Mykologisches Mitteilungsblatt

23. Jahrgang 1979 Heft 1 - 3

Toxikologisch bedeutsame Schwermetalle in Pilzen

Hartmut Wetzel

In unserer Umwelt sind Schwermetalle (Dichte über 5) überall verbreitet. Einige, z. B. Eisen, Kobalt, Kupfer, Mangan, Molybdän, Zink, sind in geringen Mengen für die gedeihliche Entwicklung von Organismen unentbehrlich (essentielle Spurenelemente), können aber in größeren Konzentrationen toxisch wirken. Ob ein Element für einen Organismus nützlich, schädlich oder vielleicht bedeutungslos ist, hängt vor allem von seiner Konzentration, von seiner Art und der vorliegenden chemischen Form sowie von der Wechselwirkung zu anderen Elementen ab (1) (2) (3). Blei, Cadmium und Quecksilber, die nach unseren heutigen Erkenntnissen keine lebensnotwendigen Funktionen erfüllen, werden als Prototypen von toxikologisch relevanten Schwermetallen angesehen, da sie in Organismen bereits in geringen Konzentrationen nachteilige Effekte auslösen können. Diese Elemente gelangen direkt oder über die Nahrungskette in den menschlichen Körper.

Vor allem seit den in den 50er und 60er Jahren bekanntgewordenen Erkrankungen und Todesfällen („Minamata-Krankheit") in Japan nach dem Genuß von Fischen und anderen Meerestieren, die in quecksilberkontaminiertem Wasser lebten (4), wurden weltweit große Anstrengungen unternommen, um Umweltschadstoffe zu erkennen, ihre Herkunft zu ergründen und Erkenntnisse über die Wirkungs- und Abbaumechanismen im Organismus zu sammeln.

Da die Schadstoffe meist über die Nahrung den menschlichen Organismus erreichen, wurden besonders die Lebensmittel systematisch auf toxisch wirkende Substanzen untersucht. Dabei stellte es sich heraus, daß Pilze einen erstaunlich hohen Gehalt an Schwermetallen haben können, und bald tauchten Vermutungen auf, daß ein Verzehr von Pilzen möglicherweise gesundheitliche Gefahren mit sich bringt. Im folgenden soll deshalb versucht werden, einen Überblick über den derzeitigen Erkenntnisstand bzgl. des Vorkommens von Blei, Cadmium und Quecksilber in Pilzen und eine Einschätzung der Situation aus toxikologischer Sicht zu geben.

Ausgehend von dem oft hohen Speicherungsvermögen der saprophytisch lebenden Pilze für gewisse Schwermetalle, ergibt sich die Frage, warum Pflanzen Elemente aufnehmen, die sie wohl nicht benötigen oder die ihnen vielleicht sogar schaden.
Bereits Fearon (5) wies darauf hin, daß der pflanzliche Organismus nicht imstande ist, innerhalb einer Gruppe des Periodischen Systems das n-te Element vom (n+1)-ten oder auch vom (n+2)-ten zu unterscheiden, also z. B. Cadmium oder Quecksilber vom Zink, und er somit nichtessentielle Elemente als „Mitläufer" aufnimmt. Über die Mechanismen, die zu der Aufnahme und Akkumulation von Elementen im pflanzlichen Organismus führen, gibt es verschiedene, aber noch nicht immer bewiesene Vorstellungen (1) (6) (7):
Die Aufnahme erfolgt über die Wurzeln oder auch durch oberirdische Pflanzenteile. Metalle gelangen als Kationen oder Metallchelate*) über den freien Raum zwischen den Zellen oder durch die Zellwände in die Pflanze, sie können aber auch unbeweglich auf den Pflanzen, insbesondere auf Blättern, verbleiben. Nach der Lipoidtheorie der Permeabilität übernehmen gewisse Substanzen als Träger die Transportfunktion durch die Zellmembran (8). Es können die Kationen aber vielleicht die Zellwände auch durch wassergefüllte Poren passieren (9). Da die lebende Zelle gegenüber dem Außenmedium ein negatives elektrochemisches Potential aufweist, werden die Kationen dabei ins Zellinnere gezogen (10) (11).
Die Wertigkeit der Elemente (12), der Radius der hydratisierten Ionen (13), die gegenseitige Beeinflussung verschiedenartiger Ionen (12) (14) und die Ionenkonzentrationen außerhalb und innerhalb des pflanzlichen Gewebes (12) (14) sowie der Zustand des Gewebes selbst (z. B. Alter) haben Einfluß auf das Eindringvermögen von Elementen in die Pflanze.
Wie ist eine Akkumulation von Schwermetallen erklärbar? Sowohl bei der Ionenwanderung durch die Poren der Zellmembran als auch beim Trägertransport, wenn er vornehmlich in einer Richtung, nämlich von außen in die Zelle hinein, erfolgt, kann eine erhebliche Ionenanreicherung im Zellinneren stattfinden. Außerdem ist bekannt, daß Schwermetalle in den Zellen adsorbiert und fest an organische Substanz, vor allem an schwefelhaltige Proteine, gebunden und dadurch aus dem Ionengleichgewicht entfernt werden. Stijve und Besson (15) und Aichberger (16) wiesen z. B. nach, daß Quecksilber an die Sulfhydrilgruppen des Pilzeiweißes gebunden wird (u. a. an

*) Kationen sind positiv geladene Atome oder Atomgruppen, ihre Verbindungen mit organischen Molekülen heißen Chelate

die Methioninfraktion) und daß ein hochsignifikanter Zusammenhang zwischen Quecksilber- und Proteingehalt der Pilze besteht.

Blei

Die weltweite Verbreitung von Blei ist insbesondere auf die Verwendung des Bleitetraäthyls als Antiklopfmittel im Benzin zurückzuführen. Etwa 600 000 t Blei, d. h. fast 20 % der Weltproduktion, werden jährlich in die Umwelt freigesetzt. In der Nähe von verkehrsreichen Straßen und Hüttenwerken ist ein starkes Ansteigen der Bleikontamination festzustellen, aber selbst im Grönlandeis hat seit den 20er Jahren der Bleigehalt um etwa das 4fache zugenommen (17).
Blei gelangt vor allem über die Nahrungskette in den menschlichen Körper und lagert sich zu ca. 70 % in den Knochen ab. Erkrankungen sind zunächst gekennzeichnet durch uncharakteristische vegetative Symptome. Typisch für eine Bleivergiftung sind dann später Darmkoliken, Nierenschäden, Veränderungen an den Erythrozyten sowie Nervenstörungen. Blei hemmt Enzyme und greift in die Häm-Biosynthese*) ein. Dies führt zur Anämie (18).

Die „vorläufig tolerierbare Wochendosis" (provisional weekly intake) für Blei wurde von der WHO/FAO auf 3 mg festgelegt (19). Im Entwurf der „Anordnung über Fremdstoffe in Lebensmitteln" (DDR) wird für Pilze ein Grenzwert für Blei von 5 ppm i. T.**) vorgesehen. In Lebensmitteln beträgt der Bleigehalt in der Regel unter 5 ppm i. T. Dabei sind pflanzliche Lebensmittel oft stärker kontaminiert als tierische. Die Bleikonzentrationen in Pilzen liegen meist in der Größenordnung des Bleigehaltes von Gemüse (15) (20) (21) (22) (23) (24). Bleiwerte über etwa 15 ppm i. T. sind selten und wahrscheinlich auf extreme Umwelteinflüsse (z. B. Autoabgase) zurückzuführen. Der bisher in Pilzen gefundene Höchstwert an Blei beträgt 40 ppm i. T. (15). Außerdem fanden Enke u. a. (23) hohe Bleikonzentrationen bis 178 ppm i. T. bei Pilzen in der Nähe einer Buntmetallhütte. In diesem Falle ist eine Kontamination über Luftimmissionen nicht ausgeschlossen, zumal bekannt ist, daß Pilze das Blei im Gegensatz z. B. zum Cadmium oder Quecksilber nicht oder kaum aus dem Nährsubstrat akkumulieren (15) (22). Blei wird vom Boden stark sorbiert, und selbst hohe Bleigehalte wirken sich nur unwesentlich auf den Bleigehalt von Pflanzen aus (25).
Eine arten- oder gattungsabhängige Aufnahme von Blei durch Pilze, wie sie z. B. bei Cadmium und Quecksilber gefunden wurde, ist nicht mit Sicherheit erkennbar, obwohl verschiedene *Agaricus*-Arten sowie *Lepiōta procera* und *Lycoperdon gemmatum* durch erhöhte Bleiwerte auffallen (15) (21) (22).

*) Synthese des Blutfarbstoffs
**) ppm = mg/kg; i. T. = in der Trockenmasse

Nach Seeger variiert der Bleigehalt verschiedener Pilzfamilien nur um das knapp 3fache, der Quecksilbergehalt aber z. B. um das 37fache (21). Kulturformen des Champignons *(Agaricus bisporus* var. *albidus)* liegen im Bleigehalt sehr niedrig (meist unter 2 ppm i. T.). Dies wird mit der kurzen Vegetationszeit und den niedrigen Bleikonzentrationen im Nährsubstrat in Verbindung gebracht.
Der Bleigehalt von Dosenpilzen liegt möglicherweise etwas höher als der von Frischpilzen (21) (22), was auf den Bleigehalt des Dosenmaterials zurückzuführen sein dürfte (26).

Cadmium

Cadmium gelangt vor allem beim Verbrennen von Kohle, Heiz- und Dieselölen (27), bei der Verhüttung von Zink und bei Kadmierungsprozessen (Rostschutz) über die Luft bzw. das Abwasser in die Umwelt und dann durch Inhalation oder über die Nahrung in den menschlichen Körper.
Cadmium ist ein typisches Kumulationsgift und reichert sich in der Niere (ca. 30% des Körper-Cadmiums), aber auch in Knochen, Muskeln, der Leber und anderen Körperteilen an (17). Cadmium stört die Funktion körpereigener Enzyme (28) und führt bei peroraler Aufnahme zu Magen-Darmerkrankungen. Chronische Aufnahme beeinträchtigt die Nierenfunktion (18). Kanzerogene und teratogene*) Wirkungen des Cadmiums wurden im Tierversuch nachgewiesen (29).

Die „vorläufig tolerierbare Wochendosis" für Cadmium wurde von der WHO/FAO auf 0,5 mg festgelegt (19). Im Entwurf der „Anordnung über Fremdstoffe in Lebensmitteln" (DDR) wird für Pilze ein Grenzwert von 5 ppm Cd i. T. vorgesehen.
Der Cadmiumgehalt beträgt in Obst und Gemüse meist weniger als 0,05 ppm (bezogen auf Frischgewicht) entsprechend 0,5 ppm i. T. bei Lebensmitteln mit 90% Wassergehalt (30), kann aber in einigen pflanzlichen und tierischen Lebensmitteln, z. B. Hafer und Muscheln, bis etwa 2 ppm (bezogen auf Frischgewicht) ansteigen (31).
Während z. B. die Bleiaufnahme der Pilze aus dem Boden gering ist, wird beim Cadmium eine z. T. hohe Akkumulation festgestellt, da sich dieses chemisch und wahrscheinlich auch pflanzenphysiologisch ähnlich wie Zink verhält (27).
Der Cadmiumgehalt in Pilzen ist großen Schwankungen unterworfen. Mit Ausnahme vieler *Agaricus*-Arten, insbesondere der Untergattung *Flavescentes,* bei denen Cadmiumwerte bis etwa 100 ppm i. T. (Maximalwert 171 ppm i. T.!) gefunden wurden, einiger *Amanita*-Arten (u. a. *A. spissa)* und von *Boletus chrysenteron* (bis etwa 30 ppm Cd i. T.) liegt der Cadmiumgehalt der übrigen Pilze meist unter 5 ppm

*) Mißbildungen verursachend

i. T. (15) (22) (23) (24) (32) (33). Interessant sind deutliche Unterschiede zwischen verschiedenen *Agaricus*-Arten (15) (22) (32) (33): Durch meist hohe Cadmiumgehalte zeichnen sich aus *A. abruptibulbus, A. arvensis, A. augustus, A. macrocarpus, A. macrosporus, A. silvicola* (sie gehören zur Untergattung *Flavescentes* [34] [35] und geben mit Anilin/konz. Salpetersäure eine positive Schaeffersche Kreuzungsreaktion [36]), während *A. bisporus, A. campestris, A. hortensis, A. langei, A. silvaticus* (sie gehören zur Untergattung *Rubescentes;* Schaeffersche Kreuzungsreaktion negativ) und *A. semotus* und *A. xanthodermus* (Untergattung *Flavescentes)* sowie die Kulturchampignons (ca. 0,03—0,35 ppm Cd i. T.) meist sehr wenig Cadmium enthalten. Die *Flavescentes* weisen etwa 10- bis 65mal mehr Cadmium auf als die *Rubescentes* (22) (32) (33). Es deutet vieles darauf hin, daß die Cadmiumaufnahme und -anreicherung art- oder auch rassenspezifisch ist. So betrug der Anreicherungsfaktor Pilz : Boden z. B. bei *A. macrosporus* 292 gegenüber 0,2 bei *A. hortensis* (= keine Anreicherung) (33). Stijve und Besson (15) fanden bei *Agaricus*-Arten Anreicherungsfaktoren zwischen 13 und 47 und Collet (22) bei wildwachsenden *Agaricus*-Arten (ohne Differenzierung) Anreicherungsfaktoren zwischen 0,6 und 105, bei Zuchtchampignons von 0,8 und 5,8 und bei Boletaceen zwischen 0,2 und 10.
Eine zusätzliche, wenn auch nicht so gravierende Abhängigkeit des Cadmiumgehaltes der Pilze vom Cadmiumgehalt des Bodens ergaben Düngungsversuche unter Zusatz von Cadmium durch Laub u. a. (32). Steigerte man den Cadmiumgehalt des Bodens von 1 auf 10 ppm, so stieg der Cadmiumgehalt in Kulturchampignons auf das 5fache. Eine Abhängigkeit des Cadmiumgehaltes vom Standort der Pilze stellten auch Enke u. a. (23) fest, allerdings ist in diesen Fällen eine Aufnahme von Cadmium aus Luftimmissionen wahrscheinlich.
Über die Verteilung des Cadmiums in den einzelnen Pilzteilen liegen Ergebnisse von Collet (22), Laub u. a. (32) und Meisch u. a. (33) vor. Nach Collet enthalten bei einer erheblichen Schwankungsbreite Stiel, Hut und Lamellen von *Agaricus*-Arten Cadmium im Schnitt etwa im Verhältnis 1 : 3 : 6 und Stiel, Hut und Röhren von *Boletaceen* etwa im Verhältnis 1 : 2 : 5. Laub und Meisch fanden eine ähnliche durchschnittliche Verteilung des Cadmiums mit einem signifikanten Konzentrationsanstieg vom Stiel über den Hut zu den Lamellen bzw. Röhren.

Quecksilber

Vor allem seit den aufsehenerregenden Quecksilbervergiftungen in Japan („Minamata-Krankheit") gelangte dieses Element im Zusam-

menhang mit Umweltproblemen in den Blickpunkt der Weltöffentlichkeit und der Wissenschaftler (4) (37). Viele Fragen des Umweltschutzes, der Toxikologie und der Analytik wurden am Beispiel des Quecksilbers erstmalig auf breiter Basis bearbeitet und gaben Anregungen zur Suche nach weiteren Umweltschadstoffen, u. a. auch nach anderen in Spuren toxisch wirkenden Schwermetallen.
Quecksilber und seine Verbindungen gelangen durch Abwässer und Abgase der chemischen Industrie (Azetaldehydherstellung, Chloralkali-Elektrolyse), der holzverarbeitenden, papier- und kunststoffeherstellenden Industrie sowie durch Agrochemikalien (Saatbeizmittel) und beim Verbrennen von Erdöl, Erdgas und Kohle in die Umwelt. Natürliche Quecksilbervorkommen im Boden sowie in Abgasen von Vulkanen haben in diesem Zusammenhang nur örtliche Bedeutung. Das Meerwasser enthält allerdings Quecksilbersalze, die in gewissen Meerestieren angereichert werden können (z. B. in Schwertfischen und Thunfischen).
Quecksilber gelangt, wie auch Blei und Cadmium, durch Inhalation und hauptsächlich über die Nahrungskette in den menschlichen Körper. Während peroral aufgenommenes anorganisch gebundenes Quecksilber nur zu 2—5 % resorbiert wird, werden Alkyl- und Aryl-Quecksilberverbindungen, insbesondere Methylquecksilbersalze (CH_3Hg^+) und Dimethylquecksilber wegen ihrer hohen Lipoidlöslichkeit bis zu 100 % und sehr rasch von Menschen und Tieren aufgenommen (27). Deshalb wirkt Methylquecksilber erheblich toxischer als anorganisch gebundenes Quecksilber. Durch die Tätigkeit von Mikroorganismen ist ein Abbau der Organoquecksilberverbindungen zu anorganischem Quecksilber ebenso möglich wie eine Methylierung von anorganischem Quecksilber zu Methyl- und Dimethylquecksilber (4).
Quecksilber geht Verbindungen mit schwefelhaltigen Aminosäuren ein und hemmt dadurch im Organismus Enzyme. Durch Quecksilber oder seine Salze werden psychische Störungen hervorgerufen (Erethysmus mercuralis) sowie Nieren und Darm angegriffen. Methylquecksilber hat eine hohe Affinität zur Nerven- und Gehirnsubstanz und führt zu Schäden im Zentralnervensystem mit Ataxie, sensorischen Störungen, Nachlassen geistiger Leistungen bis zur geistigen Verwirrtheit. Methylquecksilber reichert sich stark in den Erythrozyten an und wirkt embryotoxisch. Mutagene und teratogene Wirkungen sind wahrscheinlich (4) (18) (37) (38).

Die „vorläufig tolerierbare Wochendosis“ für Quecksilber wurde von der WHO/FAO auf 0,3 mg (davon 0,2 mg Methylquecksilber) festgelegt (19). Im Entwurf der „Anordnung über Fremdstoffe in Lebensmitteln“ (DDR) wird für Pilze ein Grenzwert von 5 ppm i. T. vorgesehen.
Viele Lebensmittel enthalten weniger als 0,05 ppm Quecksilber (bezogen auf Frischgewicht) entsprechend 0,5 ppm i. T. bei Lebensmitteln mit 90 % Wasser (39). Fische und insbesondere Thun- und Schwertfische können 10fache und höhere Werte aufweisen (4) (38) (39), wobei der Methylquecksilberanteil bis fast 100 % beträgt (40). Dies ist aber nicht allein auf Umweltprobleme der jüngsten Zeit zurück-

zuführen, da bereits in Fischen, die vor etwa 100 Jahren gefangen wurden, ähnlich hohe Quecksilberkonzentrationen nachgewiesen werden konnten (41). Dieser Gesichtspunkt sollte auch bei der Interpretation von Schwermetallanreicherungen in Pilzen mit beachtet werden.

Nach unseren Informationen erschienen 1973/74 die ersten Mitteilungen, daß Pilze einen beträchtlichen Quecksilbergehalt aufweisen können (42) (43) (44) (45) (46) (47), und seither haben sich zahlreiche Arbeitskreise dieses Gebietes angenommen, um Kenntnisse über die Aufnahme und Akkumulation von Quecksilber in den verschiedenen Pilzarten und Pilzteilen und über die damit im Zusammenhang stehenden toxikologischen Fragen zu erlangen (15) (16) (22) (24) (48) (49) (50) (51) (52) (53) (54) (55) (56) (57) (58) (59). Das Aufnahmevermögen der einzelnen Pilzarten für Quecksilber ist sehr unterschiedlich. Umfangreiche Untersuchungsergebnisse von 616 Pilzen aus 236 Arten legten Seeger und Nützel vor (52). Aus diesen und den Analysendaten anderer Autoren (16) (42) (44) (45) (48) (49) ist abzuleiten, daß die Quecksilberaufnahme bei Pilzen stark artabhängig, also offensichtlich genetisch determiniert ist. Dies wird auch deutlich durch die großen Unterschiede im Quecksilbergehalt zwischen verschiedenen Pilzarten des gleichen Standortes (16).

Meist geringe Quecksilbergehalte (unter 1 ppm i. T.) wurden u. a. gefunden bei *Morchella-* und *Helvella-*Arten, *Hydnaceen, Clavariaceen, Cantharellaceen, Boletaceen* (außer z. B. *Boletus edulis), Paxillaceen, Hygrophoraceen, Amanitaceen, Russulaceen,* vielen holzbewohnenden Pilzen und Kulturchampignons, während meist höhere Quecksilbergehalte (über 1 ppm i. T.) z. B. aufwiesen: *Tricholomataceen* (insbesondere die Gattungen *Clitocybe, Melanoleuca, Collybia, Lepista), Agaricaceen* (insbesondere die Gattungen *Agaricus, Macrolepiota, Lepiota), Lycoperdaceen* und *Boletus edulis.* Die meisten Pilze dieser Gruppe enthielten Quecksilber zwischen 1 und etwa 20 ppm i. T. Spitzenwerte erreichten *Agaricus xanthodermus* mit 21,6 ppm i. T. (52) und *Agaricus macrosporus* mit 80 ppm i. T. (15). Eine unterschiedliche Quecksilberaufnahme durch *Rubescentes* und *Flavescentes* ist nicht erkennbar. Der mittlere Quecksilbergehalt der Giftpilze (0,83 ppm i. T.), die von Seeger untersucht wurden, lag niedriger als der der eßbaren (1,60 ppm i. T.), so daß Quecksilber an der akuten Toxizität der Giftpilze nicht beteiligt ist (52). Zwischen Pilzen und Substrat wurden Anreicherungsfaktoren für Quecksilber von 1—70, in Einzelfällen bis 600 (bezogen auf Trockenmassen) errechnet (15) (42) (45) (49) (55) (57).

Außer der starken Artabhängigkeit ist bei der Quecksilberaufnahme die Standortabhängigkeit von Bedeutung. Sie kann auf einen unterschiedlichen Quecksilbergehalt im Nährsubstrat zurückgeführt werden (24) (42) (45) (49) (57) (58). Auch die niedrigen Quecksilbergehalte der auf Holz wachsenden Pilze dürften die gleiche Ursache haben (42). Ob dies der alleinige Grund ist, oder ob die Holzbewohner artabhängig wenig Quecksilber aufnehmen, konnte noch nicht geklärt werden (52). Kulturchampignons weisen wegen des Nährbodens, der den Umweltbedingungen weniger ausgesetzt ist, geringe Quecksilbergehalte auf. Wird allerdings quecksilberhaltiges Wasser zugeführt, so zeigen auch sie ein sehr starkes Speicherungsvermögen (60). Rauter (49) wies nach, daß die Humusschicht im Umkreis einer Chloralkali-Elektrolyse stark mit Quecksilber kontaminiert war (Anreicherungsfaktor gegenüber Substraten mit normalem Quecksilbergehalt im Durchschnitt etwa 50) und daß die dort wachsenden Pilze oft mehr als das 10fache ihres natürlichen Gehaltes an Quecksilber aufweisen können. Es wurden in Pilzen aus der Nähe solcher Emittenten Quecksilberwerte bis 100 ppm i. T. gefunden. Besonders starkes Anreicherungsvermögen zeigten reine Humuszersetzer und Pilze mit weitläufigem Myzel (48) (49). Als Monitore für Quecksilberimmissionen werden *Lycoperdon gemmatum, Mycena pura,* viele *Collybiaceen* sowie *Agaricus campestris* empfohlen (45) (49).

Zusammenhänge zwischen dem Eiweißgehalt von Pilzen und dem Quecksilber-Aufnahmevermögen wurden von Stijve und Besson (15) und Aichberger (16) nachgewiesen. Der Eiweißgehalt verschiedener Pilzarten lag zwischen 16,7 und 59,2 % i. T. (Durchschnittswerte z. B. für *Cantharellus cibarius* 19,3 %, *Boletus edulis* 36,5 %, *Macrolepiota procera* 51,3 %), und es bestand ein hochsignifikanter Zusammenhang zum jeweiligen Quecksilbergehalt.

Wie bei der Akkumulation von Cadmium konnten auch beim Quecksilber unterschiedliche Konzentrationen in den verschiedenen Pilzteilen — Stiel, Hut, Lamellen/Röhren — festgestellt werden (48) (54) (57). Seeger (54) (57) fand, daß bei *Boletus edulis* und *Agaricus*-Arten das Verhältnis des Quecksilbergehaltes (i. T.) zwischen Stiel und Hutfleisch bei etwa 1 : 1,5 und zwischen Stiel und Röhren bzw. Lamellen bei etwa 1 : 2,5 liegt. Bei anderen Pilzarten traten z. T. andere Verhältniszahlen auf, aber stets wurden steigende Quecksilberkonzentrationen vom Stiel über das Hutfleisch zu den Röhren bzw. Lamellen gefunden. Erstaunlicherweise enthalten die Sporen selbst nur etwa 20 % (8—33 %) des Quecksilbergehaltes vom Hutfleisch und tragen somit zum erhöhten Quecksilbergehalt der Lamellen nicht bei (57).

Ob das Alter der Pilze einen Einfluß auf den Quecksilbergehalt hat, ist noch nicht endgültig geklärt. Obwohl vereinzelt Unterschiede festgestellt wurden (junge Pilze wiesen einen höheren Quecksilbergehalt auf), konnte bis jetzt kein signifikanter Zusammenhang herausgefunden werden (54) (57). Langsam wachsende Pilze akkumulieren nicht mehr Quecksilber als schnell wachsende (42). Beim Garen, Trocknen und Gefriertrocknen von Pilzen war keine Abnahme des Quecksilbergehaltes festzustellen (50) (52).
Methylquecksilber in Pilzen wurde erstmalig von Stegnar u. a. (42) nachgewiesen. Stijve und Roschnik (45) führten dann in der Schweiz umfangreiche Untersuchungen durch und fanden in Pilzen bis etwa 0,5 ppm Methylquecksilber i. T. (im Durchschnitt etwa 0,2 ppm i. T.). Spitzenwerte lieferten *Lycoperdon gemmatum* mit 0,8 ppm i. T. und *Calvatia gigantea* mit 3,5 ppm i. T. Bezogen auf den Gesamt-Quecksilbergehalt betrug der Methylquecksilberanteil 0 bis 26 %. Methylquecksilber wurde vor allem in den sporentragenden Pilzteilen nachgewiesen. So enthielt *Agaricus arvensis* im Stiel 0,19 ppm i. T. und im Hut 0,52 ppm i. T. Der sonst durch hohe Quecksilberwerte auffallende *Boletus edulis* hatte nur 0,8 % Methylquecksilber. Ergänzende Untersuchungen (15) erbrachten Methylquecksilbergehalte bei *Agaricus*-Arten von 0—0,57 ppm i. T. mit einem Spitzenwert von 1,4 ppm i. T. bei *Agaricus macrosporus*. Der Methylquecksilbergehalt dieses Pilzmaterials lag bei 1—9,1 % vom Gesamt-Quecksilbergehalt. Die Untersuchung von 17 verschiedenen Pilzarten aus industriefernen Gegenden Mecklenburgs ergab Quecksilbergehalte von 0,06—5,65 ppm i. T. mit einem Methylquecksilberanteil von 2—76 %. Der durchschnittliche Quecksilbergehalt dieser analysierten Pilze betrug 0,9 ppm i. T. mit einem durchschnittlichen Methylquecksilberanteil von 13 % (59).

Toxikologische Betrachtungen

Blei

In Pilzen wurden bisher keine toxikologisch relevanten Bleikonzentrationen nachgewiesen (21), wenn man von Extremwerten absieht, die von Pilzen stammen, die an exponierten Stellen gewachsen waren, z. B. in der Nähe verkehrsreicher Straßen oder bleiemittierender Industriebetriebe. Der Verzehr von Lebensmitteln, und nicht nur von Pilzen, aus derartigen Regionen ist immer mit einem gewissen Risiko behaftet.
Unter der Annahme, daß wiederholt wöchentlich 250 g Pilze mit 0,5 ppm Blei (bezogen auf Frischgewicht) pro Person verzehrt wer-

den, ergäbe das eine perorale Aufnahme von 0,125 mg Blei entsprechend nur ca. 4 % der von der WHO/FAO festgelegten „vorläufig tolerierbaren Wochendosis“ von 3 mg in der Gesamtnahrung (60).

Cadmium

Vom Absolutgehalt des als stark toxisch bekannten Cadmiums ausgehend ist bei einigen Pilzen, insbesondere bei den zu den *Flavescentes* gehörenden *Agaricus*-Arten, Vorsicht geboten! Zum Beispiel wird beim Verzehr von wöchentlich 250 g cadmiumreichen Champignons (mit 40 ppm Cd i. T.) die von der WHO/FAO empfohlene Grenzdosis von 0,5 mg Cadmium pro Woche um das Doppelte überschritten (24) (33). Die oft gesammelten Wiesenchampignons *(A. campestris)* und die Kulturchampignons weisen allerdings niedrige Cadmium-Konzentrationen auf und sind im Gegensatz z. B. zum Anischampignon *(A. arvensis)* bzgl. des Cadmiumgehaltes nicht suspekt.
Aus Tierversuchen ist bekannt, daß die Toxizität von Cadmium und auch von Quecksilber abnimmt, wenn gleichzeitig mit der Nahrung vergleichbare Mengen Selen zugeführt werden (61) (62) (63). Da bereits früher in *Amanita muscaria* (64) und in *Agaricus bisporus* (65) erhebliche Selenmengen festgestellt wurden, untersuchten Stijve u. a. (15) (66) weitere Pilze auf ihren Selengehalt und fanden Konzentrationen von 0,012—20,0 ppm i. T. Unter den 83 untersuchten Pilzarten wies *Boletus edulis* mit Abstand die höchsten Selengehalte auf (4,1—20,0 ppm i. T.; im Durchschnitt 13,0 ppm i. T.). Hohe Konzentrationen enthielten auch andere *Boletus*-Arten und die *Agaricaceen*, während *Russulaceen, Amanitaceen* und *Cantharellaceen* meist selenarm waren. Als fast selenfrei erwiesen sich Ascomyceten und auf Holz wachsende Pilze. Bei *Agaricus edulis* wurden gegenüber dem Substrat Anreicherungsfaktoren für Selen von 75—150 gefunden (15). Die Selenverteilung in den einzelnen Pilzteilen verschiedener Pilzarten betrug etwa 1 : 2 (Stiel : Hutfleisch) und 1 : 3 (Stiel : Röhren/Lamellen) und ähnelte damit der Verteilung von Quecksilber in Pilzen. Der früher vermutete Zusammenhang zwischen Selen- und Quecksilbergehalt erwies sich als nicht signifikant (15) (46). Es ist aber möglich, daß auch in Pilzen die Toxizität von Cadmium, Quecksilber und Methylquecksilber durch gleichzeitig vorhandenes Selen reduziert wird (15).

Quecksilber/Methylquecksilber

Mehrere Pilzarten weisen einen hohen Quecksilbergehalt auf, der z. T. auch über der für Fische zulässigen Toleranzgrenze von 0,5 ppm (bezogen auf Frischgewicht) liegt. Während aber bei Fischen der größte

Teil des Quecksilbers als Methylquecksilber vorliegt, beträgt bei Pilzen der Anteil organisch gebundenen Quecksilbers am Gesamt-Quecksilbergehalt im Durchschnitt nur etwa 10 %. Dadurch gestaltet sich die toxikologische Situation bei Pilzen günstiger.
Unter der Annahme, daß wiederholt wöchentlich 250 g Pilze mit einem Quecksilbergehalt von 0,5 ppm (bezogen auf Frischgewicht) pro Person verzehrt werden, so bedeutet dies eine wöchentliche Aufnahme von 0,125 mg Quecksilber entsprechend ca. 40 % der „vorläufig tolerierbaren Wochendosis" von 0,3 mg. Methylquecksilber ist daran mit 0,012 mg beteiligt, d. h. mit nur 6 % der „vorläufig tolerierbaren Wochendosis" von 0,2 mg.
Bezüglich des Einflusses von Selen auf die Toxizität von Quecksilber sei auf die Ausführungen unter „Cadmium" verwiesen.

Zusammenfassende Einschätzung

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt kann die Frage, ob der Genuß größerer Mengen Pilze möglicherweise gesundheitliche Gefahren mit sich bringt, wegen der noch nicht genügenden Kenntnisse über

- den Umfang der Kontamination mit toxikologisch relevanten Schwermetallen in den jeweiligen konkreten Fällen des Pilzverzehrs,
- die Wirkung gleichzeitig vorhandener anderer Elemente (z. B. Selen) und
- das Resorptionsvermögen des menschlichen Verdauungstraktes für Pilzinhaltsstoffe

verständlicherweise nicht abschließend beantwortet werden. Es sind aber in Auswertung derzeitiger Erkenntnisse folgende vorläufige Aussagen möglich:

1. Der auch wiederholte Verzehr von Mischpilzgerichten oder von Gerichten aus artenreinen, aber erfahrungsgemäß wenig mit Schwermetallen kontaminierten Pilzen (z. B. Pfifferlingen, Maronenröhrlingen) ist nicht mit einem gesundheitlichen Risiko verbunden.
2. Der Verzehr von Zuchtpilzen ist wegen der wiederholt bestätigten geringen Kontamination mit Schwermetallen völlig gefahrlos.
3. Während der Bleigehalt von Pilzen in toxikologischer Hinsicht unbedenklich ist, zwingen der Cadmium-, aber z. T. auch der Quecksilbergehalt einiger Pilzarten zur Vorsicht. Bis zur weiteren Klärung der Situation ist vor allem von dem Verzehr von Champignons der Untergattung *Flavescentes* abzuraten. Beim wieder-

holten Genuß größerer Mengen von z. B. Anischampignons *(A. arvensis)* sind gesundheitliche Beeinträchtigungen durch Cadmium nicht auszuschließen. Auch hinsichtlich des Quecksilbergehaltes einiger wildwachsender Champignon-Arten kann Vorsicht am Platze sein. Die Gefahr einer Quecksilber-Vergiftung dürfte allerdings weit geringer sein als die Beeinträchtigung durch Cadmium, zumal der Methylquecksilberanteil meist recht niedrig liegt.

4. Abzuraten ist vom wiederholten Verzehr größerer Mengen Pilze aus stark kontaminierten Gebieten (Ränder stark befahrener Straßen, unmittelbare Umgebung schadstoffemittierender Industriebetriebe usw.).

Literatur:

(1) Mengel, K.: Ernährung und Stoffwechsel der Pflanze. 4. Aufl., VEB Gustav Fischer Verl., Jena 1972
(2) Spivey Fox, M. R.: J. Food Sci. *39*, 321 (1974)
(3) Kujawa, M., R. M. Macholz, H. Woggon: Ern.-forschung *23*, 90 (1978)
(4) Expert group: Methyl mercury in fish; Nordisk Hygienisk Tidskrift Suppl. 4, Stockholm 1971
(5) Fearon: Scient. Proc. Roy. Dublin Soc. *20*, 53 (1933)
(6) Scharrer, K., H. Linser: Handbuch der Pflanzenernährung und Düngung, Bd. 1/1. Hälfte, Springer-Verl., Wien, New York 1969
(7) Strasburger, E., F. Noll, H. Schenk, A. F. W. Schimper, D. v. Deuffen, K. Mägdefrau, W. Schumacher, F. Ehrendorfer: Lehrbuch der Botanik. 30. Aufl., VEB Gustav Fischer Verl., Jena 1971
(8) Epstein, E., D. W. Rains: Proc. Nat. Acad. Sci. (Wash.) *53*, 1320 (1965)
(9) Passow, H.: Passive Permeabilität von Zellmembranen. Zur Frage der Penetration durch Ionen; Verhandl. d. Ges. Deutscher Naturforscher u. Ärzte, Springer-Verl., Berlin, Göttingen, Heidelberg 1963
(10) Ussing, H. H.: Biochemie des aktiven Transportes. Springer-Verl., Berlin, Göttingen, Heidelberg 1961
(11) Dainty, J.: Ann. Rev. Physiol. *13*, 379 (1962)
(12) Donnan, F. G.: Z. Elektrochem. *17*, 572 (1911)
(13) Lettvin, J. Y., W. F. Pickard, W. S. McCulloch, W. Pitts: Nature *202*, 1338 (1964)
(14) Gapon, E. N.: J. Gen. Chem. (USSR) *3*, 144 (1933)
(15) Stijve, T., R. Besson: Chemosphere *2*, 151 (1976)
(16) Aichberger, K.: Z. Lebensm. Unters.-Forsch. *163*, 35 (1977)
(17) Stoeppler, M., H. W. Nürnberg: Jahresbericht 1974 der Kernforschungsanlage Jülich GmbH.
(18) Freundt, K. J.: Med. Welt *27*, 1864 (1976)
(19) WHO/FAO Expert Committee on Food Additives: WHO Techn. Rep., Ser. 505 (1972)
(20) Leh, H. O.: . Lebensm. Unters.-Forsch. *157*, 141 (1975)

(21) Seeger, R., E. Meyer, S. Schönhut: Z. Lebensm. Unters.-Forsch. *162*, 7 (1976)
(22) Collet, P.: Dt. Lebensmittel-Rdsch. *73*, 75 (1977)
(23) Enke, M., H. Matschiner, M.-K. Achtzehn: Mykol. Mitteilungsbl. *21*, 7 (1977); Nahrung *21*, 331 (1977)
(24) Woggon, H., K. Bickerich: Nahrung *22*, H. 3, K 13 (1978)
(25) Heilenz, S.: Landw. Forsch., I. Sonderheft, *73*, 25 (1970)
(26) Blumenthal, A., K. Trottmann: Alimenta *12*, 141 (1973)
(27) Kloke, A.: Dt. Lebensmittel-Rdsch. *69*, 45 (1973)
(28) Fletcher, M. J.: Fed. Proc. *21*, 53 (1962)
(29) Friberg, L., M. Piscator, G. F. Nordberg, T. Kjellstrom: Cadmium in the Environment, 2nd Ed., Chem. Rubber Co. Press, Cleveland Ohio, 1974
(30) Pfeilstricker, K., Ch. Markard: Z. Lebensm. Unters.-Forsch. *158*, 129 (1975)
(31) Woidich, H., W. Pfannhauser: Z. Lebensm. Unters.-Forsch. *155*, 72 (1974)
(32) Laub, E., F. Waligorski, R. Woller: Z. Lebensm. Unters.-Forsch. *164*, 269 (1977)
(33) Meisch, H.-U., J. A. Schmitt, W. Reinle: Z. Naturforsch. *32 c*, 172 (1977)
(34) Schaeffer, J.: Schweiz. Z. Pilzkunde *137* (1933)
(35) Møller, F. H.: Friesia *4*, 1 (1951); *4*, 135 (1951)
(36) Meixner, A.: Chemische Farbreaktionen von Pilzen, J. Cramer, Vaduz, 1975
(37) Koronowski, P.: Nebenwirkungen von Quecksilberverbindungen auf Mensch und Tier (Sammelreferat), Mitteilungen aus der Biolog. Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft Berlin-Dahlem, Verl. Paul Parey, Berlin, Hamburg 1973
(38) Diehl, J. F., R. Schelenz: Medizin u. Ernährung *12*, 24 (1971)
(39) Schelenz, R., J. F. Diehl: Z. Lebensm. Unters.-Forsch. *151*, 369 (1973)
(40) Westöö, G.: Acta Chem. Scand. *20*, 2131 (1966)
(41) Miller, G. E., P. M. Grant, R. Kishore, F. J. Steinkruger, F. S. Rowland, V. P. Guinn: Science *175*, 1121 (1972)
(42) Stegnar, P., L. Kosta, A. R. Byrne, V. Ravnik: Chemosphere *2*, 57 (1973)
(43) Schelenz, R., J. F. Diehl: Z. Lebensm. Unters.-Forsch. *153*, 151 (1973)
(44) Schelenz, R., J. F. Diehl: Z. Lebensm. Unters.-Forsch. *154*, 160 (1974)
(45) Stijve, T., R. Roschnik: Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. *65*, 209 (1974)
(46) Stijve, T., E. Cardinale: Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. *65*, 476 (1974)
(47) Frank, R., J. R. Rainforth, D. Saugster: Can. J. Plant. Sci. *54*, 529 (1974)
(48) Woidich, H., W. Pfannhauser: Dt. Lebensmittel-Rdsch. *71*, 177 (1975)
(49) Rauter, W.: Z. Lebensm. Unters.-Forsch. *159*, 149 (1975)
(50) Schelenz, R., J. F. Diehl: Lebensm.-Wiss. u. -Technol. *8*, 85 (1975)

(51) Seeger, R.: Naunyn-Schmiedeberg's Arch. Pharmacol. *287*, R 104 (1976)
(52) Seeger, R., R. Nützel: Z. Lebensm. Unters.-Forsch. *160*, 303 (1976)
(53) Seeger, R.: Naunyn-Schmiedeberg's Arch. Pharmacol. *293*, R 268 (1976)
(54) Seeger, R., R. Nützel, L. Feulner: Z. Lebensm. Unters.-Forsch. *161*, 115 (1976)
(55) Byrne, A. R., V. Ravnik, L. Kosta: Sci. Total Environ. *6*, 65 (1976)
(56) Quinche, J.-P.: Rev. Suisse Agric. *8*, 143 (1976)
(57) Seeger, R., R. Nützel: Dt. Lebensmittel-Rdsch. *73*, 160 (1977)
(58) Aichberger, K., O. Horak: Bodenkultur *26*, 8 (1975)
(59) Manthey, G.: Bisher unveröffentlicht
(60) Bobbel, B., J. F. Diehl: Lebensm.-Wiss. u. -Technol. *6*, 227 (1973)
(61) Ganther, H. E., M. L. Sunde: J. Food Sci. *39*, 1 (1974)
(62) Kar, A. B., R. P. Das: Proc. Nat. Inst. Sci. India *29 B*, 297 (1963)
(63) Scott, M. L.: J. Nutr. *103*, 803 (1973)
(64) Watkinson, J. H.: Nature (Lond.) *202*, 1239 (1964)
(65) Amer, M. A., G. J. Brisson: Can. Inst. Food Sci. Technol. J. *6*, 184 (1973)
(66) Stijve, T., J. M. Diserens, M. Pletikosa: Z. Lebensm. Unters.-Forsch. *164*, 201 (1977)

Dr. H. Wetzel, Bezirks-Hygiene-Institut Rostock, Abt. Lebensmittel- und Ernährungshygiene, 25 Rostock, Stephanstraße 18

Zur Anreicherung von Schwermetallen (Blei, Cadmium und Quecksilber) in Zuchtchampignons

Magda Enke, Manfred Roschig,
Hermann Matschiner und Martin-Klaus Achtzehn

In einer früheren Arbeit berichteten wir über die Aufnahme von Schwermetallen durch holzbewohnende Pilze in der Nähe von Buntmetallhütten (1).
Damals blieb die Frage offen, ob die Schwermetalle über das Myzel eingebaut oder aus der Luft aufgenommen werden. Eine Antwort auf diese Frage erwarteten wir von Versuchen mit Zuchtchampignons *(Agaricus bisporus)*, deren Zuchtsubstrate mit Blei, Cadmium oder Quecksilber angereichert worden waren (2, 3, 4).
Die Behandlung des Substrates:
In Champignonzuchtsubstrat (je 3 kg mit ca. 33% Tr.S.) wurden Lösungen von Pb-, Cd- oder Hg-salzen (je 10 ml) durch einmaliges Besprühen bei gleichzeitigem Mischen eingebracht, und zwar

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Mykologisches Mitteilungsblatt

Jahr/Year: 1979

Band/Volume: 23

Autor(en)/Author(s): Wetzel Hartmut

Artikel/Article: Toxikologisch bedeutsame Schwermetalle in Pilze 1-14