 | 135,7 |
| <i>A. abruptibulbus</i> (Peck) Kauffmann | 4707 | L, S | 2,37 | 99,4 | 49,3 |
| | 4710 | L, S | 6,90 | 152,4 | 177,2 |
| | 4721 | N, E | 1,92 | 97,7 | 101,0 |
| | 1885 x | — — | 0,33 | 59,9 | 50,3 |
| | 4711 | N, S | 10,84 | 109,6 | 124,1 |
| | 4708 | L, S | 21,70 | 109,1 | 143,3 |
| | 4084 | L, K | 21,80 | 293,1 | 72,3 |
| | 4854 | L, S | 33,15 | 126,1 | 138,6 |
| | 1133 x | L, K | 36,38 | 153,0 | 163,1 |
| | 2601 | N, E | 34,13 | 151,0 | 176,8 |
| | 4662 | N, E | 48,60 | 152,6 | 113,4 |
| | 4722 | N, E | 47,54 | 116,9 | 86,3 |
| | 4723 | N, E | 77,90 | 182,2 | 131,8 |
| | Mittelwerte | | 26,43 | 138,7 | 117,5 |
| | <i>A. macrocarpus</i> (Møller) Möller | 4818 | L, K | 0,31 | 88,4 |
| 2608 | | N, E | 0,88 | 98,9 | 91,0 |
| 4802 | | L, K | 2,06 | 86,0 | 71,6 |
| 4787 | | L, S | 48,11 | 182,9 | 103,8 |
| 4817 b | | L, K | 48,11 | 170,1 | 153,9 |
| 4817 a | | | 70,61 | 174,6 | 173,3 |
| Mittelwerte | | 28,35 | 133,5 | 107,6 | |
| <i>A. arvensis</i> Schäffer ex Fries | 1967 x | W, S | 0,50 | 92,5 | 69,6 |
| | 4810 | W, S | 1,01 | 113,4 | 66,5 |
| | 4811 | W, S | 1,92 | 116,7 | 93,7 |
| | 4709 a | W, K | 48,13 | 97,8 | 301,5 |
| | b | | 38,03 | 83,7 | 177,5 |
| | b | | 19,21 | 119,7 | 162,4 |
| | Mittelwerte | | 18,13 | 104,0 | 145,2 |

Fortsetzung Tab. I

| Art | Exsikkat-Nr. * | Standort ** | Cd | Zn [mg/kg Trockengewicht] | Cu |
|--|----------------|-------------|-------|------------------------------|-------|
| <i>A. cf. fissuratus</i> (Møller) Møller | 1989 x | — — | 19,45 | 125,3 | 152,2 |
| <i>A. chionodermus</i> Pilát | 4812 | N, S | 1,24 | 100,4 | 63,9 |
| <i>A. ceretaceus</i> Fries ss. Pilát | 4813 | L, S | 42,58 | 108,3 | 158,8 |
| Gruppe <i>Macrosporus</i> | | | | | |
| <i>A. macrosporus</i> (Møller et Schäffer) Pilát | 3001 | W, E | 87,75 | 230,0 | 202,6 |
| | 4748 | W, K | 62,61 | 232,6 | 151,9 |
| | 1101 x | — — | 64,53 | 142,0 | 263,7 |
| | 4730 | W, S | 55,57 | 105,2 | 129,8 |
| | 4731 | W, S | 47,05 | 91,9 | 97,4 |
| | 4732 | W, S | 35,57 | 86,9 | 87,9 |
| | 4733 | W, S | 53,52 | 111,5 | 136,2 |
| | 4734 | W, S | 72,97 | 139,6 | 138,4 |
| | 4735 | W, S | 52,38 | 113,1 | 134,1 |
| | 4736 | W, S | 55,64 | 103,7 | 112,8 |
| | 4737 | W, S | 37,03 | 110,7 | 110,0 |
| | 4738 | W, S | 57,90 | 115,8 | 118,9 |
| | 4739 | W, S | 74,71 | 124,5 | 143,5 |
| | 4741 | W, S | 55,79 | 110,4 | 110,8 |
| | Mittelwerte | | 58,07 | 129,8 | 138,4 |
| <i>A. augustus</i> Fries | 4819 | N, S | 41,64 | 77,8 | 32,4 |
| Gruppe <i>Semotus</i> | | | | | |
| <i>A. dulcidulus</i> Schulzer | 1388 x | — — | 0,68 | 109,7 | 63,3 |
| <i>A. purpurellus</i> (Møller) Møller | 1599 x | — — | 1,26 | 115,5 | 85,3 |
| <i>A. porphyrizon</i> Orton | 4747 | N, K | 0,59 | 85,9 | 61,1 |
| | 4831 | N, S | 0,29 | 96,8 | 49,1 |
| | Mittelwerte | | 0,44 | 91,4 | 55,1 |
| <i>A. semotus</i> Fries | 4673 | N, S | 0,55 | 95,7 | 49,7 |
| | 4752 | N, K | 0,48 | 71,2 | 37,1 |
| | 4785 | N, S | 0,35 | 49,7 | 28,4 |
| | 4823 | N, S | 0,22 | 53,1 | 37,5 |
| | 4855 | N, E | 0,58 | 93,1 | 58,5 |
| | Mittelwerte | | 0,44 | 72,6 | 42,2 |

* In Herbar J. A. Schmitt, Nr. mit x in Herbar K. Wanecek; a, jung; b, reif; c, alt (am gleichen Standort).

** N, Nadelwald; L, Laubwald; W, Wiese; P, Wegrund; D, Dung; K, Kalk; E, Eruptivgestein; S, Sand; H, Schotter oder Schlacke.

rus, *A. hortensis*, *A. vaporarius*, *A. xanthoderma*, *A. porphyrizon* und *A. semotus* immer unter 100 ppm Zn aufweisen. Die variablen Zn-Gehalte der übrigen Arten lassen sich jedoch nicht mit einzelnen Gruppen korrelieren. Bei den Kupfer-Gehalten weisen die untersuchten Vertreter der Gruppen *Xanthoderma*, *Semotus*, *Campester* und auch die Arten *A. bisporus*, *A. hortensis*, *A. subperonatus*, *A. squamuliferus* und *A. hämorrhoidarius* die niedrigsten Werte (um 50 ppm) auf, während die übrigen Arten im Mittel mindestens doppelt so hohe Cu-Anteile zeigen.

Nach den vorliegenden Analysendaten innerhalb der Champignonarten fällt besonders die sehr un-

gleiche, zum Teil gruppen- bzw. artspezifische Verteilung der Cadmium-Konzentrationen auf. Es erhebt sich die Frage, ob hierfür standortbedingte Faktoren die Ursache sind. Die in Tab. I angegebenen Boden- und Vegetationstypen ergeben keinen Zusammenhang mit den Cd-Gehalten der einzelnen *Agaricus*-Arten, denn bei gleichen Standortparametern werden einerseits innerhalb einer Art niedrige und hohe Cd-Werte gefunden (*A. abruptibulbus*, *A. macrocarpus*), andererseits gilt dies ebenso bei verschiedenen Arten vom gleichen Fundort (*A. silvaticus* bzw. *A. silvicola*).

Um festzustellen, ob der Cd-Gehalt des Bodens die Konzentrationen an diesem Metall in den Pilzen

Tab. II. Cd-, Zn- und Cu-Gehalte in Champignon-Arten und den Böden am Standort

| Agaricus-Art | Exsikkat-Nr. *** | | Cd | | Zn | | Cu | |
|-------------------------|------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | ppm * | AF ** | ppm * | AF ** | ppm * | AF ** |
| <i>A. hortensis</i> | 4807 | Pilz | 0,17 | 0,2 | 62,4 | 0,1 | 37,2 | 0,4 |
| | | Boden (Dung) | 0,81 | | 593,4 | | 101,2 | |
| <i>A. macrosporus</i> | 4730 | Pilz | 55,57 | 292,5 | 105,2 | 2,0 | 129,8 | 9,8 |
| | | Boden (Sand) | 0,19 | | 53,9 | | 13,3 | |
| <i>A. macrosporus</i> | 4714 | Pilz | 59,00 | 120,4 | 138,0 | 2,0 | 248,9 | 8,6 |
| | | Boden (Kalk) | 0,49 | | 69,0 | | 29,1 | |
| <i>A. abruptibulbus</i> | 4721 | Pilz | 1,92 | 3,1 | 97,7 | 1,3 | 101,0 | 2,8 |
| | | Boden (Porphyr) | 0,62 | | 75,0 | | 35,8 | |
| <i>A. abruptibulbus</i> | 4722 | Pilz | 47,45 | 125,1 | 116,9 | 1,4 | 86,3 | 2,0 |
| | | Boden (Porphyr) | 0,38 | | 86,2 | | 42,2 | |

* Bezogen auf Trockengewicht. ** Anreicherungsfaktor Pilz gegenüber Boden. *** In Herbar J. A. Schmitt.

beeinflusst, wurden direkt unter einigen Pilzstielen Bodenproben vom Standort entnommen und ebenfalls nach Aufschluß der Metallanalyse unterworfen. Die so gewonnenen Ergebnisse sind in Tab. II zusammengestellt. Am Beispiel von zwei Funden des schiefknohligen Anischampignons (*A. abruptibulbus*) aus dem gleichen Fichtenwald auf Eruptivgestein zeigt sich, daß bei annähernd gleichen Metallkonzentrationen der Bodenproben die zugehörigen Fruchtkörper der Pilze sich im Cd-Gehalt um den Faktor 25 unterscheiden, während Zn und Cu in annähernd gleichen Mengen vorkommen. Die Anreicherungsfaktoren weisen im Falle des Cadmiums deutlich darauf hin, daß hier der Elementgehalt des Bodens nicht der ausschlaggebende Faktor für die entsprechende Konzentration im Pilz darstellt; vielmehr deutet vieles darauf hin, daß hier art- oder auch rassenbedingte, für Cd spezifische Aufnahmemechanismen bestehen. Für Zn und Cu sind sowohl Aufnahme-limitierungen (*A. hortensis*) als auch Anreicherungen (*A. macrosporus*, *A. abruptibulbus*) zu erkennen, wobei jedoch letztere bei beiden Metallen wesentlich geringer ausfallen.

Einen kurzen Überblick über die Verteilung der Metalle Cd, Zn und Cu in den Pilz-Fruchtkörpern zweier ausgewählter Agaricus-Arten zeigt Tab. III. Hieraus ist ersichtlich, daß bei *A. macrosporus* und *A. vaporarius* alle drei Metalle am stärksten in den Lamellen angereichert werden, während die Gehalte über den Hut zum Stiel hin abnehmen. Bei Cadmium sind die Unterschiede am größten, hier enthalten die Lamellen bis zu 11mal mehr an diesem Element als der Stiel.

Nachdem in der Gattung *Agaricus* recht hohe Anreicherungen an Cadmium gefunden wurden, war es interessant, zunächst nahe verwandte Arten aus der Familie der Agaricaceae (Champignonartige) auf ihre Gehalte an Cd, aber auch an Zn und Cu zu untersuchen. Hierzu zählen Vertreter der Gattung *Leucoagaricus* (Rosablättrige Schirmpilze) sowie Riesenschirmpilze (*Macrolepiota*) und Körnenschirmpilze (*Cystoderma*). Die Metallgehalte einiger Arten aus den genannten Gattungen sind in Tab. IV zusammengestellt. Die den Champignons am nächsten stehende Gattung *Leucoagaricus* zeigt bei beiden untersuchten Arten wieder im Falle des Cad-

| Art | Exsikkat-Nr. * | Fruchtkörper-teil | Cd Zn Cu | | |
|-----------------------|----------------|-------------------|------------------------|-------|-------|
| | | | [mg/kg Trockengewicht] | | |
| <i>A. macrosporus</i> | 4714 | Stiel | 10,70 | 96,5 | 107,3 |
| | | Hut | 46,20 | 94,3 | 239,3 |
| | | Lamellen | 120,10 | 223,3 | 400,2 |
| <i>A. vaporarius</i> | 4744 a | Stiel | 5,15 | 65,6 | 60,0 |
| | | Hut | 10,05 | 81,5 | 200,0 |
| | | Lamellen | 17,93 | 104,1 | 275,9 |
| | 4744 b | Stiel | 6,99 | 87,8 | 247,9 |
| | | Lamellen | 21,95 | 123,0 | 311,8 |

Tab. III. Verteilung der Cd-, Zn- und Cu-Gehalte in den Fruchtkörpern zweier Champignon-Arten.

* In Herbar J. A. Schmitt.

| Art | Exsikkat-Nr. * | Cd | Zn [mg/kg Trockengewicht] | Cu |
|--|----------------|-------|------------------------------|-------|
| <i>Leucoagaricus pudicus</i> Bull. (Rosablättriger Schirmpilz) | 4720 | 0,86 | 54,6 | 24,1 |
| | 4458 | 9,05 | 103,6 | 34,2 |
| | 4779 | 27,01 | 94,5 | 45,0 |
| | 4784 | 36,05 | 84,3 | 57,1 |
| | Mittelwerte | 18,24 | 84,3 | 40,1 |
| <i>Leucoagaricus holosericeus</i> (Fr.) Moser (Seidiger Schirmpilz) | 4442 | 2,63 | 72,6 | 22,1 |
| <i>Macrolepiota procera</i> (Scop. ex Fr.) Sing. (Parasol) | 4666 | 1,35 | 54,8 | 74,5 |
| | 4663 | 1,50 | 84,7 | 107,8 |
| | 4746 | 2,63 | 83,3 | 168,1 |
| | Mittelwerte | 1,83 | 74,2 | 116,8 |
| <i>Macrolepiota gracilentia</i> Fr. (Zitzen-Schirmpilz) | 4743 | 0,87 | 77,2 | 121,4 |
| <i>Macrolepiota rhacodes</i> (Vitt.) Sing. (Safran-Schirmpilz) | 4776 | 0,49 | 95,1 | 66,4 |
| | 4782 | 2,65 | 99,3 | 516,8 |
| | Mittelwerte | 1,50 | 97,2 | 291,6 |
| <i>Cystoderma cinnabarinum</i> (A. et S. ex Secr.) Fay. (Zinnoberbrauner Körnchenschirmpilz) | 4857 | 2,90 | 87,1 | 37,7 |

Tab. IV. Cd-, Zn- und Cu-Gehalte in Champignon-ähnlichen Blätterpilzen.

* In Herbar J. A. Schmitt.

miums recht hohe Werte, die denjenigen einiger *Agaricus*-Arten nahe kommen. Die Zn-Gehalte liegen dagegen etwa auf gleicher Höhe, während mit durchschnittlich 40 ppm relativ wenig Kupfer gefunden wurde. Die übrigen Schirmpilze enthalten nur 1–3 ppm Cd, aber etwa gleichviel Zink und in einigen Fällen bedeutend mehr Kupfer. Mit über 500 ppm Cu wurde beim Safranschirmpilz (*Macrolepiota rhacodes*) der höchste bisher von uns bei Pilzen gemessene Gehalt an diesem Metall festgestellt.

Nach diesen Beobachtungen innerhalb der Agaricaceen liegt der Schluß nahe, daß hohe Anreicherungen an Cadmium nicht allein auf die Vertreter der Champignon-Gruppen beschränkt sind. Es war daher sinnvoll, mittels eines Querschnitts durch die höheren Pilze die Verteilung des Cadmiums und auch in Zusammenhang damit diejenige von Zink und Kupfer genauer abzugrenzen. Dazu wurden die Cd-, Zn- und Cu-Gehalte von weiteren 46 Arten aus allen wichtigen Familien der höheren Pilze ermittelt (Tab. V). Betrachtet man zunächst die Verteilung des Cadmiums über das gesamte Artenspektrum, so fällt auf, daß lediglich in der Gattung *Amanita* noch relativ hohe Cd-Gehalte gefunden werden, aber hier auch nur bei den Arten *A. muscaria* (Fliegenpilz) und *A. pantherina* (Pantherpilz), während *A. rubescens* (Perlpilz) als geschätzter Speisepilz deutlich weniger an diesem Element ent-

hält. Alle übrigen untersuchten Blätterpilze und Röhrlinge weisen Cd-Gehalte zwischen 0,1 und 3,0 ppm auf, wobei im Mittel (28 Arten) etwa 1 ppm Cd im Trockengewicht auftritt.

Bei Zink ergeben sich Mittelwerte um 100 ppm, was auch bei den Champignons gefunden wurde. Die Cu-Werte liegen mit durchschnittlich 40 ppm allgemein niedriger als bei vielen Champignon-Arten. Auffallend gering sind die Cu-Gehalte bei einigen Bauch- bzw. Gallertpilzen, wo kaum 10 ppm erreicht werden.

Die insgesamt durchgeführten Analysen auf Cd, Zn und Cu bei den verschiedensten Pilzarten haben erbracht, daß das Spurenmetall Cadmium die interessantesten Aspekte darbietet: Man beobachtet trotz relativ niedriger Cd-Gehalte im Boden bei einigen Pilzarten aus der Gattung *Agaricus*, *Leucoagaricus* und *Amanita* ein hohes Anreicherungsvermögen, obwohl Cadmium bisher nicht zu den essentiellen Spurenelementen zählt. Dabei spielen Boden- und Vegetationstyp offenbar keine Rolle. Dazu erhebt sich sofort die Frage nach der Vertretbarkeit bzw. Verwechslungsmöglichkeit zwischen den chemisch nahe verwandten Metallen Cd und Zn. Die Annahme einer zufälligen Substitution von Zink durch Cadmium muß aber aus der Sicht der vorliegenden Analysendaten eindeutig ausgeschlossen werden, da sich die Zn- bzw. Cd-Konzentrationen nicht im Sinne

Tab. V. Cd-, Zn- und Cu-Gehalte in Höheren Pilzen (exclusive Agaricaceae)

| Art | Exsikkat-Nr. * | Cd | Zn [mg/kg Trockengewicht] | Cu |
|--|------------------|--------------|------------------------------|----------------|
| Basidiomycetes (Ständerpilze) | | | | |
| Agaricales (Blätterpilze) | | | | |
| Amanitaceae (Wulstlingsartige) | | | | |
| <i>Amanita muscaria</i> (L. ex Fr.) Hooker [Fliegenpilz] | 4764 | 25,55 | 222,9 | 111,0 |
| <i>Amanita pantherina</i> (DC ex Fr.) Secr. [Pantherpilz] | 4470 | 28,55 | 211,4 | 48,9 |
| <i>Amanita rubescens</i> (Pers. ex Fr.) S. F. Gray [Perlpilz] | 4781 | 1,83 | 113,3 | 31,5 |
| <i>Limacella guttata</i> (Fr.) Konr. et Maubl. [Getropfter Schleimschirmpilz] | 4829 a 4829 b | 3,30 2,90 | 91,6 97,4 | 109,8 112,4 |
| Cortinariaceae (Schleierlingsartige) | | | | |
| <i>Inocybe gausapata</i> Kühner | 4658 | 0,61 | 140,3 | 18,1 |
| Strophariaceae (Träuschlingsartige) | | | | |
| <i>Stropharia aeruginosa</i> (Curt. ex Fr.) Quél. [Grünspan-Träuschling] | 4859 | 0,39 | 98,1 | 35,1 |
| <i>Hypholoma capnoides</i> (Fr. ex Fr.) Kummer [Graublättriger Schwefelkopf] | 4864 | 2,05 | 40,5 | 25,6 |
| <i>Pholiota squarrosa</i> (Pers. ex Fr.) Kummer [Sparriger Schüppling] | 4659 | 1,41 | 27,1 | 21,8 |
| <i>Kuehneromyces mutabilis</i> (Schff. ex Fr.) Sing. et Smith [Stockschwämmchen] | 4835 | 0,71 | 108,4 | 31,4 |
| Coprinaceae (Tintlingsartige) | | | | |
| <i>Coprinus comatus</i> (Müll. in Fl. Dan. ex Fr.) S. F. Gray [Schopftintling] | 4767 | 3,18 | 88,7 | 84,6 |
| <i>Coprinus atramentarius</i> (Bull. ex Fr.) Fr. [Grauer Faltentintling] | 4766 | 1,18 | 86,4 | 58,3 |
| <i>Psathyrella hydropila</i> (Bull. ex Marat) R. Maire [Weißstieliges Stockschwämmchen] | 4856 | 0,60 | 82,0 | 28,4 |
| Rhodophyllaceae (Rötlingsartige) | | | | |
| <i>Rhodophyllus proletarius</i> (Fr.) Quél. | 4660 | 0,72 | 132,0 | 87,3 |
| Tricholomataceae (Ritterlingsartige) | | | | |
| <i>Clitocybe nebularis</i> (Batsch ex Fr.) Kummer [Nebelgrauer Trichterling] | 4778 | 2,41 | 80,3 | 56,8 |
| <i>Clitocybe odora</i> (Bull. ex Fr.) Kummer [Grüner Anistrichterling] | 4791 | 2,21 | 93,2 | 209,2 |
| <i>Tricholoma terreum</i> (Schff. ex Fr.) Kummer [Erdritterling] | 1870 | 1,89 | 102,3 | 51,6 |
| <i>Lepista nuda</i> (Bull. ex Fr.) Cooke [Violetter Rötleritterling] | 4769 | 1,13 | 93,2 | 49,9 |
| <i>Armillariella mellea</i> (Vahl in Fl. Dan. ex Fr.) Karst. [Hallimasch] | 4768 | 0,88 | 59,4 | 10,6 |
| Hygrophoraceae (Schnecklingsartige) | | | | |
| <i>Hygrophorus hypothejus</i> (Fr.) Fr. [Frost-Schneckling] | 4760 | 0,40 | 78,2 | 26,4 |
| Polyporaceae (Porlingsartige) | | | | |
| <i>Pleurotus ostreatus</i> (Jacq. ex Fr.) Kummer [Austernseitling] | 4861 | 0,72 | 77,9 | 9,7 |
| Russulales (Täublingsartige) | | | | |
| <i>Russula aurata</i> With. ex Fr. [Gold-Täubling] | 4804 | 1,86 | 99,1 | 55,1 |

Fortsetzung Tab. V.

| Art | Exsikkat-Nr. * | Cd | Zn [mg/kg Trockengewicht] | Cu |
|--|------------------|--------------|------------------------------|--------------|
| <i>Russula parazurea</i> J. Schäffer [Wolkiger Täubling] | 4796 | 0,75 | 106,6 | 94,2 |
| <i>Russula aeruginea</i> Lindbl. var. [Birken-Täubling] | 4780 | 0,33 | 137,2 | 33,4 |
| <i>Lactarius deliciosus</i> L. ex Fr. f. <i>rubescens</i> J. A. Schmitt [Edelreizker] | 4836 | 1,00 | 121,5 | 12,8 |
| Boletales (Röhrlingsartige) | | | | |
| Boletaceae (Röhrlinge) | | | | |
| <i>Boletus edulis</i> Bull. ex Fr. [Steinpilz] | 4793 | 3,61 | 151,0 | 52,8 |
| <i>Suillus luteus</i> (L. ex Fr.) S. F. Gray [Butterpilz] | 4763 | 0,37 | 128,5 | 25,7 |
| <i>Xerocomus chrysenteron</i> (Bull. ex St. Amans) Quél. [Rotfuß-Röhrling] | 4770 4805 | 0,19 0,29 | 78,8 89,4 | 45,6 29,8 |
| <i>Xerocomus subtomentosus</i> (L. ex Fr.) Quél. [Ziegenlippe] | 4761 | 0,19 | 41,5 | 6,8 |
| <i>Leccinum scabrum</i> (Bull. ex Fr.) S. F. Gray [Birkenpilz] | 4762 | 0,22 | 43,2 | 39,8 |
| Paxillaceae (Krempflingsartige) | | | | |
| <i>Paxillus involutus</i> (Batsch) Fr. [Kahler Krempfling] | 4794 | 0,11 | 102,2 | 63,5 |
| <i>Hygrophoropsis aurantiaca</i> (Wulf. ex Fr.) R. Maire [Falscher Pfifferling] | 4795 | 1,28 | 81,5 | 67,2 |
| Poriales (Porlinge) | | | | |
| <i>Trametes gibbosa</i> (Pers. per Pers.) Fr. [Buckel-Tramete] | 4797 | 0,40 | 13,6 | 10,9 |
| Cantharellales (Leistenpilze) | | | | |
| <i>Cantharellus cibarius</i> Fr. [Pfifferling] | 2708 | 0,32 | 54,7 | 31,6 |
| Clavariales (Keulenpilze) | | | | |
| <i>Ramaria stricta</i> Pers. ex Fr. [Steife Koralle] | 4559 | 1,46 | 47,7 | 42,3 |
| <i>Sparassis crispa</i> Wulf. ex Fr. [Krause Glucke] | 438 | 0,83 | 55,9 | 22,9 |
| Gasterales (Bauchpilze) | | | | |
| <i>Elasmomyces mattirolanus</i> Cav. [Täublingstrüffel] | 1135 | 2,28 | 115,0 | 58,7 |
| <i>Rhizopogon rubescens</i> Tul. [Rötliche Wurzeltrüffel] | 2128 | 0,77 | 17,2 | 3,2 |
| <i>Lycoperdon perlatum</i> Pers. per Pers. [Flaschenbovist] | 4783 | 1,65 | 147,5 | 159,6 |
| <i>Langermannia gigantea</i> (Fr.) Kreisel [Riesenbovist] | 3364 | 0,56 | 210,1 | 93,3 |
| <i>Scleroderma citrinum</i> Pers. [Dickschaliger Kartoffelbovist] | 1505 g 1505 p | 0,16 0,15 | 336,5 110,8 | 6,2 6,0 |
| Tremellales (Gallertpilze) | | | | |
| <i>Tremella mesenterica</i> Retz. [Goldgelber Zitterling] | 3226 | 0,98 | 80,5 | 9,8 |
| <i>Tremella foliacea</i> Pers. ex Fr. [Rotbrauner Zitterling] | 4862 | 0,24 | 80,4 | 7,1 |
| Ascomycetes (Schlauchpilze) | | | | |
| <i>Tuber aestivum</i> Vitt. [Sommertrüffel] | 4867 | 0,57 | 202,5 | 11,3 |

Fortsetzung Tab. V.

| Art | Exsikkat-Nr. * | Cd | Zn [mg/kg Trockengewicht] | Cu |
|---|----------------|------|------------------------------|------|
| <i>Choiromyces maeandriiformis</i> Vitt. [Weiße Trüffel] | 4868 | 0,40 | 188,9 | 18,7 |
| <i>Aleuria aurantia</i> (Fr.) Fuckel [Gemeiner Orangebecherling] | 4798 | 0,43 | 199,2 | 31,2 |
| <i>Helvella lacunosa</i> Afz. ex Fr. [Herbstlorchel] | 4765 | 0,09 | 266,4 | 72,8 |

* In Herbar J. A. Schmitt; a, jung; b, reif; g, Gleba; p, Peridie.

einer Ergänzung miteinander korrelieren lassen. Zu den Cu-Gehalten besteht weder beim Cadmium noch beim Zink eine erkennbare Beziehung. Ein weiterer interessanter Gesichtspunkt ergibt sich aber, wenn man das Auftreten außergewöhnlich hoher Cd-Gehalte in den Champignon-Arten aus taxonomischer Sicht vergleicht: In der Sektion *Flavescentes* sind es die Gruppen *Arvensis* und *Macrosporus*, die das höchste Anreicherungsvermögen für Cd besitzen, während die Karbolegerlinge (*Xanthoderma*) und die Zwergchampignons (Gruppe *Semotus*) nur wenig Cadmium aufnehmen. Letztere gleichen damit den Gruppen *Campester* und *Silvaticus* in der Sektion *Rubrescentes*. Die verbleibenden Arten der Gruppen *Eduilis* und *Vaporarius* können dagegen wechselnde Cd-Gehalte aufweisen. Bei den Anischampignons *A. abruptibulbus*, *A. macrocarpus* und *A. arvensis* lassen sich deutlich zwei, in ihrem Cd-Gehalt um etwa eine Zehnerpotenz verschiedene, Kollektive erkennen. Da standortbedingte Einflüsse nicht nachgewiesen werden konnten, dürfte es sich hier um ver-

schiedene chemische Rassen handeln. Dazu gehört zwangsläufig die Frage nach dem chemischen Prinzip der Cd-Anreicherung und -Bindung, die jedoch bisher noch nicht beantwortet werden kann. Aus diesem Grunde lassen sich auch die möglichen toxischen Auswirkungen bei wiederholtem Verzehr Cd-reicher Speisepilze nicht abschätzen. Vom Absolutgehalt des als stark toxisch bekannten Metalls¹⁴ ausgehend, ist allerdings bei einigen der bisher hochgeschätzten Champignon-Arten Vorsicht geboten, solange über Resorption und Metabolisierung der Cd-Verbindungen aus den Pilzen keine Informationen vorliegen. Stellt man die von der WHO empfohlene Grenzdosis von 0,5 mg Cd/Woche einer Champignonmahlzeit aus 1 kg Frischpilz (ca. 100 g Trockengewicht) gegenüber, so ergibt sich für die Anischampignons höherer Cd-Gehalte (*A. abruptibulbus*, *A. macrocarpus*) bei einer Mahlzeit pro Woche schon eine 5–10fache Überschreitung der als unschädlich anerkannten Gesamtmenge an diesem Metall.

¹ H. Langendorf, in Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. 1, S. 137 (Hrsg.: L. Acker, K.-G. Bergner, W. Die-mair, W. Heinemann, F. Kiermeier, J. Schormüller, S. W. Souci), Springer-Verlag, Berlin 1968.

² W. Böttcher, Technologie der Pilzverwertung, Verlag Eugen Ullmer, Stuttgart 1974.

³ Pressemitteilung des Chemischen Untersuchungsamtes des Saarlandes, Saarbrücken, Oktober 1976.

⁴ Der Spiegel Nr. 43, 258 [1976].

⁵ D. Bertrand, Bull. Soc. Chim. Biol. 25, 194 [1943].

⁶ H. Kneifel u. E. Bayer, Angew. Chem. 85, 542 [1973].

⁷ T. Stijve u. R. Besson, Chemosphere 2, 151 [1972].

⁸ J. Schäffer u. F. H. Möller, Ann. Mycol. 36, 64 [1938].

⁹ F. H. Möller, Friesia 4, 1 [1951]; Friesia 4, 135 [1951].

¹⁰ A. Pilát, Acta Musei Nat. Prague VII B, No. 1 [1951]; Studia Botan. Cechoslovaca 12, Fasc. 1 [1951]; Acta Musei Nat. Prague IX B, No. 2 [1953].

¹¹ M. Moser, Die Röhrlinge und Blätterpilze, in Kleine Kryptogamenflora, Bd. II b/2, Basidiomyceten II. Teil, (Hrsg. W. Gams), VEB Gustav Fischer Verlag, Jena 1967.

¹² L. Kotz, G. Kaiser, P. Tschöpel u. G. Tölg, Z. Anal. Chem. 260, 207 [1972].

¹³ P. D. Orton, Trans. Brit. Mycol. Soc. 43, 174 [1960].

¹⁴ J. Thürauf, K.-H. Schaller u. H. Valentin, Dtsch. Ärztebl. 1975, S. 1129.