

## ARSENIC DANS LES CHAMPIGNONS -- LES DERIVES MINERAUX ET ORGANIQUES DANS LES ESPECES ACCUMULATRICES

T. STIJVE , Centre de Recherche Nestlé, Nestec SA, Case Postale 44,  
1000 Lausanne 26, Suisse

### Résumé

Nombreux sont les champignons supérieurs qui concentrent des éléments potentiellement toxiques comme le mercure, le cadmium et même le sélénium. Par contre, l'accumulation de l'arsenic est plutôt rare. La plupart des champignons n'en contiennent que 1 à 2 mg par kg de matière sèche. Parmi 300 différents champignons examinés nous n'en avons trouvé qu'une demi-douzaine ayant des teneurs exceptionnellement élevées ( de 10 à 2000 mg/kg m.s.). Souvent ces espèces accumulatrices convertissent l'arsenic en dérivés qui sont beaucoup moins toxiques que l' anhydride arsénieux. Par exemple, la Pézize étoilée (*Sarcosphaera coronaria*) contient exclusivement l'acide méthylarsonique, tandis que dans *Laccaria amethystina* l'arsenic se trouve sous forme d'acide cacodylique (acide diméthylarsinique). Dans beaucoup d'autres champignons, p. ex. dans les vesses de loup (*Lycoperdon*), la coulemelle (*Macrolepiota procera*) et quelques psalliotes (*Agaricus*), la détoxification va encore plus loin: ces champignons contiennent de l'arsenobétaine, composé inoffensif qu'on trouve également dans les poissons de mer et les crustacés. Curieusement, dans des espèces comme *Entoloma lividum* et *Tricholoma sulphureum* l'arsenic est présent sous forme d'arséniate et d'arsénite, dérivés minéraux dont la toxicité est bien connue.

Ces observations soutiennent l'hypothèse que les champignons seraient plus proches du règne animal que du règne végétal. En effet, les métabolites d'arsenic observés dans les différentes espèces sont les mêmes que ceux rencontrés dans les mammifères et certains poissons.

### Introduction

Il est connu depuis 20 ans que les champignons sont capables de concentrer sélectivement les métaux lourds, le sélénium et d'autres éléments potentiellement toxiques. Articles résumant les travaux dans ce domaine furent publiés par Stijve ( 1980 ), Seeger ( 1982 ) et récemment encore par Mjestrik & Lepsova ( 1991 ).

Par conséquent, il devrait y avoir aussi des espèces capables de concentrer l'arsenic, poison notoire, dans leurs carpophores. Pourtant, jusqu'à ces dernières années il n'y avait pratiquement pas de publications à ce sujet. Quand

2

l'auteur décida (autour de 1988 ) de faire une étude sur l'arsenic dans les champignons il fut surtout inspiré par un article de Byrne et al. ( 1976 ) qui rapporta pas moins de 200 mg/kg d'arsenic, calculé sur la matière sèche, dans le laccaire améthyste ( *Laccaria amethystina* ).

Etant donné que les champignons riches en mercure ou en cadmium sont principalement rencontrés dans certains genres ( Stijve & Roschnik, 1974; Seeger, 1976 et 1978 ), on se posa la question de savoir si l'accumulation d'arsenic pouvait être typique pour le genre *Laccaria*. Pour vérifier cette hypothèse des collections séchées de différentes espèces de laccaires furent obtenues du Rijksherbarium à Leyde aux Pays Bas. Puisqu'une recherche bibliographique montra que, pendant le 20 ème siècle, seules 35 espèces fongiques avaient été examinées pour l'arsenic, nous avons décidé d'étendre notre étude sur tous les champignons disponibles.

Hélas, peu de projets se sont, surtout au début, avérés aussi frustrants. Pour commencer, il y avait des problèmes avec la méthode de dosage. Les analystes avaient l'habitude d'analyser des aliments dans lesquels ils trouvaient généralement des teneurs comprises entre 0,05 et 1 mg/kg. Dans certains champignons, notamment dans *Laccaria amethystina*, ils en trouvaient beaucoup plus, mais la répétabilité des résultats était très mauvaise. En contrôlant les différentes étapes de l'analyse, on constata que la minéralisation était correctement exécutée, mais durant le dosage final par la technique d'absorption atomique (AAS ), les concentrations élevées tombaient hors du domaine de linéarité. Le problème fut donc résolu en préparant des dilutions appropriées avant le dosage, mais la confiance dans nos analyses fut à nouveau ébranlée lorsque nous avons constaté que la teneur en arsenic des différentes collections d'une même espèce fluctuait souvent énormément ( par ex. *Sarcodon imbricatus* , 0,1 - 23,4 mg/kg ).

C'est pourquoi nous avons cherché la collaboration d'un 2 ème laboratoire qui examina les mêmes échantillons à l'aveugle, en utilisant la technique de l'activation des neutrons. Les résultats ainsi obtenus confirmèrent tout à fait les nôtres.

Finalement, notre recherche aboutissait à une publication ( Stijve et al., 1990 ) dans laquelle nous rapportions que non seulement *Laccaria amethystina*, mais également le rare *L. fraterna* accumulait l'arsenic. Par contre, les autres laccaires n'avaient pas une grande affinité pour cet élément.

Une autre espèce accumulatrice est le pézize superbe ( *Sarcosphaera coronaria*) qu'on trouve assez souvent dans les forêts des zones montagnardes de la Suisse. Nous avons montré à l'époque que la teneur de différentes collections fluctuait entre 360 et 2400 mg/kg sur la matière sèche, un record qu'on n'a toujours pas amélioré aujourd'hui!

Pour des raisons d'utilité pratique, nous avons encore analysé 225 échantillons de 79 champignons comestibles. Les espèces cultivées ne contenaient que peu d'arsenic, et les résultats pour les champignons sauvages étaient plutôt rassurants ( Stijve & Bourqui, 1991 ). Seul le genre *Agaricus* présentait des concentrations relativement élevées en arsenic, ce qui confirmait une observation antérieure ( Vetter, 1989 ).

#### Etat des recherches en 1996

Après les premières explorations dans ce domaine, la tentation de continuer l'étude n'était pas bien grande. En effet, si la variation des teneurs en arsenic est un phénomène normal, combien des collections d'une espèce faut-il analyser avant qu'on puisse conclure à une aptitude d'accumulation? Ce problème est bien illustré par le Tableau I qui donne les résultats analytiques d'un nombre d'espèces groupées par famille. Etant donné que la concentration moyenne des sols analysés était environ 10 mg/kg, nous avons considéré les espèces dont la teneur moyenne était en-dessous de cette valeur comme pas capables de concentrer l'arsenic.

Les non-mycologues - n'étant pas familiers avec le grand nombre d'espèces que compte chaque famille - ne réaliseront pas combien l'information donnée dans ce tableau est insuffisante. Par exemple, les résultats rapportés pour seulement 50 échantillons représentant 37 ascomycètes - pour la plupart des pézizes et espèces apparentées - suggèrent tout au plus que l'accumulation dans ce groupe doit être bien rare. Par contre, les résultats analytiques pour 39 collections représentant un total de 25 espèces de psalliotes (*Agaricus*) sont très significatifs, puisque cela couvre environ la moitié du genre en Europe. La fourchette et la valeur moyenne sont assez élevées pour permettre de conclure que les psalliotes ont une certaine affinité pour l'arsenic. Ceci confirme les observations - faites sur beaucoup moins de matériel - de Vetter ( 1989 ) et de Stijve & Bourqui ( 1991 ).

Malheureusement, les concentrations signalées dans le tableau pour les autres familles ne permettent aucune conclusion. Si un chercheur voulait découvrir de nouvelles espèces accumulatrices, il pourrait examiner les membres des genres *Sarcodon*, *Albatrellus* et *Agrocybe*, dans lesquels on a parfois trouvé des concentrations plus élevées que la moyenne.

Les tableaux 3 et 4 montrent que même les teneurs en arsenic des accumulateurs notoires varient énormément. Dans les résultats obtenus aussi bien pour *Laccaria amethystina* que pour *Sarcosphaera coronaria*, la différence entre la valeur minimale et maximale dépasse un facteur cent! Par conséquent, il faudrait analyser un grand nombre de collections de différentes provenances, ce qui peut être problématique. Non seulement les analyses sont coûteuses, mais il est souvent difficile de trouver suffisamment de collections d'une même espèce. Cette problématique est illustrée par les résultats pour quatre champignons qui exigent une recherche plus approfondie ( Tableau II )

4

TABLEAU I :TENEURS EN ARSENIC DES CHAMPIGNONS SUPERIEURS					
ESPECES NON - ACCUMULATRICES					
TENEUR MOYENNE < 10 MG / KG SUR LA MATIERE SECHE					
famille	nombre d'espèces	nombre d'échantillons	teneurs	moyenne	déviati on standard
Ascomycètes	37	50	0,03 - 14,2	1,50	2,32
Gastéromycètes	5	5	0,13 - 1,16	0,52	0,40
Basidiomycètes, Aphylliphorales					
Hydnaceae	2	8	0,29 - 23,4	3,89	7,98
Clavariaceae	4	4	0,32 - 1,47	0,71	0,53
Cantharellaceae	6	12	0,03 - 5,02	0,60	1,40
Polyporaceae	3	4	0,17 - 13,5	3,65	6,56
Basidiomycètes, Agaricales					
Strobilomycetaceae	1	1	...	0,37	...
Boletaceae + Paxillaceae	7	18	0,03 - 2,87	0,61	0,67
Hygrophoraceae	7	10	0,03 - 2,74	0,48	0,80
Tricholomataceae	30	37	0,14 - 5,30	1,06	1,11
Rhodophyllaceae	19	20	0,14 - 5,75	1,57	1,54
Amanitaceae	4	8	0,03 - 0,63	0,36	0,28
Agaricaceae	25	39	0,03 - 25,5	4,17	4,83
Lepiotaceae	11	14	0,14 - 5,37	1,84	1,66
Coprinaceae	6	6	0,24 - 2,00	0,78	0,67
Strophariaceae	1	1	...	0,31	...
Bolbitiaceae	2	2	2,55 - 8,96	...	...
Cortinariaceae	5	5	0,03 - 8,51	3,41	3,87
Russulaceae	9	9	0,13 - 0,55	0,30	0,16

Tableau 2 : Teneurs en arsenic de 4 espèces exigeant une recherche supplémentaire		
Espèce	N	mg/kg sur matière sèche
Helvella elastica	3	0,28 - 109
Geopyxis carbonaria	3	6,4 - 47
Sarcodon imbricatus	4	0,1 - 23,4
Entoloma lividum	4	0,5 - 150

### Sous quelle forme l'arsenic est - il présent dans les champignons?

Le mot arsenic n'a pas seulement une connotation sinistre à cause des histoires du siècle passé sur les empoisonnements accidentels et surtout criminels, mais l'arsenic trivalent,  $As_2O_3$ , est aussi cancérigène, même à de faibles doses (Chen et al., 1992). Le consommateur est protégé par une législation sévère qui prescrit la dose d'arsenic qu'on peut tolérer dans l'eau potable, dans les aliments les plus divers et même dans le papier peint de nos maisons. Il s'agit là de concentrations qui sont en général bien en-dessous des quantités rencontrées dans certains champignons. Toutefois, il est bien connu que certains poissons, crustacés, ou mollusques marins renferment des concentrations considérables d'arsenic, de l'ordre de plusieurs dizaines de milligrammes par kg. Par exemple, il y a environ 15 ans des chercheurs hollandais (Luten et al., 1982) trouvaient que la consommation de plie avec pommes frites, un plat de restaurant populaire, augmentait énormément l'apport quotidien en arsenic du consommateur hollandais. Il fut démontré que l'arsenic dans la plie était présent sous forme d'arsenobétaine, une combinaison non-toxique et non détruite par les enzymes digestifs, puisqu'on la retrouve intacte dans l'urine.

Il était donc logique de rechercher l'arsenobétaine dans les champignons accumulateurs d'arsenic, mais les analyses s'avéraient négatives pour *Laccaria amethystina* et *Sarcosphaera coronaria*. Entre-temps, Byrne et ses collaborateurs avaient pu établir que l'arsenic dans *L. amethystina* se trouvait sous forme d'un composé stable, non-volatil, soluble dans l'eau et pas associé avec la fraction des protéines. Après chromatographie liquide couplée à un système de détection spécifique, ce composé fut identifié comme étant l'acide cacodylique, également connu sous le nom d'acide diméthyle arsinique (DMA), un métabolite des mammifères. Après exposition aux arsénites et arsénates inorganiques on le trouve dans l'urine (Lakso & Peoples, 1975). Ce mécanisme constitue un processus de détoxification, puisque le DMA est 70 x moins toxique que l'acide arsénieux, bien connu pour son utilisation criminelle. Avant la guerre on l'utilisait même comme médicament, p.ex. contre la fièvre paludienne (Pinkhof & Van der Wielen, 1934).

En consultant la littérature sur le métabolisme et le cycle de l'arsenic dans la nature, il fut possible d'établir une liste des dérivés minéraux et organiques qu'on pourrait éventuellement trouver dans les champignons. Pourtant, les méthodes d'analyse capables de doser simultanément ces composés manquaient, puisque ce genre de recherche se trouvait au stade des difficultés du début. En effet, pour mener à bien cette étude, il a fallu s'assurer la collaboration des deux autres laboratoires: l'Institut Jozef Stefan à Ljubljana (Slovénie), ou Anthony Byrne avait déjà identifié le DMA dans le Laccaire

améthyste, et l'Institut de Chimie Analytique de l'Université de Graz en Autriche, où le professeur Kurt Irgolic et ses collaborateurs s'étaient fait une certaine notoriété dans leurs recherches sur l'arsenic et ses composés.

### Résultats et discussion

La collaboration des trois laboratoires allait bientôt se concrétiser sous forme d'une série de résultats analytiques pour neuf champignons ayant une affinité plus ou moins marquée pour l'arsenic. Les différents composés trouvés ainsi que leurs concentrations sont donnés dans les tableaux 5 et 6 ( Byrne et al., 1995 ). Avant de commenter ces résultats, il faut rappeler que les méthodes analytiques utilisées sont nouvelles, peu sensibles et encore pas suffisamment validées. Il est donc tout à fait possible que de faibles quantités de composés arsenicaux autres que ceux rapportés aient échappé à l'analyse.

Le tableau 5 montre que dans les trois collections de *Sarcosphaera coronaria* l'arsenic est presque exclusivement présent sous forme d'acide méthylarsonique ( MAA ). La formation de ce composé est apparemment indépendante de l'origine géographique. Le pouvoir de méthylation de cet ascomycète est faible. On ne trouve pour ainsi dire pas de dérivé diméthylé!

Ce composé MAA, qui est probablement présent dans ce champignon sous la forme d'un sel de potasse, doit être bien stable. En effet, la collection de St Luc ( Valais, Suisse ) date de 1977, tandis que celle de Slovénie fut cueillie en 1993. Certains amateurs des champignons, aussi bien en France qu' en Suisse, p. ex. dans le Jura, mangent ce pézize superbe sans éprouver aucun inconvénient. Les anciens guides le mentionnaient comme comestible, mais après quelques cas d'empoisonnement dramatiques où les victimes l'auraient mangé cru en salade ( Sartory & Maire, 1921 ), on conseilla de bien bouillir ces champignons avant consommation. Dans les guides modernes (Clémentçon et al., 1980 ; Svrcek, 1983 ; Arora, 1986), *Sarcosphaera coronaria* est signalé comme une espèce vénéneuse. D'ailleurs Giacomoni ( 1989 ) rapporte encore un cas récent d'un empoisonnement mortel.

On ne peut pas exclure la possibilité que les teneurs très variables en arsenic et donc en MAA ( Tableaux 4 et 5 ) soient responsables de la réputation controversée du pézize superbe en tant que champignon toxique. Il est vrai que le MAA est beaucoup moins toxique que l'acide arsénieux, mais ce dérivé simple est loin d'être innocent. Un rapport toxicologique (Palazzolo, 1978 ) mentionne sa faible toxicité aiguë, mais on peut aussi y lire que ce composé provoquait des coliques et de la diarrhée chez le cobaye. Ces troubles sont effectivement les symptômes observés lors d' un empoisonnement par *S. coronaria* ( Bresinsky et Besl, 1985 ).

Il est aussi possible que la teneur maximale de 2400 mg/kg signalée dans tableau 4 puisse être encore dépassée si l'on analysait davantage de collections.

Si dans *Sarcosphaera coronaria* le métabolisme de l'arsenic s'était montré peu développé - puisqu'on ne trouvait que l'acide méthylé le plus simple - , dans l'épervier (*Sarcodon imbricatum*) nous avons trouvé toute une série de dérivés de l'arsenic, dont l'arsenobétaine était le plus remarquable. Comme déjà mentionné auparavant, cette substance est un métabolite non-toxique rencontré dans certains poissons de mer et crevettes, et il est vraiment surprenant de le trouver dans un champignon! Il est vrai qu'il contient aussi les acides méthylés et même l'ion tétraméthylarsonium, mais ces composés représentent probablement des stades intermédiaires dans la biosynthèse de l'arsenobétaine. L'analyse d'une deuxième collection qui contenait beaucoup moins d'arsenic a donné un résultat comparable.

Le gasteromycète *Lycoperdon gemmatum* contenait surtout de l'arsenobétaine.

Les résultats obtenus pour les champignons à lamelles ( Tableau 6 ) sont vraiment remarquables. Dans *Laccaria amethystina* l'arsenic était surtout présent sous forme de DMA, comme déjà démontré par Byrne et al. ( 1991 ). Dans les champignons saprophytes appartenant au genre *Agaricus* , on trouvait encore de l'arsenobétaine, apparemment biosynthétisée avec un haut rendement, puisque les intermédiaires étaient quasiment tous absents! La présence d'arsenobétaine, ainsi trouvée pour la première fois dans un organisme terrestre, fut confirmée par spectrométrie de masse (Stijve, 1995a ).

Puisque l'arsenobétaine a été trouvée dans deux psalliotes, on pourrait se demander si ce composé inoffensif ne pourrait pas également être présent dans des espèces cultivées comme *Agaricus bisporus* et *A. bitorquis*. Il est vrai que leur teneur en arsenic est relativement basse, mais les concentrations rapportées dans la littérature sont supérieures à celles mesurées dans les légumes et des fruits. Une analyse préliminaire faite par chromatographie sur couche mince d' un échantillon de champignons de Paris lyophilisés montra que l'arsenic fut effectivement surtout présent sous forme d' arsenobétaine (Stijve, 1995b ). Un résultat rassurant qu'on doit encore confirmer. Il est encore à noter qu'on peut également trouver ce composé non-toxique dans la coulemelle (*Macrolepiota procera* ).

Les résultats obtenus pour *Tricholoma sulphureum* et *Entoloma lividum* montrent que tous les champignons ne sont pas capables de détoxifier l'arsenic par biosynthèse des composés organiques. L' entolome contient exclusivement de l'arsénite et de l'arséniat inorganique. Pourtant, il est peu probable que cet arsenic soit responsable pour la toxicité de ce champignon : 40 mg / kg sur la matière sèche correspondent à environ 4 mg / kg sur le champignon frais, ce qui n'est pas suffisant pour provoquer un syndrome gastro-intestinal.

- 8

Certains biologistes (Cavalier-Smith, 1987, Wainwright et al., 1993) ont émis l'hypothèse que les champignons et les animaux auraient des ancêtres en commun. Non seulement les champignons se nourrissent, comme les animaux, de substances organiques; certains (saprophytes) de cadavres, d'autres en volant la substance des arbres ou des insectes (parasites), mais il y a également des caractéristiques biochimiques communes: la synthèse de hydroxyproline, de chitine, de ferritine et surtout l'emploi de l'urée comme métabolite (Rheinbothe & Tschiersch, 1962; Stijve & Diserens, 1988). Aussi l'arsenic est-il parfois converti en acides méthylés (comme chez les mammifères) ou en arsenobétaine, comme chez les poissons et crevettes de mer.

Les résultats rapportés dans cet article suggèrent que les différentes formes d'arsenic dans les champignons pourraient avoir une signification chimiotaxonomique. Par exemple, y aurait-il un lien entre la position des différents genres sur l'échelle d'évolution et leur façon de métaboliser l'arsenic? On pourrait se demander si la présence de MAA comme seul métabolite est caractéristique pour des pézizes. Ou encore, est-ce que les autres représentants du genre *Laccaria* contiennent, comme le laccaire couleur d'améthyste, aussi le dérivé diméthylé? L'incapacité de convertir l'arsénite en dérivés organiques serait-elle commune parmi les rhodosporées? etc., etc.

Une réponse à toutes ces questions ne sera possible que lorsque les méthodes analytiques auront été perfectionnées. Pour examiner des champignons non-accumulateurs on aurait également besoin d'une plus grande sensibilité. En outre, pour permettre de faire des grandes séries d'analyses, le prix est encore trop élevé.

Parmi les métabolites mentionnés, l'arsenobétaine est le seul qu'on puisse doser à relativement bon marché et avec une sensibilité suffisante par chromatographie en couche mince. Etant donné que ce composé est très stable, on pourrait analyser des collections d'herbier pour voir si le pouvoir de synthétiser l'arsenobétaine est très répandu dans le genre *Agaricus*.

Finalement, il faudrait trouver la cause de la variabilité des teneurs en arsenic dans la même espèce. Il est possible qu'il y ait un lien avec les propriétés physico-chimique du substrat qui déterminent dans quelle mesure l'arsenic est accessible au mycélium. Des expériences de culture en laboratoire, notamment avec *Agaricus bisporus* pourraient aider à trouver une réponse à cette question. Quoi qu'il en soit, l'accumulation de l'arsenic doit être un processus bien sélectif: en analysant des espèces accumulatrices et non-accumulatrices, nous n'avons trouvé que de faibles concentrations d'antimoine, un métal qui est chimiquement très proche de l'arsenic (Stijve, 1995b).

### Références bibliographiques

- Anonymous, 1981. Arsenic. Environmental Health Criteria no 18, pp.45-46, WHO, Geneva.
- Arora, D., 1986. Mushrooms demystified, 2nd edition, Ten Speed Press, Berkeley, Ca, USA.
- Bresinsky, A. & H. Besl, 1985. Giftpilze. Ein Handbuch f. Apotheker, Arzte und Biologen. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart.
- Byrne, A.R., V. Ravnik & L. Kosta, 1976. Trace element concentrations in higher fungi. The Science of the Total Environment 6: 65 - 78.
- Byrne, A. R., M. Tusek-Znidaric, B.K. Puri and K.J. Irgolic, 1991. Studies of the uptake and binding of trace metals in fungi. Part II. Arsenic compounds in *Laccaria amethystina*. Applied Organometallic Chemistry 5: 25 - 32.
- Byrne, A.R., Z. Slejkovec, T. Stijve, L. Fay, W. Gössler, J. Gailer and K.J. Irgolic, 1995. Arsenobetaine and other arsenic species in mushrooms. Applied Organometallic Chemistry, 9 : 305 - 313.
- Cavalier-Smith, T., 1987. In Evolutionary Biology of the Fungi, British Mycological Society Symposium 12, pp. 339 - 353, Cambridge Univ. Press.
- Chen, C.J. et al., 1992. Cancer potential in liver, lung, bladder and kidney due to ingested inorganic arsenic in drinking water. Br. J. Cancer 66: 888 - 892.
- Clémenton, H. et al., 1980. Les quatre saisons des champignons. Editions Piantanida, Lausanne.
- Dabeka, R.W. et al., 1993. Survey of Arsenic in Total Diet Food Composites and Estimation of the Dietary Intake of Arsenic by Canadian Adults and Children. Journal Of AOAC International 76: 14 - 25.

- 10-
- Giacomoni, L., 1989. Les Champignons. Intoxications, pollutions, responsabilités. Une nouvelle approche de la mycologie, pp. 37 - 38. Les Editions Billes, Entrevaux.
  - Jadin, F. & A. Astruc, 1912. Sur la teneur en arsenic de quelques champignons supérieurs. J. Pharm. Chim. 6: 529 - 535.
  - Lakso, J.U. & S.A. Peoples, 1975. Methylation of Inorganic Arsenic by Mammals. J. Agric. Fd. Chem. 23: 674 - 676.
  - Luten, J.B., G. Riekwel-Booy, and A. Rauchbaar, 1982. Occurrence of Arsenic in Plaice (*Pleuronectes platessa*), Nature of Organo-Arsenic Compound Present and Its Excretion by Man. Environmental Health Perspectives 45: 165 - 170.
  - Mjestrik, V. & A. Lepsova, 1991. Applicability of Fungi to the Monitoring of Environmental Pollution by Heavy Metals. In: Markert, B. (ed) Plants as biomonitors. Indicators for heavy metals in the terrestrial environment, pp 365 - 378. VCH, Weinheim, BRD.
  - Palazzolo, R.J., 1978. Unpublished reports cited by E.A. Dietz, Jr. and L.O. Moore in Monomethylarsonic Acid, Cacodylic Acid and Their Sodium Salts in "Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators", Vol. X, pp.385 - 401. Edited by G. Zweig and J. Sherma, Academic Press, New York.
  - Pinkhof, H. & P. van der Wielen, 1934. Pharmacotherapeutisch Vademecum, p. 109, D.B. Centen's Uitgevers Maatschappij NV, Amsterdam.
  - Reinbothe, H. & B. Tschiersch, 1962. Harnstoff - Metabolismus bei Basidiomyceten. Flora, 152: 423 - 446.
  - Sartory, A. & L. Maire, 1921. Les champignons vénéneux, pp. 129 - 132. Collection Scientifique de Strasbourg. Paris. Librairie le François.
  - Seeger, R., 1976. Quecksilbergehalt der Pilze. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 160 : 303 - 312.
  - Seeger, R. 1978. Cadmium in pilzen. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 166: 23-34.
  - Seeger, R. 1982. Toxische Schwermetalle in Pilze. Dt. Apoth. Ztg. 122 : 1835 - 1844.

- 11 -
- Stijve, T. & R. Roschnik, 1974. Mercury and Methyl Mercury Content of Different Species of Fungi. *Trav. chim. aliment. hyg.* 65: 209 - 220.
  - Stijve, T., 1980. Enige potentieel giftige elementen in paddestoelen. *Coolia* 23: 85 - 108.
  - Stijve, T. & H. Diserens, 1988. Harnstoff in Speisepilzen. *Deutsche Lebensmittel Rundschau* 84: 248 - 252.
  - Stijve, T., E.C. Vellinga & A. Herrmann, 1990. Arsenic accumulation in some higher fungi. *Persoonia* 14: 161 - 166.
  - Stijve, T. & B. Bourqui, 1991. Arsenic in edible mushrooms. *Deutsche Lebensm. Rundschau* 87: 307 - 310.
  - Stijve, T., 1995-1. Organoarsenic compounds in the environment -- The need for speciation in food materials. Research note QS-RN 950002 of 19-1-1995. Nestec Ltd, Research and Development.
  - Stijve, T., 1995-2. Travail non-publié.
  - Svrcek, M., 1983. Dausien's grosses Pilzbuch in Farbe. Verlag Werner Dausien, Hanau, BRD.
  - Vetter, J., 1989. Prüfung des Mineralstoffgehaltes von höheren Pilzen. *Int. J. Mycol. Lichenol.* 4 (1-2): 888 - 892.
  - Wainright, P.O. , G. Hinkle, M.L. Sogin, And S.K. Stickel, 1993. Monophyletic Origins of the Metazoa: An evolutionary Link with Fungi. *Science* 260: 340 - 342.

Tableau 3 : Teneur en arsenic de *Laccaria amethystina*

Provenance	mg / kg sur matière sèche
Pays Bas	
No 1708	291
1709	206
1710	29,3
ECV 435	48
1264	1,26
RFA	
Kannenbruch / Lübeck	301
La région de Lübeck	96
Fohlenhoppel / Reinfeld	141
France	
Lyon	15,8
Suisse	
Fayaux, VD '81	50
Marché de Vevey '89	209
Marché de Vevey '90	160
Mont Pélerin, VD '90	26
Grangettes, VD '91	786
N = 14	Moy. = 168,7
	SD = 204,3

- 13 -

Tableau 4 : Teneur en arsenic de *Sarcosphaera coronaria*

Provenance	mg / kg sur matière sèche
Suisse	
Forêt de Disse ( Genève ) 1967 / 71 échantillons mélangés	2410
St. Luc ( Vs ) 1978	2210
Puidoux 1985	351
Puidoux 1989	640
Puidoux 1990	444
Fribourg 1988 ?	440
Fribourg 1990	387
Jura neuchâtelois 1989	248
Jura bernois 1990 ?	324
Bulle ( FR. ) 1991	397
RFA	
Würzburg, FW 1977	290
Steinbachtal 1977	275
Traunstein, Bavière 1977	70
Gamburg, Apfelsberg 1978	606
Etats Unis d' Amérique	
Plumas County, Calif. 1991	19,9
Stanislaus Nat. Forest, Ca 1991	610
N = 14	Valeur moy. = 607,6
	SD = 687,4

14-

Tableau 5 : Dérivés d'arsenic dans quelques champignons appartenant aux Ascomycètes, aux Aphylophorales et Gastéromycètes in mg / kg sur la matière sèche						
	Arsenic total	As inorgan.	MAA	TMA- ion	DMA	Arseno bétaine
Sarcosphaera coronaria ex						
Puidoux, Vd, CH	350	< 1	331	< 1,1	< 2,5	< 1
St Luc, VS, CH	2100	1,6	2090	< 1,5	6,2	< 1
Pokljuka, Slovénie	161	1,1	130	--	1,4	< 1
Sarcodon imbricatus ex						
Marché à Vevey, VD, CH	23,8	0,44	3,03	1,58	2,37	10,4
Champex, Vs, CH	0,88	< 0,04	< 0,08	0,29	0,13	0,28
Lycoperdon perlatum ex						
Mali Statnik, Slovénie	2,26	0,10	0,05 - 0,31	--	--	1,85

Tableau 6 : Dérivés d'arsenic dans quelques champignons à lamelles en mg / kg sur la matière sèche						
	Arsenic total	As inorgan.	MAA	TMA ion	DMA	Arseno bétaine
Laccaria amethystina ex Slivna , Slovénie	33,8	0,015	0,075	--	23,7	< 1
Volcjpotok, Slovénie	36,1	< 0,05	< 0,09	--	34,6	< 1
Macrolepiota procera ex Jura (F)	2,80	0,1	< 0,1	--	--	2,4
Agaricus haemorrhoidarius ex Villeneuve, VD, CH	8,8	< 0,2	< 0,2	< 0,1	0,68	7,8
Agaricus placomyces ex Villeneuve, VD, CH	8,6	< 0,2	< 0,2	< 0,3	< 0,5	8,4
Tricholoma sulphureum ex NL	5,7	5,5	--	--	--	--
Entoloma lividum ex Jura, Neuchâtel, CH	39,3	33,3*	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,5

\* 2,3 mg/kg As (III) + 31 mg/kg As (V)