Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 86 (1995)

Heft: 5

Artikel: Vorkommen von Arsen, Blei, Cadmium, Quecksilber und Selen in Zuchtpilzen = Occurrence of arsenic, lead, cadmium, mercury and selenium in cultivated mushrooms

Autor: Haldimann, Max / Bajo, Claudine / Haller, Theres

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983640

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 12.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **86**, 463–484 (1995)
Eingegangen 4. August 1995. Angenommen 14. August 1995

Vorkommen von Arsen, Blei, Cadmium, Quecksilber und Selen in Zuchtpilzen

Occurrence of Arsenic, Lead, Cadmium, Mercury and Selenium in Cultivated Mushrooms

Key words: AAS, ICP-MS, Cultivated mushrooms, Comparison of methods, Trace elements

Max Haldimann, Claudine Bajo**, Theres Haller**, Tanja Venner** und *Bernhard Zimmerli**

Einleitung

Mit der weltweit ansteigenden Produktion von Zuchtpilzen nimmt auch deren Bedeutung in der Ernährung zu. Zu den wichtigsten Arten gehören der *Agaricus bisporus* (Garten- oder Zuchtchampignon), der *Pleurotus ostreatus* (Seitling, Austernpilz) und der *Lentinula edodes* (Shii-Take). Im Gegensatz zu wildwachsenden Pilzen gibt es in der Literatur nur wenig Angaben über die Gehalte an essentiellen und nichtessentiellen Spurenelementen in gezüchteten Pilzen (1–8).

Pilze nehmen im Vergleich zu Pflanzen aus dem Boden bedeutende Mengen an Metallen auf. Art und Ausmass der Aufnahme von Spurenelementen ist gattungs- und artenspezifisch. Die Konzentrationsbereiche können über mehrere Grössenordnungen schwanken. Bezüglich der Fähigkeit zur Spurenmetallaufnahme bestehen keine wesentlichen Unterschiede zwischen Wild- und Zuchtpilzen. Verglichen mit Pflanzen zeigen Pilze in der Regel eine höhere Toleranz gegenüber phytotoxisch wirkenden Elementen, wie zum Beispiel Zink, Cadmium oder Quecksilber (9, 10). Die Tatsache, dass Zuchtpilze meistens tiefere Konzentrationen aufweisen, ist darin begründet, dass unter den spezifischen Zuchtbedingungen die Aufnahme von unerwünschten Elementen minimal bleibt.

Es erscheint daher vernünftig, die Gehalte von Zuchtpilzen an unerwünschten Elementen wie Blei, Cadmium und Quecksilber im Sinne einer «guten Herstel-

* Bundesamt für Gesundheitswesen, Bern
** Kantonales Laboratorium Aargau, Aarau

lungspraxis» lebensmittelrechtlich zu begrenzen, zum Beispiel im Hinblick auf die potentielle Verwendung von Müllkompost als Substrat (11, 12).

Lentinula und *Pleurotus* (13–15) haben die Fähigkeit, Lignin und Zellulose zu zersetzen. Beide wachsen auf stickstoffarmen Substraten. Der *Pleurotus ostreatus* wird auf landwirtschaftlichen Abfällen wie Getreide-, Raps- oder Leinstroh bei einem pH-Wert über 3 gezüchtet, ideal ist der Bereich 6,5–7. Der *Lentinula edodes* entwickelt sich auf Holzsägespänen oder -mehl, teilweise mit Zusätzen von Kleie und Stroh; wobei ein pH-Wert 4 optimal ist. Demgegenüber wachsen Champignons auf stickstoffreichen Substraten wie Müllkompost, Pferde- oder Hühnermist.

Ziel dieser Arbeit war es, im Hinblick auf die Neuherausgabe der Fremd- und Inhaltsstoffverordnung (FIV) die vorgeschlagenen Toleranzwerte für Cadmium, Blei und Quecksilber hinsichtlich ihrer «Praxisgerechtheit» zu überprüfen[1]. Zusätzlich sollten Daten über das Vorkommen von Selen und Arsen in Zuchtpilzen erarbeitet werden. Auch die fachtechnische Zusammenarbeit bezüglich der analytischen Qualitätssicherung zwischen zwei Laboratorien sollte erprobt werden. Im Labor 1 (KL-AG) wurden Blei, Cadmium und Quecksilber mit Atomabsorptionsspektrometrie gemessen, im Labor 2 (BAG) wurden mit ICP-MS neben diesen Elementen zusätzlich noch Arsen und Selen bestimmt.

Experimentelles

Sämtliche in dieser Arbeit aufgeführten Konzentrationswerte beziehen sich, falls nichts anderes angegeben ist, auf die Trockenmasse (gilt auch für die zum Vergleich angegebenen Lebensmittel).

Pilzproben

Die Erhebung von 41 frischen Kulturpilzen erfolgte im Mai 1994 bei 19 verschiedenen schweizerischen Züchtern. Unter diesen Pilzen waren auch 3 ausländische Proben. Dabei handelte es sich um Champignons (*Agaricus bisporus,* braune und weisse Sorten, $n = 29$), Austernpilze (*Pleurotus ostreatus,* $n = 7$) und Shii-Take (*Lentinula edodes,* $n = 5$). Gemäss Züchterangaben wurde für die Champignonzucht vorwiegend Pferde- und Hühnermist verwendet. Vereinzelt wurde auch noch Gips zugesetzt. Für den Austernpilz wurde Weizen-, Roggen-, Raps- oder auch Leinstroh verwendet. Der Shii-Take-Pilz wurde auf Sägemehl gezüchtet. Um die Fruchtkörperbildung zu begünstigen, wurde bei den Champignons jeweils noch Deckerde verwendet, dabei handelte es sich um kommerzielle Produkte der Firmen Euroveen oder Hug.

[1] In den letzten Jahren haben vereinzelt kantonale Laboratorien Zuchtpilze wegen Überschreitung des Toleranzwertes für Blei beanstandet.

Chemikalien

AAS: Zinn(II)-chlorid 5% in Salzsäure 2%, Kaliumpermanganat 5%, Wasserstoffperoxid 30% puriss, Salpetersäure 65%, Matrixmodifierlösung: 0,1 g $Mg(NO_3)_2$ p. a. + 2,0 g $NH_4H_2PO_4$ p. a. auf 100 ml H_2O, Blei-, Cadmium- und Quecksilberstandardlösungen, jeweils 1 g/l in 0,5 M Salpetersäure (Merck).

ICP-MS: Salpetersäure suprapur, 65% (Merck), Merck Multi-Elementstandard VI (30 Elemente) und Selenstandard (92,2 ± 0,5% ^{82}Se) 149 mg Se /ml in 2,6% Salpetersäure (Cambridge Isotope Laboratories).

Probenvorbereitung

Die Vorbereitung der Proben erfolgte im Labor 1 entsprechend dem verzehrsbereiten Zustand. Dazu wurden jeweils etwa 0,5–1 kg Frischpilz mit einem Messer (Chromstahl) trocken gerüstet, sowohl Mycel- und Substratreste als auch faule und verschimmelte Stellen wurden entfernt. Die gerüsteten Proben wurden unter fliessendem Wasser gewaschen und nach dem Abtropfen in einem Sieb mit Haushaltpapier abgetupft. Danach wurden die Pilze der Länge nach in 2–5 mm dicke Scheiben geschnitten und auf eine tarierte, mit Backpapier bedeckte Chromstahlschale verteilt und gewogen. Die Schale wurde in einen Umluftofen gegeben und die Pilze bei 40 °C bis zum Erreichen der Gewichtskonstanz 3 Tage getrocknet[2] (Restwassergehalt 1–2%). Jeweils etwa 10 g jeder Pilzprobe wurden in einer Ultrazentrifugalmühle (Retsch), mit Sieb (0,5 mm) und Rotor aus Titan, gemahlen und homogenisiert.

Mikrowellenaufschluss

Die Proben wurden vor der AAS-Messung in einem mit sechs 100-ml-Teflonbomben bestückten Mikrowellenofen MLS 1200 (Microwave Laboratory Systems, 1200 W Nennleistung) aufgeschlossen. Jeweils 0,35 g Pilzpulver wurden genau abgewogen, mit 3 ml Salpetersäure und 0,5 ml Wasserstoffperoxid überschichtet. Der Ofen wurde nach folgendem Ablauf betrieben: 10 min auf 25% (der maximalen Nennleistung); 2 min auf 0%; 6 min auf 50%; 1 min auf 0%, 6 min auf 25%; anschliessend wurde während 3 min gekühlt.

Hochdruckaufschluss für ICP-MS-Messungen

Die Proben wurden im Hochdruckverascher HPA (Kürner) in 35-ml-Quarzgefässen mineralisiert. Jeweils 0,3–0,4 g des Pilzpulvers wurden genau in die Gefässe eingewogen und mit 2 ml konzentrierter Salpetersäure überschichtet, sofort mit

[2] Der Einfluss der Trocknung hinsichtlich Kontamination mit Blei wurde mit einem Glucosepulver untersucht; auch nach drei Tagen war der Bleigehalt nicht signifikant erhöht.

Teflonband abgedichtet und mit dem plangeschliffenen Deckel aus Quarz verschlossen. Bei 100 bar Anfangsdruck im Autoklav wurde nach folgendem Temperaturprogramm mineralisiert: 30 min 80–110 °C und 90 min 260 °C. Die Aufschlusslösungen wurden in graduierten Polypropylenröhrchen (Semadeni) mit entionisiertem Wasser auf 5,0 ml verdünnt (Probenlösung).

Bestimmung mittels AAS

Blei, Cadmium und Quecksilber wurden mit einem AA-Spektrometer Perkin-Elmer 5100 PC bestimmt. Für jedes Einzelelement sind die Geräteeinstellungen und Messbedingungen in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die Blindwertkonzentrationen lagen bei 0,1 ng Cd/ml, 2 ng Pb/ml und 3 ng Hg, dies entspricht etwa 1 ng Cd/g, 22 ng Pb/g und 80 ng Hg/g im Pilz.

Tabelle 1. Geräteeinstellungen und Messbedingungen für die AAS

Parameter	Cd	Pb	Hg
AAS-Technik	Graphitrohr	Graphitrohr	Kaltdampf mit Amalgambildung
Zubehör	HGA-600	HGA-600	MHS-20 Hydridsystem
Hohlkathodenlampe	Cd	Pb	Hg
Wellenlänge (nm)	228,8	283,3	253,6
Spalt	0,7	0,7	0,7
Veraschungstemperatur (°C)	900	1000	–
Atomisierungstemperatur (°C)	1600	1800	–
Küvettentemperatur (°C)	–	–	180
Auswertung über	Fläche	Fläche	Höhe
Kalibration	extern	Standard-addition	extern
Standardlösungen:			
– Milieu	HNO_3 0,2%	Pilzmatrix[1]	leicht sauer, Spuren $KMnO_4$
– Konzentration (ng/g)	0,5; 1,0; 2,0	5; 10; 20	3,0; 10; 30 ng
Messprobe:			
– Verdünnung Aufschlusslösung	20 mal	unverdünnt	unverdünnt
– Volumen (µl)	20	20	100 bis 500
– Volumen Matrixmodifier (µl)	10	10	–

[1] Pro Pilzart wird eine Kalibration in einer aufgeschlossenen Probe mit 3 Zugaben von Standardlösungen durchgeführt.

Bestimmung mittels ICP-MS

Ein ICP-MS Elan 5000 (Perkin-Elmer/Sciex), mit dem Probengeber AS-90 (Perkin-Elmer) und dem Ultraschallzerstäuber USN-100 (Spectro) wurde unter den folgenden spektroskopischen Bedingungen betrieben: *dwell time* 25 ms, *sweeps/reading* 30 und *replicates* 5. Argonflüsse: 15 l/min bei 1 kW für das Plasma, 0,8 l/min als Hilfsgas und 0,89 l/min für den Zerstäuber. Spülzeiten: *read delay* 100 s und *wash time* 140 s.

Die folgenden Isotope wurden in der 6fach verdünnten Probenlösung gemessen: ^{75}As, ^{114}Cd und ^{208}Pb. Die Kalibration erfolgte gegen externe Bezugslösungen in Salpetersäure 5%: 2,5 und 5 ng/ml für Cadmium, Blei und Quecksilber sowie 25 und 50 ng/ml für Arsen. Zur Korrektur von Fluktuationen und Drifteffekten wurden die folgenden internen Standards verwendet: Yttrium für Arsen, Indium für Cadmium und Bismut für Blei. Selen wurde in einer speziellen Serie, in der 2fach verdünnten Probenlösung durch Isotopenverdünnungsanalyse bestimmt. Die ungefähren Selenkonzentrationen wurden zuvor in einer orientierenden Messung ermittelt. Danach wurde jeder Probenlösung soviel ^{82}Se-Standard zugesetzt, dass sich zum Referenzisotop ^{78}Se ein Intensitätsverhältnis von etwa 1 ergab (kleinster Fehler).

Die entsprechenden Blindwerte wurden bei beiden Kalibrationsverfahren abgezogen. Für Blei und Quecksilber lagen die Blindwertkonzentrationen nach dem Durchlaufen des Aufschlussprozesses im Bereich von 0,1–0,2 ng/ml, für Arsen im Mittel bei 0,03 ng/ml und für Cadmium < 0,02 ng/ml. Dies entspricht etwa 6 ng/g Blei oder Quecksilber, 1 ng/g Arsen oder 0,5 ng/g Cadmium im Pilz. Bei der Isotopenverdünnungskalibration für die Messung von Selen wird durch die Subtraktion des Blindwertsignals gleichzeitig auch der unspezifische Beitrag von $[^{40}Ar^{38}Ar]^+$ bei $m/e = 78$ eliminiert.

Resultate und Diskussion

Analytik

Methodenvergleich AAS mit ICP-MS

Cadmium: Da die Messwerte nicht gleichmässig über den Konzentrationsbereich verteilt waren, wurde zum Abschätzen von proportionalen und konstanten Unterschieden zwischen den beiden Methoden die Regressionsgeraden ($y_{AAS} = a + b \cdot x_{ICP}$) sowohl für den tiefen als auch für den hohen Konzentrationsbereich berechnet (Abb. 1). Die Lage einer entsprechenden Regressionsgeraden über den ganzen Bereich berechnet würde zu sehr von den hohen Werten beeinflusst. Die Residuen liegen im Wahrscheinlichkeitsdiagramm (Standardnormalverteilung, nicht graphisch dargestellt) auf einer Geraden und sind somit normal verteilt, mit Ausnahme eines einzelnen Wertes, der als Ausreisser eliminiert wurde. Wenn sich

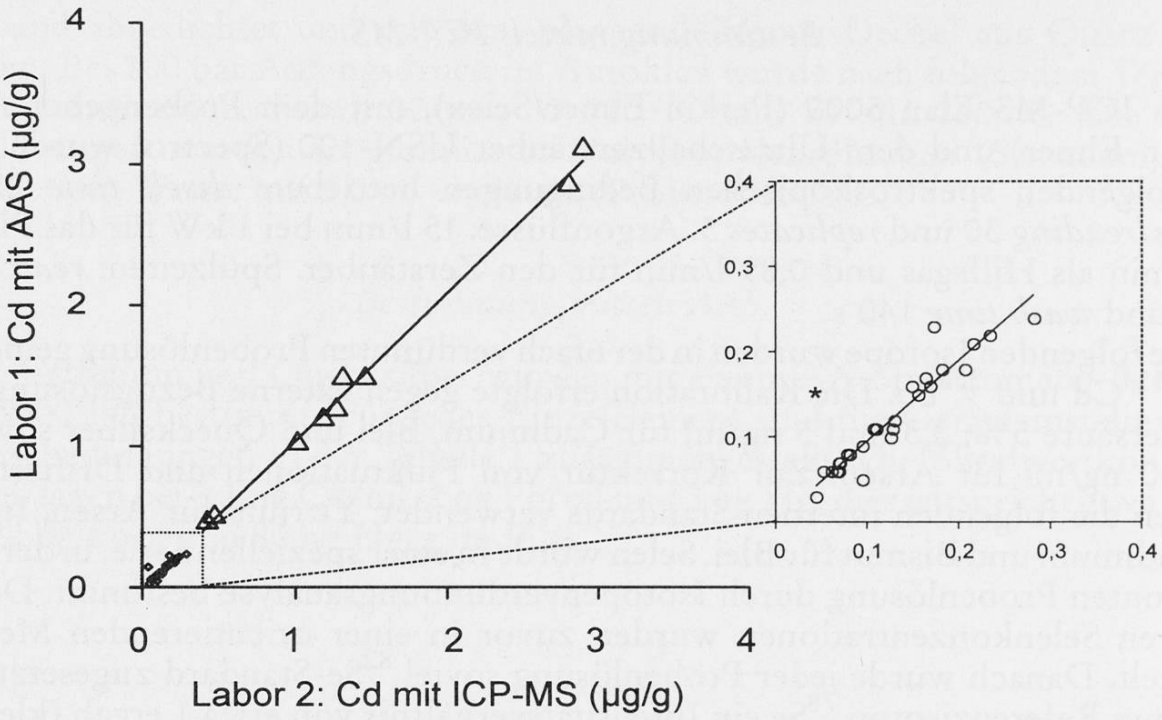

Abb. 1. Vergleich der mit ICP-MS und GF-AAS gemessenen Cadmiumkonzentrationen in den Pilzproben (n = 36) mit den entsprechenden Regressionsgeraden, im tiefen Bereich (r = 0,954) bis 0,3 µg/g und im hohen Bereich (r = 0,997) bis 3 µg/g
* = Ausreisser (siehe Text).

beide Methoden nur durch zufällige Fehler unterscheiden, beträgt der Wert für $a = 0$, beziehungsweise für $b = 1$; in beiden untersuchten Konzentrationsbereichen ist dies der Fall (Tabelle 2); konstante ($a \neq 0$) oder proportionale ($b \neq 1$) Abweichungen zwischen den Messwerten der beiden Laboratorien beziehungsweise Methoden sind nicht nachweisbar.

Blei: Bezüglich der Bestimmungsgrenze[3] unterscheiden sich die beiden Methoden. Diese liegt für die AAS im getrockneten Pilz bei etwa 80 ng/g, beziehungsweise für die ICP-MS bei etwa 7 ng/g. Dies hat zwei Gründe: hohe Blindwerte und geringere Empfindlichkeit der AAS-Methode.

Der Methodenvergleich mittels Regressionsgerade (Abb. 2, Tabelle 2) ergibt keine Hinweise auf Unterschiede bei der Analytik. Infolge der grösseren Streuung der Messwerte ist jedoch bei der Bleibestimmung mit einem grösseren Fehler zu rechnen (Abb. 2).

Quecksilber: Die ICP-MS konnte mit der gewählten Versuchsanordnung nur bedingt als Vergleichsmethode eingesetzt werden, da diese Technik im Gegensatz zur Kaltdampf-AAS weniger empfindlich ist und dieses Element zudem nur sehr schwer ausgewaschen werden kann, so dass «Memoryeffekte» auftreten. Immerhin bestätigte die ICP-MS-Methode die mit der Kaltdampf-AAS gemessenen Resultate soweit, dass in keiner Probe höhere Quecksilberkonzentrationen als 0,2 µg/g gefunden wurden.

[3] Die kleinste Konzentration, die in einer Probe mit vorgegebener Präzision noch bestimmt werden kann.

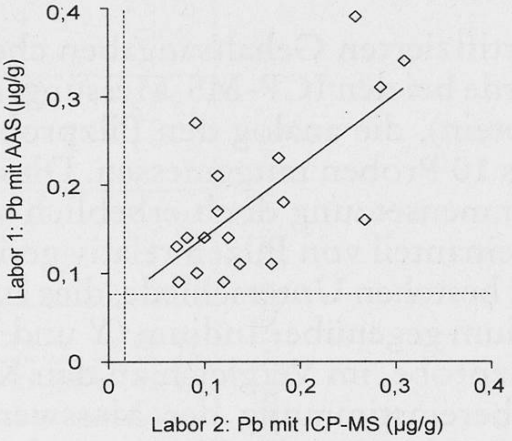

Abb. 2. Vergleich der mit ICP-MS und GF-AAS gemessenen Bleikonzentrationen in den Pilzproben (n = 18) mit der entsprechenden Regressionsgeraden (r = 0,693). Die gestrichelten Linien markieren die entsprechenden Bestimmungsgrenzen der beiden Methoden

Tabelle 2. Methodenvergleich, AAS (Labor 1) mit ICP-MS (Labor 2): $y_{AAS} = (a \pm s_a) + (b \pm s_b) \cdot x_{ICP}$

Element	Bereich (µg/g)	$a \pm s_a$ (µg/g)	$b \pm s_b$ (–)	t_a[1]	t_b[1]	t-Wert (0,95)	Werte-paare
Cadmium	< 0,4	0,001 ± 0,008	0,945 ± 0,060	0,12	0,92	2,06	27
Cadmium	0,4–3,0	-0,009 ± 0,047	1,045 ± 0,028	0,19	1,61	2,37	9
Blei	< 0,4	0,060 ± 0,036	0,806 ± 0,210	1,67	0,92	2,12	18

1 $|t_a| = a/s_a$ oder $|t_b| = (b-1)/s_b$

Arsen- und Selenmethodik

Arsen und Selen sind Elemente, die mittels ICP-MS nur mit gewissen Schwierigkeiten bestimmt werden können (16). Einerseits sind beide infolge der vergleichsweise hohen ersten Ionisationsenergie nicht so empfindlich zu messen wie etwa Blei, andererseits treten Interferenzen durch Molekülionen auf. Mit Hilfe eines Ultraschallzerstäubers können wässerige Probenlösungen bei einer für die meisten Elemente im Vergleich zum pneumatischen Zerstäuber um etwa Faktor 10 tieferen Bestimmungsgrenze gemessen werden. Obwohl der Salpetersäureanteil aus der Mineralisation die Messungen hinsichtlich Empfindlichkeit beeinträchtigt, konnten Arsen und Selen in den Pilzproben gemessen werden.

Eine Voruntersuchung mit variablen Chloridkonzentrationen in verdünnter Salpetersäure zeigte ausserdem, dass bei dieser Versuchsanordnung die Molekülioneninterferenz $(ArCl)^+$ bei $m/e = 75$, welche die Arsenbestimmung im Messbereich bis 50 ng/ml stören kann, erst bei Konzentrationen über 0,5 mg Cl/ml in der Probenlösung einen nennenswerten Beitrag zum ^{75}As-Signal liefert.

Referenzmaterial

Pilzmaterialien mit zertifizierten Gehaltsangaben chemischer Elemente waren nicht erhältlich, daher wurde bei den ICP-MS-Messungen die Referenzprobe BCR CRM 274 (single-cell protein), die analog den Pilzproben mineralisiert und verdünnt wurde, nach jeweils 10 Proben mitgemessen. Dieses Material ist nicht ideal, da es sich in seiner Zusammensetzung doch erheblich von der Pilzmatrix unterscheidet, z. B. ist der Proteinanteil von Pilzen relativ gering. Auch hinsichtlich der anorganischen Restmatrix bestehen Unterschiede, dies äusserte sich in der höheren Empfindlichkeit von Yttrium gegenüber Indium (Y und In sind interne Standards) in der Matrix der Referenzprobe, im Vergleich zu den Kalibrations- und Probenlösungen. Sowohl die Übereinstimmung der Messwerte mit den zertifizierten Gehalten als auch die Schwankungen der Messwerte innerhalb einer Serie waren jedoch akzeptabel (Tabelle 3).

Tabelle 3. Standard-Referenzprobe BCR CRM 274 (single cell protein)

Daten	Konzentration (µg/g)			
	Cd	Pb	As	Se
zertifiziert (±*L*)	0,030 ± 0,002	0,044 ± 0,010	0,132 ± 0,014	1,03 ± 0,05
gemessen (± *s*)	0,025 ± 0,001	0,045 ± 0,007	0,118 ± 0,004	0,96 ± 0,03

s = Standardabweichung, *n* = 4
L = Vertrauensintervall (95%)

Resultate

Arsen, Blei, Cadmium, Selen und Quecksilber in Pilzen

Alle nachfolgend aufgeführten Daten, ausgenommen für Quecksilber, wurden auf der Grundlage der ICP-MS-Werte berechnet. Die Bestimmungsgrenze für Blei liegt bei der ICP-MS tiefer, zudem wurde mit dieser Methode auch die grössere Anzahl Proben bestimmt. Die As-, Pb-, Cd-, Se- und Hg-Konzentrationen sind in Tabelle 4 und 5 sowie Abbildung 3 zusammengestellt; Literaturdaten sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Cadmium

Für die Champignons befindet sich das Häufigkeitsmaximum der Messwerte in der Klasse bis 0,2 µg/g (Abb. 3). Der Median beträgt 0,12 µg/g (Bereich 0,04–0,28 µg/g). Die Werte für die Austern- und Shii-Take-Pilze verteilen sich über einen wesentlich grösseren Bereich und weisen dementsprechend sehr viel höhere Medianwerte von 1,28 µg/g (Bereich 0,32–2,94 µg/g), beziehungsweise 1,10 µg/g (Bereich 0,24–1,50 µg/g) auf. Die entsprechenden Mittelwerte sind geringfügig höher (Tabelle 4). Die gemessenen Cadmiumkonzentrationen sind für alle drei Pilzarten in derselben Grössenordnung wie die Literaturangaben; für die Champignons liegen sie im Bereich der pflanzlichen Lebensmittel von 0,1 bis 1 µg/g.

Tabelle 4. Cadmium-, Blei- und Quecksilberkonzentrationen in Zuchtpilzen

Pilzproben	n	Konzentration (µg/g)												
		Cd					Pb					Hg		
		Min.	Max.	$\bar{x}$	s	$\tilde{x}$	Min.	Max.	$\bar{x}$	s	$\tilde{x}$	Min.	Max.	$\tilde{x}$
Agaricus bisporus[1]														
– alle Proben	29	0,04	0,28	0,13	0,07	0,12	0,05	0,49	0,15	0,10	0,13	<0,08	0,13	<0,08[2]
– Welle 1	14	0,10	0,28	0,18	0,05	0,18	0,06	0,31	0,14	0,07	0,14	–	–	–
– Welle 2	6	0,04	0,28	0,10	0,09	0,07	0,05	0,33	0,17	0,11	0,17	–	–	–
– Welle 3	5	0,05	0,14	0,09	0,04	0,08	0,08	0,47	0,21	0,16	0,12	–	–	–
– weiss	20	0,04	0,24	0,13	0,06	0,12	0,06	0,47	0,16	0,10	0,14	–	–	–
– braun	7	0,05	0,28	0,14	0,09	0,07	0,05	0,33	0,17	0,11	0,13	–	–	–
Pleurotus ostreatus	7	0,32	2,94	1,39	1,11	1,28	0,07	0,24	0,12	0,07	0,10	<0,08	0,12	<0,08[3]
Lentinula edodes	5	0,24	1,50	1,01	0,48	1,10	0,07	0,28	0,15	0,11	0,08	<0,08	<0,08	<0,08[4]

[1] Diese Pilzart wurde noch hinsichtlich Welle, d. h. Erntezeitpunkt, sowie den braunen und weissen Sorten gegliedert.
[2] Anzahl positive Proben = 6
[3] Anzahl positive Proben = 1
[4] Anzahl positive Proben = 0
$\bar{x}$ = Mittelwert
s = Standardabweichung
$\tilde{x}$ = Median

Tabelle 5. Arsen- und Selenkonzentrationen in Zuchtpilzen

Pilzproben	n	Konzentration (µg/g)									
		As					Se				
		Min.	Max.	$\bar{x}$	s	$\tilde{x}$	Min.	Max.	$\bar{x}$	s	$\tilde{x}$
Agaricus bisporus [1]											
– alle Proben	29	0,19	1,50	0,50	0,28	0,38	1,30	5,74	2,55	0,98	2,43
– Welle 1	14	0,28	1,50	0,63	0,34	0,55	1,76	5,74	3,00	0,99	2,79
– Welle 2	6	0,28	0,43	0,35	0,05	0,35	1,30	2,43	1,88	0,42	1,84
– Welle 3	5	0,22	0,50	0,35	0,11	0,31	1,34	3,11	2,04	0,68	1,92
– weiss	20	0,19	0,98	0,45	0,22	0,37	1,34	5,74	2,58	1,01	2,47
– braun	7	0,28	0,86	0,49	0,19	0,44	1,30	3,90	2,50	1,08	2,20
Pleurotus ostreatus	7	0,09	0,50	0,22	0,16	0,13	0,35	1,05	0,67	0,28	0,60
Lentinula edodes	5	0,04	0,07	0,06	0,01	0,06	0,54	0,93	0,66	0,15	0,60

[1] Diese Pilzart wurde noch hinsichtlich Welle, d. h. Erntezeitpunkt, sowie den braunen und weissen Sorten gegliedert.

$\bar{x}$ = Mittelwert

s = Standardabweichung

$\tilde{x}$ = Median

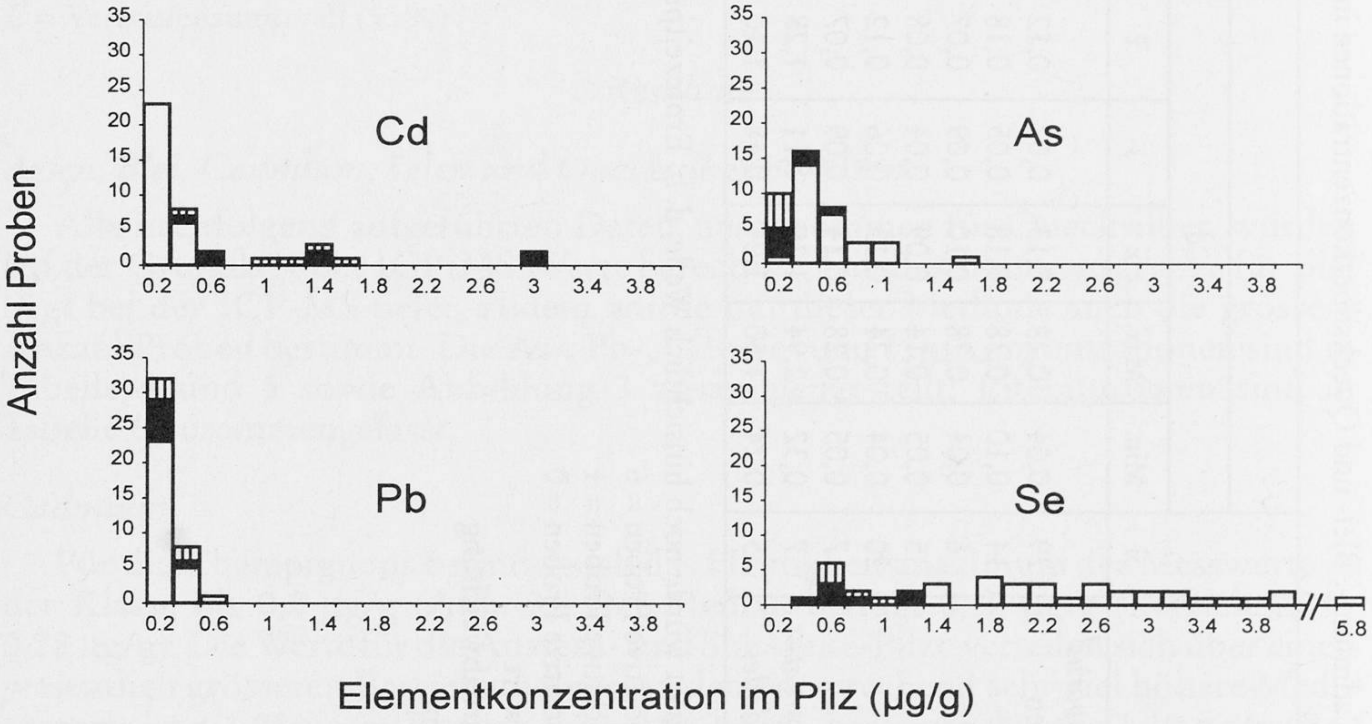

Abb. 3. Häufigkeitsverteilung der Konzentrationen von Cadmium, Blei, Arsen und Selen in Zuchtpilzen (n = 41). Weisse Fläche = *Agaricus bisporus* (Champignons, n = 29), schwarze Fläche = *Pleurotus ostreatus* (Austernpilz, n = 7) und schraffierte Fläche = *Lentinula edodes* (Shii-Take, n = 5)

Tabelle 6. Zusammenstellung von Elementkonzentrationen aus der Literatur

Pilzart (Referenz)	*n*	Mittelwert ± Standardabweichung und Bereich in Klammern (µg/g)				
		Cd	Pb	Hg	As	Se
Agaricus bisporus						
(17)	4	–	–	–	–	0,75 (0,63–0,85)[1]
(18)	2	(0,21–0,36)	–	–	–	–
(19)	11	0,4 ± 0,2 (0,2–0,9)[2]	–	0,16 ± 0,10 (0,1–0,43)[2]	–	–
(20)	23	0,14 (0,03–0,35)[2]	0,67 (0,08–1,96)[2]	–	–	–
(21)	3	–	–	0,93 (0,17–1,9)	–	–
(22)	2	–	–	0,45 (0,17–0,72)	–	0,21 (0,08–0,34)
(23)	24	–	–	–	0,50 (0,05–1,5)	–
(24)	–	< 1	5 ± 2[2]	0,19 ± 0,12[2]	–	–
(25)	3	0,10 ± 0,11	–	–	–	–
(26)	6	–	–	0,26 ± 0,04	–	–
(27)	25	–	0,33 æ 0,20	–	–	–
(28)	24	–	–	0,10 ± 0,04	–	–
(29)	45–51	0,04[2]	0,36[2]	0,10[2]	–	–
(30)	7	–	–	–	–	0,85 (0,45–1,2)
(31)	9	–	–	0,60 ± 0,66	–	–
(32, 33)	2	0,24 (0,09–0,4)	1,4 (0,9–2,0)	0,95 (0,7–1,2)	–	1,8 (0,8–2,9)
(34)	12	0,12 (0,04–0,21)	–	–	–	–
(35, 36)	–	0,22 ± 0,05[3]	–	–	–	0,71 ± 0,42[3]
(35, 36)	–	0,18 ± 0,01[4]	–	–	–	–
Pleurotus ostreatus						
(8)	3	1,57 (1,16–2,18)[1]	–	–	–	(0–1,05)[1]
(9)	4	1,38 ± 0,29[5]	–	–	–	–
(10)	2	–	–	0,002	–	–
(19)	2	0,9[2]	–	0,31 (0,02–0,34)[2]	–	–
(23)	3	–	–	–	0,21 (0,10–0,32)	–

Pilzart (Referenz)	*n*	Mittelwert ± Standardabweichung und Bereich in Klammern (µg/g)				
		Cd	Pb	Hg	As	Se
(25)	8	1,49 ± 1,44	–	–	–	–
(34)	13	0,71 (0,11–1,6)	–	–	–	–
(35)	–	0,56 ± 0,24	–	–	–	–
(37)	12	0,95 ± 0,50[5]	1,75 ± 0,50[5]	–	–	–
(37)	10	1,00 ± 0,25[1,5]	2,97 ± 0,93[1,5]	–	–	–
(38)	–	–	–	–	–	2,1
(39)	10	0,79 ± 0,07	0,02 ± 0,001	0,21 ± 0,03	< 0,1	–
(40)	2	–	–	–	–	0,028
(41)	20	–	–	0,35 ± 0,26	–	–
Lentinula edodes						
(21)	2	–	–	0,08 (0,05–0,10)	–	–
(23)	5	–	–	–	0,20 (0,05–0,40)	–
(25)	9	1,45 ± 0,86	–	–	–	–
(34)	8	1,10 (0,2–2,5)	–	–	–	–
(42)	5	0,95	1,8	0,06	–	–

1 Wild gewachsen.
2 Mit Faktor 10 auf die Trockenmasse umgerechnet.
3 Auf Stroh gezüchtet.
4 Auf Kompost gezüchtet.
5 Nur im Hut des Pilzes gemessen.

Da Cadmium vom *Agaricus bisporus* aus den jeweils verwendeten Substraten leicht aufgenommen wird (43–46), sind die gefundenen tiefen Messwerte ein Hinweis dafür, dass die entsprechenden Substrate nur geringfügig mit Cadmium belastet sind. Deutlich höhere Werte zeigen sich in den Arten *Lentinula edodes* und besonders *Pleurotus ostreatus.* Diese Ergebnisse bestätigen Untersuchungen, wonach vor allem Lignin und Zellulose zersetzende Pilze wie der *Pleurotus ostreatus* fähig sind, Cadmium in beträchtlicher Menge aufzunehmen (44). Fichtenholz zum Beispiel enthält Cadmiumkonzentrationen im Bereich von 0,2–0,3 µg/g (47), Weizen- oder Roggenstroh im Bereich von 0,1 µg/g (48). Bemerkenswert ist, dass der Spitzenwert von 2,9 µg/g in einem Austernpilz auftrat, der auf einem Substrat mit Leinstroh gezüchtet wurde. Leinstroh kann sehr hohe Cadmiumgehalte, bis etwa 2 µg/g, aufweisen (49).

Blei

Das Häufigkeitsmaximum befindet sich in der Klasse bis 0,2 µg/g (Abb. 3). Hohe Spitzenwerte wie beim Cadmium wurden nicht gemessen. Den höchsten Medianwert für Blei (Mittelwerte und Standardabweichungen vgl. Tabelle 4) weisen mit 0,13 µg/g (Bereich 0,05–0,49 µg/g) die Champignons auf. Die entsprechenden Medianwerte für die Austern- und Shii-Take-Pilze liegen aber mit 0,10 µg/g (Bereich 0,07–0,24 µg/g) und 0,08 µg/g (Bereich 0,07–0,28 µg/g) nur geringfügig tiefer.

Im Gegensatz zum Cadmium wurden zwischen den drei Pilzarten im Mittel keine wesentlichen Konzentrationsunterschiede festgestellt. Im Vergleich zu den Literaturdaten aus Tabelle 6 liegen unsere Messwerte eher tiefer.

Die derzeitigen Konzentrationen von Blei in pflanzlichen Nahrungsmitteln aus «unbelasteten» Gebieten liegen mit Medianwerten von < 0,2 µg/g (Sellerie, Karotten) bis 0,6 µg/g (Spinat) eher über jenen der Zuchtpilze. Infolge des abnehmenden Verbrauchs von bleihaltigem Autobenzin sind die mittleren Bleikonzentrationen in Gemüse aus Privatgärten an stark befahrenen Strassen beispielsweise von 7 µg/g (1983) auf 1 µg/g (1993) zurückgegangen (50).

Für Blei wird angenommen, dass, bedingt durch die für dieses Element geringe Aufnahme aus dem Substrat, hohe Werte in den Pilzen nicht unbedingt einen Anhaltspunkt für «bleiverseuchtes» Substrat darstellen, sondern eher auf eine erhöhte Umweltbelastung beim Zuchtbetrieb hinweisen (24, 27). Die Pilze können aber auch zu einem späteren Zeitpunkt kontaminiert werden, etwa beim Transport oder beim Verkauf auf einem Markt in der Nähe einer stark befahrenen Strasse (51). Ein gewisser Anteil des so deponierten Bleis kann aber durch die küchenmässige Vorbereitung der Pilzproben entfernt werden.

Sollten für dieses Element in Zuchtpilzen Gehalte von mehr als 1 µg/g auftreten, so wäre abzuklären, ob die Kontamination auf das Zuchtverfahren (Substrat) zurückzuführen oder erst später aufgetreten ist. Grundsätzlich ist eine nachträgliche Kontamination auch bei anderen Elementen denkbar, jedoch im Fall von Blei wegen seines ubiquitären Vorkommens in der Atmosphäre (an Staubpartikel gebunden) wahrscheinlicher.

Quecksilber

Obwohl alle drei untersuchten Pilzarten Quecksilber stärker anreichern können als Cadmium (10, 26, 44), war dieses Element in den meisten Proben nicht nachweisbar (< 0,07 µg/g). Nur 7 Proben (17% aller Proben) enthielten Quecksilber im Bereich von etwa 0,1 µg/g. Im Vergleich zu den Literaturdaten aus Tabelle 6 liegen unsere Messwerte im Mittel deutlich tiefer (Tabelle 4).

Es scheint allerdings, dass der Quecksilbergehalt der Zuchtpilze etwa zehnmal höher ist als jener von Grundnahrungsmitteln. In Tagesrationen konnte Quecksilber nur bei Proben mit Fischanteil nachgewiesen werden, alle übrigen Proben enthielten weniger als 0,01 µg/g (52).

Der Anteil des für die gesundheitliche Beurteilung der Quecksilberbelastung des Menschen wesentlichen Methylquecksilbers wurde nicht bestimmt. In Wildpilzen scheint dieser Anteil weniger als 10% zu betragen (4), dies im Gegensatz zu Fischen, die etwa 90% als Methylquecksilber enthalten. Verglichen mit anderen Formen, wie z. B. Hg^{2+}, wird Methylquecksilber nahezu quantitativ aus der Nahrung aufgenommen.

Arsen

Für die Champignons weisen die Konzentrationswerte für *Arsen* ein Häufigkeitsmaximum in der Klasse bis 0,4 µg/g auf (Abb. 3). Der Median beträgt 0,38 µg/g (Bereich: 0,19–1,50 µg/g) und liegt deutlich unter dem entsprechenden Mittelwert in Tabelle 5, was auf eine schiefe Verteilung hindeutet. Die entsprechenden Medianwerte für Austernpilz und Shii-Take liegen tiefer: 0,13 µg/g (Bereich 0,09–0,5 µg/g) und 0,06 µg/g (Bereich 0,04–0,07 µg/g).

Für *Agaricus bisporus* und *Pleurotus ostreatus* stimmen die Werte mit denjenigen aus der Literatur gut überein; bei *Lentinula edodes* liegen unsere Werte tiefer (23). Die gemessenen Arsenkonzentrationen im *Agaricus* stimmen sehr gut mit den von *Stijve* et al. (53) in diesem Zuchtpilz gefundenen Werten überein. Dabei handelte es sich ebenfalls um Marktproben, welche in den Jahren 1985–88 in der Schweiz gesammelt wurden. Das Ergebnis ist ein Anzeichen dafür, dass sich die mittlere Arsenkonzentration in diesem Pilz während des vergangenen Jahrzehnts kaum verändert hat. *Vetter* konnte in einer Vergleichsstudie über verschiedene *Agaricus*- und *Pleurotus*-Gattungen, allerdings ohne Angabe der Nachweisgrenze, Arsen in keiner Probe nachweisen (35). Die verhältnismässig hohen Arsenkonzentrationen in den Champignons sind auf die pferde- und hühnermisthaltigen Substrate zurückzuführen. Der Mist dürfte, infolge der von den Tieren üblicherweise mitverzehrten Erdpartikel[4], höhere Arsengehalte aufweisen als z.B. Stroh mit etwa 0,003–0,03 µg/g (54) oder Sägemehl aus nicht mit arsenhaltigen Schutzmitteln behandeltem Holz.

Die in Zuchtpilzen gemessenen Arsenkonzentrationen liegen im Bereich von pflanzlichen Lebensmitteln: 0,02 µg/g in Gemüse bis 0,5 µg/g in Reis (55). Produkte

[4] Sorgfältig geschnittene schweizerische Wiesengräser (ohne Erde) enthalten etwa 14 ng/g Arsen, Erde hingegen 10 µg/g (54).

marinen Ursprungs, wie Algen, Muscheln oder Fische, sind demgegenüber arsenreicher. In Algen konnten Werte bis zu 100 µg/g bestimmt werden, in Muscheln oder Fischen sind etwa 5 µg/g typisch.

In Lebensmitteln mariner Herkunft kommt Arsen grösstenteils in organischer Form (z. B. Arsenobetain, Arsenozucker) vor. Es ist nicht auszuschliessen, dass Arsen auch in den untersuchten Zuchtpilzen zumindest teilweise als organische Spezies vorkommt. Dies ist im Hinblick auf die gesundheitliche Bewertung von Bedeutung, da anorganisches Arsen im allgemeinen als für den Menschen toxischer eingestuft wird, als solches in organischer Form (56).

Selen

Die Selenkonzentrationen in den Champignons verteilen sich ohne ein deutlich erkennbares Häufigkeitsmaximum über einen weiten Bereich (Abb. 3), der Median beträgt 2,43 µg/g (Bereich 1,3–5,7 µg/g). Die Medianwerte für Austern- und Shii-Take Pilze liegen mit 0,60 µg/g (Bereich 0,35–1,05 µg/g) und 0,60 µg/g (Bereich 0,54–0,93 µg/g) deutlich tiefer. Auffällig sind die zum Teil sehr hohen Konzentrationen, bis zu 5,7 µg/g, wie sie ansonsten eher in wildwachsenden Pilzen zu finden sind (33, 38). Für *Agaricus bisporus* liegen unsere Werte höher als solche aus der Literatur (17, 22). Erstaunlicherweise hat *Quinche* (17) in wildgewachsenen Proben von *Agaricus bisporus* aus der Schweiz, im Vergleich zu unseren, geringere Werte gefunden. In den entsprechenden Böden fanden sich Selenkonzentrationen im Bereich von 0,2–0,8 µg/g (17). Dies ist ein Hinweis darauf, dass das Selen in den Substraten in grösserer Menge vorhanden oder besser bioverfügbar ist als in natürlichen schweizerischen Böden.

Die in den Zuchtpilzen gemessenen Konzentrationen sind allgemein höher als die entsprechenden Werte für pflanzliche Lebensmittel schweizerischer Herkunft, die sich schätzungsweise über den Bereich von 0,02–0,05 µg/g erstrecken[5] (40, 57, 58). Sie sind jedoch z. B. vergleichbar mit dem mittleren Gehalt in Eiern von 0,7 µg/g (59) oder dem als selenreich bekannten nordamerikanischen Weizen (0,5–2 µg/g), aus welchem auch schweizerische Teigwaren (Median 0,7 µg/g, $n = 33$) hergestellt werden (60).

Selen wird in der Schweiz dem Standardmischfutter von Legehennen in Mengen von 0,15–0,25 µg/g (als Selenit) regelmässig zugesetzt; Hühnerfutteranalysen aus dem Jahr 1987 ergaben denn auch Konzentrationen im Bereich von 0,3– 0,6 µg/g (61). Selen (und auch Arsen) ist zudem im Fischmehl[6] in erhöhten Konzentrationen vorhanden.

[5] Die Medianwerte (je nach Region) von einheimischem Rauhfutter liegen im Bereich von 20–34 ng/g (48). Ein Wert dieser Grössenordnung darf auch für Gemüse schweizerischer Herkunft angenommen werden.

[6] Jährlich werden noch rund 26 000 t Fischmehl zu Futterzwecken in die Schweiz importiert.

Triebeffekt und Sorten

Zuchtpilze können auf einem adäquaten Substrat mehrmals geerntet werden. Der entsprechende Erntezeitpunkt wird als *Welle* oder *Trieb* bezeichnet. Die Champignons der 1. Welle zeigen im Durchschnitt Cadmiumkonzentrationen, die leicht höher liegen als diejenigen der nächsten Wellen (Tabelle 4). Dies scheint im Gegensatz zu Quecksilber für Cadmium typisch zu sein (24). Die Arsen- und Selenkonzentrationen sind in der 1. Welle ebenfalls erhöht (Tabelle 5). Allerdings bezieht sich die Angabe der jeweiligen Welle auf verschiedene Substrate und zum Teil auch auf verschiedene Zuchtbetriebe. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Mineralstoffzusammensetzung der verwendeten Substrate gewissen Schwankungen unterliegen. Daher kann mit den Messwerten aus den Tabellen 4 und 5 nicht schlüssig aufgezeigt werden, ob die jeweiligen Konzentrationen der Elemente im Pilz von der Welle abhängig sind. Aussagekräftigere Werte könnten nur ausgehend von einheitlichem Substrat erhalten werden. Unter diesem Aspekt ist auch das Ergebnis des Sortenvergleichs von braunen und weissen Champignons zu beurteilen, es scheint jedoch, dass sich die beiden Sorten hinsichtlich der Elementkonzentrationen nicht wesentlich unterscheiden (Tabellen 4 und 5).

Zufuhrabschätzung und Toleranzwerte

Zuchtpilze tragen bei üblichen Verzehrsgewohnheiten im Mittel nur geringfügig zur wöchentlichen Belastung mit Arsen, Blei, Cadmium und Quecksilber bei. Basierend auf der provisorisch tolerierbaren wöchentlichen Zufuhr (provisional tolerable weekly intake, PTWI) und unseren Medianwerten der Elementkonzentrationen sind in Tabelle 7 Schätzwerte für getrocknete Pilze angegeben, die wöchentlich verzehrt werden müssten, um den PTWI-Wert zu 100% auszuschöpfen. Für frische Pilze liegen die entsprechenden Mengen etwa um Faktor 10 höher. Es ist ersichtlich, dass sich bezüglich der potentiellen PTWI-Ausschöpfung einzelner Elemente durch Zuchtpilze etwa folgende Reihenfolge ergibt: Cd >> Se > As. Bezüglich der Pilzgattungen ergibt sich: *Pleurotus* > *Lentinula* > *Agaricus.*

Im ungünstigsten Fall, für Cadmium in *Pleurotus ostreatus,* in welchem die gemessenen Cadmiumkonzentrationen hoch und der PTWI-Wert tief liegen, ergibt sich aber immer noch ein möglicher Verzehr von etwa 0,3 kg, entsprechend ungefähr 3 kg Frischpilz pro Woche. Die mittlere wöchentliche Cadmiumzufuhr für Erwachsene durch Grundnahrungsmittel wurde auf 84 µg geschätzt (52), dies ist äquivalent einem wöchentlichen Verzehr von rund 70 g getrocknetem *Pleurotus ostreatus.* Selbst wenn der Spitzenwert (2,9 µg/g) als Grundlage für die Abschätzung genommen wird, ergeben sich immer noch tolerierbare Verzehrsmengen von über einem Kilogramm (Frischmasse) in der Woche. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass derlei Verzehrsgewohnheiten sehr unwahrscheinlich sind, da der jährliche Pro-Kopf-Verzehr von Champignons in der Schweiz mit etwa 2 kg im Mittel mindestens 25mal geringer ist (62).

Von allen hier behandelten Elementen kann derzeit nur Selen zu den für Menschen als erwiesenermassen essentiellen gezählt werden. Obwohl die Selen-

Tabelle 7. Zufuhr von Arsen, Blei, Cadmium, Quecksilber und Selen

Element	PTWI[1] (µg/kg/ Woche)	Langzeit-wirkung	Verzehrsmengen entsprechend dem PTWI-Wert (kg/Woche)[2]			
			Agaricus bisporus	*Pleurotus ostreatus*	*Lentinula edodes*	Referenz
Arsen	15[3]	kanzerogen	2,4	6,9	15	FAO/WHO (56)
Blei	25	neurotoxisch	11,5	15	18,8	FAO/WHO (64)
Cadmium	7	nephrotoxisch	3,5	0,3	0,4	FAO/WHO (64)
Quecksilber	5[4]	neurotoxisch	3,8[5]	3,8[5]	3,8[5]	FAO/WHO (56, 65)
Selen	70[6]	hepato- und neurotoxisch	1,7	7	7	(63)

1 Von der FAO/WHO, im Hinblick auf eine lange andauernde Zufuhr, vorgeschlagene provisorisch tolerierbare wöchentliche Zufuhrmenge (provisional tolerable weekly intake, PTWI), angegeben pro kg Körpermasse (KM).

2 Berechnet auf der Grundlage der Medianwerte (Trockenmasse) und einer Körpermasse von 60 kg.

3 Gilt nur für anorganisches Arsen; die Spezies in den untersuchten Pilzen sind nicht bekannt.

4 Davon nicht mehr als 3,3 µg/kg KM/Woche in Form von Methylquecksilber; dieser Wert ist gemäss FAO/WHO für schwangere und stillende Frauen nicht anwendbar (56).

5 Die Abschätzung erfolgte auf der Basis der Bestimmungsgrenze im Pilz von 0,08 µg/g.

6 Die empfohlene Zufuhr (USA/NRC 1989) beträgt, 0,87 µg/kg KM/Tag, entsprechend 70 µg/Tag für Männer und 55 µg/Tag für Frauen (63).

konzentrationen in Zuchtchampignons im Vergleich zur überwiegenden Mehrzahl schweizerischer Lebensmittel pflanzlicher Herkunft (< 0,03 µg/g) relativ hoch sind, tragen sie infolge der geringen Verzehrsmenge praktisch nichts zur Selenversorgung der Bevölkerung bei. Die durchschnittliche tägliche Selenzufuhr wurde auf 70 µg für Männer und 55 µg für Frauen geschätzt (63). Der Beitrag durch Zuchtchampignons hingegen beträgt höchstens etwa 1 µg.

Im Hinblick auf die in der neu überarbeiteten FIV vorgeschlagenen Toleranzwerte für Cadmium (0,5 µg/g), Blei (1 µg/g) und Quecksilber (0,5 µg/g) in Zuchtchampignons sowie Cadmium (5 µg/g), Blei (1µg/g) und Quecksilber (0,5 µg/g) in den übrigen Zuchtpilzen sind die untersuchten Pilzproben nicht zu beanstanden. Keine der gemessenen Proben überschritt die vorgeschlagenen Toleranzwerte. Ziel und Zweck entsprechender Toleranzwerte ist es, im Sinne einer «guten Herstellungspraxis» die Verwendung ungeeigneter Substrate, wie z. B. Müllkompost aus Klärschlamm, zu verhindern (66).

Dank

Den Herren *W. Wyss* und *W. Schätzle* von der Firma Kuhn, Champignon AG in 4354 Full, und den beteiligten Pilzzüchtern danken wir für die zur Verfügung gestellten Proben. Herrn *A. Eugster* (Kant. Laboratorium Aargau) danken wir für die Ausarbeitung der AAS-Methode.

Zusammenfassung

In der Trockenmasse von 41 Proben vorwiegend schweizerischer Zuchtpilze, 29 *Agaricus bisporus (A. bisp.)*, 7 *Pleurotus ostreatus (P. ostr.)* und 5 *Lentinula edodes (L. edod.)*, wurden mittels Graphitrohr bzw. Kaltdampf-AAS sowie ICP-MS die Elemente Arsen, Blei, Cadmium, Quecksilber und Selen bestimmt. Ein Methodenvergleich für die Cadmiumbestimmung mit ICP-MS und AAS zeigte keinen systematischen Unterschied. Die Quecksilberkonzentrationen lagen in allen Proben unter 0,2 µg/g und jene für Blei unter 0,5 µg/g. Folgende Medianwerte in µg/g wurden für Cadmium, Arsen und Selen ermittelt (Bereich in Klammern): *A. bisp.* 0,12 (0,04–0,28), 0,38 (0,19–1,5) und 2,43 (1,3–5,7); *P. ostr.* 1,28 (0,32–2,94), 0,13 (0,09–0,5) und 0,6 (0,35–1,05) sowie *L. edod.* 1,1 (0,24–1,5), 0,06 (0,04–0,07) und 0,60 (0,54–0,93). Die Konzentrationen lagen im Bereich von bisher publizierten Werten. Keine Probe überschritt die vorgeschlagenen Toleranzwerte von 5 µg/g Cadmium (0,5 µg/g in Zuchtchampignons), 1 µg/g Blei und 0,5 µg/g Quecksilber in Zuchtpilzen.

Résumé

L'arsenic, le plomb, le cadmium, le mercure et le sélénium ont été dosés dans les champignons séchés, d'une part par spectrophotométrie d'absorption atomique (four graphite pour Cd et Pb, génération de vapeur de mercure) et d'autre part par ICP-MS (Cd, Pb, Hg, As, Se). Des 41 échantillons de champignons cultivés, pour la plupart en Suisse, 29 sont des champignons de Paris *(Agaricus bisporus, A. bisp.)*, 7 des pleurotes en forme d'huître *(Pleurotus ostreatus, P. ostr.)* et 5 des shii-takes *(Lentinula edodes, L. edod.)*. Les deux méthodes donnent les mêmes résultats pour le cadmium. Les teneurs en Hg trouvées dans tous les échantillons sont inférieures à 0,2 µg/g et celles en Pb plus petites que 0,5 µg/g. Les valeurs médianes suivantes ont été mesurées pour Cd, As et Se, exprimées en µg/g (domaine entre parenthèses): *A. bisp.* 0,12 (0,04–0,28), 0,38 (0,19–1,5) et 2,43 (1,3–5,7); *P. ostr.* 1,28 (0,32–2,94), 0,13 (0,09–0,5) et 0,6 (0,35–1,05) ainsi que *L. edod.* 1,1 (0,24–1,5), 0,06 (0,04–0,07) et 0,60 (0,54–0,93). Les concentrations se trouvent dans le domaine des valeurs publiées. Aucun échantillon n'a dépassé les valeurs de tolérance proposées dans l'ordonnance révisée, à savoir 5 µg/g Cd (0,5 µg/g dans les champignons de Paris), 1 µg/g Pb et 0,5 µg/g Hg dans les autres champignons cultivés.

Summary

The concentrations of arsenic, cadmium, lead, mercury and selenium were measured in 41 dried samples of Swiss cultivated mushrooms by means of graphite furnace or cold vapour AAS as well as ICP-MS. The species were 29 *Agaricus bisporus (A. bisp.)*, 7 *Pleurotus ostreatus (P. ostr.)* and 5 *Lentinula edodes (L. edod.)*. A comparison of methods did not reveal any

analytical bias for the determination of cadmium. The concentrations of mercury and lead were below 0.2 µg/g and 0.5 µg/g, respectively. Median values expressed as µg/g for cadmium, arsenic and selenium were obtained as follows: *A. bisp.* 0.12 (0.04–0.28), 0.38 (0.19–1.5) and 2.43 (1.3–5.7); *P. ostr.* 1.28 (0.32–2.94), 0.13 (0.09–0.5) and 0.6 (0.35–1.05) as well as *L. edod.* 1.1 (0.24–1.5), 0.06 (0.04–0.07) and 0.60 (0.54–0.93). The concentrations were comparable to values published to date. None of the single results exceeded the proposed tolerance values of 5 µg/g cadmium (0.5 µg/g in cultivated champignons), 1 µg/g lead and 0.5 µg/g mercury for cultivated mushrooms.

Literatur

1. *Byrne, A.R., Ravnik, V.* and *Kosta, L.:* Trace element concentrations in higher fungi. Sci. Total Environ. **6,** 65–78 (1976).
2. *Seeger, R.* und *Nützel, R.:* Quecksilbergehalt der Pilze. Z. Lebensm. -Unters. -Forsch. **160,** 303–312 (1976).
3. *Seeger, R., Nützel, R.* und *Dill, U.:* Cadmium in Pilzen. Z. Lebensm. -Unters. -Forsch. **166,** 23–34 (1978).
4. *Stijve, T.,* and *Roschnik, R.:* Mercury and methyl mercury content of different species of fungi. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **65,** 209–220 (1974).
5. *Tyler, G.:* Metals in Sporophores of Basidiomycetes. Trans. Br. mycol. Soc. **74,** 41–49 (1980).
6. *Kuusi, T, Laaksovirta, K., Liukkonen-Lilja, H., Lodenius, M.* and *Piepponen, S.:* Lead, cadmium, and mercury contents of fungi in the Helsinki area and in unpolluted control areas. Z. Lebensm. -Unters.-Forsch. **173,** 261–267 (1981).
7. *Quinche, J.-P.:* La pollution mercurielle de diverses espèces de champignons. Schweiz. Landw. Forsch. **8,** 143–148 (1976).
8. *Vetter J.:* Mineral element content of edible and poisonous macrofungi. Acta Alimentaria **19,** 27–40 (1990).
9. *Favero, N., Bressa, G.* and *Costa, P.:* Response of Pleurotus ostreatus to cadmium exposure. Ecotoxicol. Environ. Saf. **20,** 1–6 (1990).
10. *Bressa, G., Cima, L.* and *Costa, P.:* Bioaccumulation of Hg in the mushroom Pleurotus ostreatus. Ecotoxicol. Environ. Saf. **16,** 85–89 (1988).
11. *Domsch, K.H., Grabbe, K.* und *Fleckenstein, J.:* Schwermetalle im Kultursubstrat und Erntegut des Chamgignons, Agaricus bisporus (Lange) Singer, beim Einsatz von Müllklärschlammkompost. Z. Pflanzenern. Bodenk. **139,** 487–501 (1976).
12. *Hasuk, A.:* Untersuchungen über die Aufnahme von Kupfer, Zink, Blei, Cadmium und Quecksilber durch den Champignon. Müll u. Abfall **7,** 172–176 (1975).
13. *Seidemann, J.:* Zur Kenntnis von Shii-take. Dtsch. Lebensm.-Rundsch. **89,** 17–20 (1993).
14. *Bisaria, R., Gujral, G.S.* and *Bisaria, V.S.:* An integrated approach to utilization of agroresidues through pleurotus cultivation. CRC critical reviews in biotechnology **7** (1), 17–41 (1987).
15. *Rajarathnam, S., Bano, Z.* and *Miles, P.G.:* Pleurotus mushrooms. CRC critical reviews in food science and nutrition **26,** 157–223 (1987).
16. *Haldimann, M.* und *Zimmerli, B.:* Hydrid-ICP-MS Bestimmung von Selen in Weizen mit Isotopenverdünnungskalibration. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **85,** 111–131 (1994).
17. *Quinche, J.-P.:* Les teneurs en sélénium de 95 espèces de champignons supérieurs et de quelques terres. Schweiz. Landw. Forsch. **22,** 137–144 (1983).

18. *Laub, E., Waligorski, F., Woller, R.* und *Lichtenthal, H.:* Über die Cadmiumanreicherung in Champignons. Z. Lebensm. -Unters. -Forsch. **164,** 269–271 (1977).
19. *Overstijns, A.* und *Verloo, M.:* Schwermetalluntersuchungen an Champignons. Champignon **246,** 30–33 (1982).
20. *Collet, P.:* Die Bestimmung von Schwermetallspuren in Lebensmitteln mit Hilfe der Inverspolargraphie. Dtsch. Lebensm.-Rundsch. **73** (3), 75–82 (1977).
21. *Stijve, T.* and *Roschnik, R.:* Mercury and methyl mercury content of different species of fungi. Trav. chim. aliment. hyg. **65,** 209–220 (1974).
22. *Stijve, T.* and *Cardinale, E.:* Selenium and mercury content of some edible mushrooms. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **65,** 476–478 (1974).
23. *Stijve, T.* and *Bourqui, B.:* Arsenic in edible mushrooms. Dtsch. Lebensm.-Rundsch. **87,** 307–310 (1991).
24. *Enke, M., Roschig, M., Matschiner, H.* und *Achtzehn, M.K.:* Zur Blei-, Cadmium- und Quecksilber-Aufnahme in Kulturchampignons. Nahrung **23,** 731–737 (1979).
25. *Dötsch, R., Baumann, G., Strobel, C., von Klein-Wiesenberg, A.* und *Kluthe, R.:* Cadmiumgehalte in Speisepilzen. Ernährungs-Umschau **39,** 175 (1992).
26. *Aichberger, K.* und *Horak, O.:* Quecksilberaufnahme von Champignons (Agaricus bisporus) aus künstlich angereichertem Substrat. Bodenkultur **26,** 8–14 (1975).
27. *Stelte, W., Wolf, U.* und *Wunderle, K.:* Über den Gehalt an toxischen Schwermetallen in Zuchtchampignons (II.). Champignon **23,** 22–26 (1983).
28. *Stelte, W., Wolf, U.* und *Wunderle, K.:* Über den Gehalt an toxischen Schwermetallen in Zuchtchampignons. Champignon **22,** 15–23 (1982).
29. *Lorenz, H., Kossem, M.T.* und *Käferstein, F.K.:* Blei-, Cadmium- und Quecksilbergehalte in Speisepilzen. Bundesgesundheitsbl. **21,** 202–204 (1978).
30. *Piepponen, S., Liukkonen-Lilja, H.* and *Kuusi, T.:* The selenium content of edible mushrooms in Finland. Z. Lebensm. -Unters. -Forsch. **177,** 257–260 (1983).
31. *Aichberger, K.:* Untersuchungen über den Quecksilbergehalt österreichischer Speisepilze und seine Beziehung zum Rohproteingehalt der Pilze. Z. Lebensm. -Unters. -Forsch. **163,** 35–38 (1977).
32. *Stijve, T.* and *Besson, R.:* Mercury, cadmium, lead and selenium content of mushroom species belonging to the genus Agaricus. Chemosphere **5,** 151–158 (1976).
33. *Stijve, T.:* Selenium content of mushrooms. Z. Lebensm. -Unters. -Forsch. **164,** 201–203 (1977).
34. Kantonaler Vollzug der Lebensmittelgesetzgebung. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **82,** 337–409 (1991).
35. *Vetter, J.:* Vergleichende Untersuchung des Mineralstoffgehaltes der Gattungen Agaricus (Champignon) und Pleurotus (Austernseitling). Z. Lebensm. -Unters. -Forsch. **189,** 346–350 (1989).
36. *Vetter, J.:* Mineral elements in the important cultivated mushroom Agaricus bisporus and Pleurotus ostreatus. Food Chemistry **50,** 277–279 (1994).
37. *Zurera-Cosano, G., Rincon-Leon, F.* and *Pozo-Lora, R.:* Lead and cadmium content of some edible mushrooms. J. Food Quality **10,** 311–317 (1987).
38. *Vetter, J.:* Selenium content of some higher fungi. Acta Alimentaria **22,** 383–387 (1993).
39. *Strmiskova, G., Strmiska, F.* and *Dubravicky, J.:* Mineral composition of oyster mushroom. Nahrung **36,** 210–212 (1992).
40. *Diaz-Alarcon, J.P., Navarro-Alarcon, M., Lopez-Garcia de la Serrana* and *Lopez-Martinez, M.C.:* Determination of selenium levels in vegetables and fruits by hydride generation atomic absorption spectrometry. J. Agric. Food Chem. **42,** 2848–2851 (1994).

41. *Zurera-Cosano, G., Rincon-Leon, F., Moreno-Rojas, R., Salmeron-Egea, J.* and *Pozo-Lora, R.:* Mercury content of different species of mushrooms grown in Spain. J. Food. Protection **51,** 205–207 (1988).
42. Anonym: Die Durchführung der Lebensmittelkontrolle in der Schweiz im Jahr 1980. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **72,** 292–335 (1981).
43. *Dietl, G.:* Schwermetallgehalte in Zuchtchampignons (Agaricus bisporus) auf künstlich kontaminierten Substraten. In: Welz, B. (ed.), 4. Colloquium Atomspektrometrische Spurenanalytik, S. 413–423. Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co., Überlingen, 1987.
44. *Brunnert, H.* and *Zadrazil, F.:* The translocation of mercury and cadmium into the fruiting bodies of six higher fungi. Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol. **17,** 358–364 (1983).
45. *Esser, J.* and *Brunnert, H.:* Isolation and purification of cadmium-binding components from fruiting bodies of Agaricus bisporus. Environ. Pollut. (Ser. A.) **41,** 263–275 (1986).
46. *Münger, K., Lerch, K.* and *Tschierpe, H.J.:* Metal accumulation in Agaricus bisporus: Influence of Cd and Cu on growth and tyrosinase activity. Experientia **38,** 1039–1041 (1982).
47. *Hamm, U., Geller, A.* und *Göttsching, L.:* Schwermetalle in Holz, Primärfaserstoffen, Altpapier und Papier. Papier **40** (10A), V37–V46 (1986).
48. *Stünzi, H.:* Selenmangel? Untersuchungen zum Selenstatus des Wiesenfutters. Landw. Schweiz **2,** 437–441 (1989).
49. *Späte, A., Delschen, T.* und *Krälling, B.:* Untersuchungen zum Cadmium-Transfer in Leinsamen aus Böden im Bereich der Grundbelastung. In: Verband Deutscher Landesuntersuchungs- und Forschungsanstalten-Schriftenreihe 35 (Kongressband Göttingen 1992), S. 661–664. VDLUFA-Verlag, Darmstadt 1992.
50. *Müller, U.:* Jahresbericht 1993 des Kantonalen Laboratoriums Bern. S. 88–89, Bern, Jan. 1994.
51. *Flam, A.* und *Hofstetter, A.:* Untersuchungen zur verkehrsbedingten Bleibelastung von Gemüse und Obst. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **69,** 505–515 (1978).
52. *Knutti, R.* und *Zimmerli, B.:* Untersuchungen von Tagesrationen aus schweizerischen Verpflegungsbetrieben. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **76,** 206–232 (1985).
53. *Stijve, T., Else, C.* and *Herrmann, A.:* Arsenic accumulation in some higher fungi. Persoonia **14,** 161–166 (1990).
54. *Stünzi, H.:* Arsen in Rauhfutter. In: Dittrich, K. und Welz, B. (Hrsg.), Colloquium analytische Atomspektroskopie, CANAS 93, S. 457–462. Universität Leipzig und UFZ Leipzig-Halle 1993.
55. *Woidrich, H.* und *Pfannhauser, W.:* Schwermetallbelastung der Nahrung in Österreich: Arsen in Lebensmitteln und monatliche Aufnahme. Dtsch. Lebensm.-Rundsch. **75,** 190–195 (1979).
56. FAO/WHO: Evaluation of certain food additives and contaminants. WHO Techn. Report Series No. 776, Geneva 1989.
57. *Hofsommer, H.-J.* und *Bielig, H.J.:* Der Selengehalt pflanzlicher Lebensmittel in der Bundesrepublik. Dtsch. Lebensm.-Rundsch. **78,** 39–49 (1982).
58. *Simonoff, M., Hamon, C., Moretto, P., Llabador, Y.* and *Simonoff, G.:* Selenium in foods in France. J. Food. Comp. Anal. **1,** 295–302 (1988).
59. *Erard, M., Miserez, A.* et *Zimmerli, B.:* Exposition des nourrissons au plomb, cadmium, zinc et sélénium de provenance alimentaire. Trav. chim. aliment. hyg. **73,** 394–411 (1982).
60. *Erard, M., Haldimann, M.* und *Zimmerli, B.:* Selenbestimmung in Getreide und Getreideprodukten In: Welz, B. (Hrsg.), 5. Colloquium Atomspektrometrische Spurenanalytik, S. 789–798, Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co. GmbH 1989.

61. Jahresbericht 1987, Kantonales Laboratorium Zürich. Zürich 1988, S. 45–46.
62. *Anonym:* Der Champignon **33,** 212 (1993).
63. *Zimmerli, B., Tobler, L., Bajo, S., Wyttenbach, A., Haldimann, M.* und *Sieber, R.:* Untersuchungen von Tagesrationen von schweizerischen Verpflegungsbetrieben. VII. Essentielle Spurenelemente Iod und Selen. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **86,** 226–265 (1995).
64. FAO/WHO: Evaluation of certain food additives and contaminants. WHO Techn. Report Series No. 837, Geneva 1993.
65. FAO/WHO: Evaluation of certain food additives and contaminants. WHO Techn. Report Series No. 631, Geneva 1978.
66. *Jwanny, E.W., Rashad, M.N.* and *Abdu, H.M.:* Solid-state fermentation of agricultural waste into food through Pleurotus cultivation. Appl. Biochem. Biotechn. **50,** 71–78 (1995).

Max Haldimann
Dr. Bernhard Zimmerli
Bundesamt für Gesundheitswesen
Abteilung Lebensmittelwissenschaft
Sektion Lebensmittelchemie
Postfach
CH-3000 Bern 14