

Schwermetalle in höheren Pilzen, IV *

Silber

Heavy Metals in Higher Fungi, IV
Silver

Johannes A. Schmitt, Hans-Ulrich Meisch und Wolfgang Reinle
Fachbereich 15.2, Biochemie, der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

Z. Naturforsch. 33 c, 608–615 (1978); eingegangen 1978

Silver, Higher Fungi, Gasteromycetes, Boletales

In several series of 581 samples, Higher Fungi, especially from the Boletales and Gasteromycetes, were analyzed by atomic absorption spectroscopy on their content of the trace metal silver. The highest Ag-content was found in the Lycoperdales (max. 50 mg/kg dry matter) and in some species of the genus *Boletus* (max. 15 mg Ag/kg). The other fungi tested showed a mean silver content of 1 mg/kg or lower. The species with the highest amounts of the trace metal were found to enrich silver 300 fold compared to the substrate.

1. Einleitung

Umfangreiche Untersuchungen der Schwermetallgehalte in Höheren Pilzen hatten ergeben, daß besonders die Elemente Cadmium [1], Mangan und Eisen [2] sowie Vanadium [3] zum Teil beträchtlich angereichert werden können. Hierbei traten immer einzelne Gruppen bzw. Arten durch ihre spezifischen, außergewöhnlich hohen Metallanreicherungen hervor. In der Palette der interessierenden Metalle ist das Silber bisher nur wenig berücksichtigt worden, obwohl bekannt ist, daß einige wenige Pilzarten, wie etwa der Korallenpilz *Clavaria rugosa* trotz geringen Silbergehaltes im Boden das Metall bis zu einer Konzentration von 10 mg/kg Trockengewicht enthalten können [4]. Die spärlichen Analysendaten lassen aber weder Streuungen innerhalb der Arten erkennen noch gibt es Angaben darüber, ob auch im Falle des Silbers außergewöhnliche, für einzelne Pilzgruppen spezifische Anreicherungen vorliegen [5]. Aus den genannten Gründen schien es sinnvoll, im Rahmen unserer Schwermetalluntersuchungen auch das Vorkommen des Silbers in einem breiten Artenspektrum Höherer Pilze zu erfassen. Voruntersuchungen an bereits vorhandenen Pilzaufschlüssen hatten gezeigt, daß besonders bei Röhren- und Bauchpilzen höhere Ag-Gehalte auftreten können. Daher wurden diese Pilzgruppen bevorzugt bearbeitet.

* III. Mitteilung: H.-U. Meisch, J. A. Schmitt u. W. Reinle, Z. Naturforsch. 33 c, 1 (1978).

Sonderdruckanforderungen an Dr. J. A. Schmitt, Fachbereich 15.2, Biochemie, der Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken 11.

2. Experimentelles

Die analysierten Pilze wurden zum überwiegenden Teil in der Zeit von Juni bis November 1977 im Saarland gesammelt. Die Artdeterminierungen wurden hauptsächlich anhand der Werke von Moser [6], Kühner-Romagnesi [7] (*Agaricales*, *Russulales*), von Moser [6], Pilát und Dermek [8], Watling [9], Singer [10] (*Boletales*), von Demoulin [11], Pilát [12] und Groß [13 a, b] (*Gasteromycetes*) sowie von Dennis [14], Groß [15] (*Ascomycetes*), Donk [16], Jahn [17] (*Poriales*), Corner [18, 19] (*Clavariales*) vorgenommen. Ergänzend wurden Pilzexsikkate aus den Herbarien J. A. Schmitt, H. Derbsch, G. Groß und K. Waneczek * in die Metallanalysen einbezogen. Von allen untersuchten Pilzarten finden sich Belegstücke bzw. Duplikate in den genannten Herbarien.

Die Pilzproben wurden wie früher beschrieben [1] aufbereitet und der Spurenanalyse mittels Atomabsorptionsspektroskopie unterworfen. Dazu diente das Gerät 420 der Firma Perkin-Elmer (Bodenseewerk) mit Flammenansatz bzw. Graphitrohrküvette HGA-74. Alle Metallgehalte beziehen sich auf das Trockengewicht (TG).

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Silberanalysen erfaßten 230 Arten Höherer Asco- und Basidiomycetes (insgesamt 581 Einzelbe-

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



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

stimmungen), wobei die Röhrlingsartigen (*Boletales*) und die Bauchpilze (*Gasteromycetes*, speziell *Lycoperdales*) ausführlicher bearbeitet wurden (insgesamt 97 Arten). Umfangreiches Pilzmaterial aus der Familie der Champignonartigen (*Agaricaceae*), der Wulstlingsartigen (*Amanitaceae*) sowie von Gallert- und Bauchpilzen (*Tremellales*, *Auriculariales* und *Gasteromycetes*) stand noch von früheren Untersuchungen [1–3] zur Verfügung. Dazu wurden 42 Arten der *Myxo*-, *Phyco*- und *Ascomycetes* analysiert.

Die untersuchten Vertreter der *Myxomycetes* (Schleimpilze) und *Phycomycetes* (Kernpilze) sowie diejenigen der *Ascomycetes* (Schlauchpilze) zeigten Silbergehalte zwischen 0,03 und 2,55 mg/kg TG (Mittelwert von 61 Proben: 0,32 mg/kg), wobei keine signifikanten Unterschiede zwischen holzbewohnenden und unterirdisch bzw. oberirdisch fruktifizierenden Arten auftraten. Sehr niedrige Ag-Gehalte (<0,05 mg/kg TG) wies der holzbewohnende Myxomyzet *Lycogala flavotinctum* auf, wenig mehr findet sich bei holzbewohnenden Ascomyzeten (ϕ 0,08 mg/kg), dann folgen mit durchschnittlich 0,17 mg Ag/kg TG die Phycomyzeten. Die hypogäischen Ascomyzeten enthalten im Mittel schon 0,25, die epigäischen 0,43 mg Ag/kg TG. Die höchsten Silbergehalte dieser Gruppe fanden sich in der Bischofsmütze (*Gyromitra infula*) und im Hasenohr (*Otidea onotica*) mit 1,22 bzw. 2,55 mg/kg TG. Bei den *Basidiomycetes* (Ständerpilze) wiesen die holzbewohnenden Arten aus den Gattungen *Tremella*, *Exidia*, *Auricularia* (Unterreihe *Heterobasidiomycetes*, 8 Spezies) mit 0,005–0,21 mg/kg TG (Mittelwert 0,08) die niedrigsten Ag-Konzentrationen auf. Die *Homobasidiomycetes* besitzen höhere Durchschnittsgehalte an diesem Metall: Leistenpilze (*Cantharellales*) 0,20, Porensporen (*Poriales* s. 1., *Agaricales*: *Polyporaceae*) 0,29, Korallenpilze (*Clavariales*) 2,10 mg Ag/kg TG. Den höchsten Wert zeigte die Bürstenkoralle *Pterula multifida* mit 5,20 mg Ag/kg TG, die auf Fichtenästen wächst und nach eigenen Analysen das Silber gegenüber dem Holzsubstrat 40fach anreichert.

Innerhalb der Blätterpilze (*Agaricales*) enthielten die holzbewohnenden Arten verschiedener Gattungen im Mittel 1 mg Ag/kg TG, deutlich mehr als die obengenannten, holzbewohnenden *Polyporaceae*. Bei den 60 untersuchten Arten erdbewohnender Blätterpilze (Auswahl aus Tab. I, V, ref. 1, Tab. I, ref. 2 sowie Tab. II, ref. 3) wurden für die einzelnen

Familien Mittelwerte zwischen 0,67 und 1,84 mg Ag/kg TG gefunden, wobei vereinzelt Spitzen bis 7,9 mg/kg auftraten. Die Gattung *Agaricus* (Champignons) liegt hier an der oberen Grenze. *

Eine ausführliche Übersicht der Silbergehalte in 60 Arten der *Boletales* ist in Tab. I zusammengestellt. Tab. I zeigt, daß hier große Unterschiede im Silbergehalt auftreten, die eine gewisse Abhängigkeit von der taxonomischen Einordnung erkennen lassen. Die niedrigsten mittleren Ag-Konzentrationen finden sich mit 0,15 mg/kg TG in den Vertretern der Schmierlinge (*Gomphidiaceae*), die habituell den Blätterpilzen nahestehen. Ebenfalls blättriges Hymenophor besitzen die Kremplinge (*Paxillaceae*), deren holzbewohnende Arten allgemein wenig Silber enthalten (ca. 0,5 mg/kg). Die einzige bodenbewohnende Art (*P. involutus*) weist dagegen durchschnittlich den fünfachen Ag-Gehalt auf. Bei den echten Röhrlingen enthalten die Vertreter der Gattungen *Gyroporus*, *Gyrodon*, *Boletinus*, *Suillus*, *Phylloporus*, *Xerocomus*, *Pulveroboletus* und *Lecinum* bis etwa 1 mg Ag/kg TG. Beim Gallenröhrling (*Tylopilus felleus*) und beim Pfefferröhrling (*Chalciporus piperatus*) liegen die Silbergehalte mit 2–7 mg/kg TG schon deutlich höher.

Bei den Arten der Gattung *Boletus* steigen die mittleren Ag-Konzentrationen erstmals auf nahe 9 mg/kg TG an, wobei Spitzenwerte bis zu 13 mg/kg gemessen wurden. Die Gattung hebt sich mit einem Durchschnittsgehalt von etwa 4 mg Ag/kg TG somit deutlich aus den anderen bisher untersuchten Pilzgruppen heraus. Ähnliches gilt auch für die beiden Arten der *Strobilomycetaceae*, die sogar bis zu 15 mg Ag/kg TG enthielten.

Hinsichtlich der Verteilung des Silbers im reifen Fruchtkörper ergab eine Untersuchung am Bronzeröhrling (*B. aereus*), daß auch hier, wie schon bei anderen Pilzarten für Cd, Zn, Cu und V gefunden wurde [1, 3], der Metallgehalt vom Stiel über das Hutfleisch zum Hymenophor hin zunimmt (1,04 → 2,85 → 9,80 mg Ag/kg TG).

Die Silberanalysen von 37 Arten der Bauchpilze (*Gasteromycetes*) sind in einer Übersicht zusammengestellt (Tab. II). Alle Ordnungen mit Ausnahme der *Lycoperdales* (Stäublingsartige) zeigen mittlere Gehalte von 0,3–3 mg Ag/kg TG, wobei

* Auf eine tabellarische Zusammenstellung der Einzelanalysen aller bisher diskutierten Pilzarten und -gruppen wird hier verzichtet; nähere Angaben können auf Wunsch von den Autoren erhalten werden.

Tab. I. Silbergehalte in Röhrlingsartigen (*Boletales*).

| Art | Zahl der Analysen | Ag [mg/kg TG *] | |
|---|-------------------|-----------------|------|
| | | von | bis |
| Gomphidiaceae [Schmierlinge] | | | |
| <i>Gomphidius roseus</i> (L.) Fr. [Rosa Schmierling] | 1 | 0,24 | |
| <i>G. maculatus</i> (Scop.) Fr. [Fleckender Schmierling] | 3 | 0,09 – 0,18 | 0,13 |
| <i>G. glutinosus</i> (Schff.) Fr. [Kuhmaul] | 5 | 0,05 – 0,11 | 0,08 |
| <i>Chroogomphus rutilus</i> (Schff. ex Fr.) O. K. Miller [Kupferroter Schmierling] | 4 | 0,06 – 0,15 | 0,11 |
| <i>C. helveticus</i> (Sing.) Moser [Filziger Gelbfuß] | 2 | 0,13 – 0,23 | 0,18 |
| Gomphidiaceae-Mittelwert | | (15 Analysen) : | 0,15 |
| Paxillaceae [Kremplinge] | | | |
| <i>Paxillus involutus</i> (Batsch) Fr. [Kahler Krempling] | 6 | 1,85 – 3,99 | 2,62 |
| <i>P. filamentosus</i> Fr. [Erlen-Krempling] | 2 | 0,55 – 1,31 | 0,93 |
| <i>P. atrotomentosus</i> (Batsch) Fr. [Samtfuß-Krempling] | 6 | 0,06 – 0,60 | 0,18 |
| <i>P. panuoides</i> Fr. [Muschel-Krempling] | 5 | 0,09 – 0,68 | 0,36 |
| <i>Hygrophoropsis aurantiaca</i> (Wulff. ex Fr.) R. Maire [Falscher Pfifferling] | 8 | 0,11 – 2,00 | 0,61 |
| Paxillaceae-Mittelwert | | (27 Analysen) : | 0,94 |
| Boletaceae [Röhrlinge] | | | |
| <i>Gyroporus castaneus</i> (Bull. ex Fr.) Quél. [Hasenröhrling] | 5 | 0,17 – 0,51 | 0,30 |
| <i>G. cyanescens</i> (Bull. ex Fr.) Quél. [Kornblumenröhrling] | 4 | 0,22 – 0,48 | 0,34 |
| <i>Gyrodon lividus</i> (Bull. ex Fr.) Sacc. [Erlengrübling] | 3 | 0,29 – 1,89 | 0,88 |
| <i>Boletinus cavipes</i> (Opat.) Kalchbr. [Hohlfußröhrling] | 7 | 0,06 – 3,65 | 0,88 |
| <i>Suillus grevillei</i> (Klotzsch) Sing. [Goldröhrling] | 7 | 0,80 – 2,15 | 1,51 |
| <i>S. aeruginascens</i> (Secr.) Snell [Grauer Lärchenröhrling] | 5 | 0,34 – 2,50 | 1,09 |
| <i>S. tridentinus</i> (Bres.) Sing. [Rostroter Lärchenröhrling] | 5 | 0,56 – 1,18 | 0,56 |
| <i>S. flavidus</i> (Fr.) Sing. [Moor-Röhrling] | 1 | 0,83 | |
| <i>S. luteus</i> (L. ex Fr.) S. F. Gray [Butterpilz] | 5 | 0,40 – 0,77 | 0,59 |
| <i>S. granulatus</i> (L. ex Fr.) O. Kuntze [Körnchen-Röhrling] | 7 | 0,29 – 1,72 | 0,89 |
| <i>S. collinitus</i> (Fr.) O. Kuntze [Ringloser Butterpilz] | 5 | 0,37 – 1,01 | 0,77 |
| <i>S. placidus</i> (Bon.) Sing. [Elfenbein-Röhrling] | 3 | 0,53 – 0,64 | 0,58 |
| <i>S. bovinus</i> L. ex Fr.) O. Kuntze [Kuhröhrling] | 5 | 0,19 – 0,52 | 0,33 |
| <i>S. variegatus</i> (Sow. ex Fr.) O. Kuntze [Sandröhrling] | 6 | 0,34 – 0,66 | 0,46 |
| Suillus-Mittelwert | | (49 Analysen) : | 0,79 |

Tab. I. Fortsetzung 1

| Art | Zahl der Analysen | Ag [mg/kg TG *] | | |
|--|-------------------|-----------------|---------|-------|
| | | von | bis | MW ** |
| <i>Phylloporus rhodoxanthus</i> (Schw.) Bres. [Goldblatt] | 4 | 0,42 | — 2,58 | 1,30 |
| <i>Xerocomus rubellus</i> (Krbh.) Quél. [Blutroter Röhrling] | 4 | 0,12 | — 0,68 | 0,33 |
| <i>X. parasiticus</i> (Bull. ex Fr.) Quél. [Schmarotzer-Röhrling] | 2 | 0,12 | — 0,29 | 0,21 |
| <i>X. spadiceus</i> (Fr.) Quél. [Brauner Filzröhrling] | 5 | 0,13 | — 1,92 | 0,80 |
| <i>X. badius</i> (Fr.) Kühn. ex Gilb. [Maronenröhrling] | 8 | 0,69 | — 3,25 | 2,29 |
| <i>X. subtomentosus</i> (L. ex Fr.) Quél. [Ziegenlippe] | 7 | 0,51 | — 7,17 | 2,63 |
| <i>X. armeniacus</i> (Quél.) Quél. [Aprikosenröhrling] | 1 | | 0,60 | |
| <i>X. chrysenteron</i> (Bull. ex St. Amans) Quél. [Rotfußröhrling] | 8 | 0,16 | — 4,24 | 1,46 |
| Xerocomus-Mittelwert | | (35 Analysen) : | | 1,19 |
| <i>Pulveroboletus cernesinus</i> (Secr.) Sing. [Kleiner Schmier-Röhrling] | 5 | 0,11 | — 0,46 | 0,25 |
| <i>Leccinum crocipodium</i> (Let.) Watl. [Gelber Rauhfußröhrling] | 5 | 0,14 | — 0,34 | 0,22 |
| <i>L. aurantiacum</i> (Bull. ex Fr.) S. F. Gray [Espen-Rotkappe] | 6 | 0,64 | — 2,67 | 1,57 |
| <i>L. testaceoscabrum</i> (Secr.) Sing. [Schwarzschuppiger Rotkappe] | 5 | 0,52 | — 4,52 | 1,82 |
| <i>L. griseum</i> (Quél.) Sing. [Hainbuchen-Röhrling] | 4 | 0,32 | — 1,85 | 1,25 |
| <i>L. scabrum</i> (Bull. ex Fr.) S. F. Gray [Birkenpilz] | 8 | 0,09 | — 1,20 | 0,70 |
| <i>L. holopus</i> (Rostk.) Watl. [Weißer Birkenpilz] | 4 | 0,18 | — 0,50 | 0,36 |
| <i>L. cf. oxydabile</i> (Sing.) Sing. [Rötender Birkenpilz] | 4 | 0,47 | — 0,72 | 0,57 |
| <i>L. duriusculum</i> (Kalchbr. ex Schul. ap. Fr.) Sing. [Pappel-Rauhfußröhrling] | 2 | 1,09 | — 1,21 | 1,15 |
| Leccinum-Mittelwert | | (38 Analysen) : | | 0,96 |
| <i>Tylopilus felleus</i> (Bull. ex Fr.) P. Karst. [Gallenröhrling] | 7 | 1,83 | — 6,91 | 2,86 |
| <i>Chalciporus piperatus</i> (Bull. ex Fr.) Bat. [Pfefferröhrling] | 6 | 1,54 | — 6,64 | 4,20 |
| <i>Boletus erythropus</i> (Fr. ex Fr.) Pers. [Flockenstieliger Hexenpilz] | 6 | 1,47 | — 12,51 | 5,78 |
| <i>B. queletii</i> Schulz. [Glattstieliger Hexenröhrling] | 5 | 0,26 | — 10,91 | 6,38 |
| <i>B. satanas</i> Lenz [Satanaspilz] | 4 | 2,20 | — 7,02 | 4,08 |
| <i>B. pulverulentus</i> Opat. [Schwarzblauender Röhrling] | 5 | 0,26 | — 0,49 | 0,33 |
| <i>B. junquilleus</i> (Quél.) Boud. [Falscher Schwefelröhrling] | 1 | | 1,70 | |
| <i>B. calopus</i> Fr. [Schönenfuß-Röhrling] | 5 | 1,78 | — 5,06 | 3,33 |
| <i>B. radicans</i> Pers. ex Fr. [Bitter-Röhrling] | 4 | 1,19 | — 2,94 | 2,04 |

Tab. I. Fortsetzung 2

| Art | Zahl der Analysen | Ag [mg/kg TG *] | | |
|---|-------------------|-----------------|---------|-------|
| | | von | bis | MW ** |
| <i>B. speciosus</i> Frost [Falscher Königs-Röhrling] | 4 | 0,85 | – 2,31 | 1,25 |
| <i>B. appendiculatus</i> Schff. ex Fr. [Gelber Bronze-Röhrling] | 2 | 1,70 | – 2,67 | 2,19 |
| <i>B. appendiculatus</i> var. <i>pallens</i> [Blasser Bronze-Röhrling] | 1 | | 8,85 | |
| <i>B. aereus</i> Bull. ex Fr. [Bronzeröhrling] | 8 | 2,45 | – 12,41 | 7,03 |
| <i>B. pinicola</i> Vitt. [Kiefern-Steinpilz] | 3 | 1,52 | – 7,44 | 4,52 |
| <i>B. edulis</i> Bull. ex Fr. [Herbst-Steinpilz] | 7 | 1,13 | – 10,70 | 3,68 |
| <i>B. aestivalis</i> Paulet ex Fr. [Sommer-Steinpilz] | 9 | 2,79 | – 5,29 | 3,89 |
| <i>B. aestivalis</i> var. <i>alba</i> [Weißer Steinpilz] | 1 | | 6,50 | |
| Boletus-Mittelwert | | (65 Analysen) : | | 4,10 |
| Strobilomycetaceae | | | | |
| <i>Strobilomyces floccopus</i> (Vahl in Fl. Dan. ex Fr.) P. Karst. [Strubbelkopf-Röhrling] | 5 | 1,76 | – 5,37 | 3,13 |
| <i>Porphyrellus pseudoscaber</i> (Seer.) Sing. [Porphy-Röhrling] | 3 | 7,26 | – 15,10 | 10,29 |
| Strobilomycetaceae-Mittelwert | | (8 Analysen) : | | 6,70 |

* TG = Trockengewicht

** MW = Mittelwert

Tab. II. Silbergehalte in Bauchpilzen (*Gasteromycetes*)

| Art | Zahl der Analysen | Ag [mg/kg TG a] | | |
|--|-------------------|-----------------|--------|------|
| | | von | bis | MW b |
| Hypogäen | | | | |
| Secotiales [Scheinröhrl] | | | | |
| <i>Elasmomyces mattirolianus</i> Cav. [Täublingstrüffel] | 2 | 0,26 | – 2,60 | 1,43 |
| Hymenogastrales [Scheinröhrl] | | | | |
| <i>Rhizopogon rubescens</i> Tul. [Rötliche Wurzelröhrl] | 2 | 0,23 | – 0,77 | 0,50 |
| <i>R. villosulus</i> Zeller [Douglasien-Wurzelröhrl] | 1 | | 1,38 | |
| Melanogastrales [Scheinröhrl] | | | | |
| <i>Melanogaster broomeianus</i> (Berk.) Tul. [Bunte Schleimröhrl] | 2 | 0,46 | – 3,00 | 1,73 |
| Hypogäen-Mittelwert | | (7 Analysen) : | | 1,24 |
| Epigäen | | | | |
| Phallales [Ruten- und Gitterpilze] | | | | |
| <i>Clathrus ruber</i> (Micheli) Pers. [Scharlachroter Gitterling] | 1 | | 0,14 | |
| <i>Anthurus archeri</i> (Berk.) E. Fischer [Tintenfischpilz] | 1 | | 0,64 | |

Tab. II. Fortsetzung 1.

| Art | Zahl der Analysen | Ag [mg/kg TG a] | |
|--|------------------------------------|-----------------|-------|
| | | von | bis |
| <i>Mutinus caninus</i> (Huds.) Fr. [Hundsruste] | 1 | | 0,33 |
| <i>Phallus impudicus</i> (L.) Fr. [Stinkmorchel] | 1 | | 1,10 |
| | Phallales-Mittelwert | (4 Analysen) : | 0,55 |
| Tulostomatales [Stielboviste] | | | |
| <i>Tulostoma brumale</i> Pers. per Pers. [Zitzen-Stielbovist] | 2 | 3,00 — | 3,25 |
| | | | 3,13 |
| Nidulariales [Nestpilze] | | | |
| <i>Cyathus striatus</i> (Huds.) Willd. ex Pers. [Gestreifter Teuerling] | 1 | | 0,56 |
| <i>Crucibulum laeve</i> (Huds. trans Rehl.) Kambly [Tiegel-Teuerling] | 1 | | 0,10 |
| | Nidulariales-Mittelwert | (2 Analysen) : | 0,33 |
| Sclerodermatales [Hartboviste] | | | |
| ** <i>Astraeus hygrometricus</i> (Pers.) Morgan [Wetterstern] | 3 | 0,01 — | 0,12 |
| <i>Pisolithus arhizus</i> (Pers.) Rausch. [Erbsenstreuling] | 1 | | 0,22 |
| ** <i>Scleroderma citrinum</i> Pers. [Zitronengelber Kartoffelbovist] | 4 | 0,03 — | 0,09 |
| ** <i>S. bovista</i> Fr. [Rötlicher Kartoffelbovist] | 5 | 0,02 — | 0,24 |
| ** <i>S. verrucosum</i> (Bull. trans Pers.) Demoulin [Dünnschaliger Kartoffelbovist] | 5 | 0,16 — | 1,71 |
| ** <i>S. areolatum</i> Ehrenb. [Dünnschaliger Kartoffelbovist] | 5 | 0,90 — | 5,11 |
| ** <i>S. cepa</i> Pers. [Sternsporiger Kartoffelbovist] | 3 | 3,21 — | 7,66 |
| | Sclerodermatales-Mittelwert | (26 Analysen) : | 1,32 |
| Lycoperdales [Stäublingsartige] | | | |
| <i>Lycoperdon pyriforme</i> Schff. per Pers. [Birnförmiger Stäubling] | 3 | 1,00 — | 3,61 |
| <i>L. mammiforme</i> Pers. [Flockenstäubling] | 3 | 1,26 — | 5,21 |
| <i>L. echinatum</i> Pers. per Pers. [Igelstäubling] | 3 | 2,20 — | 4,09 |
| <i>L. umbrinum</i> Pers. per Pers. [Brauner Stäubling] | 3 | 3,78 — | 7,97 |
| <i>L. molle</i> (Pers. per Pers.) Demoulin [Weicher Stäubling] | 3 | 3,27 — | 19,07 |
| <i>L. foetidum</i> Bonorden [Stinkender Flaschenbovist] | 3 | 4,22 — | 9,47 |
| <i>L. perlatum</i> Pers. per Pers. [Flaschenbovist] | 7 | 1,30 — | 31,98 |
| <i>L. lividum</i> Pers. [Graubrauner Wiesenstäubling] | 2 | 4,36 — | 4,54 |
| <i>Vasculum pratense</i> (Pers. per Pers. em. Quél.) Kreisel [Niedergedrückter Stäubling] | 3 | 2,76 — | 10,09 |
| * *** <i>Bovista plumbea</i> Pers. per Pers. [Bleigrauer Bovist] | 6 | 2,67 — | 6,28 |
| | | | 4,53 |

Tab. II. Fortsetzung 2.

| Art | Zahl der Analysen | Ag [mg/kg TG a] | | |
|--|-------------------|-----------------|-------|-------|
| | | von | bis | MW b |
| * <i>B. pusilla</i> Batsch trans Pers. ss. Kreisel [Heide-Stäubling] | 3 | 6,24 – | 9,05 | 12,05 |
| * ** <i>B. pusilliformis</i> (Kreisel) Kreisel [Ockerbräunlicher Bovist] | 7 | 3,83 – | 29,03 | 11,83 |
| ** <i>Langermannia gigantea</i> (Batsch per Pers.) Rostk. [Riesenbovist] | 4 | 2,70 – | 29,57 | 15,92 |
| <i>Calvatia excipuliformis</i> (Scop. trans Pers., cum em.) Perdeck [Beutel-Stäubling] | 6 | 3,17 – | 10,36 | 7,45 |
| ** <i>C. utriformis</i> (Bull. per Pers.) Jaap [Hasen-Bovist] | 5 | 20,15 – | 44,81 | 28,92 |
| * ** <i>Bovistella radicata</i> (Dur. et Mont.) Pat. [Wurzelnder Stäubling] | 6 | 5,79 – | 48,80 | 21,02 |
| ** <i>Geastrum vulgatum</i> Vitt. [Rötender Erdstern] | 3 | 0,94 – | 3,27 | 1,90 |
| <i>G. sessile</i> (Sow.) Pouzar [Bewimperter Erdstern] | 2 | 1,40 – | 5,75 | 3,57 |
| <i>G. quadrifidum</i> Pers. per Pers., em. Pers. [Kleiner Nest-Erdstern] | 2 | 1,61 – | 3,56 | 2,59 |
| Lycoperdales-Mittelwert | | (74 Analysen) : | | 7,93 |

a TG = Trockengewicht

b MW = Mittelwert

* Ag-Gehalte in jungen und reifen Fruchtkörpern untersucht;

** Ag-Verteilung in Fruchtkörpern untersucht.

eine Differenzierung nach hypogäischer oder epigäischer Fruchtkörperentwicklung nicht zu erkennen ist. Insgesamt wurden aber größere Schwankungen des Ag-Gehalts selbst innerhalb einzelner Arten oder Gattungen (z. B. *Scleroderma*) festgestellt. Überraschend hohe Silberkonzentrationen fanden sich bei nahezu allen Vertretern der *Lycoperdales*. Ag-Gehalte von fast 50 mg/kg, wie sie in *Bovistella radicata* oder *Calvatia utriformis* vorkommen, liegen unseres Wissens weit über den bisher im Pflanzenreich gefundenen Werten. Die mittlere Ag-Konzentration aller untersuchten *Lycoperdales* erreicht mit 7,9 mg/kg das Doppelte des Mittelwertes der silberreichen Röhrlinge.

Bei den in Tab. II mit * versehenen Pilzarten wurde deren Silbergehalt zusätzlich in Abhängigkeit vom Reifezustand der Fruchtkörper bestimmt. Dabei ergab sich, daß die reifen (stäubenden) Boviste immer halb so viel Silber enthielten wie junge Exemplare mit noch nicht lysierter Gleba. Bei den mit ** gekennzeichneten Arten wurden Gleba und Peridie getrennt auf Ag analysiert. Verglichen mit den Gleba-Anteilen wiesen die Peridien in allen Fällen höhere (1,5 – 10fache) Silberkonzentrationen auf.

Bodenanalysen am Standort einiger Pilzarten ergaben in Übereinstimmung mit bereits bekannten Daten [4, 20] Silbergehalte von 0,02 bis 0,2 mg/kg (Mittelwert 0,09 mg/kg), wobei keine signifikante Abhängigkeit von der geologischen Unterlage (Buntsandstein, Muschelkalk, Eruptivgestein) auftrat. In der gleichen Größenordnung (0,04 – 0,12 mg Ag/kg) bewegten sich die Ag-Konzentrationen verschiedener Holzsubstrate (Eiche, Erle, Fichte).

Aus dem Vergleich dieser Bestimmungen mit den Silbergehalten der analysierten Pilze ergaben sich Anreicherungsfaktoren von 0,8 bis 314 (15 Bestimmungen), wobei *Boletus aereus*, *Boletus edulis* und *Bovistella radicata* die höchsten Werte erreichten (100 – 300fache Ag-Anreicherung). Weitere Boviste und Röhrlinge mit Silbergehalten über 1 mg/kg TG erzielten eine 10 – 70fache Konzentrierung des Spurenmetalls gegenüber dem Boden am Standort.

Betrachtet man die vorgelegten Analysendaten in Zusammenhang mit den schon früher in Höheren Pilzen ermittelten Konzentrationen an den Spurenmetallen Cadmium und Kupfer [1], so lassen sich keine Korrelationen zwischen dem Vorkommen der chemisch nahe verwandten Elementen erkennen. Im allgemeinen enthalten die Ascomyzeten etwa 10mal

mehr Cd und 400mal mehr Cu als Ag. Auch bei Nichtblätterpilzen (*Aphyllorales*) liegt der Silbergehalt deutlich unter demjenigen des Cadmiums. Bei den Blätterpilzen mit normalerweise schon höherem Ag-Gehalt kann letzteres Metall gelegentlich gegenüber dem Cadmium überwiegen, während sich die immer sehr viel höheren Cu-Konzentrationen nicht analog verhalten. Ähnliches gilt auch für die untersuchten Bauchpilze. Im Falle der Röhrlinge findet man jedoch immer größere Ag- als Cd-Anteile ($\text{Ag/Cd} = 2 - 10$).

Aus den vorliegenden Ergebnissen geht hervor, daß die in einigen Pilzspezies festgestellten, außergewöhnlich hohen Silbergehalte nicht auf eine Verwechslung mit den nahe verwandten Metallen Cad-

mium oder Kupfer zurückzuführen sind. Es sollte sich hier vielmehr um eine spezifische Aufnahme und Anreicherung des Edelmetalles handeln, die im Pflanzenreich bisher einmalig ist.

Einige biochemische Funktionen des Silbers sind bekannt, beruhen jedoch nur auf toxischen Einflüssen, die zumeist auf die hohe Affinität des Ag^+ -Ions zu SH-Gruppen zurückzuführen sind, wodurch vielfältige Störungen bei enzymatischen Umsetzungen hervorgerufen werden [21–23]. Über positive Einflüsse des Spurenmetalls auf Stoffwechselprozesse ist bisher nichts bekannt, und es bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten, in welcher Weise das in Pilzen spezifisch angereicherte Silber gebunden bzw. wirksam ist.

- [1] H.-U. Meisch, J. A. Schmitt u. W. Reinle, Z. Naturforsch. **32 c**, 172 (1977).
- [2] J. A. Schmitt, H.-U. Meisch u. W. Reinle, Z. Naturforsch. **32 c**, 721 (1977).
- [3] H.-U. Meisch, J. A. Schmitt u. W. Reinle, Z. Naturforsch. **33 c**, 1 (1978).
- [4] C. T. Horovitz, H. H. Schock u. L. A. Horovitz-Kisimova, Plant and Soil **40**, 397 (1974).
- [5] J. Louunamaa, Ann. Bot. Soc. Zool.-Bot. Fenn. „Vannamo“ **29**, 4 (1956).
- [6] M. Moser, Kleine Kryptogamenflora, Bd. II b/2, Basidiomyceten 2. Teil, H. Gams (Hrsg.), 4. Aufl., Gustav Fischer Verlag, Stuttgart 1978.
- [7] R. Kühner u. H. Romagnesi, Flore Analytique des Champignons Supérieurs, Masson et Cie, Eds., Paris 1953.
- [8] A. Pilát u. A. Dermek, Hribovité huby (Boletaceae-Gomphidiaceae), Slovenskej akadémie vied, Bratislava 1974.
- [9] R. Watling, British Fungus Flora, Agarics and Boleti 1 (Eds. D. M. Henderson, P. D. Orton u. R. Watling), Royal Botanic Garden, Edinburgh 1970.
- [10] R. Singer, Die Pilze Mitteleuropas (Hrsg. Deutsche Gesellschaft f. Pilzkunde), Bd. V, Verlag Julius Klinkhardt, Bad Heilbrunn (Obb.) 1965/1967.
- [11] V. Demoulin, Bull. Jard. Bot. Nat. Belg. **38**, 1 (1968); — Les Naturalistes Belges **50**, 225 (1969); — ibid. **56**, 192 (1975); — Dissertation, Univ. Lüttich 1971.
- [12] A. Pilát (Hrsg.), Gasteromycetes, Flora CSR, ser. B 1, Acad. Sc. Tchéchoslovaquie, Prag 1958.
- [13 a] G. Gross, Z. Pilzk. **34**, 27 (1968); — ibid. **34**, 33 (1968); — ibid. **35**, 157 (1969); — ibid. **38**, 109 (1973); ibid. **39**, 203 (1974).
- [13 b] G. Gross u. J. A. Schmitt, Z. Pilzk. **40**, 163 (1974).
- [14] R. W. G. Dennis, British Ascomycetes, 2. Aufl., Verlag J. Cramer, Lehre 1968.
- [15] G. Gross, Z. Pilzk. **41**, 5 (1975); — ibid. **41**, 143 (1975); — ibid. **43**, 85 (1977).
- [16] M. A. Donk, Check List of European Polypores, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam 1974.
- [17] H. Jahn, Westfäl. Pilzbriefe **IV**, 1 (1963).
- [18] E. J. H. Corner, A. Monograph of Clavaria and Allied Genera, Oxford Univ. Press, London 1950.
- [19] E. J. H. Corner, Supplement to “A Monograph of Clavaria and Allied Genera”, Verlag J. Cramer, Lehre 1970.
- [20] H. J. M. Bowen, Trace Elements in Biochemistry, Academ. Press Inc., New York 1966.
- [21] A. P. Nygaard, Acta Chem. Scand. **10**, 397 (1956).
- [22] A. B. Lerner, Arch. Biochem. Biophys. **36**, 473 (1952).
- [23] T. Yamono u. J. Mukumoto, Symposia on Enzyme Chem. **9**, 92 (1954).