

Le principe toxique de *Sarcospaera coronaria*, la pézize couronnée, est l'acide methylarsonique, un dérive d'arsenic : deuxième partie

Autor(en): **Stijve, Tjakko**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische Zeitschrift für Pilzkunde = Bulletin suisse de
mycologie**

Band (Jahr): **87 (2009)**

Heft 1

PDF erstellt am: **26.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-935581>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Le principe toxique de *Sarcosphaera coronaria*, la pézize couronnée, est l'acide méthylarsonique, un dérivé d'arsenic

Deuxième Partie suite de l'article paru dans le BSM 86: 240-243 (N° 6/2008).

TJAKKO STIJVE

Résumé

Sarcosphaera coronaria, la pézize en forme de couronne, est un champignon rare dans l'Europe du Nord, mais il est assez commun dans les Alpes. Les livres mycologiques anciens présentent cet ascomycète comme un bon comestible, tandis que les guides plus récents le décrivent souvent comme toxique, surtout quand il est consommé cru. En mai 1920, dans la commune de Courtételle, un village dans le Jura, il y a eu plusieurs cas d'empoisonnement, dont un mortel. Suite à une enquête sur les circonstances de ces méfaits, un avertissement de ne pas manger la pézize couronnée crue, ou en salade, a été publié. Plusieurs auteurs supposent encore et toujours que *S. coronaria* contient, comme la *Gyromitra esculenta*, des dérivés toxiques et thermolabiles de méthylhydrazine, mais l'analyse chimique a montré depuis longtemps que cette hypothèse était erronée. La pézize couronnée est un hyper accumulateur d'arsenic, dont les teneurs sont à peu près proportionnelles à la concentration de cet élément dans le sol. Une collection provenant d'une région minière tchèque en contenait pas moins de 0,7 % sur la matière sèche. L'arsenic est surtout présent sous forme d'acide méthylarsonique (MAA), un composé moins toxique que l'acide arsénieux, mais encore assez dangereux. La teneur variable en MAA est responsable de la réputation controversée de ce champignon.

Zusammenfassung

Der Kronenbecherling, *Sarcosphaera coronaria*, enthält Methylarsonsäure, einen giftigen Arsenabkömmling. *Sarcosphaera coronaria*, der Kronenbecherling, ist ein ziemlich seltener Pilz im Norden Europas, aber man findet ihn recht häufig in den Alpen. In älteren mykologischen Büchern wird diesen Schlauchpilz als essbar empfohlen, aber die meisten modernen Pilzführer erwähnen seine Giftigkeit, vor allem wenn roh genossen. In Mai 1920, gab es in der Gemeinde Courtételle, einem Dorf im

Jura, mehrere Vergiftungsfälle, worunter einer mit tödlichem Verlauf. Nach einer Untersuchung bezüglich der Umstände dieser Vergiftungen, wurde eine Warnung, den Kronenbecherling nicht roh und auch nicht in Salat zu verspeisen, veröffentlicht. Verschiedene Autoren sind der Meinung, dass *S. coronaria*, gleich wie der Frühjahrslorchel, *Gyromitra esculenta*, giftige und thermolabile Methylhydrazinverbindungen enthält, obwohl chemische Untersuchungen seit langem gezeigt haben, dass diese Hypothese nicht zutrifft. Der Kronenbecherling besitzt in hohem Masse die Fähigkeit, Arsen zu konzentrieren, und die im Pilz gespeicherten Mengen sind etwa mit den im Boden anwesenden Mengen proportional. Eine Sammlung aus einem tschechischen Bergbaugebiet enthielt sogar 0,7 % auf der Trockenmasse. Arsen liegt in diesem Pilz vor als Methylarsonsäure, einer zwar weniger giftiger Verbindung als Arsentrioxid, die jedoch noch ziemlich gefährlich ist. Der widersprüchliche Ruf (essbar oder giftig) ist wohl auf den schwankenden MAA-Gehalt dieses Pilzes zurück zu führen.

A la recherche du principe toxique

Pendant longtemps, il n'y a pas eu d'études sur les substances toxiques éventuellement présentes dans *S. coronaria*. Romagnesi (1970) remarqua que beaucoup de champignons appartenant aux genres *Gyromitra* et *Helvella* se montrent plus ou moins toxiques quand on les mange crus. Il supposa alors que la pézize en forme de couronne contiendrait le même principe toxique que *Gyromitra esculenta*, une méprise qui est encore et toujours très répandue. Dans son travail sur les dérivés de méthyle hydrazine dans les gyromitres, Stijve (1978) inclut également *S. coronaria*, mais sans y trouver ces substances toxiques. En utilisant des méthodes analytiques nouvelles (Stijve 1981) il chercha encore des amatoxines, de l'orellanine, de la muscarine et du muscimol, mais les résultats furent tous négatifs.

Il est connu depuis longtemps que beaucoup de champignons sont capables de concentrer des métaux toxiques, comme le mercure, le plomb et le cadmium, à partir du sol (voir pour articles donnant un aperçu Stijve 1980; Seeger 1982). En analysant la pézize couronnée simultanément pour 46 éléments chimiques, il s'avéra que les teneurs en métaux lourds étaient pratiquement négligeables (Tableau 1). Par contre, les concentrations en aluminium, fer et calcium, c'est-à-dire les constituants majeurs du sol, étaient très élevées, ce qui

indiquerait que la prise soumise à l'analyse n'avait pas été suffisamment nettoyée (Stijve *et al.* 2004). Il est beaucoup plus important que *S. coronaria* se distingue par une teneur en arsenic remarquablement élevée. La plupart des champignons comestibles ne renferment que quelques mg/kg de poids sec, à l'exception du Laccaire améthyste (*Laccaria amethystina*), dont la charge en arsenic est souvent supérieure à 100 mg/kg (Byrne & Tussek-Znidaric 1983; Stijve *et al.* 1990).

Tab. 1 Composition minérale de *Sarcosphaera coronaria*. Les teneurs sont données en mg/kg de poids sec, à l'exception de celles pour le potassium et le phosphore.

Potassium	2,09%	Néodymium	1,400
Phosphore	0,86%	Praséodymium	0,350
Magnésium	2190,00	Cadmium	0,180
Aluminium	3830,00	Strontium	5,100
Fer	3580,00	Sélénium	0,360
Calcium	2020,00	Mercure	0,052
Cuivre	25,00	Arsenic	2030,000!
Zinc	140,00	Antimoine	0,051
Sodium	190,00	Bismuth	0,027
Manganèse	106,00	Thallium	0,056
Rubidium	12,30	Yttrium	0,530
Césium	1,90	Gadolinium	0,310
Lithium	4,3	Samarium	0,230
Etain	0,18	Gallium	0,026
Titane	38,00	Scandium	0,046
Baryum	21,10	Béryllium	0,045
Vanadium	10,40	Thorium	0,380
Plomb	2,70	Uranium	0,070
Argent	0,34	Tungstène	0,069
Nickel	8,10	Tantale	<0,005
Cobalt	2,80	Zirconium	0,049
Cérium	3,40	Hafnium	<0,005
Lanthane	1,10	Platine	<0,005

Une étude de *S. coronaria* provenant de plusieurs cantons suisses, d'Allemagne et de Californie prouva incontestablement que ce champignon concentre l'arsenic présent dans le sol. Des échantillons de terre, prélevés à l'endroit où la collection contenant 2030 mg/kg avait été trouvée, contenaient en moyenne 10 mg/kg d'arsenic, ce qui indique un facteur de concentration de pas moins de 200!

Dans les années qui suivirent, la *S. coronaria* a été dénoncée également ailleurs comme un accumula-

teur étonnant d'arsenic. Le Tableau 2 donne un résumé des résultats rapportés. Le duo italien Cocchi & Vescovi trouva dans 17 échantillons 153-3160 mg/kg avec une moyenne dépassant 1000 mg/kg sur la matière sèche. Il est intéressant de noter que ces auteurs, en étudiant systématiquement la composition minérale de plus de 3000 échantillons, trouvèrent encore quelques autres champignons ayant une forte affinité pour l'arsenic, p. ex. *Albatrellus cristatus*, *Boletus pulverulentus*, *Entoloma sinua-*

tum et *Hebeloma sinazipans*. Pourtant, le pouvoir de concentration de ces espèces était bien moindre que celui de la pézize couronnée. Jan Borovicka

(2004) détient actuellement le record avec 7090 mg/kg, mesurés dans une collection trouvée dans une région minière de Tchéquie.

Tab. 2 Teneurs en arsenic de *S. coronaria* en mg/kg poids sec rapportés par quelques auteurs. Valeurs moyennes entre parenthèses.

<i>Stijve et al. (1990)</i>	<i>Stijve (2001)</i>	<i>Cocchi & Vescovi (1997, 2003, 2006)</i>	<i>Borovicka (2004)</i>
N = 4 360 – 2130 (872)	N = 15 248 – 2410 (647)	N = 17 153 – 3160 (> 1000)	7090!! ----

Pourtant, les concentrations élevées d'arsenic dans un champignon ne permettent pas sans autre des conclusions en ce qui concerne sa toxicité. Bien que les composés inorganiques de cet élément, comme l'anhydride arsénieux, As_2O_3 , soient aussi bien hautement toxique que carcinogène, les composés organiques sont souvent inoffensifs. Par exemple, les crustacés, les mollusques et les poissons marins renferment beaucoup plus d'arsenic que des végétaux comme les pommes de terre, les légumes et les céréales. Une étude déjà classique (Luten *et al.* 1982) sur l'apport en arsenic par la consommation de plie aux Pays-Bas, a prouvé que dans ce poisson et dans bien d'autres cet élément est présent sous forme d'arsenobétaine, un métabolite non toxique, qui n'est pas assimilé par l'homme.

En 1991, Byrne *et al.* avaient découvert que dans le *Laccaria amethystina* susmentionné, un champignon admis sur les marchés français et suisses, l'arsenic est présent sous forme d'acide diméthylarsinique (DMA), un composé stable et non-volatile.

Cette substance, également connue sous le nom d'acide cacodylique, est un métabolite de l'arsenic dans les mammifères. Elle est 70 fois moins toxique que l'acide arsénieux et trouvait autrefois emploi comme remède contre le paludisme (Pinkhof & Van der Wielen 1934). Aujourd'hui on l'utilise principalement pour la destruction des mauvaises herbes, surtout aux Etats-Unis d'Amérique.

L'identification des composés arsenicaux présents dans *S. coronaria* a été entreprise en collaboration avec l'équipe de Byrne de l'Institut Jozef Stefan à Ljubljana (Slovénie) et avec l'Institut für Analytische Chemie de Karl Franzens Universität à Graz en Autriche, où Kurt Irgolic et ses collaborateurs avaient acquis une expérience considérable dans ce domaine.

L'analyse d'un extrait en eau/méthanol du champignon par chromatographie liquide avec détection spécifique d'arsenic (HPLC – ICP – MS) révéla que, dans quatre échantillons de provenances diverses, l'élément était surtout présent comme acide méthylarsonique (MAA). Voir tableau 3.

Tab. 3 Teneurs en composés d'arsenic dans *S. coronaria*, exprimées en mg/kg d'arsenic sur poids sec

Provenance	As total	As inorganique	MAA	DMA	Arsenobétaine
Puidoux, VD, CH, 1989	350	<1,0	335	2,1	0,6
St-Luc, VS, CH, 1977	2100	1,6	2090	6,2	0,4
Pokljuka, Slovénie, 1992	161	1,1	130	1,4	0,7
Stanislaus National Forest, Californie, USA, 1991	610	0,9	605	3,2	0,2

Arsenic inorganique = As (III) + As (V), MAA = acide méthylarsonique, DMA = acide diméthylarsinique.

Il est évident que la pézize couronnée, indépendamment de son origine et de la nature du sol, produit le MAA avec un rendement de 89 à 99,5 %. Une bien moindre proportion de l'arsenic est convertie en composé diméthylé, tandis qu'une quantité encore plus faible se trouve finalement sous forme d'arsenobétaine, une substance non

toxique. Dans d'autres champignons comme les espèces d'*Agaricus* et *Lycoperdon* ce dernier composé est le métabolite principal de l'arsenic et il ne se forme que peu ou pas de MAA.

Bibliographie voir le BSM 86: 242-243. (N° 6/2008).