

ENIGE POTENTIEEL GIFTIGE ELEMENTEN IN PADDESTOELEN

T. Stijve

Sentier de Clies no 4
1800 Vevey
Zwitserland

Het is sedert lange tijd bekend dat bepaalde paddestoelen in staat zijn om zekere, zich in de grond bevindende sporenelementen in hun weefsels te concentreren.

Reeds in 1931 vond Termeulen een grote hoeveelheid vanadium in de Vliegenschwam. Vanadium is een tamelijk zeldzaam metaal dat in de meeste planten slechts in concentraties van enkele mg/kg aanwezig is. Daarentegen bevat *Amanita muscaria* een welhaast enorme hoeveelheid: 100 mg/kg of meer en dat onafhankelijk van waar de zwammen groeien (1). Wonderlijk genoeg schijnt de Vliegenschwam in zijn affiniteit voor vanadium alleen te staan. In andere amanieten zijn enkel maar sporen van dit element aangetroffen (2). Men heeft zich natuurlijk afgevraagd waarom de paddestoel vanadium ophoopt. Het antwoord op deze vraag is nog niet gevonden, maar in 1972 werd door Bayer en Kneifel (3) aangetoond dat de paddestoel het metaal gebruikt voor de biosynthese van een lichtblauwe kleurstof, waarvan de structuurformule is aangegeven in Fig. 1. Het is vermeldenswaard dat deze verbinding, door de onderzoekers amavadine genoemd, het tweede vanadiumkompleks is dat in de natuur is aangetroffen. Het eerste was haemovanadine, dat voorkomt in het bloed van tunicaten.

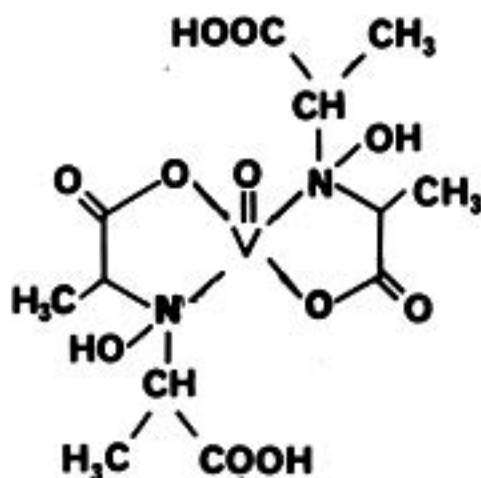


Fig. 1. Amavadine, naar Bayer en Kneifel (3)

Lange tijd beperkte de kennis over het voorkomen van bepaalde chemische elementen in paddestoelen zich tot zulke op zichzelf staande waarnemingen, zoals ook de studie van de Bertrands (4) over het rubidium, dat vooral te vinden zou zijn in *Tricholomataceae*. Eerst in de zeventiger jaren nam de belangstelling voor dit onderwerp toe, vooral na de ontdekking dat verschillende eetbare paddestoelen het vermogen hebben om potentieel giftige, zware metalen op te hopen.

KWIKZILVER

In 1973 verscheen een publikatie in het tijdschrift Chemosphere van Stegnar et al. (5) over het voorkomen van kwikzilver in de vegetatie rondom de mijnen van Idrija in Joegoslavië, een van de belangrijkste Europese producenten van dit metaal. De auteurs betrokken ook 10 soorten paddestoelen in hun onderzoek en zij vonden dat er maar liefst 8 bijzonder veel kwik bevatten, d.w.z. veel meer dan de bodem waarop zij waren gegroeid. Een heel banale soort, de Parelstuifzwam (*Lycoperdon perlatum*) bleek een ware kwikakkumulator te zijn: de sporenmassa van dit zwammetje bevatte tienmaal zoveel kwik als in de grond werd gemeten. Daarenboven vonden de onderzoekers dat een gedeelte van dit metaal aanwezig was als methylkwikzilver, een stof die veel giftiger is dan andere kwikverbindingen, en die men nog niet eerder in planten had aangetroffen.



Fig. 2. De Reuzebovist kan tot 20 mg/kg kwikzilver bevatten.

Door deze interessante bevindingen aangespoord, begonnen vele onderzoekers de paddestoelenflora in hun respektievelijke landen aan een min of meer gedegen onderzoek te onderwerpen (6 - 17). Stijve en Roschnik (6) analyseerden 32 soorten paddestoelen, die verzameld werden in de bossen rondom het stadje Vevey aan 't meer van Genève. In *Agaricus*-soorten vonden zij 6,5 - 16,9 mg/kg kwik, berekend op de droge stof, terwijl in Stuiwzwammen (*Calvatia* en *Lycoperdon*) 1,1 - 19,7 mg/kg werd gemeten. Een klein gedeelte van 't metaal bleek aanwezig te zijn als methykwik. Zo bevatte een fraai jong exemplaar van de Reuzebovist (*C. gigantea*) 19,7 mg/kg totaal kwik, waarvan 3,5 mg/kg (16,6%) in gemethyleerde vorm.

Analyses uitgevoerd aan bodemonsters van de verschillende terreinen, waarop de paddestoelen waren verzameld, gaven alleen maar zeer lage kwikgehaltenes, waaruit bleek dat de hoge concentraties in de zwammen niet waren toe te schrijven aan milieuvervuiling met dit metaal, maar enkel aan het wonderbaarlijke concentratievermogen van de onderzochte fungi. Zo bedroeg de faktor concentratie in de paddestoel/koncentratie in de bodem 17 tot 56 voor *Agaricus*-soorten en 8 tot 58 voor leden van het geslacht *Lycoperdon*. Natuurlijk zouden vruchtlichamen uit met kwik vervuuld terrein nog veel hogere concentraties van dit metaal hebben bevat en daarom suggereerden de auteurs om bij het opsporen van milieuvervuiling met kwik, *Agaricus*-soorten, speciaal die met een voorkeur voor door mensen beïnvloed terrein (zoals *A. bitorquis* of *A. edulis*), als indikatororganismen te gebruiken.

Van 12 monsters in de handel verkrijgbare eetbare paddestoelen bevatten gedroogde *Boletus edulis* tamelijk veel kwik, nl. 3 à 4 mg/kg. In enkele kultuurchampignons varieerde het gehalte nogal sterk, nl. van 0,17 - 1,9 mg/kg, berekend op de droge stof. Daarentegen was het kwikgehalte van Morieljes, *Gyromitra*'s en op hout gekweekte zwammen als Judasoren en Shiitake erg laag, veelal minder dan 0,1 mg/kg.

In 1975 bevestigden de Oostenrijkse onderzoekers Woidich en Pfannhauser (7) de hoge gehaltenes in *B. edulis* en *Agaricus campestris*. Een andere Oostenrijker, Dr. Rauter (8), publiceerde een hoogst interessante studie, waarin hij de kwikkoncentraties vergeleek van paddestoelen verzameld in de vrije (niet vervuilde) natuur met die van dezelfde soorten geplukt rondom een chlooralkali fabriek, die, zoals bekend, veel kwikzilver gebruikt en loost. De resultaten van dit onderzoek (Tabel 1) tonen duidelijk aan dat er enorme verschillen zijn in het kwikgehalte van de aldus vergeleken soorten. Zo bevatte *Collybia confluens*, geplukt rondom de fabriek 22 maal meer van dit metaal dan dezelfde soort die verzameld werd in niet vervuuld terrein!

Tabel 1

Een vergelijkende analyse van het kwikgehalte van paddestoelen verzameld in niet-vervuild en vervuild terrein.

naar Rauter (8). Alle concentraties in mg/kg op de droge stof

	Verzameld in niet-vervuild terrein	Verzameld in een straal van 1 km rondom een chloor- alkalifabriek
<i>Lepista nuda</i>	1,50	5,2
<i>Tricholoma sculpturatum</i>	5,6	86,5
<i>Lactarius deliciosus</i>	0,68	7,9
<i>Collybia confluens</i>	3,39	73,6
<i>Lycoperdon perlatum</i>	5,54	64,3

Tegelijkertijd bestudeerden de Zwitserse onderzoekers Quinche en Dvorak (9, 10) de milieuvervuiling met kwik in de Frans sprekende kantons Wallis en Waadtland. Gedurende deze studie, waarbij niet minder dan 191 paddestoelenmonsters werden onderzocht, bemerkten de auteurs al spoedig dat de fungi uit de bergen het minste kwik bevatten. De op het platteland verzamelde soorten waren eveneens kwikarm of hadden iets hogere concentraties. Daarentegen hadden bijvoorbeeld Weidechampignons en Geschubde inktzwammen, die werden gevonden in industriegebieden, een aanmerkelijk hoger gehalte, maar het rekord werd eerst bereikt door de paddestoelen verzameld in en nabij de stad Lausanne (Tabel 2).

Deze opmerkelijk hoge gehalten waren toe te schrijven aan kwikhoudende fall-out die verspreid werd door de gemeentelijke vuilverbrandingsinstallatie, terwijl ook het in een stad gebruikelijke, massale verbruik aan fossiele brandstoffen (die immers sporen kwik bevatten) stellig bijdroeg aan de milieuvervuiling.

Niet lang daarna publiceerde Ruth Seeger uit Würzburg (11) een gedegen studie over het kwikgehalte van paddestoelen in de Bondsrepubliek. Zij analyseerde niet minder dan 616 monsters, in

Tabel 2

Kwikkoncentraties van paddestoelen verzameld in verschillende zones van Franssprekend Zwitserland.

naar Quinche et al. (9). Alle waarden in mg/kg op de droge stof

	Landbouw- gebied	Industrie- gebied	Urbane zone (Lausanne)
<i>Coprinus comatus</i>	0,51	3,59	3,18 - 5,62
<i>Lycoperdon perlatum</i>	2,87-3,75	3,32	11,0
<i>Agaricus campester</i>	2,10-4,01	4,37 - 12,7	9,3 - 33,6
<i>Amanita rubescens</i>	0,69-2,90	-	13,2

totaal 236 soorten. De gevonden concentraties varieerden van 0,04 - 21,6 mg/kg, berekend op de droge stof. De resultaten wezen duidelijk uit dat het akkumulatievermogen voor kwik afhankelijk is van de soort waartoe de paddestoel behoort: *B. edulis* is rijk aan dit metaal, evenals zekere Ridderzwammen, Stuifzwammen en bijna alle leden van het geslacht *Agaricus*. Weinig kwik vond mevrouw Seeger in Ascomyceten, Cantharellen en in alle op hout groeiende paddestoelen. Tenslotte bepaalde zij ook nog het kwikgehalte van de verschillende delen van de paddestoelen (12). De hoed bleek doorgaans tweemaal zoveel te bevatten als de steel, terwijl lamellen of buisjes (bij de boleten) het rijkst waren aan kwik.

De verdeling bij *B. edulis* was als volgt:

Gehele hoed	6,97	} mg Hg/kg berekend op de droge stof
Vlees van de hoed	5,60	
Steel	3,17	
Buisjes	8,77	

Op grond van deze waarnemingen gaf mevrouw Seeger de paddestoeleneters de raad om bij het schoonmaken van hun oogst de lamellen of buisjes te verwijderen.

Een jaar later (in 1977) vond de Oostenrijker Aichberger (13) dat er een hoogst significante positieve korrelatie bestaat tussen de kwikkoncentraties in de verschillende paddestoelen en hun ruw eiwitgehalte. Inderdaad kan dit metaal gemakkelijk aan eiwitten worden gebonden, vooral aan die welke aminozuren met SH of SS groepen bezitten. Stijve en Besson (14) hadden dit reeds gesugge-

reerd toen zij in zes soorten paddestoelen het gehalte aan het zwavelhoudende methionine met de kwikkoncentraties vergeleken. De zwammen met een relatief hoog gehalte aan dit aminozuur, zoals *B. edulis*, bevatten doorgaans veel kwik, terwijl methionine-arme soorten als bijvoorbeeld de Truffel weinig van dit metaal opnemen.

Tenslotte verschenen er nog publikaties over het kwikgehalte van de paddestoelenflora in Italië (15), Luxemburg (16) en Noorwegen (17).

Tabel 3

Vergelijking van de gemiddelde kwikkoncentraties in 5 soorten eetbare paddestoelen gerapporteerd door 8 laboratoria in 6 verschillende landen

	Zwitserland 1974-1975 (6, 14)	Zwitserland 1976 (9, 10)	Oostenrijk * 1975 (7)	Oostenrijk 1977 (13)	West- Duitsland 1976 (11)	Joegoslavië 1976 (20)	Italië 1976 (15)	Noorwegen 1977 (17)
<i>Cantharellus cibarius</i>	0,03	0,08	0,04	0,05	0,11	0,04	0,08	0,25
<i>Boletus edulis</i>	3,2	1,99	3,2	2,77	5,7	2,3	1,57	3,1
<i>Macrolepiota procera</i>	4,3	—	5,7	5,35	5,04	3,8	2,85	2,9
<i>Agaricus campester</i>	14,2	11,1	6,5	10,4	2,8	14,1	—	3,6
<i>Lycoperdon perlatum</i>	4,4	3,3	—	6,6	3,3	1,87	0,78	—

Alle waarden in mg/kg berekend op de droge stof

— niet bepaald

* deze cijfers werden verkregen door het opgegeven gehalte voor vers materiaal met 10 te vermenigvuldigen

** alleen de hoeden geanalyseerd

In tabel 3 worden de kwikkoncentraties van 5 soorten eetbare paddestoelen, verzameld in zes verschillende landen, met elkaar vergeleken. Ondanks het verschil in herkomst en het feit dat de analyses werden uitgevoerd in acht verschillende laboratoria, is de overeenkomst der resultaten opvallend. Zo zijn alle onderzoekers het er over eens dat Cantharellen weinig en dat Weidechampignons zeer vaak veel kwik bevatten!

LOOD

Een ander metaal waarover de milieu-hygiënist zich vaak zorgen maken is het lood. Het is dus niet te verwonderen dat men zich al spoedig afvroeg of paddestoelen in staat zouden zijn om, behalve kwik, ook lood op te hopen. In 1975 publiceerde de Duitse onderzoeker Leh (18) enige cijfers omtrent het loodgehalte van de in de handel verkrijgbare paddestoelen, zoals kweekchampignons. Hij vond gehalten die varieerden van 2 - 13,5 mg/kg met een gemiddelde waarde van 5,5 mg/kg, berekend op de droge stof. Stijve en

Besson (14) betrokken ook lood in hun studie over het voorkomen van toxische elementen in *Agaricus*-soorten. Zij vonden dat dit metaal aanwezig was in alle onderzochte soorten, maar het werd niet geakkumuleerd. Zo bevatte een serie *A. edulis* 7 tot 14 mg/kg, maar in de grond waarin de zwammen waren gegroeid werd 15 mg lood per kg gemeten.

Seeger (19) bewees afdoende dat paddestoelen niet bijzonder rijk zijn aan lood. Haar onderzoek omvatte 222 soorten, in totaal 494 monsters. Het gemiddelde gehalte van 1,06 mg/kg, op de verse paddestoel berekend, komt goed overeen met de loodconcentraties die doorgaans in groenten en fruit worden gevonden.

CADMIUM

In het bekende Periodiek Systeem der chemische elementen vormt kwikzilver een groep met de metalen zink en cadmium (Kolom IIB van Blok D, zie Uw scheikundeboek). Dit betekent dat de drie me-



Fig. 3. Akkerchampignons (*A. arvensis*) zijn in staat grote hoeveelheden cadmium in hun vruchtvlees te concentreren.

talen in fysisch en chemisch gedrag grote overeenkomst vertonen en men kwam dus al gauw op het idee om na te gaan of de kwikophopende paddestoelensorten ook een affiniteit voor de twee andere metalen zouden bezitten, waarbij vooral het giftige cadmium de belangstelling van de onderzoekers had. Stijve en Besson (14) rapporteerden hoge cadmiumconcentraties in een aantal *Agaricus*-soorten. Soms overtrof het cadmiumgehalte ruimschoots dat van kwik, hoewel de variatie van de concentraties binnen één soort beslist groter was. Bijzonder rijk aan cadmium waren vooral *A. arvensis* en *A. augustus*. Wat betreft het akkumulatievermogen voor dit metaal, de hierboven gedefinieerde concentratiefactor bedroeg 13-47 voor *A. edulis*, wat in dezelfde orde van grootte ligt als die van kwikzilver.

Ongeveer gelijktijdig onderzochten de Joegoslaven Byrne en Ravnik (20) 27 soorten paddestoelen op verschillende elementen en ook zij stelden vast dat bepaalde soorten, zoals de Vliegenschwam, ware cadmiumophopers zijn.

In 1977 signaleerde Collet uit Saarbrücken (21) bijzonder veel cadmium in *Agaricus*-soorten, vooral in *A. arvensis* en *A. abruptibulbus*. Hij vond een gemiddeld gehalte van maar liefst 4,65 mg/kg op de verse paddestoel, d.w.z. 14 maal meer dan de gemiddelde concentratie in andere "Egerlinge" en zelfs 330 maal zoveel als in de gekweekte *A. bisporus*! Laub, Waligorski en

Tabel 4

Het cadmiumgehalte van *Agaricus*-soorten

naar Laub, Waligorski en Woller (22)

	Aantal monsters	Cadmiumconcentraties in mg/kg	
		op vers materiaal	op de droge stof
<i>Rubescens</i> soorten	32	0,22	2,5
<i>Flavescentes</i> soorten uitgezonderd <i>A. xanthoderma</i>	36	3,7	33,8
<i>A. xanthoderma</i>	3	0,32	3,45

Woller (22) stelden vast dat het vooral de geel verkleurende champignons (Flavescentes) zijn, die dit metaal akkumulieren (Tabel 4). De rood wordende soorten, zoals *A. bisporus*, hebben weinig affiniteit voor cadmium. Dit werd bewezen door vergelijkende kweekproeven op met bekende hoeveelheden van dit metaal verrijkt kompost (Tabel 5).

Tabel 5

Ophoping van cadmium door de gekweekte champignon (*A. bisporus*)

naar Laub, Waligorski en Woller (22)

Hoeveelheid cadmium toegevoegd aan het substraat (kompost) in mg/kg	Cadmiumgehalte van de champignons in mg/kg	
	op vers materiaal	op de droge stof
0	0,05	0,36
1	0,17	1,24
0	0,03	0,21
10	1,0	7,05

Meisch en medewerkers (23) toonden aan dat de cadmiumconcentratie binnen het genus *Agaricus* enorm varieert, zulks in tegenstelling met de gehalten aan zink en koper. Zij analyseerden 113 monsters behorende tot 27 soorten en vonden de volgende variaties voor de drie metalen:

cadmium 0,1 tot 170 mg/kg	} berekend op de droge stof
zink 50 tot 300 mg/kg	
koper 20 tot 450 mg/kg	

De variatie van het cadmiumgehalte binnen één soort bleek ook verbluffend te zijn: Zo vond men in 13 exemplaren van *A. abruptibulbus* 2,37 - 77,9 mg/kg en in

6 exemplaren van *A. macrocarpus* 0,31-- 70,6 mg/kg

Verder stelden de auteurs vast dat deze variaties niet konden worden verklaard uit de verschillen in cadmiumgehalte van de bodem. Bij gebrek aan een betere verklaring neemt men nu het be-

staan van chemische rassen binnen één soort aan. Deze rassen zouden een verschillende affiniteit hebben voor cadmium, net als de diverse soorten.

Het grootste onderzoek naar het voorkomen van cadmium in diverse paddestoelen werd weer verricht door Seeger (24). Met typisch Duitse Gründlichkeit analyseerde zij 1049 monsters van 402 verschillende soorten en konstateerde dat 86,5% van de onderzochte paddestoelen minder dan 5 mg/kg cadmium bevatte. In 68% van het materiaal werd zelfs minder dan 2 mg/kg (op de droge stof) gemeten.

De meerderheid der fungi bevatte dus aanzienlijk minder dan 0,5 mg/kg berekend op de verse paddestoel, d.w.z. een concentratie die maar weinig verschilt van die welke in de meeste levensmiddelen wordt gevonden. In de meeste gevallen zal dus een konsument die per week 1 kg wilde paddestoelen (boleten, cantharellen) zoekt en eet, de duldbare wekelijkse dosis van 0,5 mg cadmium, aanbevolen door de experts van de Wereldgezondheidsorganisatie, niet overschrijden. Natuurlijk is het wel oppassen met de hierboven genoemde *Agaricus*-soorten, waarin Ruth Seeger de hoge cadmiumconcentraties bevestigde.

In tabel 6 worden de gemiddelde cadmiumgehalten, gerapporteerd door verschillende auteurs in 5 soorten paddestoelen, met elkaar vergeleken. De overeenkomst is redelijk te noemen, behalve voor *A. arvensis*, waar men verschillen konstateert die in dezelfde orde van grootte liggen als die welke reeds werden gesignaleerd door Meisch et al. (23).

Tabel 6

Cadmiumgehalte van 5 soorten paddestoelen naar opgaven van 5 laboratoria in verschillende landen

	Noorwegen	Bondsrepubliek Duitsland			Joegoslavië
	1977 (17)	1976 (21)	1977 (23)	1978 (24)	1976 (20)
<i>Cantharellus cibarius</i>	0,3	0,15	0,32	0,6	0,62
<i>Boletus edulis</i>	5,5	3,54	3,61	2,4	3,5
<i>Amanita muscaria</i>	17,4	—	25,5	15,5	14,1
<i>Lycoperdon perlatum</i>	1,3	1,22	1,65	2,1	2,75
<i>Agaricus arvensis</i>	—	46,5	18,1	1,3	1,56

Alle waarden in mg/kg op de droge stof

Het voorkomen van de potentieel toxische metalen kwik, lood en cadmium in eetbare paddestoelen werd door de populaire pers voorgesteld als het zoveelste bewijs van de voortschrijdende milieu-

verontreiniging. De uiterst sensationele behandeling van het onderwerp was echter ten dele de schuld van de onderzoekers zelf. Zo werden de resultaten van een te Saarbrücken verricht cadmium-onderzoek aan de journalisten van Der Spiegel bekendgemaakt, voordat er sprake was van publikatie in een wetenschappelijk tijdschrift. Het genoemde weekblad besteedde er twee bijzonder alarmerende "artikelen" aan, waarin het eten van alle wilde paddestoelen dringend werd afgeraden (25, 26). Vele mensen werden bang en menige Lebensmitteluntersuchungsanstalt werd overstroomd met vragen naar het al of niet giftig zijn van "essbare Wildpilze".

In Frankrijk ging het niet veel beter. Ongehinderd door kritische zin en kennis van de moderne talen brouwde daar ene heer Azema uit de beschikbare wetenschappelijke publikaties een absurd verhaal in elkaar, waarin de arme paddestoeleneter het afgrijselijk lot van de door methyalkwik vergiftigde vissers uit de Japanse Minamatabaai in het vooruitzicht werd gesteld. Dit verhaal presenteerde hij als lezing in verschillende Franse steden, waarbij de lokale pers het hare bijdroeg aan de paniekzaaijerij. Wonderlijk genoeg namen de Franse toksikologen de man voldoende serieus om hem zijn verhaal te laten vertellen tijdens een te Pont à Mousson gehouden symposium over giftige paddestoelen, dat georganiseerd werd door le Groupement français des Centres Anti-Poisons. Achteraf werd zijn bijdrage nog opgenomen in de Comptes Rendus van het symposium, waar het ongewild een komische noot geeft aan een verzameling zeer serieuze artikelen. Men kan er o.a. in lezen dat eetbare paddestoelen door hun kwikgehalte gevaarlijker zijn dan *Amanita phalloides* (27). Gezien het feit dat wildgroeiende paddestoelen en zelfs kultuurchampignons kwantitatief een welhaast te verwaarlozen plaats in de menselijke voeding innemen, levert de aanwezigheid van aanmerkelijke concentraties van kwik en cadmium in enkele zelden gegeten soorten nauwelijks enig gevaar op. Alleen onze oosterburen hebben (welhaast gedwongen door de absurde verhalen in de sensatiepers) het noodzakelijk geacht om "Empfehlungen zur Verkehrseinschränkung von Speisepilzen" te publiceren (28, 29). Hierin wordt de konsument aangeraden niet meer dan 200-250 g in het wild verzamelde paddestoelen per week te eten. Het feit dat een enkele liefhebber af en toe deze hoeveelheid wil overschrijden, wordt niet als bezwaarlijk gezien. Bepaalde paddestoelen, zoals de wildgroeiende *Agaricus*-soorten, moeten vanwege hun hoog cadmiumgehalte van de tafel worden geweerd, of tenminste niet te vaak worden gegeten. Verder wordt (naar het advies van Ruth Seeger (12)) de konsument op het hart gedrukt om voor de toebereiding lamellen en buisjes te verwijderen.

Zelfs indien men regelmatig paddestoelen at, is het nog lang

niet zeker dat het kwik, lood en cadmium een nadelige werking zouden hebben op het organisme. Zo staat het niet vast of deze metalen, in de chemische vorm waarin zij in de paddestoelen voorkomen, werkelijk toxisch zijn. Bovendien wordt de giftigheid van een element sterk beïnvloed door de andere metalen of metalloïden die tegelijkertijd aanwezig zijn. Om deze reden en ook uit eenvoudige wetenschappelijke nieuwsgierigheid wordt er in enkele laboratoria nog steeds ijverig gezocht naar andere elementen in paddestoelen. Ofschoon dit onderzoek nog lang niet is afgesloten, is het interessant om enige recente ontdekkingen kort te vermelden. Zo werden de volgende, niet zeer algemene, elementen ook in fungi aangetroffen:

SELENIUM

Selenium, ook wel seleen genoemd, is een element dat in zijn chemische eigenschappen veel lijkt op zwavel, maar dat veel zeldzamer is. Ofschoon het vroeger beschouwd werd als giftig en zelfs kankerverwekkend, wijzen ontdekkingen van de laatste 20 jaren er op dat dit element (in kleine hoeveelheden) eigenlijk onontbeerlijk is voor de gezondheid van verscheidene hogere zoogdieren. Zo wordt aan veevoeder tegenwoordig vaak selenium toegevoegd. Voorts hebben dierproeven uitgewezen dat selenium de giftige werking van zware metalen belangrijk verzwakt. Zo verdragen ratten veel meer kwik en zelfs het hoogst giftige methylkwik als hun voer tegelijkertijd selenium bevat. Een dergelijk antagonisme bestaat ook tussen cadmium en selenium. Gezien het veelvuldig voorkomen van de twee genoemde metalen in fungi, werd het interessant gevonden om na te gaan of kwik en cadmium ophopende soorten ook selenium zouden bevatten.

De Vliegenschimmel was de eerste paddestoel die herkend werd als een echte seleenakkumulator: in 1964 vond de Australiër Watkinson 8,1-17,8 mg/kg seleen in deze paddestoel, terwijl de gronden, waarop hij zijn materiaal had verzameld slechts 0,77-1,52 mg/kg bevatten (30). Tien jaren later vonden Stijve en Cardinale (31) dat paddestoelen die rijk waren aan kwik, ook een opmerkelijk hoog seleengehalte hadden. De auteurs vonden weliswaar geen strikte correlatie tussen de concentraties van beide elementen, maar de waarneming werd door uitgebreider onderzoek bevestigd (14, 17, 32). Er zijn enkele uitzonderingen, zoals *Clitocybe nebularis*, die wel veel kwik, maar nagenoeg geen seleen bevat.

Het gehalte aan selenium binnen het paddestoelenrijk schommelt tussen 0,012 en 20 mg/kg op de droge stof. Paddestoelen die op hout groeien en Ascomyceten zijn erg arm aan dit element. Daar staat tegenover dat *Amanita muscaria*, enkele *Agaricus*-soorten en *Boletus*-soorten heel wat seleen kunnen bevatten. In *Boletus edu-*

lis, het Eekhoorntjesbrood, is niet minder dan 10 mg/kg gevonden (20, 31, 34).

Het is interessant om te vermelden dat de verdeling van selenium in de verschillende delen van het vruchtlichaam van *B. edulis* dezelfde is als die hierboven werd vermeld voor kwikzilver: zo vindt men in steel, hoedvlees en buisjes respectievelijk 6,35, 7,65 en 16,3 mg Se/kg droge stof (33).

BROOM

De eigenschappen van dit element lijken veel op die van chloor en haar zouten komen dan ook, tezamen met het natriumchloride, voor in zeewater. Het is niet bekend of broom een rol speelt in de biochemie van planten of dieren. Hogere planten bevatten doorgaans slechts enkele mg/kg, uitgezonderd sla en tomaten die het vermogen hebben om oplosbare broomzouten uit de grond op te nemen en in hun weefsels te accumuleren.

Byrne en Ravnik (20) bepaalden het broomgehalte van enkele paddestoelen en vonden in 4 *Amanita*-soorten 30-200 mg/kg. In de meeste andere zwammen vonden ze gemiddeld 2 mg/kg met uitzondering van *B. edulis*, die 10 tot 15 maal meer bleek te bevatten. Stijve en Glutzenbaum (35) onderzochten een groot aantal *Amanita*'s en stelden vast dat hun broomgehalte zeer uiteenliep. De hoogste waarden werden gevonden in *A. muscaria* en *A. phalloides* en de laagste in de sectie *Vaginaria*. Analyse van de drie dodelijke *Amanita*'s gaf een interessant resultaat: *A. verna* bleek bijna net zoveel broom te bevatten als *A. phalloides*, wat weer eens de nauwe verwantschap tussen beide soorten onderstreept. De duidelijk verschillende *A. virosa* had een veel lagere broomconcentratie.

MANGAAN

In 1977 publiceerden Schmitt, Meisch en Reinle (36) de resultaten van een uitgebreid onderzoek naar het voorkomen van mangaan in fungi. Mangaan is een metaal dat wat op ijzer lijkt. Het is een essentieel element en speelt een grote rol in bepaalde enzymatische processen. Ophoping van mangaan werd eigenlijk alleen vastgesteld in enkele Tremellales en Gasteromyceten. De vier Phallales die de auteurs in hun onderzoek betrokken bleken ongevoelig te zijn aan dit element: zo vond men bijna 2000 mg/kg in het heksenei van *Anthurus archeri*, en ook de ons meer bekende *Phallus impudicus* bleek nogal veel te bevatten.

Het is niet onmogelijk dat dit mangaan ingeschakeld wordt bij de chemische processen die zich afspelen als het vruchtlichaam het heksenei verlaat. Het is bekend dat tijdens die pro-

cessen CO_2 wordt ontwikkeld (37) en dat er, behalve een heel kompleks van reukstoffen, ook in korte tijd verrassend veel glukose wordt vrijgemaakt (37, 38, 39). De laatste reactie heeft een duidelijk enzymatisch karakter en mangaan aktiveert immers vele enzymatische processen.

ARSENICUM

Dit beruchte giftige element komt in zeer lage concentraties (doorgaans uitgedrukt in mg per 1000 kg) voor in alle levende wezens. Enkel in zee levende schaal- en schelpdieren bevatten hoge concentraties arsenicum, nl. tot enige tientallen mg per kg. Dit arsenicum is echter aanwezig in de vorm van enkele niet giftige organische verbindingen, die door de mens nagenoeg intact worden uitgescheiden.

Tot dusver heeft men in paddestoelen geen spektakulaire arseenconcentraties gevonden, al ligt het gemiddelde gehalte aan dit element zeker hoger dan dat van groene planten (20). Er is echter een markante uitzondering, namelijk *Laccaria amethystina*, een eetbare soort, hoewel van zeer ondergeschikte culinaire betekenis, die maar liefst 182 mg/kg arseen zou bevatten! (40). In welke vorm dit element aanwezig is, en of nauw verwante soorten als *L. laccata* ook arsenofiel zijn, is nog onbekend.

Er mag worden verwacht dat de paddestoelen nog menige verrassing in petto hebben. Zo verscheen er eind 1979 nog een artikel van enkele Joegoslavische auteurs (40), waarin werd vermeld dat sommige fungi een duidelijke affiniteit hebben voor edele metalen. Zo zouden Weidechampignons, alsmede andere *Agaricus*-soorten meer dan 130 mg/kg zilver kunnen akkumulieren. Ook werd bericht dat goud wordt opgehoopt, al zijn de concentraties van dit metaal in de paddestoelen veel minder spectaculair, daar die zo'n faktor 1000 lager liggen.

De auteur hoopt er in te zijn geslaagd om, ook voor niet-specialisten, een overzicht te hebben gegeven omtrent het voorkomen van mogelijk toxische elementen in fungi. Ondanks alle publikaties van de laatste 10 jaren is onze kennis van dit onderwerp nog zeer onvolledig. Er zijn nog heel wat ontdekkingen te doen en beweringen te staven, alvorens er een vervolg op dit artikel kan worden geschreven.

Summary

A review is given on the occurrence of a number of potentially toxic elements in fungi, the most important being mercury

and cadmium, which are often encountered at appreciable levels in species of the genus *Agaricus*. The toxicological significance of these findings is briefly discussed. Other elements that are accumulated to a surprising extent by some species of fungi are vanadium, selenium, manganese, bromine, arsenic, silver and even gold.

Résumé

L'auteur passe en revue un certain nombre d'éléments potentiellement toxiques qu'on trouve dans les champignons. Parmi ces éléments, les plus importants sont le mercure et le cadmium, que l'on rencontre très souvent à des concentrations appréciables dans les membres du genre *Agaricus*. Les aspects toxicologiques de la présence de ces métaux lourds dans les champignons comestibles sont discutés brièvement. Les autres éléments accumulés par certaines espèces de champignons sont le vanadium, sélénium, manganèse, brome, arsénique, argent et même l'or.

Literatuur

1. Goudot, A. et Bertrand, D. (1962). Les Oligoéléments Collection "Que sais-je?" Presses Universitaires de France.
2. Meisch, H.U., Schmitt, J.A. und Reinle, W. (1978). Schwermetalle in Höheren Pilzen, III. Vanadium und Molybdän. Z. Naturforsch. 33c, 1-6.
3. Bayer, E., Kneifel, H. (1972). Isolation of Amavadine, a Vanadiumcomplex occurring in *Amanita muscaria*. Z. Naturforsch. 27B, 207.
4. Bertrand, G. et Bertrand, D. (1946). Recherches sur le rubidium chez les cryptogames. C.R. Acad. Sci. 222, 572-576.
5. Stegnar, P. et al. (1973). The accumulation of mercury by, and the occurrence of methyl mercury in, some fungi. Chemosphere 2, 57-63.
6. Stijve, T. and Roschnik, R. (1974). Mercury and methyl mercury content of different species of fungi. Trav. chim. aliment. hyg. 65, 209-220.
7. Woldich, H. und Pfannhauser, W. (1975). Der Quecksilbergehalt von Speisepilzen. Deutsche Lebensmittel-Rundschau 71, 5, 177-178.
8. Rauter, W. (1975). Pilze als Indikatoren für Quecksilberimmissionen am Standort einer Chlor-Alkali-Elektrolyse. Z. Lebensm. Unters. - Forsch. 159, 149-151.
9. Quinche, J.P., Bolay, A. et Dvorak, V. (1976). La pol-

10. Quinche, J.P. (1976). La pollution mercurielle de diverses espèces de champignons. *Revue suisse Agric.* 8 (5) 143-148.
11. Seeger, R. (1976). Quecksilbergehalt der Pilze. *Z. Lebensm. Unters. - Forsch.* 160, 303-312.
12. Seeger, R. (1976). Die Verteilung des Quecksilbers in den Fruchtkörpern von Steinpilzen und Champignons. *Z. Lebensm. Unters. - Forsch.* 161, 115-117 (1976).
13. Aichberger, K. (1977). Untersuchungen über den Quecksilbergehalt österreichischer Speisepilze und seine Beziehungen zum Rohproteingehalt der Pilze. *Z. Lebensm. Unters. - Forsch.* 163, 35-38.
14. Stijve, T. and Besson, R. (1976). Mercury, cadmium, lead and selenium content of mushroom species belonging to the genus *Agaricus*. *Chemosphere* 2, 151-158.
15. Pallotti, G., Bencivenga, B. et Vegliante, A. (1976). Contenuto in mercurio totale di funghi selvatici e coltivati. *Industrie alimentari*, 57-60.
16. Wennig, R., Wennig Battin, T. et Jungblut, F. (1978). Contamination des champignons par le mercure, publié dans "Champignons Toxiques". *Compte rendu de la Réunion du Groupement Français des Centres Anti-Poisons*. Pont à Mousson, 26 mai 1977. pp. 177-183. Ed. Masson, Paris.
17. Allen, R.O. and Steinnes, E. (1978). Concentrations of some potentially toxic metals and other trace elements in wild mushrooms from Norway. *Chemosphere* 4, 371-378.
18. Leh, H.P. (1975). Bleigehalte in Pilzen. *Z. Lebensm. Unters. - Forsch.* 157, 141-142.
19. Seeger, R. (1976). Blei in Pilzen. *Z. Lebensm. Unters. - Forsch.* 162, 7-10.
20. Byrne, A.R., Ravnik, V. and Kosta, L. (1976). Trace element concentrations in higher fungi. *Sci. Total Environ.* 6, 65-78.
21. Collet, P. (1977). Die Bestimmung von Schwermetallspuren in Lebensmitteln mit Hilfe der Inverspolarographie II. Ueber den Gehalt von Blei, Cadmium und Kupfer in Speisepilzen. *Dtsch. LebensmittelRdsch.* 73, 75-82.
22. Laub, E., Waligorski, F. und Woller, R. (1977). Ueber die Cadmiumanreicherung in Champignons. *Z. Lebensm. Unters. - Forsch.* 164, 269-271.
23. Meisch, H.U., Schmitt, J.A. und Reinle, W. (1977). Schwermetalle in höheren Pilzen. Cadmium, Zink und Kupfer. *Z. Naturforsch.* 32c, 172-181.
24. Seeger, R. (1978). Cadmium in Pilzen. *Z. Lebensm. Unters. - Forsch.* 166, 23-24.
25. *Der Spiegel* (1976). no. 43, 258-261.
26. *Der Spiegel* (1976). no. 45, 100-108.

27. Azema, R.C. (1978). La pollution mercurique des champignons, publié dans "Champignons toxiques". Compte rendu de la Réunion du Groupement Français des Centres Anti-Poisons. Pont à Mousson 26 mai 1977. p.p. 185-202. Ed. Masson, Paris.
28. Lorenz, H., Kossen, M.Th. und Käferstein, F.K. (1978). Blei, Cadmium und Quecksilbergehalte in Speisepilze. Bundesgesundheitsblatt 21, 202.
29. Empfelungen zur Verkehrseinschränkung von Speisepilzen. (1978). Mitteilungen aus dem Bundesgesundheitsamt, Bundesgesundheitsbl. 21, 204.
30. Watkinson, J.H. (1964). A selenium-accumulating plant of the humid regions: *Amanita muscaria*. Nature, June 20, 1239-1240.
31. Stijve, T. and Cardinale, E. (1974). Selenium and mercury content of some edible mushrooms. Trav. chim. aliment. hyg. 65, 476-478.
32. Stijve, T. Ongepubliceerd werk.
33. Stijve, T. (1977). Selenium content of mushrooms. Z. Lebensm. Unters. - Forsch. 164, 201-203.
34. Stijve, T. et Philippossian, G. (1978). Dosage de faibles concentrations de sélénium dans différents substrats par chromatographie en phase gazeuse. Trav. chim. aliment. hyg. 69, 74-84.
35. Stijve, T. and Glutzenbaum, B. Inorganic bromide levels in fungi belonging to the Amanitaceae. Paper submitted for publication.
36. Schmitt, J.A., Meisch, H.U. und Reinle, W. (1977). Schwermetalle in höheren Pilzen. Mangan und Eisen. Z. Naturforsch. 32c, 712-723.
37. Freund, B. (1967). Die Geruchstoffe der Stinkmorchel, *Phallus impudicus*. L. Diss. Marburg.
38. Stijve, T. (1965). Een chemisch onderzoek van de Grote Stinkzwam. Coolia 11, 40-41.
39. Stijve, T. (1966). Iets over de geurontwikkeling bij de Grote Stinkzwam. Coolia 13, 20-22.
40. Byrne, A.R., Dermelj, M. and Vakselj, T. (1979). Silver accumulation by fungi. Chemosphere 10, 815-821.

=====