

# **BIOACUMULACIÓN DE METALES PESADOS EN MACROMICETOS**

*Julián Alonso Díaz*

Los metales pesados son elementos potencialmente tóxicos, cuya presencia en el medio ambiente se ha incrementado exponencialmente en las últimas décadas, fundamentalmente por la acción del hombre. Grandes cantidades de estos metales y otros contaminantes son vertidos a la atmósfera, suelo, agua y, finalmente, penetran en los organismos vivos mediante alguna de las múltiples vías del ciclo de los nutrientes. La contaminación metálica supone un desafío mediambiental importante para los seres vivos, ya que diversos metales que son micronutrientes esenciales, como el cobre y el zinc, resultan tóxicos en concentraciones elevadas, mientras que otros, como cadmio, plomo y mercurio, son tóxicos a dosis mínimas.

Entre los organismos presentes en los ecosistemas terrestres son particularmente destacables los macromicetos, por su ubicuidad y extensa e íntima integración en el medio. El micelio de estos hongos puede captar y bioacumular los metales pesados, apareciendo posteriormente en los carpóforos o setas, en concentraciones a veces muy superiores a las del medio.

## **FACTORES QUE INFLUYEN EN LA PRESENCIA DE METALES PESADOS EN LOS HONGOS**

Éstos son muy diversos y podemos clasificarlos en 2 grupos:

### **FACTORES MEDIOAMBIENTALES**

Incluyen aspectos como la contaminación por deposición atmosférica y factores del suelo o substrato de crecimiento como: las concentraciones, formas química e interacciones entre los metales, el pH, la materia orgánica, la capacidad de adsorción del suelo, su textura, etc. En general metales como el cadmio, mercurio o zinc son más móviles en el suelo que el cobre y el plomo.

Además de estos factores medioambientales, hay otros fundamentales que dependen de los propios hongos y que son los que les confieren una mayor capacidad de captación de metales respecto a otros organismos. Vamos a comentar más detalladamente estos factores.

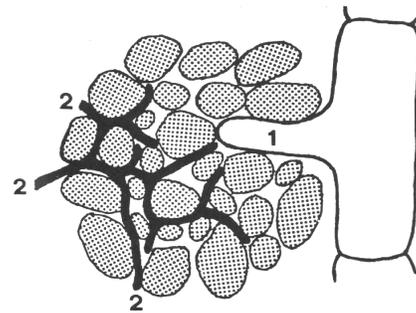
### **FACTORES DEPENDIENTES DE LOS HONGOS**

Los principales son:

**Estructura de los hongos:** El entramado que forman las hifas que constituyen el micelio de un hongo en el suelo es muy superior al de la raíz de las plantas. Así, en un cm<sup>3</sup> de suelo

superficial suele haber únicamente de 2 a 4 cm de raíz y 1 a 2 cm de pelos radiculares y, sin embargo, pueden encontrarse 50 metros de hifas fúngicas (Allen y Allen, 1986).

Esto supone un extraordinario contacto con el suelo gracias a que, como se puede observar en la figura 1, las hifas (2) que constituyen el micelio, poseen un diámetro muy fino de 2 a 4  $\mu\text{m}$  (1 a 2  $\mu\text{m}$  en muchas hifas absorbentes), lo que les permite penetrar en los microporos del suelo, donde los pelos absorbentes (1) de las raíces de las plantas, de no menos de 10 - 20  $\mu\text{m}$ , no pueden acceder (Mousain, 1982; Allen, 1991).



Hifas en la estructura del suelo

### **Especie y características ecológicas** en función a aspectos como

- Nutrición y actividad descomponedora, ya que la nutrición de los hongos se basa en la descomposición de la materia orgánica mediante la liberación de enzimas degradativas. La mayor parte de estas enzimas forman parte del grupo de las fenoloxidasas, que los hongos utilizan para la descomposición de la celulosa, lignina, ácido húmico, ácido fúlvico, etc., presentes en la materia orgánica que les sirve de alimento. Estas sustancias son básicamente polifenoles con una gran capacidad de fijación de metales pesados por quelación o intercambio catiónico (Høiland, 1995). Por tanto, la descomposición de estas sustancias favorece la liberación de los metales pesados que se encontraban en formas poco disponibles, facilitando su solubilización y captación. Sin embargo, la producción de estos enzimas varía en función del tipo ecológico de hongo siendo, en general, los macromicetos saprófitos los que presentan una mayor capacidad descomponedora respecto de las especies micorrízicas.

### Distribución del micelio en el sustrato:

A diferencia de la raíz de las plantas, el micelio de los hongos en el suelo se desarrolla fundamentalmente en sentido horizontal, ocupando normalmente la parte más superficial (5-10 cm), salvo en algunos hongos micorrízicos en los que parte de su micelio puede extenderse a mayor profundidad, siempre en el recorrido de alguna raíz (Allen, 1991). La distribución particular que ocupa el micelio en el suelo depende en gran medida del tipo ecológico, como puede observarse en la figura 2 para un suelo

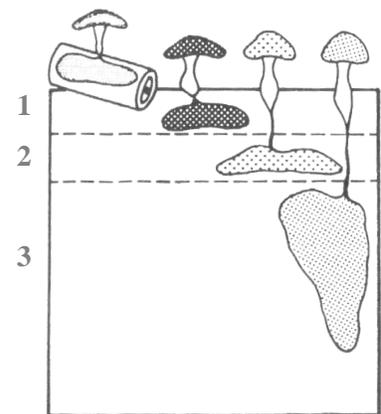


Fig. 2: Distribución esquemática del micelio en el suelo

forestal (adaptada de Yoshida y Muramatsu, 1994a), aunque también varía entre las distintas especies. Los hongos saprófitos lignícolas se desarrollan sobre la madera muerta, sin apenas contacto con el suelo. En la capa 1, formada por los horizontes L (restos vegetales), F (restos vegetales parcialmente degradados) y H (Humus, con más del 30 % de materia orgánica) (Berthelsen y col, 1995), se encuentra el micelio de la mayor parte de los hongos saprófitos y de algunos micorrízicos facultativos. En la capa 2 (suelo de 0 a 5 cm) se desarrolla, sobre todo, el micelio de los hongos micorrízicos facultativos y en la 3 (suelo, más de 5 cm) el de los micorrízicos obligados (Guillete y col., 1990, 1994; Yoshida y Muramatsu, 1994a, 1994b).

La mayor concentración de metales pesados como el cadmio, cobre, plomo y zinc, se encuentra en el horizonte H (Berthelsen y Steinnes, 1995), lugar en donde se desarrolla mayoritariamente el micelio de los hongos saprófitos, los cuales presentan generalmente los mayores niveles de estos metales.

Sin embargo, la mayor acumulación de elementos radioactivos como el radiocesio  $^{137}\text{Cs}$  en el suelo, se produce en la capa 2 (0-5 cm del suelo), mientras que la capa 1 y 3 presentan niveles mucho más bajos de este elemento (Yoshida y Muramatsu, 1994a, 1994b). En consonancia con esta distribución, se ha observado que las mayores concentraciones de este elemento en hongos corresponden a especies micorrízicas facultativas (micelio en capa 2), mientras que las saprófitas (micelio en capa 1) y micorrízicas obligadas (micelio en capa 3) presentan generalmente concentraciones claramente inferiores (Guillete y col., 1990, 1994; Yoshida y Muramatsu, 1994a, 1994b; Barnnet y col., 1999). Por todo ello, consideramos que la distribución del micelio en el suelo es un factor fundamental en la acumulación de los diferentes elementos contaminantes del suelo.

- Composición bioquímica: La composición química de los hongos es un aspecto fundamental en la captación de metales pesados por estos organismos. Esta influencia se pone de manifiesto a dos niveles:

1 - por la fijación de metales a la pared celular fúngica, por captación directa por grupos químicos funcionales (fosfato, carboxil, amino y especies diéster de éstos) de los componentes de la pared (sobre todo polisacáridos como la quitina), y por interacciones inorgánicas físicas y químicas de adsorción (Gadd, 1993).

2 - por el transporte y acumulación de metales al interior de la célula fúngica y su posterior traslocación a los carpóforos. Los mecanismos de transporte de metales en hongos son todavía poco conocidos y aparte de los transportes habituales asociados a proteínas transportadoras y sistemas de canalización, se consideran también otros procedimientos que explicarían la gran capacidad de captación de algunos metales que presentan ciertas especies de hongos, como la fijación mediante gránulos de polifosfatos (Jones y Hutchinson, 1988; Turnau y col., 1994, 1996) o la captación

asociada a la presencia de distintas macromoléculas como metalotioneínas y polipéptidos ricos en azufre, encontrados en distintas especies de macromicetos (Münger y Lerch (1985) Schmitt y Meisch (1985) Morselt y col. (1986), u otras proteínas y macromoléculas sin grupos tiol. Así, *Amanita muscaria* contiene elevadas concentraciones de vanadio fijado en un compuesto denominado Amavadin (Kneifel y Bayer, 1986), y en la especie hiperacumuladora de cadmio *Agaricus macrosporus* se ha aislado una fosfogluco proteína: cadmio-micofosfatina, directamente implicada en la captación de este elemento (Meisch y col. (1983)

En cuanto a la traslocación de los metales desde el micelio al carpóforo, ésta se ve favorecida por la existencia de poros (doliporos) en los tabiques de separación de las células fúngicas, lo que garantiza la comunicación orgánica de todas las partes de la estructura miceliar.

### **Factores individuales**

También influyen ciertos factores individuales como:

Edad y extensión del micelio: el grado de expansión en el sustrato del micelio depende de diversos factores pero, en gran medida, se correlaciona con la edad del micelio.

En general, la edad y superficie que ocupa el micelio son difícilmente analizables y, posiblemente, tienen gran importancia en la captación de metales (Hedrich, 1988; Kalač y Svoboda, 2000). Es lógico considerar esta importancia si tenemos en cuenta los casos en que se han encontrado concentraciones muy altas de metales en algunos hongos que crecían en suelos no contaminados. Así, por ejemplo, Quinche (1987) encontró en *Agaricus arvensis* concentraciones de 97 ppm de cadmio en suelos con 0,2 ppm y Tyler (1980) niveles de 100 a 299 ppm de cadmio en *Agaricus macrosporus* en suelos con sólo 0,07 a 0,25 ppm de este metal. Incluso en especies acumuladoras como éstas, cuando los niveles de metal en el suelo son muy bajos, es necesario un alto grado de expansión del micelio y un contacto con una gran cantidad de suelo para conseguir concentraciones tan altas como las encontradas.

Además, los mayores niveles de metales encontrados en las especies silvestres respecto a las mismas cultivadas, no sólo pueden explicarse por las diferencias en la composición y contaminación del sustrato, sino también por la edad y extensión del micelio, que son mucho mayores en los ejemplares silvestres que en sus homólogos cultivados (Stijve y Besson, 1976; Kalač y Svoboda, 2000).

Tamaño y grado de desarrollo del carpóforo: El tamaño del carpóforo de un hongo es característico de cada especie dentro de ciertos márgenes, variando con la edad durante su desarrollo. La importancia que puede tener este factor radica en que un carpóforo con una elevada superficie puede sufrir una mayor contaminación metálica por deposición atmosférica (Michelot y col., 1998). Sin embargo, la mayor parte de las especies de macromicetos producen carpóforos cuyo

desarrollo completo y posterior degradación y desaparición ocurre en pocos días por lo que, salvo en zonas con una elevada polución atmosférica, este factor es poco importante. No obstante, algunas especies lignícolas producen carpóforos de consistencia dura y coriácea, capaces de persistir largos períodos, incluso años. En estos casos el carpóforo puede sufrir una importante influencia de la contaminación atmosférica por deposición de metales (Gabriel y col., 1997).

El grado de desarrollo del carpóforo, desde el estado juvenil de primordio hasta su completo crecimiento como ejemplares adultos, también parece afectar a la presencia de metales, y posiblemente tenga relación con los cambios que se observan en la composición proteica durante el desarrollo del carpóforo, con un mayor contenido en ejemplares jóvenes (Chang y Chan, 1973). En la mayor parte de los estudios se han encontrado concentraciones más altas de metales pesados en ejemplares jóvenes que en ejemplares adultos de las mismas especies (Pop y Nicoara, 1996; Thomet y col., 1999), aunque el número de muestras analizadas para valorar este factor era demasiado pequeño para extraer conclusiones sólidas.

Parte anatómica del carpóforo: La morfología del carpóforo de los macromicetos varía en función del grupo taxonómico y de la especie considerada. Las distintas porciones anatómicas tienen importancia, ya que cada una de ellas puede mostrar distinto grado de acumulación de metales (Alonso y col., 1997). Esto puede deberse a la distinta naturaleza y concentración de proteínas que muestran las diversas regiones del carpóforo, con un espectro electroforético más complejo en el sombrero que en el pie en hongos agaricales (Chang y Chan, 1973).

Para la mayor parte de los metales se encontraron mayores concentraciones en el sombrero (himenóforo incluido) que en el pie. Cuando se analizó la región del himenóforo por separado, ésta mostró siempre los niveles metálicos más altos, seguida del resto del sombrero y con valores más bajos en el pie (Alonso y col. 1997, 2000; Melgar y col., 1998; Thomet y col., 1999).

En resumen, la captación de metales pesados por los hongos y la presencia en los carpóforos que éstos producen, depende de una serie de factores medio ambientales y del propio hongo. Los primeros determinan la movilidad y disponibilidad de los metales y los segundos definen la mayor capacidad acumuladora de los hongos respecto a las plantas y la diferente aptitud captadora mostrada por las distintas especies.

Los metales estudiados son generalmente más disponibles en el suelo a pH ácido. Cadmio, mercurio y zinc son menos adsorbidos y, por tanto, más móviles y disponibles que cobre y plomo.

Inicialmente los metales son fijados por grupos funcionales de los componentes de la pared celular de los hongos. Parte de ellos serán transportados al interior de la célula y su traslocación a los carpóforos se ve favorecida por la comunicación orgánica que existe en todo el micelio. La gran

superficie de contacto de la estructura miceliar y su actividad descomponedora, permite a los hongos disponer más fácilmente de los metales que las plantas. La existencia de proteínas, polipéptidos y otras macromoléculas implicadas en la captación de algunos metales, será el principal factor que determine la gran capacidad de acumulación que muestran algunas especies. La edad, el grado de expansión y la distribución del micelio en el substrato, así como el tamaño, edad y región anatómica del carpóforo, también influyen significativamente en la presencia de metales pesados.

Son, por tanto, múltiples los factores que intervienen, y la interacción de todos ellos determinará la capacidad de captación y acumulación de los metales en los hongos. Muchos de estos factores todavía no son bien conocidos, y la importancia biológica y ecológica que puedan tener algunos metales pesados en los hongos es aún una incógnita.

## **METALES PESADOS EN MACROMICETOS DE LA PROVINCIA DE LUGO (GALICIA – ESPAÑA)**

Comentamos ahora una parte de un estudio sobre la bioacumulación de metales pesados en macromicetos comestibles de la provincia de Lugo (Galicia), desarrollado en el Departamento de Toxicología de la Facultad de Veterinaria de Lugo (Universidad de Santiago de Compostela). Los metales analizados fueron: cadmio, mercurio, plomo, zinc y cobre.

Para el **desarrollo experimental** de este estudio se seleccionaron especies frecuentes en las zonas de estudio, comestibles y/o con interés comercial. Se eligieron 28 especies, 15 micorrizas y 13 saprófitas (aunque *Agrocybe cilíndrica* y *Fistulina hepatica* también se pueden considerar parásitas), de las cuales 9 son terrícolas, 2 lignícolas y 2 cultivadas.

Las zonas de recogida de muestras se distribuyeron en 2 grandes áreas: Un área principal en el término municipal de Lugo y alrededores y un área secundaria en el sur de provincia, en el municipio de Quiroga.

En estas áreas, la selección de las zonas de estudio se estableció en función a los criterios de disponibilidad de las especies y a la exposición contaminante, distinguiéndose 2 tipos de zonas: 1. Zonas expuestas a contaminación antropogénica, es decir, zonas urbanas y zonas anexas a carreteras y, 2. Zonas libres de contaminación aparente, que serían zonas campestres o forestales alejadas de núcleos urbanos, carreteras u otras fuentes de contaminación.

En estas zonas se recogieron un total de 238 muestras de carpóforos y 56 muestras de suelos. Las muestras de macromicetos cultivados se obtuvieron en los mercados locales.

Con relación al **procedimiento analítico**, resumidamente, la preparación de las muestras se realizó de la siguiente manera:

Los carpóforos se limpiaron y se separaron las partes de estudio. En todas las muestras se estudiaron dos partes anatómicas: el himenóforo, o zona fértil en donde se forman las esporas sexuales y el resto del carpóforo. Posteriormente se procedió a la homogeneización y conservación de las muestras mediante congelación.

Las muestras de suelos se recogieron mediante extractor, obteniéndose un volumen constante correspondiente a los 10 cm. superficiales.

Para la mineralización de las muestras, previa al análisis voltamperométrico, se han seguido los siguientes procedimientos:

En muestras de carpóforos: digestión abierta con mezcla sulfonítrica para el análisis de mercurio y calcinación en horno de mufla a 425 °C y disolución de cenizas en ClH 0,1 N para el análisis de los demás metales

En muestras de suelos: digestión abierta con agua regia para el análisis de todos los elementos.

La determinación de los metales de estudio se llevó a cabo mediante voltamperometría de redisolución anódica de impulso diferencial con electrodo rotativo de oro para el análisis de mercurio y con electrodo de gota de mercurio para el análisis de los demás metales. La determinación cuantitativa se realizó mediante el método de adiciones estándar .

El estudio de la calidad del método se realizó mediante el estudio de los parámetros de sensibilidad (límite de detección), precisión (material de referencia y recuperaciones analíticas) y exactitud (coeficiente de variación). Finalmente, sobre los resultados obtenidos a partir de los análisis de las muestras, se han realizado distintos estudios estadísticos en función a los objetivos planteados en el trabajo.

Los **RESULTADOS** obtenidos del análisis por duplicado de las diversas partes anatómicas de las 238 muestras de carpóforos y del análisis de las 56 muestras de suelos, se resumen a continuación en las siguientes tablas (Figura 3: R.Carpóforo: Resto del carpóforo; C.Completo: Carpóforo completo)

Puede observarse como las mayores concentraciones de metales se encuentran en himenóforo y como los valores medios son especialmente elevados en mercurio, superiores a los encontrados habitualmente en otros organismos animales o vegetales. A partir de los datos de suelos y carpóforos es posible calcular los factores de bioconcentración o FBC (cociente entre la

**Figura 3**

**ESTUDIO DE CAMPO - RESULTADOS GLOBALES**

**CONCENTRACIONES MEDIAS (mg/kg peso seco)**

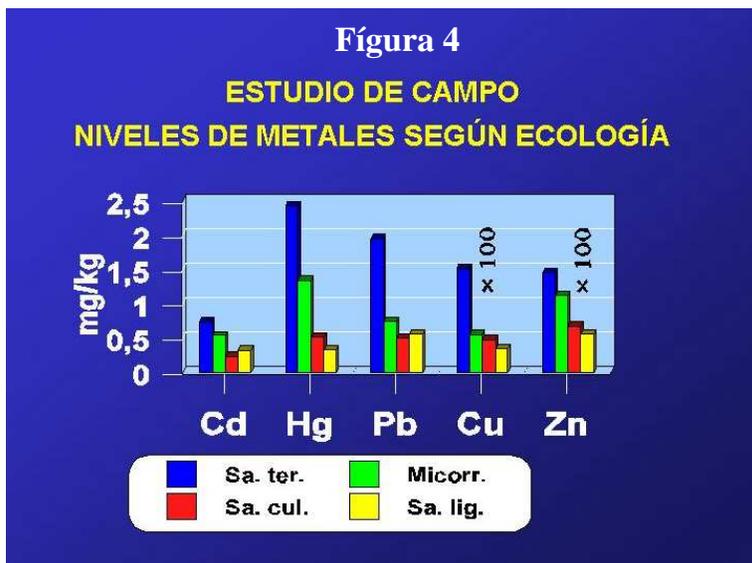
	Cd	Hg	Pb	Cu	Zn
Himenóforo	0,819	2,121	1,171	102,8	165,4
R. Carpóforo	0,454	1,427	1,122	79,60	104,7
C. Completo	0,568	1,625	1,133	86,54	122,2
Suelos	0,079	0,016	25,28	23,12	35,51

**FBC MEDIOS EN CARPÓFOROS**

	Cd	Hg	Pb	Cu	Zn
Himenóforo	24,16	177,4	0,067	10,35	7,460
R. Carpóforo	14,56	119,8	0,063	7,884	4,596
C. Completo	16,5	131,3	0,064	9,366	5,172

bioexcluidores. Esto nos indica que los macromicetos muestran escasa aptitud captadora para el plomo, unido a la baja movilidad y disponibilidad de este metal en el suelo.

A partir de los resultados obtenidos y de los análisis estadísticos efectuados, valoramos a



continuación los factores que influyen los contenidos de metales pesados en los hongos. En primer lugar, los niveles de metales en carpóforos en función A LA ECOLOGÍA. Puede observarse en la figura 4, como las saprófitas terrícolas muestran las máximas concentraciones para todos los metales, con diferencias estadísticamente significativas respecto a los otros grupos. Tras ellas se sitúan las especies micorrízicas, y con niveles mucho más bajos especies lignícolas y cultivadas. Entre las especies terrícolas, los mayores valores que muestran las especies saprófitas respecto a las micorrízicas puede deberse a la mayor actividad descomponedora que muestran las primeras, ya que, como indica Høiland (1995), la degradación de las sustancias polifenólicas, favorece liberación y captación de los metales. Además Yoshida y Muramatsu (1994a, 1994b) indican que el micelio de los hongos saprófitos se localiza

concentración metálica en carpóforo y la concentración en el suelo de crecimiento), que nos indican el carácter bioacumulador o bioexcluidor de estos organismos. En esta tabla se resumen estos factores observando que los hongos se comportan como activos bioacumuladores de todos los metales exceptuando el plomo, para el que se muestran como

bioexcluidores.

En primer lugar, los niveles de metales en carpóforos en función A LA ECOLOGÍA.

Puede observarse en la figura 4, como las saprófitas terrícolas muestran las máximas concentraciones para todos los metales, con diferencias estadísticamente significativas

fundamentalmente en los horizontes más superficiales del suelo, en los cuales se concentran la mayor cantidad de los metales pesados, mientras que el micelio de las especies micorrízicas se encuentra normalmente en horizontes más profundos.

Los menores contenidos encontrados en las especies cultivadas y lignícolas pueden explicarse por el pequeño volumen de sustrato sobre el que crecen, y por la baja concentración de metales que normalmente presentan estos sustratos., como así lo indican autores como Tyler (1982) y Gabriel y col. (1997).

Considerando las **ESPECIES** individualmente, resumimos en la tabla 1 los niveles medios de metales encontrados en las especies de estudio:

**Tabla 1: Concentraciones medias (mg/kg de peso seco) en las especies estudiadas**

Espece	n	Cadmio	Mercurio	Plomo	Cobre	Zinc
<i>Agaricus bisporus</i>	6	0,195	0,399	0,504	67,20	65,12
<i>Agaricus campestris</i>	9	0,657	1,871	2,307	108,7	162,4
<i>Agaricus macrosporus</i>	13	33,22	4,012	1,349	202,9	194,0
<i>Agaricus silvicola</i>	6	6,444	2,196	1,419	142,4	146,5
<i>Agrocybe cylindrica</i>	6	0,397	0,287	0,624	35,12	61,13
<i>Amanita rubescens</i>	12	0,636	0,461	0,790	54,04	151,9
<i>Boletus aereus</i>	6	0,654	3,738	0,657	71,75	115,6
<i>Boletus aestivalis</i>	6	0,699	1,789	0,929	57,79	142,6
<i>Boletus edulis</i>	10	0,819	2,389	0,706	62,12	84,61
<i>Boletus pinophilus</i>	13	0,797	5,209	0,595	60,62	100,9
<i>Calvatia utriformis</i>	7	0,515	2,437	2,316	235,6	265,8
<i>Cantharellus cibarius</i>	13	0,277	0,334	0,779	55,35	76,93
<i>Clitocybe nebularis</i>	9	0,476	1,334	1,356	78,48	117,9
<i>Coprinus comatus</i>	10	1,225	2,404	3,823	121,3	113,9
<i>Fistulina hepatica</i>	6	0,206	0,242	0,477	34,13	39,46
<i>Hydnum repandum</i>	8	0,332	0,492	0,831	36,13	32,25
<i>Lactarius deliciosus</i>	9	0,282	0,590	0,662	22,77	199,5
<i>Leccinum scabrum</i>	6	1,048	0,449	1,337	44,22	83,81
<i>Lepista nuda</i>	9	0,558	3,718	2,341	118,8	130,9
<i>Macrolepiota procera</i>	12	1,006	1,962	1,416	212,5	88,20
<i>Marasmius oreades</i>	6	0,460	0,875	1,098	110,8	111,6
<i>Russula cyanoxantha</i>	6	0,345	0,956	0,601	67,26	90,07
<i>Tricholoma columbetta</i>	12	0,341	0,495	0,789	70,28	187,6
<i>Tricholoma equestre</i>	6	0,366	0,726	0,708	45,61	144,3
<i>Tricholoma portentosum</i>	10	0,479	0,776	0,533	53,75	107,9
<i>Xerocomus badius</i>	9	0,624	0,345	0,606	52,35	181,3
<i>Xerocomus chrysenteron</i>	6	0,535	0,453	1,070	68,96	124,5

n: número de muestras

Las más destacables por su aptitud captadora son las siguientes:

Para el cadmio *Agaricus macrosporus*.

Para el mercurio *Boletus pinophilus*

Para el plomo destacamos 2 especies: *Coprinus comatus*, por presentar las mayores niveles de este metal, aunque también debe tenerse en cuenta que es la especie con mayor presencia en áreas urbanas, con niveles de contaminación más elevados. Fuera de las zonas urbanas, *Lepista nuda* es la especie mas destacable.

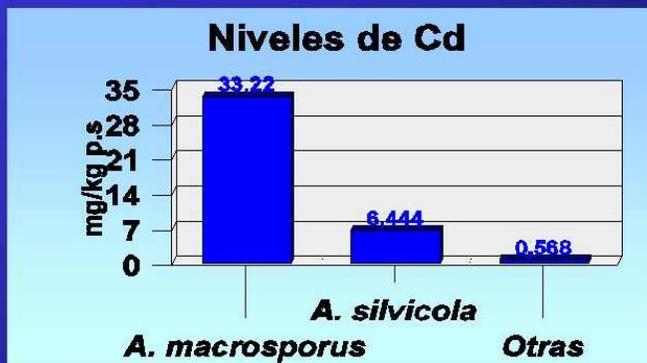
Para el cobre *Macrolepiota procera*,

y para el zinc, *Calvatia utriformis* y *Lactarius deliciosus*.



Figura 5

*Agaricus macrosporus*



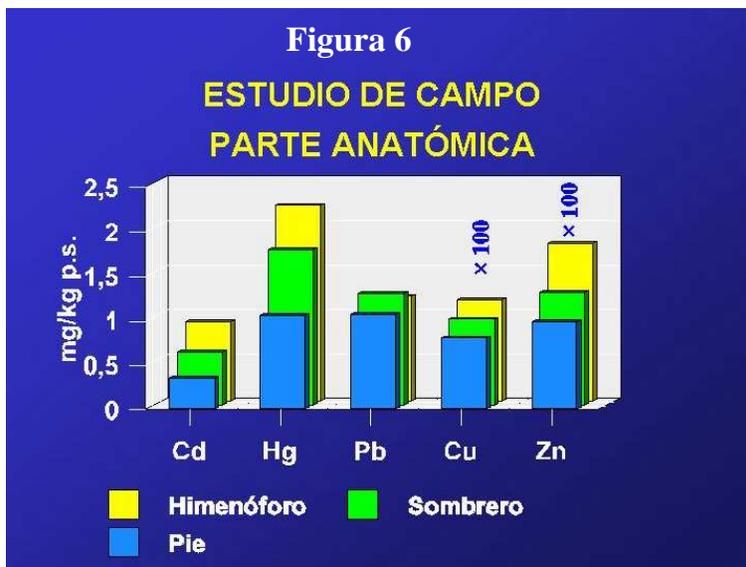
De entre todas, la especie más sobresaliente por su aptitud captadora es *Agaricus macrosporus*, ya que para todos los metales se encuentra entre las 3 especies con mayores concentraciones o FBC. Sin embargo es respecto al cadmio es donde destaca especialmente esta especie.

En esta figura puede observarse como *Agaricus macrosporus* muestra una concentración media muy superior a la que presentan las demás. Tan sólo *Agaricus silvicola*, una especie muy cercana taxonómicamente, muestra concentraciones también destacables. Respecto a los factores de bioconcentración, *Agaricus macrosporus* amplifica, por termino medio, 873 veces los niveles de cadmio del suelo, frente a los 16,5

habituales en otras especies, y sólo *Agaricus silvicola* se acerca con FBC de 350.

Diversos autores han destacado la capacidad acumuladora de las especies de *Agaricus* de la sección arvenses, a la que pertenecen *A. macrosporus* y *A. silvicola*. La elevada acumulación de cadmio en estos hongos se debe a la presencia de ciertas macromoléculas implicadas en la captación de este metal, como la fosfogluco proteína cadmio-micofosfotina y otras proteínas de bajo peso molecular identificadas en *Agaricus macrosporus* por Meisch y Schmitt (1986). Además estos autores han observado en estos hongos que el crecimiento micelios se ve estimulado por la presencia de cadmio hasta un valor crítico, planteando la posibilidad de que este elemento pudiera ser un factor de crecimiento para estos hongos.

Respecto a la **PARTE ANATÓMICA** del carpóforo se han encontrado para todos los metales, excepto el plomo, mayores concentraciones en himenóforo, con diferencias estadísticamente significativas respecto al resto del carpóforo. En esta parte, a su vez, el sombrero muestra mayores niveles respecto al pie.



Las razones de la distinta aptitud captadora de las partes anatómicas pueden relacionarse con el mayor contenido proteica que autores como Chang y Chan (1973) han observado en himenóforo, posiblemente relacionado con la mayor actividad biológica de esta porción, al ser dentro del carpóforo, la parte fértil

productora de esporas sexuales.

Respecto a las **REPERCUSIONES TOXICOLÓGICAS** derivadas de la presencia de los metales pesados de estudio en los carpóforos de macromicetos, éstas se han valorado teniendo en cuenta teniendo en cuenta los siguientes aspectos:

Los límites máximos que establecen las legislaciones sobre el contenido de metales pesados en hongos. En este sentido hay que destacar que no existe en España ninguna legislación o normativa que contemple este tipo de límites. En otros países, la legislación más específica y reciente es la de la Republica Checa que establece los límites máximos tanto para hongos silvestres

como cultivados. y que ha sido tomada como referencia en este trabajo (Kalač y Svoboda, 2000; Svoboda y col., 2000).

También se ha considerado la participación de los hongos en la dieta, que en España, según Agudo y col. (1999) se sitúa en aprox. 600 g/persona/año. En general este consumo es muy bajo respecto a otros alimentos, aunque debe tenerse en cuenta que el consumo de hongos está muy polarizado, habiendo personas que nunca las prueban y otras que consumen cantidades importantes

También se tienen en cuenta las recomendaciones de la Organización Mundial de la Salud (OMS) respecto a los niveles de ingesta diaria admisible (IDA) y, finalmente, se consideran los datos disponibles sobre la biodisponibilidad de los metales presentes en los hongos.

Con relación al **CADMIO**, los límites que establece la legislación checa son de 2 mg/kg de peso seco para los macromicetos silvestres y 1 mg/kg p.s. para cultivados. En la tabla 2 observamos como los valores medios, tanto en hongos silvestres como cultivados, no superan los límites establecidos.

**Tabla 2:** Niveles medios de cadmio (mg/kg p.s.) en macromicetos (excepto *A. silvicola* y *A. macrosporus*)

Parte anatómica			Ecología (niveles medios del carpóforo completo)			
Carpóforo completo	Himenóforo	Resto del carpóforo	Saprófitas terrícolas	Saprófitas cultivadas	Lignícolas	Micorrízicas
0,568	0,819	0,454	0,739	0,234	0,325	0,539

Sin embargo, la especie *Agaricus silvicola* y, especialmente, *Agaricus macrosporus* sobrepasan ampliamente estos límites (valor medio de 33,22 mg/kg de peso seco en *A. macrosporus*), y si tenemos en cuenta las recomendaciones de la OMS respecto a la ingesta diaria admisible (IDA) de cadmio (60 µg, para una persona adulta de peso medio)(WHO, 1993), podemos calcular que el consumo de 1 kg fresco de este hongo aportaría un nivel de cadmio equivalente a superar el IDA correspondiente a casi 2 meses.

Respecto a los datos referidos sobre la biodisponibilidad de este metal en macromicetos, estudiado por autores como Seeger y col (1986) o Lind y col. (1995), éstos indican que el cadmio presente en estos hongos es asimilado a un nivel similar o superior al de otros alimentos. Además, las concentraciones referidas por otros autores en esta especie en países como Francia, Suiza o Alemania llega a ser mucho más altas, y así, Tyler (1980) indica concentraciones de hasta 300 mg/kg y Thomet y col. (1999) encontraron niveles por encima de 400 mg en algunas partes de este hongo (especialmente en himenóforo, cutícula pileica y zonas distales del sombrero).

Ya en el año 1979, la antigua Oficina Federal de Sanidad Alemana recomendó no consumir más de 200 g de hongos por semana y aún menos si se trataba de especies del género *Agaricus* (Lorenz, 1981), basándose en los datos existentes en aquellos momentos sobre la presencia de cadmio en hongos, y considerando las recomendaciones de la Organización Mundial de la Salud. Estas sugerencias (equivalentes a recomendar consumos inferiores a 10 kg de hongos silvestres al año), parecen razonables e incluso demasiado estrictas para los niveles habituales de cadmio en la mayor parte de los hongos, pero deberían ser mucho más restrictivas si se hace referencia a las especies acumuladoras de *Agaricus* (de acuerdo con este estudio y la bibliografía consultada estas especies son *Agaricus* de la gran sección *Flavescentes*, sección *Arvenses*, especialmente: *A. macrosporus*, *A. arvensis*, *A. abruptibulbus* y *A. augustus*)

Por todo ello consideramos que el consumo de este hongo y otras especies de *Agaricus* de la sección *arvenses* debería reducirse o evitarse completamente.

Respecto al **MERCURIO** los límites establecidos por la legislación checa son de 5 mg/kg de peso seco para especies silvestres y 1 mg/kg p.s. para cultivadas. En este estudio, sólo un 4 % de las muestras los sobrepasan, mientras los niveles medios en hongos silvestres y cultivados se sitúan por debajo de estos límites.

**Tabla 3:** Niveles medios de mercurio (mg/kg p.s.) en carpóforos

Parte anatómica			Ecología (niveles en conjunto del carpóforo)					
Carpóforo completo	Himenóforo	Resto del carpóforo	Saprófitas terrícolas	Saprófitas cultivadas	Lignícolas	Micorrízicas		
1,625	2,121	1,427	2,437	0,518	0,334	1,349*	0,558**	3,632***

\* Todas las especies micorrízicas; \*\*Exceptuando *Boletus* sección *Edules*; \*\*\* Sólo *Boletus* sección *Edules*

Como puede observarse en la tabla 3 son destacables, entre las especies micorrízicas, los altos niveles que presentan las especies de *Boletus* de la sección *Edules*, destacando especialmente la especie *Boletus pinophilus* (5,209 mg/kg p.s.), siendo esta una especie de gran calidad comestible y muy importante por su alto valor comercial. De acuerdo con las recomendaciones de la OMS (WHO, 1978) respecto a la ingesta diaria admisible (aproximadamente 43 µg de mercurio por persona de peso medio), podría considerarse como no recomendable un consumo elevado de este hongo, aunque en este estudio se ha comprobado que los procesos culinarios habituales de cocción o fritura reducen hasta un 40 % los niveles de este metal, dado su carácter volátil y además, para el consumo boletaceas se suele retirar la parte correspondiente al himenóforo, que es donde mayormente se concentra el mercurio, con lo que se reduce de un modo importante la ingestión de este elemento. Por todo ello consideramos que el consumo de estos macromicetos no debe plantear

problemas sanitarios respecto al mercurio, siempre que este consumo sea moderado, y evitando el consumo en crudo.

Para el **PLOMO**, los límites de la legislación checa son de 10 mg/kg de peso seco, tanto para especies silvestres como para comestibles.

**Tabla 4:** Niveles medios de plomo (mg/kg p.s.) en macromicetos

Parte anatómica			Ecología (niveles en conjunto del carpóforo)			
Carpóforo completo	Himenóforo	Resto del carpóforo	Saprófitas terrícolas	Saprófitas cultivadas	Lignícolas	Micorrízicas
1,133	1,171	1,122	1,952	0,502	0,564	0,742

Tan sólo un 0,8 % de las muestras han superado estos límites, mientras que los niveles medios se sitúan muy por debajo de estos valores.

Sólo algunas muestras urbanas de *Coprinus comatus*, alcanzan concentraciones de casi 16 mg/kg p.s. Considerando las recomendaciones de la OMS (WHO, 1993) con relación a la ingesta diaria admisible (aprox. 215 µg de plomo por persona), el consumo de macromicetos no puede considerarse un riesgo sanitario por la presencia de plomo, aunque es recomendable no ingerir ejemplares recogidos en zonas urbanas, o cercanas a carreteras con altos índices de tráfico.

Respecto al **COBRE** los límites checos son de 80 mg/kg p.s., sin diferenciar entre especies silvestres o cultivadas.

**Tabla 5:** Niveles medios de cobre (mg/kg p.s.) en macromicetos

Parte anatómica			Ecología (niveles en conjunto del carpóforo)			
Carpóforo completo	Himenóforo	Resto del carpóforo	Saprófitas terrícolas	Saprófitas cultivadas	Lignícolas	Micorrízicas
86,54	102,8	79,60	152,1	47,21	34,57	54,95

Hasta un 40 % de las muestras silvestres sobrepasaron estos límites, así como los valores medios de la mayor parte de las especies saprófitas silvestres terrícolas. Sin embargo, autores checos (Kalač y Svoboda, 2000) valoran como excesivos estos límites y consideran que concentraciones de hasta 300 mg en hongos no pueden considerarse un riesgo sanitario.

En este estudio, las especies con mayores concentraciones fueron *Macrolepiota procer* (212,5 mg/kg p.s.) y *Calvatia utriformis* (235,6 mg/kg p.s.). Teniendo en cuenta las recomendaciones de la OMS (WHO, 1982), incluso el consumo reiterado de estos hongos no puede considerarse como un riesgo sanitario, mientras que, por el contrario, tan sólo 100 gramos frescos

de estos hongos cubren las necesidades de un día para este elemento, que se sitúan entre 1,5-3 mg para una persona adulta (NRC, 1989).

Finalmente, para el **ZINC**, la legislación checa no establece limitaciones y, tan sólo la legislación polaca considera un límite de 100 mg/kg p.s. (Zrodowski, 1995) sólo para especies cultivadas. Los valores medios en estas especies no sobrepasan estos valores, mientras que la mayor parte de las especies silvestres se sitúan con concentraciones de entre 100 y 250 mg.

**Tabla 6.-Niveles medios de zinc en macromicetos (mg/kg p.s.)**

Parte anatómica			Ecología (niveles en conjunto del carpóforo)			
Carpóforo completo	Himenóforo	Resto del carpóforo	Saprófitas terrícolas	Saprófitas cultivadas	Lignícolas	Micorrízicas
122,218	150,46	100,69	145,82	67,74	56,06	118,82

Estos niveles no pueden considerarse como un riesgo toxicológico, ya que, incluso suponiendo las un consumo de especies como *Calvatia utriformis* o *Lactarius deliciosus*, con altos valores de zinc, los niveles aportados se situarían muy por debajo de los límites máximos establecidos mientras que, por el contrario, se aportarían cantidades interesantes para cubrir las necesidades diarias de este metal.

Resumidamente, podemos considerar que en función de los resultados obtenidos y teniendo en cuenta la participación habitual de los hongos en la alimentación, el consumo de la mayor parte de las especies comestibles no puede considerarse un riesgo para la salud por la presencia de metales, aunque sería recomendable no incrementar excesivamente el consumo de macromicetos silvestres terrícolas. Se reduciría de modo importante la ingestión de estos metales si se eliminara la porción correspondiente al himenóforo, siendo aconsejable moderar el consumo de las especies del género *Boletus*, especialmente en crudo, por sus contenidos en mercurio, y los ejemplares de macromicetos que se desarrollen en zonas urbanas o próximas a carreteras por sus contenidos en plomo.

Los altos contenidos de cadmio en *Agaricus macrosporus* hacen aconsejable reducir al máximo su consumo o evitarlo completamente.

Cobre y zinc no suponen riesgo toxicológico a través del consumo de hongos y, por el contrario, constituye un aporte interesante de estos elementos a la dieta.

## BIBLIOGRAFÍA

AGUDO, A.; AMIANO, P.; BARCOS, A.; BARRICARTE, A.; BEGUIRISTAIN, J.M.; CHIRLAQUE, M.D.; DORRONSORO, M.; GONZÁLEZ, C.A.; LASHERAS, C.; MARTÍNEZ, C.; NAVARRO, C.; PERA, G.; QUIRÓS, J.R.; RODRÍGUEZ, M.; TORMO, M.J. Dietary intake of vegetables and fruits among adults in five regions of Spain. *Eur. J. Clin. Nutr.* **53**, 174-180 (1999).

ALLEN, E.B.; ALLEN, M.F. Water relations of seric grasses in the field: interactions of mycorrhizae and competition. *New Phytol.* **104**, 559-571 (1986).

ALLEN, M.F. *The ecology of mycorrhizae*. Ed. Cambridge University Press. Cambridge, 1991.

ALONSO, J.; MELGAR, M.J.; GARCÍA, M.A. *Hongos silvestres comestibles en la provincia de Lugo: contaminación por plomo y cadmio y sus repercusiones toxicológicas*. Servicio de publicaciones Diputación Provincial de Lugo. Lugo, 1997.

ALONSO, J.; SALGADO, M.J.; GARCÍA, M.A.; MELGAR, M.J. Accumulation of mercury in edible macrofungi: influence of some factors. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **38**, 158-162 (2000).

BARNETT, C.L.; BERESFORD, N.A.; SELF, P.L.; HOWARD, B.J.; FRANKLAND, J.C.; FULKER, M.J.; DODD, B.A.; MARRIOTT, J.V.R. Radiocaesium activity concentrations in the fruit-bodies of macrofungi in Great Britain and an assessment of dietary intake habits. *Sci. Total Environ.* **231**, 67-83 (1999).

BERTHELSEN, B.O.; OLSEN, R.A.; STEINNES, E. Ectomycorrhizal heavy metal accumulation as a contributing factor to heavy metal levels in organic surface soils. *Sci. Total Environ.* **170**, 141-149 (1995).

BERTHELSEN, B.O.; STEINNES, E. Accumulation patterns of heavy metals in soil profiles as affected by forest clear-cutting. *Geoderma* **66**, 1-14 (1995).

CHANG, S.T.; CHAN, K.Y. Quantitative and qualitative changes in proteins during morphogenesis of the basidiocarp of *Volvariella volvacea*. *Mycol.* **65**, 355-364 (1973).

GABRIEL, J.; BALDRIAN, P.; RYCHLOVSKÝ, P. KRENŽELOK, M. Heavy metal content in wood-decaying fungi collected in Prague and in the National Park Šumava in the Czech Republic. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **59**, 595-602 (1997).

GADD, G.M. Interactions of fungi with toxic metals. *New Phytol.* **124**, 25-60 (1993).

GUILHITE, O.; FRAITURE, A.; LAMBINON, J. Soil-fungi radiocesium transfers in forest ecosystems. En DESMET, G.; NASSIMBENI, P.; BELLI, M. (eds.) *Transfer of radionuclides in natural and semi-natural environments*. Ed. Elsevier Applied Science. Barking, 1990.

GUILHITE, O.; MELIN, J.; WALLBERG, L. Biological pathways of radionuclides originating from the Chernobyl fallout in a boreal forest ecosystem. *Sci. Total Environ.* **157**, 207-215 (1994).

- HØILAND, K. Reaction of some decomposer basidiomycetes to toxic elements. *Nor. J. Bot.* **15**(3), 305-318 (1995).
- HEDRICH, E. Short-time activation analysis of some austrian mushrooms. *J. Trace Microprobe Techniques* **6**(4), 583-602 (1988).
- JONES, D.; HUTCHINSON, T.C. Nickel toxicity in mycorrhizal birch seedlings infected with *Lactarius rufus* or *Scleroderma flavidum*. II. Uptake of nickel, calcium, magnesium, phosphorus and iron. *New Phytol.* **108**, 461-470 (1988).
- KALACĚ, P.; SVOBODA, L. A review of trace element concentrations in edible mushrooms. *Food Chem.* **69**, 273-281 (2000).
- KNEIFEL, H.; BAYER, E. Stereochemistry and total synthesis of amavadin, the naturally occurring vanadium compound of *Amanita muscaria*. *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 3075-3077 (1986).
- LIND, Y.; WICKLUND GLYNN, A.; ENGMAN, J.; JORHEM, L. Bioavailability of cadmium from crab hepatopancreas and mushrooms in relation to inorganic cadmium: a 9-week feeding study in mice. *Food Chem. Toxicol.* **33**(8), 667-673 (1995).
- LORENZ, H. Cadmium intake from wild mushrooms. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **173**(1), 7-8 (1981).
- MEISCH, H.U.; BECKMANN, J.; SCHMITT, J.A. A new cadmium binding phosphoglycoprotein, cadmium-mycophosphatin, from the mushroom *Agaricus macrosporus*. *Biochim. Biophys.* **745**, 259-266 (1983).
- MEISCH, H.U.; SCHMITT, J.A. Characterization studies on cadmium-mycophosphatin from the mushroom *Agaricus macrosporus*. *Environ. Health Perspectives* **65**, 29-32 (1986).
- MELGAR, M.J.; ALONSO, J.; PÉREZ LÓPEZ, M.; GARCÍA, M.A. Influence of some factors in toxicity and accumulation of cadmium from edible wild macrofungi in NW Spain. *J. Environ. Sci. Health*, **B33**(4), 439-455 (1998).
- MICHELOT, D.; SIOBUD, E.; DORÉ, J.C.; VIEL, C.; POIRIER, F. Update on metal content profiles in mushrooms. Toxicological implications and tentative approach to the mechanisms of bioaccumulation. *Toxicon* **36**(12), 1997-2012 (1998).
- MORSELT, A.F.W.; SMITS, W.T.M.; LIMONARD, T. Histochemical demonstration of heavy metal tolerance in ectomycorrhizal fungi. *Plant Soil* **96**, 417-420 (1986).
- MOUSAIN, D. Quelques aspects physiologiques et écologiques de la symbiose ectomycorhizienne. *C.R Acad. Agric. France*, 1153-1152 (1982).
- MÜNGER, K.; LERCH, K. Copper metallothionein from the fungus *Agaricus bisporus*: chemical and spectroscopic properties. *Biochem.* **24**, 6751-6756 (1985).
- NRC (NATIONAL RESEARCH COUNCIL). *Recommended dietary allowances*, 10<sup>th</sup> ed. Ed. National Academy Press. Washington, 1989.
- POP, A.; NICOARA, A. Heavy metals in three species of edible mushrooms. *Studia Univ. Babeş-bolyai Biologia* **41**(1-2), 93-96 (1996).

QUINCHE, J.P. Le cadmium, un élément présent en traces dans les sols, les plantes et les champignons. *Revue Suisse Agric.* **19** (2), 71-77 (1987).

SCHMITT, J.A.; MEISCH, H.U. Cadmium in mushrooms – distribution, growth effects and binding. *Trace Elements Medicine* **2**(4), 163-166 (1985).

SEEGER, R.; SCHIEFELBEIN, R.; SEUFFERT, R.; ZANT, W. Absorption of cadmium ingested with mushrooms. En: *abstracts of the 27<sup>th</sup>. Spring meeting, Dtsch. Pharmakol. Gesselsch. Naunym-Schimiedeberg's. Arch. Pharmacol.* **332** Suppl., 110 (1986).

STIJVE, T.; BESSON, R. Mercury, cadmium, lead and selenium content in mushroom species belonging to the genus *Agaricus*. *Chemosphere* **2**, 151-158 (1976).

THOMET, U.; VOGEL, E.; KRÄHENBÜHL. The uptake of cadmium and zinc by mycelia and their accumulation in mycelia and fruiting bodies of edible mushrooms. *Eur. Food Res. Technol.* **209**, 317-324 (1999).

TURNAU, K.; KOTTKE, I.; DEXHEIMER, J. Toxic element filtering in *Rhizopogon roseolus/Pinus sylvestris* mycorrhizas collected from calamine dumps. *Mycol. Res.* **100**(1), 16-22 (1996).

TURNAU, K.; KOTTKE, I.; DEXHEIMER, J.; BOTTON, B. Element distribution in mycelium of *Pisolithus arrhizus* treated with cadmium dust. *Ann. Botany* **74**, 137-142 (1994).

TYLER, G. Metal accumulation by wood decaying fungi. *Chemosphere* **11**(11), 1141-1146 (1982).

TYLER, G. Metals in sporophores of basidiomycetes. *Trans. Br. Mycol. Soc.* **74**(1), 41-49 (1980).

WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Evaluation of certain food additives and contaminants* (Forty-first report of the Joint of FAO/WHO Expert Committee of Food Additives). WHO Technical Report Series, No. 837. Geneva, 1993.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Evaluation of certain food additives and contaminants*. (Twenty-second report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives). WHO Technical Report Series, No. 631. Geneva, 1978.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Evaluation of certain food additives and contaminants* (Twenty-sixth report of the Joint of FAO/WHO Expert Committee of Food Additives). WHO Technical Report Series, No. 683. Geneva, 1982.

YOSHIDA, S.; MURAMATSU, Y. Accumulation of radiocesium in basidiomycetes collected from Japanese forests. *Sci. Total Environ.* **157**, 197-205 (1994a).

YOSHIDA, S.; MURAMATSU, Y. Radiocesium concentrations in mushrooms collected in Japan. *J. Environ. Radioactivity* **22**, 141-154 (1994b).

ŻRODŁOWSKI, Z. The influence of washing and peeling of mushrooms *Agaricus bisporus* on the level of heavy metal contaminations. *Pol. J. Food Nutr. Sci.* **4/45** (1), 26-33 (1995).