

Neue experimentelle Designs
zum Thema
**Naturstoffe im Chemieunterricht:
Chemie mit Pilzen**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Schiller-Universität Jena
von Jan-Markus Teuscher
geboren am 11.08.1972 in Karl-Marx-Stadt

Gutachter:

1: Prof. Dr. Volker Woest, Arbeitsgruppe Chemiedidaktik

2: Dr. Dieter Weiß, Institut für Organische und Makromolekulare Chemie

Tag der öffentlichen Verteidigung: 25.05.2011

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	5
Tabellenverzeichnis	5
1 Einleitung und Zielsetzung	7
2 Biologische Grundlage	9
2.1 Betrachtung der Pilze im Wandel der Zeit	9
2.1.1 Vorgeschichtliche Zeit	9
2.1.2 Europäisches Altertum – Anfänge der Naturwissenschaft	9
2.1.3 Mittelalterliche Scholastik	11
2.1.4 Kräuterbücher der Renaissance	11
2.1.5 Anfänge der Mikroskopie	12
2.1.6 Systematik, Morphologie, Entdeckung der pflanzlichen Sexualität	13
2.1.7 Beginn der modernen biologischen Nomenklatur	14
2.1.8 Tafelwerke des 18. Jahrhunderts	14
2.1.9 Begründung der Mykologie	15
2.1.10 Romantische Naturphilosophie	15
2.1.11 Zunehmende Spezialisierung	16
2.1.12 Entwicklungsbiologie, Entdeckung der Symbiose	17
2.1.13 Jüngste Vergangenheit und Gegenwart	18
2.2 Einordnung und Definition der Pilze	18
2.3 Morphologie	19
2.4 Fortpflanzung und Verbreitung	20
2.5 Ernährung	21
2.6 Systematik	22
3 Chemie der Pilze	27
3.1 Erste chemische Pilzanalysen	27
3.2 Inhaltsstoffe der Pilze	33
3.2.1 Mineralstoffe	34
3.2.2 Kohlenhydrate und deren Derivate	35
3.2.3 Proteine, Aminosäuren und andere Stickstoffverbindungen	37
3.2.4 Lipide, Fette, Fettsäuren	39
3.2.5 Giftstoffe	42
3.2.6 Aromastoffe	52
3.2.7 Farbstoffe	53
3.3 Abbau von Biopolymeren durch Pilze	63
4 Pilze im Unterricht	67
4.1 Pilze im Biologieunterricht	67
4.1.1 Behandlung der Pilze im Lehrplan Biologie	67
4.1.2 Weiterführende Ansätze zur Behandlung der Pilze im Biologieunterricht	69
4.2 Pilze im Chemieunterricht	72
4.2.1 Behandlung der Pilze im Lehrplan Chemie	72
4.2.2 Ansätze zur Behandlung der Pilze im Chemieunterricht	72
5 Schulexperimente mit Pilzen	81
5.1 Nachweis von allgemeinen Grund- und Nährstoffen in Pilzen	85
5.1.1 Stärkenachweis	85
5.1.2 Cellulosenachweis	85
5.1.3 Glucosenachweis	86
5.1.4 Proteinnachweis	87
5.1.5 Nachweis der Aminosäuren durch Dünnschichtchromatographie	88
5.1.6 Fettextraktion	90

5.1.7	Nachweis ungesättigter Fettsäuren in Pilzfett	91
5.1.8	Nachweis von Vitamin C	92
5.1.9	Wassernachweis	92
5.1.10	Bestimmung des Wasser- beziehungsweise Trockensubstanzgehaltes.....	93
5.1.11	Bestimmung des Aschegehaltes	94
5.1.12	Nachweis von Mineralstoffen mittels Flammprobe	95
5.2	Farbreaktionen	96
5.2.1	Nachweis von Anthrachinonen in Hautköpfen	98
5.2.2	Nachweis von Polyporsäure im Zimtfarbenen Weichporling	99
5.2.3	Darstellung von Terphenylchinonen	99
5.2.4	Nachweis von Fomentariol im Zunderschwamm.....	100
5.2.5	Blauende Röhrlinge – Pulvinsäure-Derivate	101
5.2.6	Malen mit Pilzen	102
5.2.7	Wielandscher Zeitungstest	103
5.3	Tintlingstinte.....	104
5.4	Porlingspapier.....	105
5.5	Färben mit Pilzen.....	108
5.5.1	Begriffsklärungen.....	108
5.5.2	Wie hält der Farbstoff auf der Faser?.....	109
5.5.3	Beizen der Wolle	110
5.5.4	Der Färbeprozess.....	112
5.5.5	Färbepilze	113
5.5.6	Zur Giftigkeit von Färbepilzen.....	117
5.5.7	Pilotstudie zum Färben mit Pilzen	117
5.6	Zunder aus Zunderschwamm.....	120
5.6.1	Der Zunderschwamm	122
5.6.2	Zunderherstellung.....	122
5.6.3	Feuermachen mit Stahl, Stein und Zunder	123
5.6.4	Chemisch-Physikalischer Hintergrund des Feuerschlagens.....	124
5.7	Synthese von Pilzaroma.....	125
6	Zusammenfassung und Ausblick	127
Literaturverzeichnis.....		129
URL zu den Lehrplänen der Länder.....		138
Anhang		139
Selbständigkeitserklärung		145
Lebenslauf		147
Danksagung		150

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Einordnung der Pilze im System der Organismen, zusammengefasst und stark vereinfacht nach DÖRFELT, JETSCHKE (2001 S. 354 ff.), ADL et al. (2005), SCHLEGEL, FUCHS (2007 S.62).....	25
Abbildung 2: Sklerotienporling (<i>Polyporus tuberaster</i>): Fruchtkörper auf einem Sklerotium, Zeichnung von K. HERSHEL 1978 (aus JAHN 1980 S. 131).	28
Abbildung 3: DÖBEREINERS Analysenergebnisse der <i>Pietra fungaria</i> im Journal für Chemie und Physik (DÖBEREINER 1811).....	29
Abbildung 4: DÖBEREINERS Analysengang der <i>Pietra fungaria</i>	31
Abbildung 5: Enzymatische Reaktionen am Beispiel Variiegatsäure (nach STEGLICH 1975)	59
Abbildung 6: Pilzfarbstoffe – Schema der biosynthetischen verwandtschaftlichen Beziehungen (nach STEGLICH 1975)	74
Abbildung 7: Dünnschichtchromatogramm einiger Aminosäuren und des Hydrolysates eines Pilzproteins	88
Abbildung 8: Zweidimensionale Dünnschichtchromatographie von Arginin, Cystin und Valin	90
Abbildung 9: Hyphensysteme (nach DÖRFELT 1989 S. 203)	107
Abbildung 10: Durchschnittliches Interesse an den Unterrichtsfächern	118
Abbildung 11: Beliebtheit ausgewählter inhaltlicher Aspekte des Chemieunterrichts	119
Abbildung 12: Schematischer Querschnitt durch einen Zunderschwammfruchtkörper.....	122
Abbildung 13: Biosynthese von 1-Octen-3-ol aus Linolsäure (nach KURIBAYASHI et al. 2002).....	125
Abbildung 14: Synthese von 1-Octen-3-ol aus Vinylbromid und Capronaldehyd.....	126

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Möglicher Einsatz der Schulexperimente im Lehrplan Chemie	84
Tabelle 2: Soxhlet-Extraktion des Fettes von Kulturchampignons.....	91
Tabelle 3: Bestimmung des Wassergehalts von Kulturchampignons	94
Tabelle 4: Bestimmung des Glührückstandes von Kulturchampignons	95

Verzeichnis der Strukturformeln

Struktur 1: Amavadin	35
Struktur 2: Chitin	36
Struktur 3: Eritadenin	38
Struktur 4: Marasmin.....	38
Struktur 5: Nebularin	38
Struktur 6: Diatretin II (Nudinsäure)	39
Struktur 7: Agaricinsäure.....	40
Struktur 8: Ergosterin und Lanosterin, in Pilzen ubiquitär verbreitete Steroide	40
Struktur 9: Pinicolsäure und Polyporensäure aus <i>Fomitopsis pinicola</i> und diversen <i>Polyporus</i> -Arten	41
Struktur 10: Velleral und Isovelleral, Sesquiterpene in den Gattungen <i>Russula</i> und <i>Lactarius</i>	41
Struktur 11: Marasminsäure aus <i>Marasmius conigenius</i>	42
Struktur 12: Gifte des Grünen Knollenblätterpilzes (<i>Amanita phalloides</i>)	44
Struktur 13: Gifte des Fliegenpilzes (<i>Amanita muscaria</i>)	45
Struktur 14: Muscarin und Muscaridin.....	46
Struktur 15: Gyromitrin	47
Struktur 16: Orellanin	47
Struktur 17: Coprin	48

Struktur 18: Indl-Alkaloide aus <i>Psilocybe spp.</i> , darunter Serotonin zum Vergleich.....	49
Struktur 19: Bufotenin	49
Struktur 20: Mutterkorn-Alkaloide.....	50
Struktur 21: Lenthionin (1,2,3,5,6-Pentathiepan, links) und weitere cyclische Schwefelverbindungen aus Shiitake (<i>Lentinula edodes</i>).....	53
Struktur 22: Junipal	53
Struktur 23: Lactaroviolin	54
Struktur 24: Chromogene im Carbol-Champignon (<i>Agaricus xanthoderma</i>)	54
Struktur 25: Farbstoffe aus der Huthaut des Fliegenpilzes (<i>Amanita muscaria</i>).....	55
Struktur 26: Anthrachinonfarbstoffe aus <i>Dermocybe</i> -Arten	56
Struktur 27: Xylindein	56
Struktur 28: Terphenylchinone	57
Struktur 29: Bovichinon	57
Struktur 30: Tridentochinon	58
Struktur 31: Pulvinsäurederivate	58
Struktur 32: Badion A.....	59
Struktur 34: Gyrocyanin	60
Struktur 35: Grevillin.....	60
Struktur 36: Hispidin und Hypholomin	61
Struktur 37: Cinnabarin	61
Struktur 38: Fomentariol	62
Struktur 39: Farbstoffe aus dem Blutmilchhelmling (<i>Mycena haematopus</i>)	62
Struktur 40: Canthaxanthin.....	63
Struktur 41: Plectanixanthin	63

1 Einleitung und Zielsetzung

„Alle Schwemme seind weder kreütter noch wutzelen weder blümen noch samen, sondern eittel überflüssige feüchtigkeit der erden der beume der faulen höltzer und anderer faulen dingen.“ (HIERONYMUS BOCK 1539)

Zwar ist diese einst sehr verbreitete Auffassung inzwischen überholt, hat sich doch allgemein die Erkenntnis durchgesetzt, dass es sich bei Pilzen zweifelsfrei um lebendige Organismen handelt, die nach den allgemeinen Prinzipien der Biologie wachsen, sich ernähren und fortpflanzen. Jedoch bestehen über Wesen und Wirken der Pilze auch in der Gegenwart vielfach noch sehr unklare, von Vorurteilen und Aberglauben durchsetzte Vorstellungen. Auch wissenschaftlich ist diese Organismengruppe noch relativ wenig erforscht, erst ein kleiner Bruchteil der Arten, deren Zahl auf über eine Million geschätzt wird, ist bekannt. Pilze sind weder Pflanzen noch Tiere. Sie werden heute in einem eigenen Organismenreich zusammengefasst. Hinsichtlich ihres Stoffwechsels weisen Pilze neben vielen Gemeinsamkeiten mit anderen Organismen einige Besonderheiten auf. Sie sind zu einer Vielzahl an Syntheseleistungen fähig, deren Potential für die Medizin und verschiedenste Wirtschaftszweige zunehmend erkannt wird.

Pilze sind allgegenwärtig und haben alle Lebensräume erobert. Ihre immense Bedeutung für den gesamten Naturhaushalt vor allem als Destruenten und als Mykorrhiza-Bildner hat in den Biologielehrplan Eingang gefunden. Die Möglichkeiten, die die Betrachtung der Pilze im Biologieunterricht sowohl im speziellen als auch bei der Erörterung allgemeiner biologischer, insbesondere ökologischer Themen bietet, sind umfassend untersucht, wenn auch noch weitgehend ungenutzt, wie in Kapitel 4 dieser Arbeit ausführlich dargelegt wird.

Vergleichbar umfassende Untersuchungen zu den Möglichkeiten, Pilze im Chemieunterricht einzusetzen, gibt es noch nicht, lediglich erste Ansätze finden sich in der Literatur. Dabei böten die Pilze mit ihrer Vielzahl interessanter Inhaltsstoffe reichlich Gelegenheit für fächerübergreifenden, anwendungsbezogenen und interessanten Unterricht. Diese Lücke zu füllen ist das Anliegen dieser Arbeit. Ziel ist die Zusammenstellung eines möglichst weitgefächerten Angebotes an Experimentiermöglichkeiten mit Pilzen, das dem Lehrer¹ auch als Materialsammlung in die Hand gegeben werden kann. Dieser Materialband soll unmittelbar für die Vorbereitung entsprechender Unterrichtseinheiten und Projekte genutzt

¹ Die Personenbezeichnungen Lehrer, Schüler und Student werden in dieser Arbeit stets in geschlechtsneutralem Sinne verwendet.

werden können. Zu diesem Zweck enthält er zu Themenkomplexen zusammengestellte ausführliche Anleitungen und Informationsblätter sowie als einleitenden Teil eine Einführung in die Mykologie und deren Entwicklung zur eigenständigen Wissenschaft.

Die Kapitel des Hauptbandes der vorliegenden Dissertation sind gewissermaßen auch als Informationsgrundstock zu verstehen, auf dem aufbauend der Materialband entwickelt wurde. Kapitel 2 vermittelt biologisch-mykologische Grundlagen, da diese nicht allgemein bekannt sein dürften, für eine gewisse Vorstellung vom Reich der Pilze als Gegenstand der weiteren Ausführungen jedoch von einiger Relevanz sind. Die Entwicklung der Mykologie zur eigenständigen Wissenschaft und die Morphologie, Fortpflanzung, Ernährung und Systematik der Pilze werden relativ ausführlich behandelt, da sie als Grundlage für den einleitenden Teil des Materialbandes dienen.

Kapitel 3 fasst die Kenntnisse zur Chemie der Pilze zusammen. In einem historischen Überblick über die Erforschung der Pilzinhaltsstoffe wird wegen des starken regionalen Bezuges besonders ausführlich auf eine Pilzanalyse von DÖBEREINER eingegangen. In den nachfolgenden Abschnitten werden allgemeine und spezielle Inhaltsstoffe der Pilze mit besonderem Augenmerk auf die im experimentellen Teil genutzten Verbindungen beschrieben. Dieses Kapitel findet sich nicht im Materialband wieder, bildet aber die Grundlage der Schulexperimente und kann außerdem für besonders interessierte Lehrer als Anregung und Informationsmaterial für die (theoretische) Behandlung weiterer pilzchemischer Themen dienen, die nicht alle für Schulexperimente geeignet, zum Teil aber dennoch für Schüler von Interesse sind – denken wir beispielsweise an die in Pilzen vorkommenden Giftstoffe und Halluzinogene.

Kapitel 4 befasst sich mit der Rolle, die Pilzen im derzeitigen Biologie- und Chemieunterricht zugebilligt wird, und gibt einen zusammenfassenden und wertenden Überblick über die Schriften und Arbeiten, die zu den vielfältigen Möglichkeiten, Pilze im Biologieunterricht zu behandeln oder in den Chemieunterricht einzubringen, bereits veröffentlicht wurden. Damit zeigt dieses Kapitel interessierten Lehrern auch Möglichkeiten für biochemische Experimente auf, die in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt werden, und verweist auf die entsprechende Literatur.

Kapitel 5 bildet den Schwerpunkt der Arbeit. Hierin werden die im Rahmen des Dissertationsvorhabens erarbeiteten Schulexperimente mit Pilzen beschrieben, erklärt und hinsichtlich der Unterrichtseignung bewertet und eingeordnet.

Kapitel 6 fasst die Ergebnisse der Arbeit zusammen und gibt einen Ausblick auf Tätigkeitsfelder, die sich daraus für die Zukunft ergeben.

2 Biologische Grundlagen

2.1 Betrachtung der Pilze im Wandel der Zeit

Das Wissen um Pilze reicht wahrscheinlich bis in die Anfänge der Menschheitsgeschichte zurück. Als potentielle Nahrungsmittel, Gifte, Krankheitserreger und Schädlinge sind Pilze beziehungsweise deren Lebenszeichen den Menschen immer präsent gewesen.

2.1.1 Vorgeschichtliche Zeit

Die ältesten bekannten Zeugnisse der Nutzung von Pilzen sind uns in ca. 7000 Jahre alten Felsmalereien im Tassili-n'-Ajjer-Massiv im Süden des heutigen Algerien überliefert. Die Darstellungen lassen auf einen kultischen Gebrauch psychoaktiver Pilze durch Schamanen schließen, wie er auch aus anderen Erdteilen zum Beispiel von den Ureinwohnern Mexikos oder sibirischen Völkern bekannt ist (SAMORINI 1992). Ungefähr genauso alt dürfte die Nutzung der alkoholischen Gärung für Wein- und Bierbereitung sein, wenn auch noch nicht bekannt war, dass Hefen, also pilzliche Organismen, mit ihren Stoffwechsellleistungen für diesen Vorgang verantwortlich sind.

Vor ca. 5000 Jahren soll in China der legendäre mythische SHEN NONG gelebt haben, der alle Gewächse auf ihre Nutzbarkeit hin testete und den Menschen Landwirtschaft und Heilkunst beibrachte. In seinem nicht im Original erhaltenen Lebenswerk „Shen Nong Ben Cao Jing“ („Des göttlichen Bauern Buch von Wurzeln und Kräutern“), das aber sehr wahrscheinlich aus der Feder verschiedener Autoren der späten Han-Dynastie (25–220 n. Chr.) stammt, wird als erste der Oberen Arzneien der Pilz Ling Zhi (Glänzender Lackporling, *Ganoderma lucidum*) beschrieben, der auch heute noch eine wichtige Rolle in der traditionellen chinesischen Medizin spielt. (DU HALDE 1736 Band III S. 444–452)

2.1.2 Europäisches Altertum – Anfänge der Naturwissenschaft

In Europa begann die schriftliche Fixierung des gesammelten Wissens mit dem griechischen Altertum. EPICARMOS (um 550–460 v. Chr.) und EURIPIDES (um 480–406/7 v. Chr.) erwähnten in ihren Dramen und Dichtungen tödlich verlaufene Pilzvergiftungen, der Arzt DIOKLES VON KARYSTOS (um 400 bis um 350 v. Chr.) berichtete in seiner botanisch-pharmakologischen Schrift „Rhizotomikron“ von der Verwendung mancher Hutpilze und Trüffeln als Nahrungsmittel. (DÖRFELT, HEKLAU 1998 S. 18)

Einer der großen Universalgelehrten der griechischen Antike mit weitreichender Bedeutung war ARISTOTELES (384–32 v. Chr.), der aufgrund seiner umfangreichen und detaillierten schriftlichen Hinterlassenschaften zu zahlreichen Wissensgebieten zuweilen auch als Begründer der Naturwissenschaften angesehen wird. In seinen zoologischen Texten schilderte er ausführlich die spontane Entstehung von Lebewesen aus faulender Materie. Demnach entstehen zum Beispiel Muscheln und Aale aus Schlamm, Fliegenlarven aus Kompost oder Dung und Flöhe und Läuse aus feuchten tierischen Ausscheidungen (ARISTOTELES 4. Jh. v. Chr.). Dieses Urzeugungsprinzip wandte er auch auf die Pflanzenwelt an: „Es verhält sich aber mit den Pflanzen auf dieselbe Weise. Einige werden nemlich zwar aus dem Saamen erzeugt, andere aber gleichsam durch das Selbstschaffen der Natur; denn sie entspringen entweder aus einer fauligen Beschaffenheit der Erde, oder aus gewissen faulenden Theilen von Pflanzen“ (NEES VON ESENBECK 1816/17). Man kann mutmaßen, dass er damit Pilze meinte. Die Urzeugungstheorie war fortan, wie das Eingangszitat zeigt, fester Bestandteil des naturwissenschaftlichen Schrifttums bis weit ins 19. Jahrhundert hinein und wurde erst durch die Experimente von SCHWANN und PASTEUR endgültig widerlegt.

Die detailliertesten Informationen über Pilzkenntnisse im griechischen Altertum erhalten wir aus dem botanischen Werk von THEOPHRAST (371–288 v. Chr.), einem Schüler ARISTOTELES'. Er zählte die Pilze zu den Pflanzen, arbeitete dabei aber auch die Unterschiede heraus, sah in ihnen gewissermaßen „absonderliche Pflanzen, denen die wesentlichen Teile anderer Pflanzen fehlen“, und beschrieb auch deren Habitate, zum Beispiel die Umgebung bestimmter Bäume oder deren Wurzeln, Mist und andere Substrate. (DÖRFELT, HEKLAU 1998 S. 19)

Die folgenden Jahrhunderte waren auf botanisch-mykologischem Gebiet von einer Stagnation wissenschaftlicher Erkenntnis geprägt, man konzentrierte sich auf praktische Aspekte, also Speisewert, Gift- und Heilwirkung. Verschiedene Geschichtsschreiber und Dichter griffen Volkswissen und Aberglauben auf und berichteten von Pilzvergiftungen und Mitteln gegen solche, sie gaben Hinweise für das Erkennen giftiger Pilze und nannten als Ursache für deren Giftigkeit das Wachsen auf Höhlen giftiger Schlangen, unter Bäumen mit giftigen Früchten, neben Rost, faulenden Lappen und anderem. Diese „Weisheiten“ ebenso wie das aristotelische Urzeugungsprinzip fanden auch Eingang in die „Naturgeschichte“ von PLINIUS (ca. 23–79 n. Chr.), die als umfassendste Sammlung des naturkundlichen Wissens der Antike bis in die Neuzeit hinein genutzt wurde. Ebenfalls zu einem Standardlehrbuch für nachfolgende Jahrhunderte wurde das im gleichen Zeitraum entstandene pharmazeutische Werk „De materia medica“ von DIOSKORIDES (um 30–80 n. Chr.), in dem die drei Pilzsippen

„tubera“ (Trüffeln), „fungi“ (Hutpilze) und „agaricum“ (konsolenförmige Baumpilze, insbesondere der Lärchenschwamm *Laricifomes officinalis* als Allheilmittel) sowie wiederum Ursachen für die Giftigkeit von Pilzen und Mittel gegen Pilzvergiftungen genannt werden. (DÖRFELT, HEKLAU 1998 S. 20–23)

2.1.3 Mittelalterliche Scholastik

Die Lehren der griechisch-römischen Antike bildeten, zum Teil über den Umweg arabischer Abschriften, die Grundlage mittelalterlicher Scholastik. Neues kam kaum hinzu. Für ihre Zeit überragende Pflanzen- und auch Pilzkenntnisse zeigte HILDEGARD VON BINGEN (1098–1179) in ihren stark von christlicher Mystik und antiker Säftelehre geprägten Schriften. ALBERTUS MAGNUS (1193–1280) ließ in seine botanischen Bücher neben aus der Antike übernommenen Vorstellungen auch eigene Anschauung und Volkswissen einfließen. Von ihm stammt die erste klare Pilzbeschreibung in der wissenschaftlichen Literatur, indem er ausführlich auf Aussehen und Verwendung des Fliegenpilzes einging (JESSEN 1867). Der „Ortus sanitatis“ hingegen, eines der verbreiteten medizinischen Bücher des Mittelalters, bezog sich in seinen den Pilzen gewidmeten Abschnitten ausschließlich auf Dioskorides (DÖRFELT, HEKLAU 1998 S. 28–32). In dieser Zeit wurde auch, ausgehend vom in den Klöstern gepflegten Latein, das seit der Antike für einige Speisepilze, insbesondere den Kaiserling (*Amanita caesarea*), verwendete Wort „boletus“ ins Deutsche übernommen, daraus entstand über althochdeutsch „boliz“ (10. Jahrhundert) schließlich das neuhochdeutsche „Pilz“ und verdrängte allmählich bis dahin übliche Wörter wie „swam“/„swamp“ (MICHAEL, HENNIG, KREISEL 1987 S. 26). Die Bezeichnung „Schwamm“ wurde und wird teilweise noch synonym benutzt und hat sich in einigen Mundarten bis heute erhalten.

2.1.4 Kräuterbücher der Renaissance

Mit der Renaissance brach für die Naturwissenschaften ein neues Zeitalter an. Im Gefolge der Medizin begann sich die Biologie als eigenständige Wissenschaft zu entwickeln. Man begnügte sich nicht mehr mit dem Abschreiben antiker Lehren, sondern schaute in die Natur. Anteil daran hatte auch die insbesondere von PARACELSUS (1493–1541) aufgegriffene und weiterentwickelte Signaturenlehre, der zufolge jedem Heilmittel, ob Pflanze, Tier oder Mineral, eine göttliche Signatur, ein Zeichen in Form äußerer Gestaltmerkmale, beigegeben ist, aus dem auf Wesen und Wirkung geschlossen werden kann. Die Anwendung dieser Lehre machte genaue Naturbeobachtung notwendig. Die Erfindung des Buchdrucks ermöglichte eine große Verbreitung von Kräuterbüchern und damit eine Popularisierung botanischen Wissens. Der eingangs zitierte HIERONYMUS BOCK (1498–1554) bezog als erster neuzeitlicher

Autor auch Pilze in seine Abhandlung ein. Wie bei vielen seiner Zeitgenossen findet sich auch bei ihm die aristotelische Urzeugungstheorie wieder; die Aufnahme der Pilze in sein „New Kreütter Buch“ (1539) zeigt aber immerhin, dass er ihnen in irgendeiner Weise doch pflanzliche Eigenschaften zubilligte. Er beschrieb mehrere „Geschlechter“ (Arten im heutigen Sinne) verwertbarer sowie in der Küche nicht verwertbarer Pilze und wies auch auf die Unvollständigkeit seiner Angaben und die Unermesslichkeit der tatsächlichen Artenvielfalt hin: „Niemand ist der alle geschlecht der Schwemme möge erzelen“ (BOCK 1539). Auch in den Kräuterbüchern von MATTHIOLUS (1544), LOBELIUS (1581), DODONAEUS (1583) und TABERNAEMONTANUS (1591) wurden Pilze berücksichtigt (DÖRFELT, HEKLAU 1998 S. 33–40). CAESALPINUS bemühte sich in seinem Werk „De plantis libri XVI“ (1583) erstmals um eine Systematik der Pflanzen ausgehend von morphologischen Merkmalen. Pilze werden dort gemeinsam mit Algen, Moosen und Farnen als samenlose Pflanzen behandelt und nach ihrer äußeren Gestalt charakterisiert (DÖRFELT, HEKLAU 1998 S. 44). PARACELsus hingegen schilderte sie als „ein misgewechs der Natur“, er lehnte die Pilze aus pharmazeutischer Sicht ab (SUDHOFF 1931 S. 84). Die umfassendste und wichtigste sich ausschließlich den Pilzen widmende Arbeit der Renaissancezeit schuf CAROLUS CLUSIUS mit seinem „Fungorum in Pannoniis observatorum brevis historia“ (1601). Dieses erste Pilzbuch bildet die Grundlage für die systematischen Arbeiten des 17. Jahrhunderts (DÖRFELT, HEKLAU 1998 S. 44/48). Eine Zusammenfassung des bis dahin erlangten botanischen und mykologischen Wissens geben der „Pinax theatri botanici“ (1623) von CASPAR BAUHIN und die „Historia plantarum universalis“ (1650/51) seines Bruders JOHANN BAUHIN (DÖRFELT, HEKLAU 1998 S. 53–56).

2.1.5 Anfänge der Mikroskopie

Mit der Entwicklung der Mikroskopie um 1600 wurden neue Entdeckungen möglich. Bereits GIAMBATTISTA DELLA PORTA (1539–1615), Mitbegründer der „Academia dei lincci“ (Akademie der Luchsäugigen), berichtete in seiner „Phytognomonica“ (1588) von Pilzsporen als Samen, die keimen und zu neuen Pilzen wachsen, und setzte diese Beobachtungen der damals verbreiteten Urzeugungstheorie entgegen. Da DELLA PORTA jedoch ein besonders eifriger Verfechter der im 17. Jahrhundert zunehmend überholten Signaturenlehre war, die in besonders phantastischer Weise sein gesamtes Lebenswerk durchzog, gerieten mit deren späterer allgemeiner Ablehnung auch seine Entdeckungen in Vergessenheit. Mikroskopische Naturforschung fand erst mit dem Erscheinen von ROBERT HOOKES „Micrographia“ (1665) und den Studien von ANTONI VAN LEEUWENHOEK und MARCELLO MALPIGHI eine Fortsetzung. Erstmals wurden Schimmel- und Rostpilze beschrieben und als pflanzliche Organismen gedeutet. Auf die vorherrschenden Ansichten über Wesen und Erscheinung der

Pilze hatte die Mikroskopie allerdings zunächst noch wenig Einfluss. (DÖRFELT, HEKLAU 1998 S. 56–61)

1675 veröffentlichte der Holländer FRANCISCUS VAN STERBEECK sein an CLUSIUS angelehntes „Theatrum Fungorum“ in flämischer Sprache, damit es, wie er schrieb, von möglichst vielen Interessenten gelesen werden könne, und schuf damit das erste populärwissenschaftliche Pilzbuch, in welchem er versuchte, das gesamte Pilzwissen seiner Zeit allgemeinverständlich darzustellen und in welches er auch die von HOOKE mikroskopierten Schimmelpilze mit aufnahm. (DÖRFELT, HEKLAU 1998 S. 65–68)

2.1.6 Systematik, Morphologie, Entdeckung der pflanzlichen Sexualität

Um 1700 erschienen verschiedene systematische Werke, die die Pflanzen einschließlich der Pilze nach morphologischen Merkmalen zu gliedern versuchten. Vor allem JOHN RAY (1628–1705) ist hier zu nennen, der den Begriff Lamellen beziehungsweise lateinisch lamella („Blättchen“) einführte und die noch heute gebräuchliche Einteilung in Blätterpilze und Nichtblätterpilze vornahm. JOSEPH PITTON DE TOURNEFORT (1656–1708) schließlich überwand die seit DIOSKORIDES übliche Dreiteilung der Pilze in „fungus“, „agaricum“ und „tuber“ ebenso wie die pragmatische Kategorisierung in Gift- und Speisepilze, indem er verwandte Arten zu klar definierten „genera“ zusammenfasste, begründete damit die Gattungen im heutigen Sinne und leistete eine wichtige Vorarbeit für die Entwicklung des LINNÉschen Systems. Außerdem schrieb er unter anderem eine Abhandlung über die Kultur von Champignons, in der er die Beobachtung sehr dünner verzweigter Fäden schilderte, aus deren Enden sich „Knöpfe“ bildeten, die schließlich zu Pilzen auswüchsen, erkannte also den Zusammenhang von Mycel und Fruchtkörper. (TOURNEFORT 1707)

Nach der Entdeckung der Sexualität bei Pflanzen durch CAMERARIUS 1694 wurde auch bei Pilzen intensiv nach Sexualorganen gesucht. Das führte zu einer verstärkten Nutzung der Mikroskopie für die Mykologie und damit zur Entdeckung zahlreicher Strukturen bis hin zur Wiederentdeckung der Sporen durch den Gärtner PIER ANTONIO MICHELI 1729. Er beschrieb diese als Samen und führte, um das zu beweisen, Aussaatversuche durch, deren Erfolge oder Misserfolge allerdings nicht klar dargelegt wurden. Aus heutiger Sicht kurios wirkt seine Anwendung der damals in der Biologie verbreiteten Präformationslehre, nach der alle Strukturen schon im Samen vorgebildet sind, auf die Individualentwicklung der Pilze. In seinen Darstellungen wächst der keimende „Pilzsaamen“ direkt zu einem Fruchtkörper aus, die Bedeutung des Mycels wurde nicht erkannt, die Sporenkeimung jedoch korrekt beobachtet. MICHELI beschrieb auch einige Gattungen von Schleimpilzen, Schimmelpilzen und Phytoparasiten, zum Beispiel Rostpilzen. Er verband die systematischen Prinzipien

TOURNEFORTS mit mikroskopischen Untersuchungen, zog als erster die mikroskopischen Merkmale für Gattungsdiagnosen heran und schuf mit der hohen Bewertung der Sporen und der sporogenen Strukturen ein modernes Gliederungsprinzip, das seiner Zeit weit voraus war. (DÖRFELT, HEKLAU 1998 S. 82–91; MICHELI 1729)

2.1.7 Beginn der modernen biologischen Nomenklatur

Die Artbezeichnung entsprach damals üblicherweise einer Kurzbeschreibung; hinter dem Gattungsnamen wurden die wesentlichen Merkmale der Art aufgelistet. Die dadurch entstehenden mehrgliedrigen, zum Teil recht langen Phrasen ließen sich nur schlecht handhaben. CARL VON LINNÉ (1707–1778) vereinfachte die Namensgebung, indem er dem Gattungsnamen ein sogenanntes Epitheton (griechisch „das Hinzugefügte“) als Artbezeichnung beifügte. In der Erstausgabe seiner „Species plantarum“ verwendete er diese binäre Nomenklatur erstmals konsequent für alle Pflanzen einschließlich der Pilze. Da sie aufgrund ihrer Praktikabilität (und aufgrund der Autorität, die LINNÉ unter Biologenkreisen seiner Zeit genoss) rasch von vielen Naturforschern aufgenommen wurde und bald allgemeine Gültigkeit erlangte, gilt das Erscheinungsdatum der „Species plantarum“, der 1. Mai 1753, als Startpunkt der modernen botanischen Nomenklatur. LINNÉ versuchte, eine umfassende und doch überschaubar gegliederte Übersicht über alle bekannten Pflanzen der Welt zu geben; die Pilze ordnete er neben Moosen, Farnen und anderen blütenlosen Pflanzen bei den „Cryptogamia“ ein, ging also davon aus, dass auch sie eine, wenn auch „versteckte“, Sexualität besitzen, und leistete damit der Abkehr vom Urzeugungsgedanken der spontanen Entstehung von Organismen bedeutenden Vorschub. Allerdings ließ er in seiner Systematik der Pilze und Flechten die neuen Erkenntnisse von MICHELI und anderen nahezu unberücksichtigt, was sich auf die weitere Entwicklung der Mykologie in den folgenden Jahrzehnten zum Teil hemmend auswirkte. (DÖRFELT, HEKLAU 1998 S. 98–101)

2.1.8 Tafelwerke des 18. Jahrhunderts

Im ausgehenden 18. Jahrhunderts erlebten großformatige Tafelwerke, die die Pflanzenwelt in kolorierten Kupferstichen naturgetreu darstellten, eine Blütezeit. In mehrfacher Hinsicht besonders erwähnenswert sind die Arbeiten des französischen Arztes und Botanikers JEAN BAPTISTE FRANÇOIS PIERRE BULLIARD (1752–1793). Er erlernte die graphischen Techniken vom Zeichnen über das Gravieren und die Herstellung der Tinten bis zum Drucken und entwickelte daraus ein Verfahren zum Mehrfarbdruck, mit dem er sein „Herbier de la France“ (1780–1812) in vielfacher, immer wieder erweiterter Auflage vergleichsweise preisgünstig herstellen konnte. Dieses Tafelwerk wurde auch nach seinem Tod fortgeführt und enthielt alle

bekanntesten Pflanzen Frankreichs, darunter auch viele Neubeschreibungen von Pilzen. Einige der Darstellungen dienen noch heute als Iconotypen, also als die Standardexemplare, die den gültigen Artbeschreibungen zugrunde liegen. BULLIARD machte sich auch um die Verbreitung und Konsolidierung der „LINNÉschen Methode“ der botanischen Terminologie verdient, und auf ihn geht die Verwendung des Faltentintlings (bei ihm *Agaricus atramentarius*, heute *Coprinopsis atramentaria*) für die Herstellung von Pilztinte zurück (siehe dazu Abschnitt 5.3). Die genauen Umstände seines frühen Todes im revolutionsgebeutelten Paris sind nicht bekannt. (DÖRFELT, HEKLAU 1998 S. 110–113; VOLBRACHT 2006 S. 38)

2.1.9 Begründung der Mykologie

1789 gelangen dem deutschen Arzt und Botaniker JOHANN HEDWIG bedeutende Fortschritte zur Aufklärung der Sexualität der Pilze, als er die reguläre Achtsporigkeit der Asci (Sporenbehälter der Schlauchpilze) entdeckte. Später erkannte er auch die prinzipielle Verschiedenheit der Kryptogamensporen zu den Samen der Blütenpflanzen und führte die Begriffe Spore und Sporangium ein, die sich allerdings erst Mitte des 19. Jahrhunderts durchsetzen sollten. (HEDWIG 1787-1797; DÖRFELT, HEKLAU 1998 S. 120–122)

Durch das rasche Anwachsen des mykologischen Wissens hatte dieses Fachgebiet nun einen solchen Umfang erreicht, dass es nicht mehr von Botanikern „nebenher“ betrieben werden konnte. Der Niederländer CHRISTIAAN HENDRIK PERSOON (1761–1836) schließlich erkannte die fundamentalen Unterschiede zwischen Pilzen und Pflanzen und damit die Notwendigkeit, die „Schwammlehre“ von der Botanik zu emanzipieren. Mit seiner nicht nur fachlich fundierten, sondern auch didaktisch durchdachten „Synopsis methodica fungorum“ (1801) schuf er ein neues, übersichtliches, sämtliches Wissen seiner Zeit unter einheitlichen Gesichtspunkten berücksichtigendes, sich an den wesentlichen Merkmalen orientierendes Pilzsystem und gilt mithin als der Begründer der modernen Pilzkunde. Er war es auch, der die Bezeichnung „Mykologie“ einführte, die sich, im Gegensatz zu den Vorläuferbegriffen Mycitologie und Mycetologie, sehr schnell durchsetzte. (DÖRFELT, HEKLAU 1998 S. 126–128)

2.1.10 Romantische Naturphilosophie

Im frühen 19. Jahrhundert hatte die von Deutschland ausgehende romantische Naturphilosophie einen starken Einfluss auf die gesamte Biologie. Gemeinsam war allen dem naturphilosophischen Denken verpflichteten Naturforschern die deduktive Herangehensweise: jegliche gewonnene Erkenntnis wurde einer „höheren Idee“ untergeordnet, wie sie zum Beispiel auch in Goethes Metamorphosen zu finden ist, die Vielfalt der Arten wurde in konstruierte, Natürlichkeit und Vollständigkeit vortäuschende Schemata gepresst, in denen

geometrische Anordnungen und Zahlenmagie eine große Rolle spielten. Besonders deutlich wird dies bei dem zeitweilig in Jena lehrenden LORENZ OKEN (1779–1851), der in seinem „Lehrbuch der Naturgeschichte“ auch ein auf naturphilosophischen Ideen basierendes System der Pilze veröffentlichte (OKEN 1825). Auch der schwedische Botaniker und Mykologe ELIAS MAGNUS FRIES (1794–1878) war von naturphilosophischen Ideen beeinflusst, dabei aber ein hervorragender Pilzkenner. In seinem „Systema mycologicum“ (3 Bände 1821–1832) versuchte er, alle bekannten Pilze lückenlos zu klassifizieren, und schuf damit, sich weitgehend auf makroskopische Merkmale konzentrierend, ein sehr künstliches System, das jedoch aufgrund seiner Vollständigkeit und zugleich Überschaubarkeit so erfolgreich wurde, dass es jahrzehntelang zu den mykologischen Standardwerken gehörte, als Startpunkt der Pilznomenklatur betrachtet wird und auch nach den aktuellen Regeln des Internationalen Codes der botanischen Nomenklatur als geschütztes Werk gegenüber früheren Werken gilt. Viele der FRIESSchen Artnamen sind noch heute gültig. (DÖRFELT, HEKLAU 1998 S. 137–147 und 164–166)

2.1.11 Zunehmende Spezialisierung

Da die enorme Artenvielfalt und die Fülle neuer Erkenntnisse zur Biologie der Pilze bald nicht mehr in ihrer Gesamtheit zu bewältigen waren, begann sich die noch junge Mykologie in Einzeldisziplinen aufzusplittern: die Systematik und die experimentellen Arbeiten wurden nun losgelöst voneinander betrieben. Die immer ausgefeiltere Mikroskopiertechnik führte zu Fortschritten in der Aufklärung der Lebenszyklen der Pilze, zum Beispiel wurden Sporenkeimung und Infektionsvorgang bei Rost- und Brandpilzen beobachtet; dadurch konnten die Pflanzenschutzmethoden verbessert werden (CANDOLLE 1807). Der Jurist und Botaniker LOUIS RENÉ TULASNE klärte den vollständigen Entwicklungszyklus des Mutterkornes auf und führte für den Pilz den Namen *Claviceps purpurea* ein (TULASNE 1853). CHRISTIAN GOTTFRIED EHRENBERG gelang 1819 die erste Beobachtung von Sexualvorgängen bei Pilzen. Er deutete das Zusammenwachsen und Verschmelzen zweier Zellauswüchse der von ihm neu beschriebenen Art *Sycygitis megalocarpus* richtig als „geschlechtlichen Act“ (EHRENBERG 1819). 1836/37 entdeckten ASCHERSON, BERKELEY, CORDA und LÉVEILLÉ unabhängig voneinander die Basidien, nachdem sich bereits bei MICHELI und nachfolgenden Mikroskopikern Darstellungen der Vierzähligkeit von Sporen fanden (DÖRFELT, HEKLAU 1998 S. 150–163). Von mehreren Forschern wurden Hefezellen mikroskopiert und deren organismische Natur erkannt. Der Mediziner und Mitbegründer der Zelltheorie THEODOR SCHWANN entdeckte schließlich, dass die Weingärung eine durch die Stoffwechselaktivität der Hefen hervorgerufene Zersetzung des Zuckers ist, und schlug für

diese Mikroorganismen den Namen „Zuckerpilz“ (*Saccharomyces*) vor (SCHWANN 1837). 20 Jahre nach den Experimenten von SCHWANN beschäftigte sich der französische Chemiker und Mikrobiologe LOUIS PASTEUR (1822–1895) mit der alkoholischen Gärung; auch er interpretierte sie als mit der physiologischen Tätigkeit der Hefe verbundenen chemischen Vorgang und führte hierzu Stoffwechselversuche durch (PASTEUR 1860). Die Arbeiten von SCHWANN und PASTEUR mit sterilen Nährmedien widerlegten experimentell die noch recht verbreiteten Ideen der spontanen Entstehung von Organismen und können als Anfänge der Mikrobiologie und der Biotechnologie gewertet werden.

2.1.12 Entwicklungsbiologie, Entdeckung der Symbiose

Eine revolutionierende Wirkung auf die gesamte Biologie hatte CHARLES DARWINS Werk „On the origin of species by the means of natural selection, or preservation of favoured races in the struggle for life“ (1859). Der Einfluss auf die Systematik war zunächst gering; für Definition und Abgrenzung der Arten hatte die Kenntnis um deren phylogenetische Entstehung wenig Relevanz, aufgrund der zumindest in von Menschen überschaubaren Zeiträumen relativen Konstanz der Arten konnte zum Beispiel das FRIESSche System nahezu unverändert bis ins 20. Jahrhundert hinein weiter genutzt werden. Allerdings setzten sich zunehmend Bestrebungen durch, Sippen als Abstammungsgemeinschaften aufzufassen und in natürlichen Systemen anzuordnen. (DÖRFELT, HEKLAU 1998 S. 178)

In der Mykologie ist dieses neue Denken vor allem mit dem Namen HEINRICH ANTON DE BARY (1831–1888) verknüpft. Er beschäftigte sich mit Morphologie, Physiologie und Entwicklungsgeschichte der Pilze, klärte durch gezielte Infektionsexperimente den Generationswechsel bei Rostpilzen auf und erkannte deren Zugehörigkeit zu den Basidiomyceten, publizierte die erste Schleimpilz-Monographie, in welcher er die „Pilztiere“, wie er sie nannte, richtig als lediglich pilzähnliche, aber nicht mit den Pilzen verwandte, sondern einzelligen Tieren näher stehende Organismen beschrieb; er äußerte erste Vermutungen über die Dualnatur der Flechten und definierte den Symbiosebegriff (DE BARY 1879). Die Tatsache, dass Flechten keine selbständigen Organismen, sondern eine Vergesellschaftung von Pilzen und Photobionten (Grünalgen oder Cyanobakterien) sind, wurde kurz darauf von dem Schweizer Botaniker SIMON SCHWENDENER (1829–1919) formuliert (SCHWENDENER 1873). Eine andere, zunächst für Parasitismus gehaltene Form der Symbiose wurde von ALBERT BERNHARD FRANK (1839–1900), der sich als Botaniker vor allem mit Pflanzenphysiologie befasste, untersucht. Er prägte für die Verbindung zwischen Pilzmycel und Baumwurzeln, die er zuerst an Trüffeln und den Wurzeln von Eichen und Buchen beobachtete, den Namen „Pilzwurzel“ – Mykorrhiza – und erkannte deren Bedeutung

für die Ernährung der Bäume (FRANK 1885). Damit schuf er die Grundlage für die Mykorrhizaforschung, die aufgrund ihrer Komplexität und ihrer wirtschaftlichen Bedeutung auch aktuell intensiv betrieben wird.

2.1.13 Jüngste Vergangenheit und Gegenwart

Durch intensive Forschung in allen Teilen der Welt wuchs die Fülle bekannter Arten immer mehr an, die systematische Gliederung und Einordnung dieser Mannigfaltigkeit der Pilze ist auch in der Gegenwart noch lange nicht abgeschlossen. Daneben spielten Physiologie, Morphologie und Cytologie eine immer größere Rolle, dazu traten im 20. Jahrhundert neue Disziplinen wie die Biochemie, Molekularbiologie, Genetik und Ökologie. Die Elektronenmikroskopie erschloss in der Untersuchung submikroskopischer Strukturen neue Dimensionen. Das ermöglichte immer bessere Einblicke in die Lebensfunktionen der Pilze und in deren phylogenetische Beziehungen. Die vielfältige Bedeutung, die Pilze auch für weite Bereiche des menschlichen Lebens haben, sei es als unentbehrlicher Bestandteil der Ökosysteme, als Krankheitserreger von Kulturpflanzen, Tieren und Menschen, als Allergene, Materialzerstörer oder Produzenten sekundärer Naturstoffe, wurde immer besser erkannt, die ökonomische Anwendung mykologischer Erkenntnisse weitete sich auf Land- und Forstwirtschaft, Gartenbau, Nahrungs- und Genussmittelproduktion, Pharma- und Chemieindustrie, Medizin und andere Branchen aus.

Die Mykologie hat sich also, ausgehend vom Volkswissen, zu einer Wissenschaft mit zahlreichen Spezialgebieten entwickelt, die in ihrer Komplexität nur von ausgebildeten Experten durch- und überschaut werden können. Demgegenüber knüpft die volkstümliche Pilzkunde, wie sie in zahlreichen populärwissenschaftlichen Pilzbüchern erscheint, an eine traditionelle Sichtweise an und beschränkt sich im wesentlichen auf die Vermittlung von Kenntnissen zur Unterscheidung von Gift- und Speisepilzen; neuere wissenschaftliche Erkenntnisse werden allenfalls am Rande erwähnt, hier findet am ehesten die Ökologie, auch im Hinblick auf Umwelt- und Naturschutz, Beachtung. (DÖRFELT, HEKLAU 1998 S. 202–303)

2.2 Einordnung und Definition der Pilze

In der Vergangenheit wurden Pilze vielfach überhaupt nicht zu den Lebewesen gezählt, sondern als Schaumgebilde, Fäulnisprodukte oder Auswucherungen des Bodens und der Bäume betrachtet. Spätestens im 17. Jahrhundert setzte sich allerdings die Auffassung durch, sie den Pflanzen zuzuordnen, und noch bis gegen Ende des 20. Jahrhunderts wurden in Naturführern Pilze neben Algen, Flechten und zum Teil auch Moosen als Lagerpflanzen

aufgeführt (NEEDON et al. 1989). Im Zuge der rasanten Entwicklung der Mikrobiologie wurden sie dann als Mikroorganismen behandelt. Schließlich billigte man den Pilzen neben Pflanzen, Tieren und Protisten ein eigenes Reich zu. Die Einteilung der Organismenwelt wie auch die Verwandtschaftsverhältnisse der Organismengruppen untereinander werden nach wie vor kontrovers diskutiert und sollen hier nicht weiter verfolgt werden.

Nach heutiger Definition sind Pilze eukaryotische, osmotrophe, primär plastidenfreie Organismen. Das ist letztlich eine Abgrenzungsdefinition: Als eukaryotische Organismen bestehen sie aus Zellen mit echtem Zellkern. Das eint sie mit Pflanzen, Tieren und vielen „höheren“ Mikroorganismen und grenzt sie gegen Bakterien und Archaeen ab. Mit Pflanzen gemein haben sie die osmotrophe Ernährungsweise, das heißt sie nehmen ihre Nährstoffe in gelöster Form unmittelbar aus dem umgebenden Substrat durch Osmose auf. Im Unterschied zu Pflanzen haben sie jedoch, genau wie Tiere, keine Plastiden, also auch keine Chloroplasten, können somit keine Photosynthese betreiben und sind auf heterotrophe Ernährung angewiesen. Alle Lebewesen, auf die diese Definition zutrifft, werden zu den Pilzen gezählt, die Zuordnung erfolgt also nicht auf Grundlage biologischer Verwandtschaft (die vielfach noch unklar ist), sondern nach diesen mehr oder minder willkürlichen Ordnungskriterien. Dementsprechend handelt es sich bei den Pilzen im weiteren Sinne auch nicht um ein monophyletisches Reich, das heißt sie bilden keine einheitliche Abstammungsgemeinschaft. (DÖRFELT, JETSCHKE 2001 S. 244)

2.3 Morphologie

Pilze bilden im Unterschied zu mehrzelligen Pflanzen und Tieren kein echtes Gewebe aus; sie bestehen in der Regel aus fädigen Hyphen, die sich verzweigen, zum Teil auch vernetzen, und in ihrer Gesamtheit ein Mycel bilden. Durch die feine Verzweigung sind Mycelien in der Lage, ein Substrat weitflächig zu durchwachsen und dessen Nahrungsangebot optimal zu nutzen. Die Hyphen können durch Zusammenlagerung und Verflechtung gewebeähnliche Strukturen bilden; aus solchen Schein- oder Flechtgeweben bestehen die Fruchtkörper höherer Pilze, also das, was der Volksmund als „Pilz“ bezeichnet. Neben den mycelbildenden (filamentösen) Pilzen gibt es auch Sprosspilze, aus sich durch Sprossung vermehrenden Einzelzellen oder Zellverbänden bestehende Pilze. Sie werden als Hefepilze bezeichnet, und die Hefe schlechthin, die Bier-, Wein- oder Bäckerhefe (*Saccharomyces cerevisiae*) mit ihren verschiedenen Stämmen, ist deren wirtschaftlich wichtigster Vertreter. Die Hefeform wird als Anpassung an das Leben in flüssigen Substraten angesehen. Während allerdings die Bierhefe

nur in dieser Form existiert, gibt es Pilze, die je nach Umweltbedingungen als Hefe- oder als filamentöser Pilz in Erscheinung treten, und andere, deren Entwicklungszyklus eine Hefephase beinhaltet, diese werden als dimorphe Pilze bezeichnet. (DÖRFELT, JETSCHKE 2001)

2.4 Fortpflanzung und Verbreitung

Pilze haben sehr unterschiedliche Fortpflanzungs- und Verbreitungsmechanismen entwickelt. Zahlreiche Pilze sind in der Lage, sich ungeschlechtlich über Mitosporen zu vermehren. Entwicklungsformen, die ausschließlich Mitosporen bilden, werden als Anamorphe (Nebenfruchtform) bezeichnet. Das Entwicklungsstadium, an dem die Meiosporen gebildet werden, wird Teleomorphe (Hauptfruchtform) genannt. Da die Anamorphen vieler Pilze recht selbständig existieren und sich aufgrund ihrer oft völlig anderen Gestalt und Lebensweise nicht ohne weiteres einer Teleomorphe zuordnen lassen, in manchen Fällen eine solche auch überhaupt nicht mehr ausbilden, wurden sie als eigene Arten beschrieben, mit eigenen Namen belegt und, ungeachtet ihrer tatsächlichen Verwandtschaftsverhältnisse, in einer Abteilung *Deuteromycota* (auch *Fungi imperfecti*) zusammengefasst. Viele Schimmelpilze gehören hierzu, zum Beispiel die Gattungen *Aspergillus* (Gießkannenschimmel) und *Penicillium* (Pinselschimmel).

Die geschlechtliche Fortpflanzung kann über sehr mannigfaltige Sexualvorgänge erfolgen. Werden speziell differenzierte Befruchtungszellen ausgebildet, spricht man bei der Verschmelzung frei beweglicher, meist begeißelter Gameten von Gametogamie, im Falle nicht frei beweglicher Gamocyten von Cytogamie. Neben diesen zum Teil sehr komplizierten Vorgängen gibt es auch Fälle völligen Fehlens von Befruchtungszellen; normale vegetative (somatische) Zellen verschmelzen miteinander. Dieser Somatogamie genannte Vorgang tritt zum Beispiel bei vielen den Basidiomyceten zugehörigen Großpilzen auf. Nach der Verschmelzung von Sexual- oder somatischen Zellen (Plasmogamie) muss es nicht gleich zur Verschmelzung der Zellkerne (Karyogamie) kommen, diese findet unter Umständen erst unmittelbar vor der Meiose statt. Während die dikaryotische Phase, die durch das paarweise Auftreten von Zellkernen gekennzeichnet ist, bei Pflanzen und Tieren normalerweise auf einen sehr kurzen Zeitraum zwischen Plasmogamie und Karyogamie beschränkt ist, kann sie bei Pilzen also sehr ausgeprägt sein. Die Zellteilung wird dann von einer konjugierten Kernteilung begleitet. Daneben gibt es haplontische (ungepaarte Zellkerne mit einfachem

Chromosomensatz) und diplontische (Zellkerne mit doppeltem Chromosomensatz) Entwicklungsabschnitte. (DÖRFELT, JETSCHKE 2001)

2.5 Ernährung

Pilze haben nahezu alle organischen Materialien als Nahrungsquelle erschlossen. Saprobionten ernähren sich von toter organischer Substanz; sie spielen im Naturhaushalt als Destruenten eine wichtige Rolle bei der Humusbildung (Humifizierung). Zahlreiche Pilze haben sich auf das Substrat Holz spezialisiert. Braunfäuleerreger bauen vornehmlich die Cellulose ab, weißfäuleerregende Pilzarten sind nach derzeitigem Kenntnisstand die einzigen Organismen, die auch zum Ligninabbau befähigt sind. Auf den Abbau der makromolekularen Naturstoffe Pektin, Hemicellulose, Cellulose und Lignin wird in Abschnitt 3.3 ausführlicher eingegangen. Gerade bei Holzersetzen gibt es fließende Übergänge zum Parasitismus, indem lebende, in der Regel bereits geschwächte Bäume befallen, dadurch schließlich abgetötet und dann weiter als Nahrungsquelle genutzt werden. Diese Strategie wird von Hallimasch, Birkenporling, Zunderschwamm und zahlreichen anderen Arten betrieben.

Parasiten und Symbionten beziehen ihre Nahrung aus lebenden Organismen. Der Begriff Symbiose bezeichnete ursprünglich jedwede enge Lebensgemeinschaft verschiedenartiger Organismen mit unmittelbarem stofflichen Austausch, also auch den Parasitismus, wird aber heute vor allem im deutschsprachigen Raum zumeist im engeren Sinne auf das Zusammenleben zum gegenseitigen Vorteil angewendet; dieser Fall wird auch Mutualismus genannt. Sehr bedeutsam für das Leben auf der Erde ist eine Form der Symbiose zwischen Pilzen und Pflanzen: die Mykorrhiza („Pilzwurzel“). Das Pilzmycel dringt hierbei in die Pflanzenwurzel ein und ernährt sich von den von der Pflanze gebildeten Assimilaten. Die Pflanze wiederum hat davon den Vorteil, dass sie das gesamte fein verzweigte Mycel zur Versorgung mit Wasser und Mineralien nutzen kann. Diese Symbiose zum gegenseitigen Vorteil ist sozusagen der Idealfall, Übergänge zum Parasitismus zuungunsten des einen oder anderen Symbionten kommen vor, wenn zum Beispiel der Pilz weiter in die Pflanze eindringt und diese schädigt oder wenn die Pflanze sich auf ausschließlich mykotrophe Ernährung, das heißt die Aufnahme sämtlicher Nährstoffe aus dem Pilz, umstellt und die dadurch überflüssig gewordene Photosynthese einstellt, wie dies beispielsweise bei der Vogel-Nestwurz (*Neottia nidus-avis*) und einigen anderen Orchideenarten der Fall ist. Zahlreiche Gehölze sind auf Mykorrhiza angewiesen. Da in den Wurzeln fossiler Urlandpflanzen aus dem Devon Pilzhyphen gefunden wurden, nimmt man an, dass bereits bei diesen symbiotische

Verhältnisse vorlagen; möglicherweise hat die Mykorrhiza den Pflanzen überhaupt erst die Besiedlung des trockenen Festlandes ermöglicht.

Flechten (*Lichenes*) sind Symbiosen aus einem Pilz, dem Mykobionten, und einer Grünalge oder Cyanobakterie, dem Photobionten. Der Mykobiont bildet den Flechtenkörper, der mit seinen Strukturen für das Anhaften auf der Unterlage, den Verdunstungsschutz, die Regulierung der Lichtzufuhr, die Bildung vegetativer Fortpflanzungseinheiten und anderes verantwortlich ist, der darin eingebaute Photobiont erzeugt durch Photosynthese lebenswichtige organische Stoffe. Damit sind Flechten autark und können extreme Lebensräume besiedeln. (DÖRFELT, JETSCHKE 2001)

2.6 Systematik

Nachfolgend sollen einige der wichtigsten den Pilzen zugeordneten Organismengruppen vorgestellt werden.

Die Schleimpilze (*Myxomycota*) sind keine Pilze, wurden aber aufgrund ihrer pilzähnlichen Sporocarprien (Sporenbehälter) als Pilze betrachtet. Sie sind mit Amöben verwandt, werden auch als Tiere in zoologischen Systemen erfasst, bilden aber wahrscheinlich kein monophyletisches Taxon, sondern mindestens drei entwicklungsgeschichtlich getrennte Klassen, deren Gemeinsamkeit die Ausbildung plasmodialer Stadien ist. Die Schleimpilze im engeren Sinne (*Myxomycetes*) treten in einem Entwicklungsabschnitt als sich phagotroph von Algen, Bakterien und anderen Mikroorganismen ernährende Myxamöben in Erscheinung. Aus diesen entsteht durch Kernteilung und Wachstum oder durch Verschmelzung vieler Myxamoeben ein Plasmodium, gewissermaßen eine vielkernige Riesenzelle, die sich weiterhin durch Plasmaströmung fortbewegt und ernährt. Das Plasmodium bildet Sporocarprien aus, die Sporen freisetzen, aus denen Myxoamöben oder Myxoflagellaten auskeimen.

Auch die Eipilze (*Oomycota*) gehören nicht zu den Pilzen im engeren Sinne, sondern sind viel näher mit bestimmten Algen verwandt. Im Unterschied zu den Echten Pilzen bestehen ihre Zellwände aus Cellulose. Die sexuelle Fortpflanzung erfolgt über Oogamie, also die Befruchtung von Eizellen. Unter den durchweg mikroskopisch kleinen, saprophytisch oder parasitisch lebenden Oomyceten gibt es für den Menschen sehr bedeutsame Arten wie zum Beispiel die Falschen Mehltaupilze (*Peronosporales*) oder die Erreger der Kraut- und Knollenfäule (*Phytophthora spp.*).

Die Flagellatenpilze (*Chytridiomycota*) sind zumeist einzellige saprophytisch oder parasitisch lebende Boden- oder Wasserpilze. Ihre Zellwände bestehen wie die der Echten Pilze aus Chitin. Flagellatenpilze werden teils als isolierte Abteilung behandelt, teils als sehr ursprüngliche, wahrscheinlich am nächsten mit den Jochpilzen verwandte Klasse der Echten Pilze betrachtet.

Daneben gibt es weitere isolierte Verwandtschaftskreise unbekannter Zugehörigkeit.

Die Echten Pilze (*Eumycota*) bilden eine für monophyletisch erachtete Organismenabteilung unklarer Abstammung. Nach neuem Kenntnisstand werden sie mit den mehrzelligen Tieren und einigen Gruppen einzelliger Organismen zum Taxon der Ophisthokonta vereinigt, als deren gemeinsamer Vorfahr ein geißeltragender Einzeller angenommen wird (ADL et al. 2005).

Die Jochpilze (*Zygomycetes*) sind eine recht ursprüngliche Klasse der Echten Pilze. Bei der geschlechtlichen Fortpflanzung bilden sie Gametocyten, die zu jochförmigen Zygoten verschmelzen.

Die *Glomeromycetes*, oft auch als Ordnung *Glomales* zu den Jochpilzen gestellt, sind eine stammesgeschichtlich sehr alte Gruppe von Mykorrhiza-Pilzen. Möglicherweise handelt es sich um unmittelbare Nachfahren der ältesten Pilzfossilie, die in den Wurzeln devonischer Urlandpflanzen gefunden wurden. Die *Glomeromycetes* bilden eine spezielle Form der Mykorrhiza, die vesiculär-arbuskuläre oder VA-Mykorrhiza, bei der Pilzhyphen in die Zellen der Wurzelrinde eindringen und dort mit bäumchenartig verzweigten Strukturen, den Arbusculae, den Stoffaustausch vollziehen. Im Interzellularbereich bildet das Mycel außerdem bläschenartige Verdickungen, die Vesiculae. VA-Mykorrhiza kommt bei sehr vielen Pflanzarten unterschiedlichster Familien, darunter auch zahlreichen Kulturpflanzen, vor.

Die Schlauchpilze (*Ascomycetes*), benannt nach ihren schlauchförmigen Sporenbehältern, stellen zahlreiche für den Menschen bedeutsame Vertreter. Anamorph-Gattungen wie *Aspergillus* und *Penicillium* gehören ebenso zu dieser Klasse wie die Bierhefe *Saccharomyces cerevisiae*, die Echten Mehltäupilze (*Erysiphales*), Mutterkorn (*Claviceps purpurea*) oder Becherlinge (*Peziza* und andere), Lorcheln (*Gyromitra*, *Helvella* und andere), Morcheln (*Morchella*) und Trüffeln (*Tuber* und andere). Außerdem sind die weitaus meisten der flechtenbildenden Pilze Ascomyceten.

Die Ständerpilze (*Basidiomycetes*) bilden ihre Sporen auf Sporenständern (Basidien). Alle Hutpilze, Bauchpilze (Boviste) und viele Baumpilze (Porlinge) sind Basidiomyceten, wobei die Wuchsform des Fruchtkörpers zumeist keinen Rückschluss auf die engeren

Verwandtschaftsverhältnisse zulässt. Daneben gehören zum Beispiel auch die für Landwirtschaft und Gartenbau als Schädlinge bedeutsamen Brand- (*Ustilaginales*) und Rostpilze (*Pucciniales*) in diese Klasse. (DÖRFELT, JETSCHKE 2001)

Schlauch- und Ständerpilze werden zuweilen auch als „höhere Pilze“ bezeichnet. Bilden sie große, makroskopisch gut wahrnehmbare Fruchtkörper, also das, was der Nichtmykologe schlechthin als „Pilz“ bezeichnet, werden sie Großpilze (*Macromyceten*) genannt. Auf diese wird sich die vorliegende Arbeit im weiteren beschränken.



Abbildung 1: Einordnung der Pilze im System der Organismen, zusammengefasst und stark vereinfacht nach DÖRFELT, JETSCHKE (2001 S. 354 ff.), ADL et al. (2005), SCHLEGEL, FUCHS (2007 S.62)

3 Chemie der Pilze

3.1 Erste chemische Pilzanalysen

Pilze erweckten aufgrund ihrer Inhaltsstoffe beziehungsweise der damit verbundenen Eigenschaften – Nährwert, Geschmack/Aroma, Giftigkeit, Farbe, halluzinogene und heilende Wirkung – seit jeher das Interesse der Menschen. Dementsprechend waren schon in der sich erst als Naturwissenschaft herausbildenden Chemie gerade auch Pilze beliebte Untersuchungsobjekte.

Bereits 1760 beschrieb der deutsche Geistliche und Naturforscher JACOB CHRISTIAN SCHAEFFER in einer Monographie über die Stinkmorchel (*Phallus impudicus*) Experimente mit dem Schleim aus dem jungen, unreifen Fruchtkörper, dem Hexenei, die freilich, beim damaligen Stand der analytischen Chemie, noch keine bahnbrechenden Erkenntnisse brachten. Er untersuchte die Wasserlöslichkeit des Schleimes und dessen Fähigkeit, Papier zu kleben, und verglich ihn mit Tragant und Gummi arabicum (SCHAEFFER 1760 S. 26). Tatsächlich handelt es sich bei all diesen Naturstoffen um Polysaccharide (BINDLER 1967).

Der französische Chemiker und Pharmazeut EDME-JEAN BAPTISTE BOUILLON-LAGRANGE analysierte die Zusammensetzung von Trüffeln (*Tuber*) und Lärchenschwamm (*Laricifomes officinalis*). Er erkannte anhand des gefundenen Inhaltsstoffspektrums (Ammoniak, Kohlensäure, Hydrogencarbonat, Albumin, Oxal-, Äpfel- und Blausäure, Fette und andere) deutliche Unterschiede zu den übrigen Pflanzen, bezeichnete die Pilze entsprechend als „végétaux animalisés“, als „vertierte Pflanzen“, und nahm somit spätere Erkenntnisse von der Eigenständigkeit der Pilze und ihrer vermutlich näheren Verwandtschaft zu Tieren vorweg (BOUILLON-LAGRANGE 1800). Sein Landsmann HENRI BRACONNOT, der sich ausgiebig mit der Biochemie von Pflanzen beschäftigte und unter anderem die Aminosäuren und zahlreiche weitere Carbonsäuren entdeckte und beschrieb, untersuchte zahlreiche Pilze und fand in ihnen neben Albumin, Fetten und „Pilzzucker“ (sehr wahrscheinlich Mannit) eine dem pflanzlichen „Faserstoff“ ähnliche Substanz, die er „Fungin“ nannte und deren Identität mit Chitin später erkannt wurde (BRACONNOT 1811–1813). LOUIS-NICOLAS VAUQUELIN befasste sich mit Giftpilzen, insbesondere dem Grünen Knollenblätterpilz („*Agaricus bulbosus*“ = *Amanita phalloides*) und dem Fliegenpilz („*Agaricus muscarius*“ = *Amanita muscaria*), konnte aber lediglich Vermutungen zur Struktur der Giftstoffe äußern (VAUQUELIN 1813).

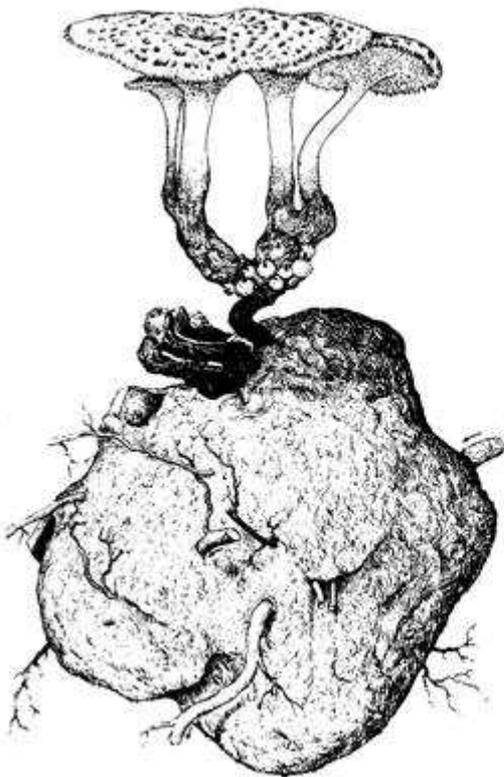


Abbildung 2: Sklerotienporling (*Polyporus tuberaster*): Fruchtkörper auf einem Sklerotium, Zeichnung von K. HERSCHEL 1978 (aus JAHN 1980 S. 131).

Auf die chemische Analyse eines außergewöhnlichen Pilzgebildes durch den Jenaer Professor für Pharmazie und Chemie JOHANN WOLFGANG DÖBEREINER soll etwas ausführlicher eingegangen werden, um die Darstellung analytisch-chemischer Ergebnisse um 1800 zu veranschaulichen. Bei der von ihm untersuchten „Pietra fungaja“ oder „Pietra fungaria“ handelte es sich um ein Sklerotium, also eine Art Speicher- beziehungsweise Überdauerungsorgan, des Sklerotienporlings (*Polyporus tuberaster*), eines Weißfäuleerregers auf totem Laubholz, der wohl als Anpassung an Trockenzeiten diese unterirdischen, oft von Steinen und Wurzeln durchsetzten, von einer braunen oder schwarzen Rinde umgebenen Zusammenballungen aus Mycel und darin eingeschlossener Erde ausbildet (JAHN 1980). Diese vermeintlichen „Steine“, aus denen bei Feuchtigkeit essbare Pilze wachsen, erregten schon im Altertum große Verwunderung und wurden im südlichen und mittleren Italien auf den Märkten verkauft. Auch GOETHE zeigte großes Interesse an diesem „auf der Grenzscheide zwischen dem Mineral- und Vegetabilreiche“ stehenden Phänomen, ließ sich ein Exemplar aus Italien schicken und plante nach eingehenden Untersuchungen eine Veröffentlichung in einer mineralogischen Zeitschrift, gelangte aber mehr und mehr zu der Überzeugung, „...jenes Naturprodukt scheint nicht dem Mineral- sondern dem Pflanzenreiche anzugehören, und möchte sich wohl an die Trüffeln, Lykoperden und andere dergleichen Gewächse

zunächst anzuschließen“ (zitiert aus: SCHMID 1934 S. 77). Er beauftragte DÖBEREINER mit einer chemischen Analyse, deren Ergebnisse von diesem in einer der damals wichtigsten deutschsprachigen naturwissenschaftlichen Zeitschriften, dem „Journal für Chemie und Physik“, veröffentlicht wurden.

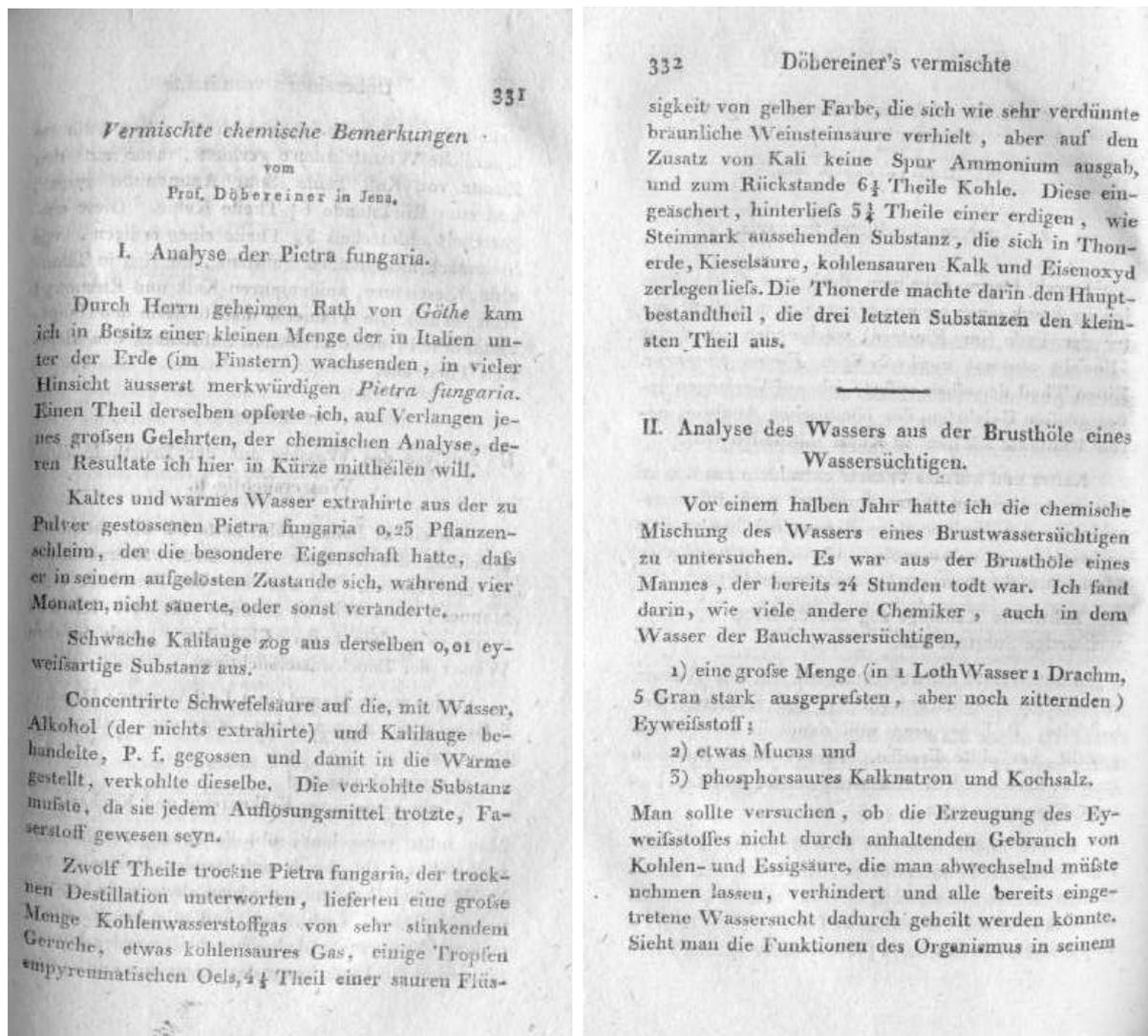


Abbildung 3: DÖBEREINERS Analysenergebnisse der *Pietra fungaria* im Journal für Chemie und Physik (DÖBEREINER 1811).

Sein Vorgehen lässt sich in zwei grundlegende Methodenkomplexe gliedern: einen extraktiven und einen thermolytischen. Zunächst stellte er Extraktionsversuche mit unterschiedlichen Lösungsmitteln an. Mit kaltem und warmem Wasser erhielt er einen offenbar sehr beständigen „Pflanzenschleim“ (sehr wahrscheinlich Polysaccharide), mit verdünnter Kalilauge geringe Mengen eiweißartiger Substanz. Alkohol extrahierte nichts. Der Rückstand wurde mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, verkohlte infolgedessen und ließ sich durch kein Mittel in Lösung bringen. DÖBEREINER schloss daraus, dass es sich um „Faserstoff“ gehandelt haben musste. Sehr wahrscheinlich ist dieser Faserstoff im

wesentlichen identisch mit dem von BRACONNOT gefundenen „Fungin“, also Chitin. Eine zweite Portion („Zwölf Theile“) *Pietra fungaria* unterzog DÖBEREINER einer „trockenen Destillation“, also einer Pyrolyse, und erhielt „eine große Menge Kohlenwasserstoffgas von sehr stinkendem Geruche“, etwas „kohlensaures Gas“, also Kohlenstoffdioxid, und „einige Tropfen empyreumatischen Oels“, also teerartige Produkte, des weiteren „4½ Theil“ (37,5 %) „einer sauren Flüssigkeit von gelber Farbe, die sich wie sehr verdünnte bräunliche Weinsteinsäure verhielt, aber auf den Zusatz von Kali keine Spur Ammonium ausgab“, das heißt eine Substanz, die sich chemisch ähnlich wie Weinsäure verhielt und aus der sich durch Alkalien kein Ammoniak freisetzen ließ, und „zum Rückstande 6½ Theile“ (54 %) „Kohle. Diese eingeäschert, hinterließ 3¾ Theile“ (31 %) „einer erdigen, wie Steinmark aussehenden Substanz, die sich in Thonerde, Kieselsäure, kohlensauren Kalk und Eisenoxyd zerlegen ließ. Diese Thonerde machte darin den Hauptbestandtheil, die drei letzten Substanzen den kleinsten Theil aus.“ (DÖBEREINER 1811) DÖBEREINER wies also als anorganische Bestandteile des eingeäscherten Pyrolyserückstandes Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Calciumcarbonat und Eisenoxid nach; diese Zusammensetzung lässt darauf schließen, dass der Rückstand hauptsächlich aus der im Sklerotium eingeschlossenen Erde bestand, nachdem alle organischen Bestandteile zu gasförmigen und flüssigen Pyrolyseprodukten umgesetzt worden waren.

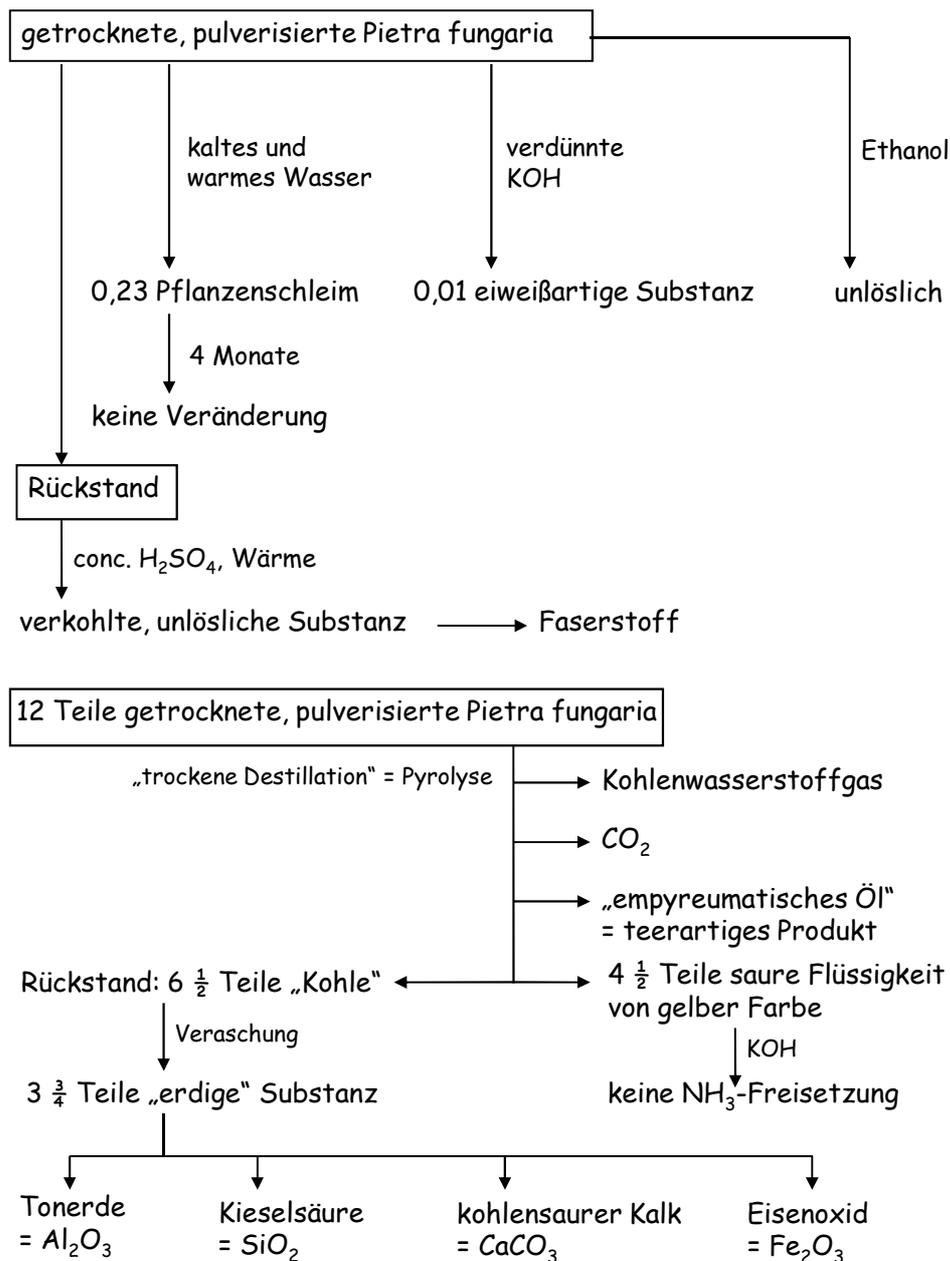


Abbildung 4: DÖBEREINERS Analysengang der Pietra fungaria

In den folgenden Jahrzehnten erweiterte sich der Kenntnisstand über die chemische Zusammensetzung zahlreicher Pilzarten nicht zuletzt durch Fortschritte in den Analysemethoden und ein zunehmendes Verständnis der sich herausbildenden organischen Chemie beträchtlich. So konnten in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts bereits historische Überblicke mit Literaturzusammenstellungen über die Biochemie der Pilze mit besonderer Beachtung toxikologischer Aspekte gegeben werden (ROCHLEDER 1854 S. 247 ff.; BOUDIER 1867 S. 37 ff.; HUSEMANN, HILGER 1882 S. 278 ff.). Im umfassenden Lehrbuch „Die Pilze in morphologischer, physiologischer, biologischer und systematischer Beziehung“ von

WILHELM ZOPF erschien ein sehr ausführliches Kapitel zum „Chemismus der Pilze“, in welchem alle damals bekannten Pilzinhaltsstoffe besprochen und Tabellen mit den Nährstoffgehalten verschiedener Speisepilze abgedruckt wurden sowie intensiv auf den Metabolismus der Pilze, also Nährstoffaufnahme, Stoffumwandlung, -speicherung und -ausscheidung einschließlich der Thematik Gärung und Atmung, und den Einfluss verschiedenster Umweltfaktoren auf Lebenstätigkeit und Stoffwechsellistung der Pilze eingegangen wurde. Außerdem versuchte sich ZOPF an einer Systematisierung der Pilzfarbstoffe und wies darauf hin, wie wenig noch über deren chemische Struktur bekannt war (ZOPF 1890 S. 116–225). Die heute für die organische Strukturaufklärung unentbehrlichen Techniken, insbesondere die modernen spektroskopischen Verfahren und die Röntgenstrukturanalyse, standen noch nicht zur Verfügung, und auch die Totalsynthese von Naturstoffen zur Absicherung der Konstitution und Konfiguration steckte noch in den Kinderschuhen. Im übrigen wurde den Pilzen allgemein nicht die Bedeutung beigemessen, die ihnen für das Leben auf der Erde und auch für das menschliche Wirtschaften zukommt. So kam JULIUS ZELLNER in seiner Monographie zur „Chemie der höheren Pilze“ zu Beginn des 20. Jahrhunderts zusammenfassend zu dem Schluss, „...dass im Verhältnis zu der riesigen Menge von Pilzarten nur eine sehr kleine Zahl chemisch untersucht ist, ferner dass viele von den isolierten Verbindungen bezüglich ihrer chemischen Einheitlichkeit noch zweifelhaft, viele hinsichtlich ihrer chemischen Natur wenig oder gar nicht erforscht sind“ (ZELLNER 1907 S. 237–238). Dennoch konnte er ausgehend von den intensiven Forschungen vorangegangener Jahrzehnte bereits eine Reihe allgemeiner chemischer Charakteristika der echten Pilze formulieren:

- das Vorkommen von Chitin in den Zellwänden,
- das Fehlen von Chlorophyll, Cellulose, Stärke und Gerbstoffen (sofern diese nicht mit aus dem Nährsubstrat aufgenommen wurden),
- das allgemeine Vorkommen von Glykogen, freien Fettsäuren und weiteren Carbonsäuren, Lecithinen, Sterinen (insbesondere Ergosterinen), Mannit, Glucose und Trehalose,
- das geringe Vorkommen von wasserlöslichen Eiweißen und freien Aminosäuren,
- die weite Verbreitung von Farbstoffen, Aminen, Fermenten, Harzen und Terpenen.

(ZELLNER 1907 S. 240)

Auf diese Charakteristika wird in den folgenden Abschnitten näher eingegangen.

3.2 Inhaltsstoffe der Pilze

Hinsichtlich ihrer Inhaltsstoffe zeigen Pilze Gemeinsamkeiten, aber auch einige bemerkenswerte Unterschiede zu anderen Organismengruppen; auch hier zeigt sich gewissermaßen ihre Sonderstellung „zwischen“ Pflanzen und Tieren.

Durch die pflanzliche Lebensstrategie nehmen Pilze neben organischen Nährstoffen auch viele anorganische Mineralstoffe aus dem Substrat auf, die von ihnen teils in spezifische Verbindungen eingebaut werden, teils kristallin als Salze oder als im Zellplasma gelöste Ionen vorliegen. Dazu gehören Mengenelemente, die wesentlich am Aufbau der Zellstrukturen (Membranen und andere) beteiligt sind, und Spurenelemente, die komplex gebunden zum Beispiel in Enzymen eine wichtige Rolle spielen, zum Teil aber auch ohne bekannte Funktion sind.

Die organischen Naturstoffe werden oft in Primär- und Sekundärstoffe eingeteilt. Als Primärstoffe werden dabei die für die Lebensprozesse essentiellen Verbindungen bezeichnet. Die darüber hinaus produzierten, nicht primär lebensnotwendigen Verbindungen werden Sekundärstoffe oder Sekundärmetaboliten genannt. Primärstoffe wie Aminosäuren, Nucleinsäuren und viele Kohlenhydrate kommen im allgemeinen universal bei allen Lebewesen vor, wogegen Sekundärstoffe oft nur in bestimmten Organismengruppen zu finden sind, da ihre Biosynthese sich im Laufe der Evolution später herausgebildet hat. Deshalb kann vom Vorkommen bestimmter Sekundärstoffe zum Teil auf verwandtschaftliche Beziehungen zwischen Organismen geschlossen werden. Aus dieser Erkenntnis heraus hat sich im ausgehenden 19. Jahrhundert die Chemotaxonomie als eigener Zweig der Systematik gebildet, der zunächst vor allem in der Lichenologie, der Flechtenkunde, eine wichtige Rolle spielte, bald jedoch in allen biologischen Teildisziplinen eine große, nach wie vor aktuelle Bedeutung erlangte.

Die Funktionen der Sekundärstoffe im sie bildenden Organismus können vielfältig sein, sind aber zum großen Teil noch unklar. Pflanzen und Pilze, die nicht wie Tiere über optische und akustische Sinnesorgane verfügen, kommunizieren chemisch miteinander und produzieren zu diesem Zweck bestimmte Botenstoffe. Auch die Abwehr von Fraßfeinden erfolgt auf chemischem Wege durch Bildung von Gift-, Scharf- und Bitterstoffen. Farb-, Geruchs- und Geschmacksstoffe können aber auch als Signalstoffe für Tiere dienen. Die Stinkmorchel (*Phallus impudicus*) beispielsweise lockt mit ihrem Aasgeruch Fliegen an; diese fressen die Sporenmasse und verbreiten die Sporen. Für zahlreiche Pilzinhaltsstoffe unterschiedlichster Struktur wurde antibiotische Wirkung nachgewiesen, diese Stoffe schützen Pilze also vor Befall durch Mikroorganismen, insbesondere Bakterien. Für den Menschen haben vor allem

von verschiedenen Schimmelpilzen gebildete Antibiotika besondere medizinische und damit auch wirtschaftliche Bedeutung erlangt. Aber auch Großpilze werden zunehmend in dieser Hinsicht untersucht. Abiotische Faktoren sind ebenfalls Auslöser für die Produktion bestimmter Naturstoffe. Pigmente können zum Beispiel vor zu intensiver Sonneneinstrahlung schützen und so beispielsweise Flechten die Besiedlung exponierter Lebensräume ermöglichen. Viele Sekundärstoffe sind möglicherweise Abfallprodukte des Stoffwechsels, vielleicht auch zufällige Entwicklungen ohne irgendeinen besonderen Nutzen. Da die Sekundärstoffe sich von Primärstoffen ableiten, ist der Sekundär- vom Primärmetabolismus nicht klar zu trennen.

Nachfolgend werden wichtige und typische Pilzinhaltsstoffe eingehender behandelt.

3.2.1 Mineralstoffe

Der Mineralstoffgehalt der Pilzfruchtkörper variiert nicht nur zwischen unterschiedlichen Arten, sondern ist auch innerhalb der einzelnen Arten abhängig von der Herkunft, vom Substrat, auf dem die Pilze wachsen, und vom Alter der Fruchtkörper beträchtlichen Schwankungen unterworfen. Der Gesamtmineralstoffgehalt wird mit 4–20 % der Trockenmasse angegeben (ZELLNER 1907 S. 3; FRIESE 1929; HAENEL 1979 S. 525–528; HESEKER 1993; VETTER 1993; SOUCI, FACHMANN, KRAUT 2008 S. 993–1013). Er ist bei jungen Fruchtkörpern am geringsten und nimmt während des Wachstums zu. Im Fruchtkörper sind die Mineralstoffe nicht gleichmäßig verteilt, viele reichern sich besonders in der Huthaut an (FRIESE 1929).

Besonders hoch ist der Kaliumgehalt mit bis zu ca. 500 mg/100 g Frischpilz (teils weit über 50 % des Gesamtmineralstoffgehalts); Kalium kommt vor allem gelöst im Zellsaft, als Phosphat und an organische Säuren gebunden vor. Der Natriumgehalt ist demgegenüber mit einigen Milligramm pro 100 g gering, ebenso der Calcium- und der Magnesiumgehalt. Eisen ist in Mengen von ca. 1 mg/100 g verbreitet, Aluminium, Mangan, Zink und Kupfer kommen in geringeren Anteilen vor. Als weitere Spurenelemente wurden unter anderem Nickel, Selen, Chrom, Molybdän, Vanadium und teils in beachtlichen Mengen Bor (in Austernseitling, *Pleurotus spp.* 650 µg/100 g) nachgewiesen. Phosphat ist mit ca. 50–160 mg/100 g (im Mittel ca. 25 % des Gesamtmineralstoffgehalts) sowohl in anorganischer Form als auch als Bestandteil zum Beispiel von Lecithinen reichlich in Pilzen enthalten. Der Chloridgehalt beträgt im Mittel ca. 6 % der Gesamtmineralien, ebenso der Silicatgehalt, welcher aber in Abhängigkeit von der Bodenbeschaffenheit stark variiert. Andere Anionen wie Fluorid und Iodid treten nur in Spuren auf. (ZELLNER 1907 S. 3–10; FRIESE 1929; HAENEL 1979 S. 525–528; HESEKER 1993; VETTER 1993; SOUCI, FACHMANN, KRAUT 2008 S. 993–1013)

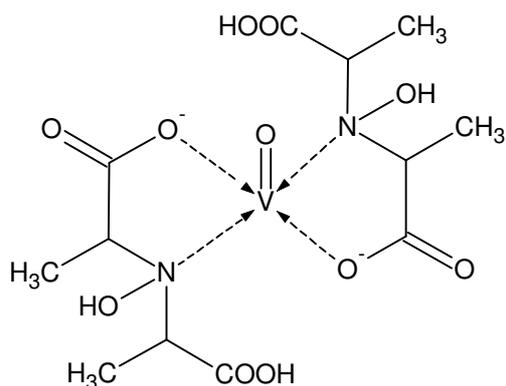
Frische Pilze enthalten im Mittel ca. 90 % Wasser, der Wert kann allerdings je nach Art, Alter und Witterung sehr stark schwanken, bei Trüffeln, holzigen Porlingen und Dauerformen (Sklerotien) beträgt er unter Umständen lediglich 65–80 % (ZELLNER 1907 S. 10; HAENEL 1979 S. 525–528; HESEKER 1993; VETTER 1993; SOUCI, FACHMANN, KRAUT 2008 S. 993–1013).

Ein Thema von großem öffentlichem Interesse ist die Schwermetallbelastung von Pilzen. Verschiedene Untersuchungen ergaben, dass einige Pilzarten die toxischen Schwermetalle Blei, Cadmium und Quecksilber besonders stark akkumulieren, was gerade in belasteten Gebieten zu möglicherweise bedenklichen Anreicherungen führen kann. In diesem Zusammenhang werden verschiedene Champignonarten (*Agaricus spp.*), Steinpilz (*Boletus edulis*), Schopftintling (*Coprinus comatus*), Schirmpilze (*Macrolepiota spp.*), Nelkenschwindling (*Marasmius oreades*), Speisetäubling (*Russula vesca*) und andere genannt (RÖDER, WONDRATSCHEK 1992).

Der Violette Lacktrichterling (*Laccaria amethystina*) kann in belasteten Böden Arsen in Größenordnungen um 100 µg/g Trockenmasse anreichern (BYRNE, TUŠEK-ŽNIDARIČ 1983).

Selbst Edelmetalle wie Silber und Gold finden sich in manchen Arten in erhöhten Konzentrationen (BYRNE, TUŠEK-ŽNIDARIČ 1983; BOROVIČKA et al. 2010).

Fliegenpilze (*Amanita muscaria*) und einige nahe verwandte Arten akkumulieren ungewöhnlich stark (bis 200 ppm, das 400fache des in Pflanzen und Pilzen üblichen Gehaltes) das Spurenelement Vanadium in Form einer Amavadin genannten Komplexverbindung mit der Aminosäure N-Hydroxyiminodipropionsäure (KNEIFEL, BAYER 1986; BERRY et al. 1999).



Struktur 1: Amavadin

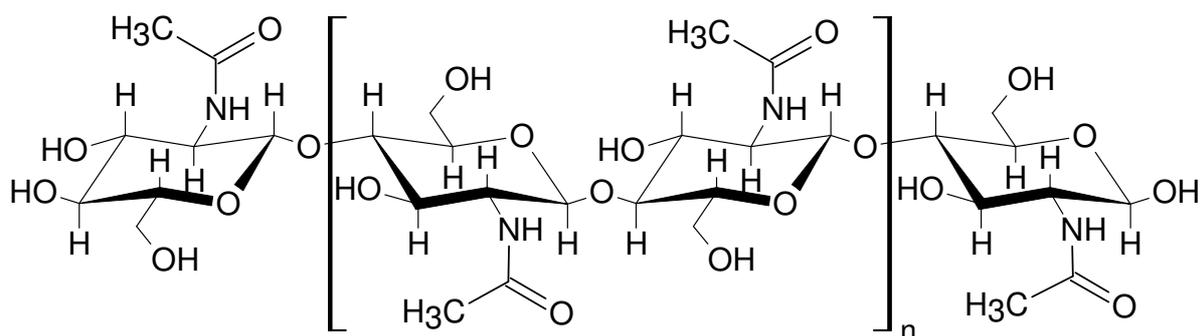
3.2.2 Kohlenhydrate und deren Derivate

Glucose als ubiquitär zentraler Bestandteil des Kohlenhydratstoffwechsels ist auch in Pilzen zu finden, tritt allerdings selten in freier Form auf. Wichtigste „Pilzzucker“ sind das

Disaccharid Trehalose und der Zuckeralkohol Mannit, in manchen Arten auch Volemit, Inosit und andere. Bemerkenswert ist das völlige Fehlen von Fructose, Saccharose und Stärke. Als Reservestoffe werden hauptsächlich Glucane gebildet, die strukturell dem tierischen Glykogen, einem stark verzweigten überwiegend α -1,4-verknüpften Glucan, nahe stehen, daneben sind auch Mannane, Galactane und andere bekannt. (ZELLNER 1907 S. 91–118; HEGNAUER 1962 S. 103–104) Viele dieser Polysaccharide sind für die jeweilige Art spezifisch. Als Beispiel sei das vom asiatischen Shiitake (*Lentinula edodes*) gebildete Lentinan genannt, ein hochverzweigtes β -1,3-Glucan mit die Immunabwehr stärkender und antitumoraler Wirkung (CHIHARA et al. 1970).

Sehr verbreitet in Pilzen wie in allen anderen Organismen sind Zucker und Zuckeralkohole als Bestandteile von Glycosiden (HEGNAUER 1962 S. 103).

Die Zellwände der echten Pilze bestehen – im Unterschied zu Pflanzen und „niederen Pilzen“ (zum Beispiel Oomycota) – nicht aus Cellulose, sondern überwiegend aus Chitin, einem Gerüstpolymer aus β -1,4-glycosidisch verbundenen N-Acetyl-D-Glucosamin-Einheiten, das sich als Cellulosederivat auffassen lässt. Durch Wasserstoffbrücken miteinander verbundene Chitinmoleküle bilden Mikrofibrillen, die die mechanische Festigkeit der Zellwand bewirken. Auf diese Chitin-Schicht sind weitere Schichten aus Glycoproteinen und Glucanen aufgelagert, des weiteren sind Chitosan (teilweise deacetyliertes Chitin-Derivat), Mannane, Galactane und Proteine am Aufbau der Zellwand beteiligt. Chitin ist ansonsten aus dem Tierreich als wesentlicher Bestandteil der Kutikula von Gliederfüßern (*Arthropoda*) bekannt. (ZELLNER 1907 S. 123–132; HEGNAUER 1962 S. 104–105; DÖRFELT, JETSCHKE 2001)



Struktur 2: Chitin

Einige Bakterien, Pilze und Schnecken können Chitin verdauen, da sie über die Enzyme Chitinase und Chitobiase verfügen, durch welche Chitin zum Disaccharid Chitobiose und weiter zu monomerem N-Acetyl-Glucosamin abgebaut wird.

Die Entdeckung und Identifizierung des Chitins in Pilzen nahm fast ein Jahrhundert in Anspruch. Nachdem BRACONNOT 1811 den Faserstoff „Fungin“ isoliert hatte und aufgrund des darin gefundenen Stickstoffgehalts zwischen gewöhnlicher Pflanzencellulose und tierischer Leims substanz einordnete (BRACONNOT 1811–1813), gelangten verschiedene Forscher, die sich des Problems annahmen, je nach Aufarbeitungsmethode zu widersprüchlichen Ergebnissen und hielten die erhaltene „Pilzcellulose“ mal für im wesentlichen identisch mit pflanzlicher Cellulose, mal für eine besondere Modifikation derselben, mal für beträchtlich von jener sich unterscheidend. Die Abweichungen in Zusammensetzung und chemischem Verhalten wurden häufig auf mangelnde Reinheit der isolierten Pilzcellulose zurückgeführt. GILSON, WINTERSTEIN und andere verifizierten jedoch den Stickstoffgehalt, erhielten durch saure Hydrolyse Glucosamin und durch Behandlung mit Alkalien unter Acetatabspaltung Chitosan, welches in verdünnten Säuren löslich ist und sich ebenfalls zu Glucosamin hydrolysieren lässt, und konnten so beweisen, dass Pilzellwände tatsächlich Chitin enthalten. (GILSON 1896; WINTERSTEIN 1893–1896; ZELLNER 1907 S. 123–132) Nach dieser Erkenntnis wurde sogar eine Methode entwickelt, durch quantitativen Chitinnachweis die Menge des Mutterkorns im Mehl zu bestimmen (BERNHART 1906).

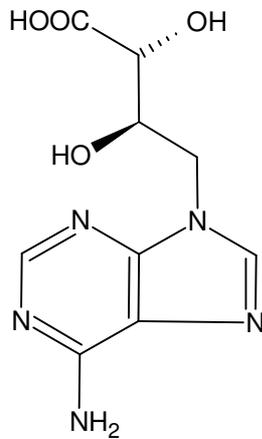
Der Schleim, den die Fruchtkörper vieler Pilzarten ausbilden, besteht aus zumeist pektinartigen extrazellulären Polysacchariden, die aufgrund des hohen Uronsäuregehaltes sauer reagieren (HEGNAUER 1962 S. 105–106).

3.2.3 Proteine, Aminosäuren und andere Stickstoffverbindungen

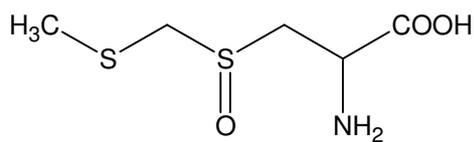
Hinsichtlich ihres Proteingehaltes unterscheiden sich die Pilzarten sehr stark. So wurden in Pfifferlingen (*Cantharellus cibarius*) durchschnittlich knapp 20 %, in Nelkenschwindlingen (*Marasmius oreades*) hingegen reichlich 50 % Rohprotein in der Trockenmasse gefunden (VETTER 1993). In früheren Untersuchungen wurde der Proteingehalt oft zu hoch angegeben, da er zumeist aus dem Gesamtstickstoffgehalt errechnet wurde, wodurch andere stickstoffhaltige Bestandteile wie Chitin miterfasst wurden. Das Pilzprotein setzt sich größtenteils aus den Aminosäuren Arginin, Cystin, Histidin, Isoleucin, Leucin, Lysin, Methionin, Phenylalanin, Threonin, Tryptophan, Tyrosin und Valin zusammen. Im Pfifferling (*Cantharellus cibarius*) sind außerdem Alanin, Glycin, Prolin und Serin in bedeutenden Anteilen enthalten. (SOUCI, FACHMANN, KRAUT 2008 S. 993–1013)

Beispiele für ungewöhnliche Aminosäuren, die von einzelnen Pilzarten gebildet werden, sind das in Abschnitt 3.2.5 näher besprochene Coprin des Faltentintlings (*Coprinopsis atramentaria*), das cholesterinsenkende Eritadenin des Shiitake (*Lentinula edodes*) und das Marasmin der Knoblauchswindlinge (*Marasmius spp.*), das enzymatisch zu lauchartigen

Geruchsstoffen umgebildet wird (siehe auch Abschnitt 3.2.6). (DÖRFELT, JETSCHKE 2001; BfR 2004 a)

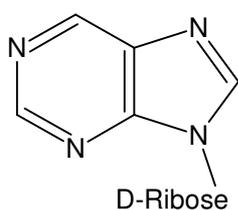


Struktur 3: Eritadenin



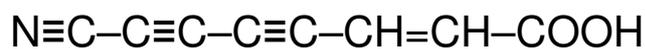
Struktur 4: Marasmin

Wasserlösliche Proteine und freie Aminosäuren kommen in Pilzen nur in geringer Menge vor. Sehr verbreitet sind biogene Amine und Amide, häufig Betaine und weitere quarternäre Amine. Cholin tritt als Spaltungsprodukt von Lecithinen auf (ZELLNER 1907 S. 52–70; HEGNAUER 1962 S. 134–135). Bei den oft auch antibiotisch wirksamen Pilzfarbstoffen finden sich unter anderem Betalain- und Phenoxazinstrukturen (siehe Abschnitt 3.2.7). Einige Stickstoffverbindungen zeigen toxische oder halluzinogene Wirkung. Dies können Indol-Derivate, aliphatische und heterocyclische Amine und Amide, Hydrazin-Derivate oder Bipyridine sein; bei anderen Pilzgiften handelt es sich um cyclische Peptide (siehe Abschnitt 3.2.5). Auch Purin-Derivate sind recht verbreitet, so enthält beispielsweise die Nebelkappe (*Clitocybe nebularis*) das antibiotisch wirksame Nebularin (HEGNAUER 1962 S. 143).



Struktur 5: Nebularin

Die Fruchtkörper einiger Pilzarten geben Blausäure an die Umgebungsluft ab. Cyanogenese wurde bei Nelkenschwindling (*Marasmius oreades*), Waldfreundrübling (*Collybia dryophila*), verschiedenen Trichterlingen (*Clitocybe spp.*) und einigen weiteren Arten beobachtet. Blausäure ist in Asco- und Basidiomyceten offenbar ein gewöhnliches Stoffwechselprodukt; sie wird in Zellen mit intensivem Stoffwechsel in normalerweise sehr geringen Mengen gebildet. Da sie sich zudem beim Garen von Pilzgerichten verflüchtigt, spielt sie als Giftstoff in Speisepilzen keine Rolle. Ihre Bildung hängt wahrscheinlich mit bestimmten Nitrilen zusammen, wie sie aus Fruchtkörpern und Mycelien verschiedener Gattungen, vor allem Trichterlingen (*Clitocybe diatreta* und andere) isoliert wurden. Diese sogenannten Diatretyne leiten sich von 2-Octen-4,6-diindisäure ab und haben toxische und antimikrobielle Wirkung. Cyanogene Glycoside, wie sie bei Pflanzen verbreitet sind, wurden in Pilzen nicht gefunden. (LOCQUIN 1944; HEGNAUER 1962 S. 135–138)



Struktur 6: Diatretyn II (Nudinsäure)

Harnstoff kommt in vielen Pilzen vor und scheint analog zu Arginin und Glutamin in Pflanzen die Rolle des Stickstoffspeichers zu spielen (HEGNAUER 1962 S. 134).

3.2.4 Lipide, Fette, Fettsäuren

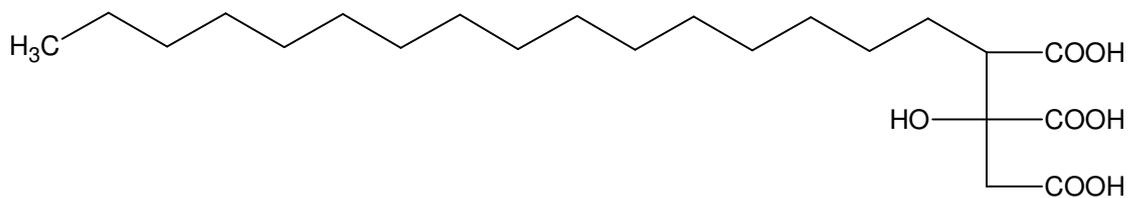
Fette treten neben Kohlenhydraten als wichtigste Reservestoffe der Pilze auf. Sie sind in allen Zellen in Form kleiner Tröpfchen im Cytoplasma verteilt; in Sporen und Sklerotien können sie zu größeren Tropfen vereinigt sein, die den Zellraum nahezu vollständig erfüllen. (ZELLNER 1907 S. 11–12; HEGNAUER 1962 S. 106–107)

Im Mittel lassen sich aus trockenen Pilzen 1–7 % fettähnliche Substanzen extrahieren, bei Dauerformen kann dies erheblich mehr (bis 40 %) sein. Neutralfette machen nur einen Teil dieser Fraktion aus, wesentliche Anteile bilden Glyco- und Phospholipide sowie freie Fettsäuren; der Anteil letzterer nimmt mit zunehmendem Alter der Fruchtkörper und auch beim Trocknen noch zu. (ZELLNER 1907 S. 11–12 und 25–26)

Die hauptsächlich im Pilzfett enthaltenen Fettsäuren sind Palmitin-, Linol- und Ölsäure (SOUCI, FACHMANN, KRAUT 2008 S. 993–1013), die auch frei in Pilzen vorkommen. Weit verbreitet ist auch die Stearinsäure zum Beispiel als Bestandteil der Milchsäfte von Milchlingen und Täublingen (*Lactarius spp.*, *Russula spp.*). Einige Arten produzieren außerdem art- beziehungsweise gattungsspezifische Fettsäuren, so wurde in erwähnten Milchsäften unter anderem Lactarinsäure (6-Ketostearinsäure) entdeckt (HEGNAUER 1962

S. 109–110). Auch zur Synthese ungewöhnlicher ungeradzahliger und besonders langkettiger Fettsäuren (bis C_{30}) sind Pilze befähigt (ŘEZANKA, PŘEMYSL 1987).

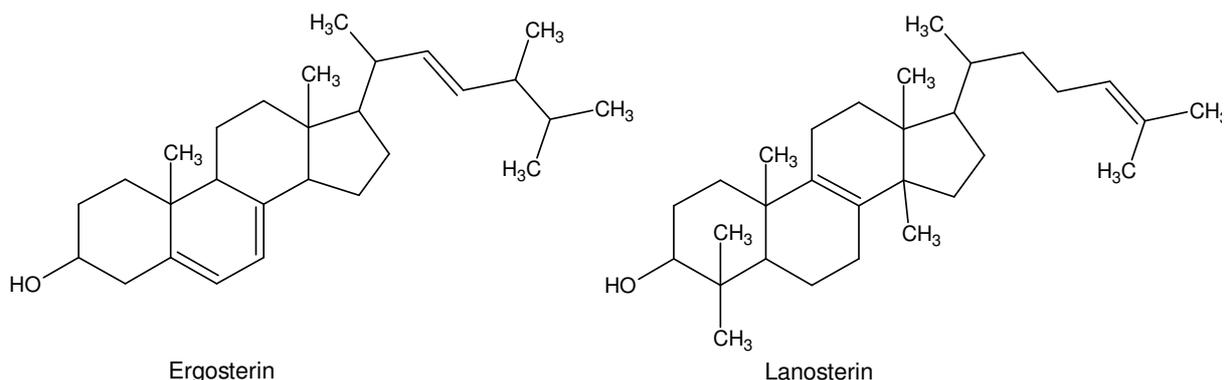
Neben höheren Fettsäuren werden von Pilzen auch kürzerkettige Carbonsäuren, insbesondere Bernsteinsäure, Fumarsäure, Äpfelsäure und Oxalsäure sowie Citronensäure gebildet. Abkömmlinge der Citronensäure mit langer aliphatischer Seitenkette gehören zum pharmakologisch wirksamen Prinzip therapeutisch genutzter Pilze, zum Beispiel Agaricinsäure im Lärchenschwamm (*Laricifomes officinalis*), auch einige spezifische Flechtenstoffe gehören in diese Gruppe. (HEGNAUER 1962 S. 108–109)



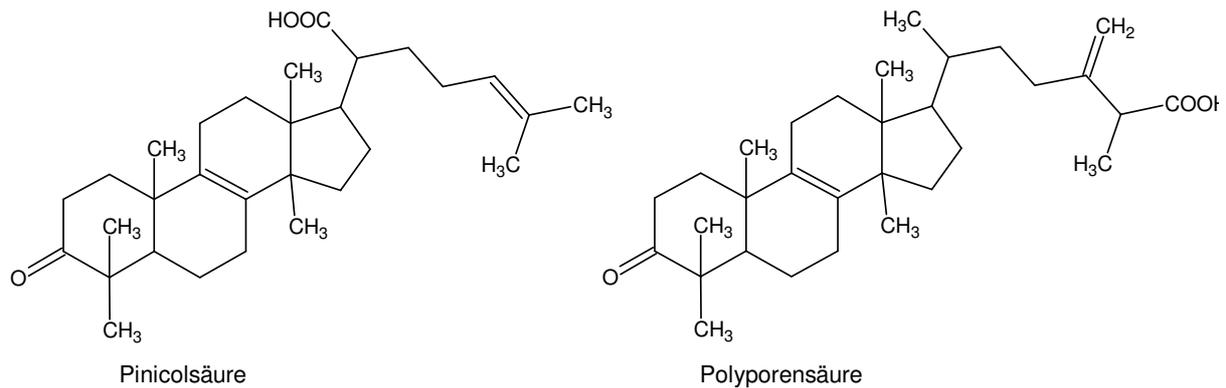
Struktur 7: Agaricinsäure

In allen Pilzen vorkommende Phospholipide sind die Lecithine; auch deren Spaltprodukte Cholin und Glycerinphosphate wurden nachgewiesen (ZELLNER 1907 S. 26–27).

Sterine sind in Pilzen allgemein verbreitet und kommen zumeist im freien Zustand vor. Wichtigste Komponente ist das Ergosterin, das, zuerst aus Mutterkorn (Ergot, *Claviceps purpurea*) isoliert, in nahezu allen untersuchten Pilzen gefunden wurde und eine wichtige Rolle als Wachstumsfaktor spielt. Biosynthetischer Ausgangsstoff ist Lanosterin, aus dem durch Ab- und Umbaureaktionen neben Ergosterin vor allem in holzbewohnenden Pilzen eine Vielzahl weiterer Triterpen-Derivate gebildet wird. (ZELLNER 1907 S. 27–39; HEGNAUER 1962 S. 118–120, WEETE 1973) Für einige dieser Verbindungen wurde antibiotische Wirkung nachgewiesen. Die Fruchtkörper des Rotrandigen Baumschwamms (*Fomitopsis pinicola*) sind von einer wachsartigen Schicht überzogen, die nahezu ausschließlich aus Triterpenen besteht (RÖSECKE 2000).



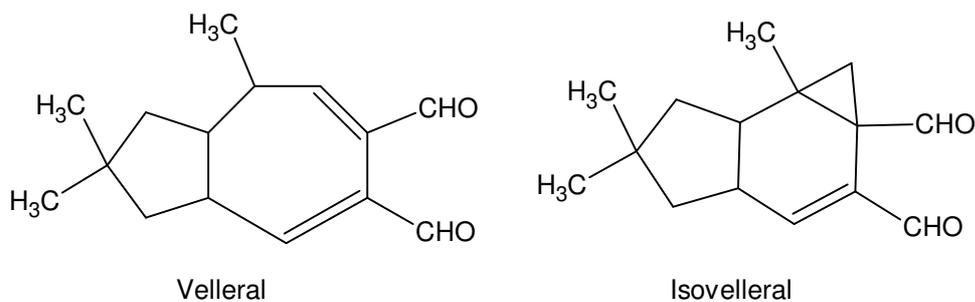
Struktur 8: Ergosterin und Lanosterin, in Pilzen ubiquitär verbreitete Steroide



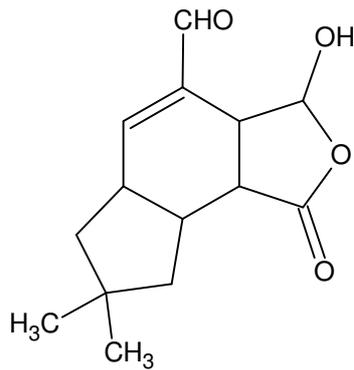
Struktur 9: Pinicolsäure und Polyporensäure aus *Fomitopsis pinicola* und diversen *Polyporus*-Arten

Sesquiterpene mit azulenähnlicher Struktur finden sich im Milchsaft vieler Milchlinge und Täublinge (*Lactarius spp.*, *Russula spp.*). Sie liegen dort zumeist als Fettsäureester vor. Bei Verletzung werden aus ihnen durch Verseifung und Oxidation scharfe, äußerst reaktive, antibiotisch und mutagen wirkende, den Pilzen möglicherweise zur Abwehr von Fraßfeinden dienende Aldehyde und Dialdehyde gebildet. (HEGNAUER 1962 S. 115)

Eine ähnliche, ebenfalls stark antibiotisch und mutagen wirkende Substanz, die Marasminsäure, wurde aus dem Schwindling *Marasmius conigenus* isoliert und avancierte zum Zielobjekt zahlreicher Totalsynthesen (DUGAN et al. 1966; GREENLEE, WOODWARD 1976, 1980).



Struktur 10: Velleral und Isovelleral, Sesquiterpene in den Gattungen *Russula* und *Lactarius*



Struktur 11: Marasminsäure aus *Marasmius conigenius*

Der Milchsaft von *Lactarius*-Arten enthält auch cis-Polyisopren (Kautschuk) (HEGNAUER 1962 S. 120).

Der australische Porling *Polyporus anthracophilus* produziert eine Reihe von Polyeninen. Es handelt sich dabei um C₈- und C₁₀-Alkohole, -Säuren und deren Ester mit mehreren konjugierten Doppel- und Dreifachbindungen. Ähnliche Verbindungen mit insektizider Wirkung kommen in manchen Blütenpflanzen, insbesondere einem Verwandtschaftskreis der Korbblütler (*Matricaria* und verwandte Gattungen), vor. (BOHLMANN et al. 1962; DAVIES et al. 1978)

3.2.5 Giftstoffe

Die Pilzgifte gehören zu denjenigen Pilzinhaltsstoffen, die die Aufmerksamkeit des Menschen zu allen Zeiten am meisten auf sich gezogen haben, weshalb sie recht gut untersucht sind. Dennoch werden auch auf diesem Gebiet immer noch neue, bislang unbekannte Stoffe gefunden. Die von verschiedenen Pilzen gebildeten Gifte unterscheiden sich in chemischer Struktur und Wirkungsweise beträchtlich. Bei einigen handelt es sich um cyclische Peptide, andere lassen sich den Alkaloiden zuordnen, auch stickstofffreie Verbindungen können als Pilzgifte in Erscheinung treten.

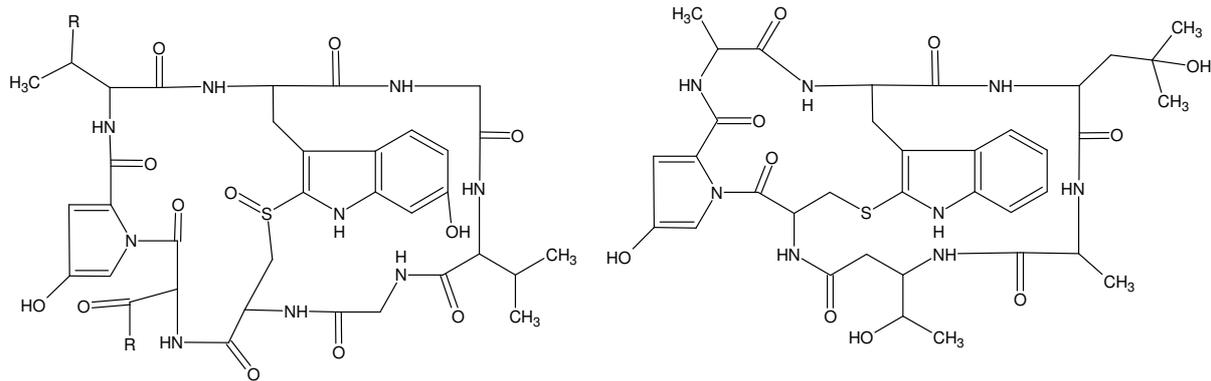
Eine Schwierigkeit bei der Einschätzung der Giftigkeit von Pilzen ist die unterschiedliche Empfindlichkeit der Menschen gegenüber wirksamen Inhaltsstoffen. Neben Giften, die allgemein schwere Organschädigungen bewirken, gibt es Stoffe, die bei einigen Menschen heftige Unverträglichkeitsreaktionen verursachen, anderen jedoch keine Probleme bereiten. Insbesondere bei gastrointestinalen Syndromen mit kurzer Latenzzeit ist die Abgrenzung zwischen einer Pilzvergiftung, einer Unverträglichkeit und einer Allergie daher nicht immer eindeutig zu treffen. Auch die in der Literatur größtenteils übliche Zuordnung halluzinogener

Inhaltsstoffe zu den Giften hängt stark von der Betrachtungsweise und letztendlich auch vom kulturellen Umfeld des Betrachtenden ab.

Amatoxine und Phallotoxine

Ca. 90 % aller tödlich verlaufenden Pilzvergiftungen werden durch Verzehr des Grünen Knollenblätterpilzes (*Amanita phalloides*) oder seiner nächsten Verwandten, des Weißen und des Spitzhütigen Knollenblätterpilzes (*A. verna* und *A. virosa*) verursacht. Bei den verantwortlichen Giften, den Phallotoxinen und Amatoxinen (beziehungsweise Phalloidinen und Amanitinen), handelt es sich um bicyclische, schwefelverbrückte Hepta-beziehungsweise Octapeptide. In 100 g frischer Fruchtkörper sind ca. 10–20 mg Amatoxine und zwei- bis dreimal so viel Phallotoxine enthalten. Auch im Gifthäubling (*Galerina marginata*), weiteren Häublingsarten sowie einigen Schirmlingen (*Lepiota spp.*) wurden diese Gifte in gefährlichen Mengen nachgewiesen. Darüberhinaus kommen sie in zahlreichen weiteren Pilzen, auch Speisepilzen, in äußerst geringen, unschädlichen Mengen vor. Die Wirkung der Phallotoxine beruht wahrscheinlich auf einem durch Bindung an bestimmte Proteine hervorgerufenen Abbau der Zellmembranen. Für die Schwere der Vergiftung relevanter sind jedoch die ca. zehnmal giftigeren Amatoxine. Deren letale Dosis für den Menschen wurde auf ca. 0,1 mg/kg Körpergewicht berechnet. Amatoxine komplexieren die RNS-Polymerase im Zellkern, wodurch die Protein- und Enzymsynthese zum Erliegen kommt und die Zelle abstirbt. Die Leber als das Organ mit dem intensivsten Stoffwechsel ist als erstes betroffen. Typisch für Knollenblätterpilzvergiftungen sind die lange Latenzzeit von mehreren Stunden und der zweiphasige Verlauf: nach heftigsten Magen-Darm-Beschwerden tritt zunächst eine scheinbare Besserung ein, bevor sich schwere Organschäden vor allem der Leber, der Nieren, des Herzens bemerkbar machen, die unbehandelt in 80–90 % der Fälle zum Tode führen. Durch frühzeitige intensive Behandlung wurde die Letalität auf 10–20 % gesenkt. (FAULSTICH, COCHET-MEILHAC 1976; WIELAND 1979; MICHAEL, HENNIG, KREISEL 1983 S. 59–66; KLEBER, HABERL, ZILKER 2000)

Ein Versuch zur Identifizierung der Amatoxine wird in Abschnitt 5.2.7 beschrieben.



Amanitin

Phalloidin

Struktur 12: Gifte des Grünen Knollenblätterpilzes (*Amanita phalloides*)

Polyporsäure

Dem Phalloides-Syndrom in mancherlei Hinsicht ähnlich äußern sich Vergiftungen mit dem Zimtfarbenen Weichporling (*Hapalopilus nidulans* beziehungsweise *H. rutilans*). Nach einer Inkubationszeit von ca. 12 Stunden treten als mehrere Tage anhaltende Symptome Übelkeit, Erbrechen, starke Sehstörungen und Mattigkeit, unsichere Koordination sowie auffallend violett gefärbter Urin auf; Nieren- und Leberfunktion werden beeinträchtigt. Ursache dieser Giftwirkung ist aller Wahrscheinlichkeit nach Polyporsäure (Struktur 28, Abschnitt 3.2.7), eine im Pilz in Größenordnungen von teils über 40 % der Trockenmasse vorkommende Chinonverbindung. Es wurden nur sehr wenige derartige Vergiftungen dokumentiert; sicherlich wird der Zimtfarbene Weichporling nur sehr selten mit einem essbaren Pilz, zum Beispiel dem Leberreischling (*Fistulina hepatica*), verwechselt. (HERRMANN et al. 1989)

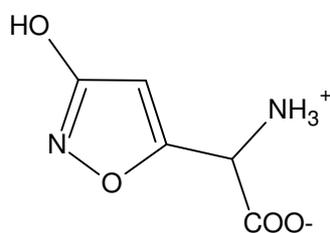
Die Polyporsäure bildet unter Einwirkung von Basen einen tiefvioletten Farbstoff, der zum Färben von Wolle und anderen Textilfasern genutzt werden kann. Versuche mit Polyporsäure werden in den Abschnitten 5.2.2, 5.2.3 und 5.5.5 beschrieben.

Ibotensäure

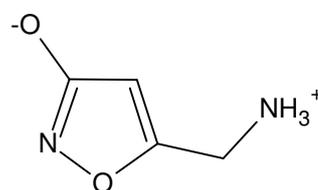
Der bekannteste Giftpilz ist zweifelsohne der Fliegenpilz (*Amanita muscaria*). Er gehört folglich auch zu den ersten Pilzen, die chemisch untersucht wurden. Bereits 1869 wurde aus ihm Muscarin als erstes Pilzgift isoliert und lange Zeit irrtümlich für das Hauptgift des Fliegenpilzes gehalten (SCHMIEDEBERG, KOPPE 1869). Erst ein Jahrhundert später wurden die tatsächlichen Hauptwirkstoffe Ibotensäure (α -Amino-3-hydroxy-5-isoxazolessigsäure) und das sich daraus durch Decarboxylierung bildende noch wirksamere Muscimol entdeckt und identifiziert (EUGSTER 1968). Frische Fliegenpilze enthalten ca. 0,03 % Ibotensäure, etwas

reichlicher kommt sie im Braunen Fliegenpilz (*A. regalis*) und im Pantherpilz (*A. pantherina*) vor, letzterer verursacht durch Verwechslung mit Perlpilz (*A. rubescens*) und Grauem Wulstling (*A. excelsa*) die häufigsten Vergiftungen. Die Symptome ähneln einem Alkoholrausch: Störungen der Wahrnehmung, des Sprechvermögens und der Bewegungskoordination, Erregungs- und Rauschzustände, halluzinogene Träume, auch Krämpfe und Tobsuchtsanfälle bei gesteigerter Körperkraft (Berserkerwut). Todesfälle sind sehr selten und treten eigentlich nur bei bereits bestehenden Organschäden auf. Die Wirkung von Ibotensäure und Muscimol beruht möglicherweise, bedingt durch strukturelle Ähnlichkeit mit γ -Aminobuttersäure (GABA), auf einer Erregung der GABA-Rezeptoren des Zentralnervensystems. Die Stoffe wirken auch auf Tiere. So hat der Fliegenpilz seinen Namen von der bereits in antiken Schriften erwähnten und bis in jüngste Vergangenheit praktizierten Verwendung zum Töten beziehungsweise Betäuben von Fliegen.

Der Fliegenpilz wurde in seinem gesamten Verbreitungsgebiet seiner Wirkung wegen als Rauschmittel genutzt, dieser Gebrauch ist jedoch vielfach in Vergessenheit geraten. Die Berserker, mittelalterliche skandinavische Krieger, denen ungewöhnliche Körperkraft, Schmerzunempfindlichkeit und besonders rücksichtsloses Vorgehen nachgesagt wurde, nutzten mutmaßlich Fliegenpilze, um sich in Kampfstimmung zu bringen (ÖDMAN 1784). Einigen Theorien zufolge soll es sich auch bei dem in den altindischen Veden besungenen Soma, einer als Gottheit verehrten mystischen Pflanze, aus der ein heiliger Trank bereitet wurde, um Fliegenpilz gehandelt haben (WASSON 1969; ROHDE 1999). Gut belegt ist der rituelle Gebrauch von Fliegenpilzen bei den Schamanen sibirischer Völker. Da ein Großteil der aufgenommenen Ibotensäure mit dem Urin wieder ausgeschieden wird, hat auch dieser berauschende Wirkung und wurde ebenfalls genutzt. (MICHAEL, HENNIG, KREISEL 1983 S. 67–70; KLEBER et al. 2000)



Ibotensäure

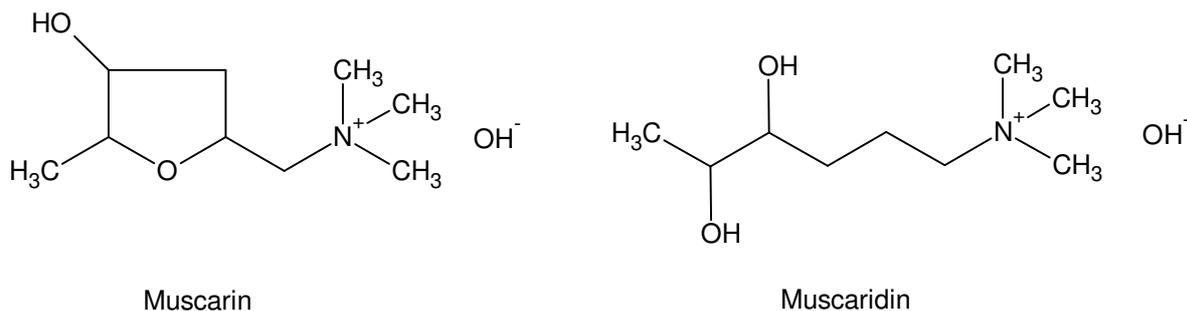


Muscimol

Struktur 13: Gifte des Fliegenpilzes (*Amanita muscaria*)

Muscarin

Das tertiäre Amin Muscarin wurde zuerst aus Fliegenpilzen isoliert, ist in diesen jedoch nur in sehr geringen Mengen von 3–16 ppm enthalten. Der Ziegelrote Risspilz (*Inocybe patouillardii*) und andere *Inocybe*-Arten sowie einige Trichterlinge (*Clitocybe spp.*) und Helmlinge (*Mycena spp.*) enthalten wesentlich mehr Muscarin – ca. 0,01 % in frischen Fruchtkörpern. In unschädlichen Mengen wurde es in weiteren Pilzen, darunter einigen Speisepilzen, nachgewiesen. Muscarin und dessen ebenfalls in den betreffenden Pilzen vorkommende Derivate wirken in den Synapsen ähnlich wie Acetylcholin, werden jedoch nicht vom Enzym Acetylcholinesterase abgebaut, wodurch es zu einer Dauererregung der parasympathischen Zielorgane und damit zu teilweise lebensbedrohlichen Symptomen kommt. Atropin hat gegensätzliche Wirkung und wird bei Muscarinvergiftungen als Antidot verabreicht. (HEGNAUER 1962 S. 135; KÖGL 1957; EUGSTER 1968; MICHAEL, HENNIG, KREISEL 1983 S.70–72; KLEBER et al. 2000)

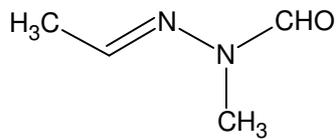


Struktur 14: Muscarin und Muscaridin

Gyromitrin

Gyromitrin (N,N-Methylformyl-Acetaldehydhydrazon) ist in einer Konzentration von ca. 0,1–0,2 % in der Frühjahrslorchel (*Gyromitra esculenta*) enthalten. Es wird im Organismus zu Acetaldehyd, Ameisensäure und stark neuro- und hepatoxischem sowie kanzerogenem Methylhydrazin hydrolysiert. Als Monoaminoxidasehemmer wirkt Methylhydrazin auch auf Gehirn und Zentralnervensystem und verursacht Halluzinationen und tonisch-klonische Krämpfe. Gyromitrin ist flüchtig, wasserlöslich und hitzelabil, entsprechend wurde die Frühjahrslorchel nach gründlichem Garen und Weggießen des Kochwassers gegessen und war sogar Marktpilz. Dennoch kam es auch nach dem Genuss korrekt zubereiteter Lorcheln mehrfach zu schweren Vergiftungen mit zum Teil tödlichem Ausgang. Vor allem wiederholte Lorchelmahlzeiten können durch Akkumulierungseffekte zu additiven Leberschädigungen

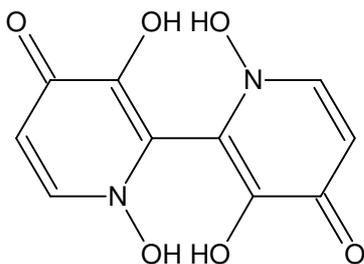
führen. (FRANKE 1965; LIST, LUFT 1968; MICHAEL, HENNIG, KREISEL 1983 S. 64–66; KLEBER, HABERL, ZILKER 2000)



Struktur 15: Gyromitrin

Orellanin

Die Giftigkeit des Orangefuchsiges Raukopfes (*Cortinarius orellanus*) wurde erst in den 1950er Jahren im Gefolge einer Vergiftungswelle mit mehreren Toten in Polen entdeckt. Auch aus anderen Ländern wurde seither wiederholt von schweren Vergiftungen mit diesem und nahe verwandten Schleierlingen wie dem Spitzgebuckelten Raukopf (*C. rubellus*) berichtet. Verursacht wurden diese durch das in den betreffenden Pilzen in Mengen von bis zu 2 % der Trockenmasse enthaltene Bipyridin Orellanin (3,3',4,4'-Tetrahydroxy-2,2'-bipyridin-1,1'-dioxid). Charakteristisch ist die extrem lange Latenzzeit von 2–20 Tagen, bevor sich eine chronische, oft irreversible Nierenschädigung durch allmählich zunehmende Beschwerden bemerkbar macht. Im Schöngelben Klumpfuß (*C. splendens*), der ebenfalls schwere Vergiftungen mit ähnlicher Symptomatik verursacht hat, konnte kein Orellanin nachgewiesen werden; Urheber ist hier ein noch unbekanntes Nierengift. (BRANDRUD et al. 1990 S. 27–28; MICHAEL, HENNIG, KREISEL 1983 S. 58–59; KLEBER, HABERL, ZILKER 2000)

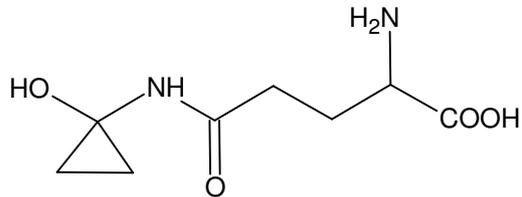


Struktur 16: Orellanin

Coprin

Der an sich ungiftige Faltentintling (*Coprinopsis atramentaria*) verursacht in Verbindung mit Alkohol zuweilen heftige Alkoholunverträglichkeitsreaktionen. Die in diesem Pilz enthaltene Aminosäure Coprin beziehungsweise deren Abbauprodukt 1-Aminocyclopropanol hemmt die Acetaldehyd-Dehydrogenase, wodurch die Ethanolmetabolisierung in der Leber auf der Stufe

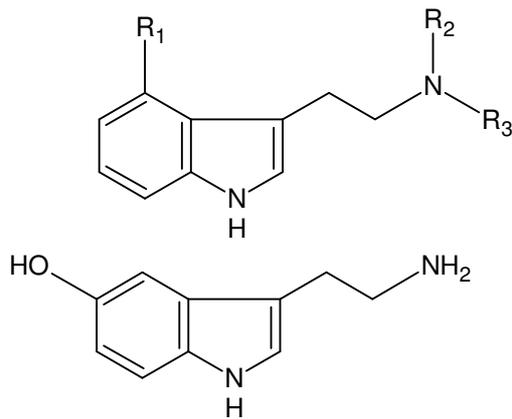
des Acetaldehyds stehen bleibt, es kommt folglich zu einer Acetaldehydvergiftung. Andere Tintlinge und einige Pilze weiterer Gattungen enthalten eventuell ähnlich wirkende Stoffe. (MICHAEL, HENNIG, KREISEL 1983 S. 79–80; KLEBER, HABERL, ZILKER 2000)



Struktur 17: Coprin

Psilocybin

Die Nutzung halluzinogener Pilze reicht zwar schon in vorgeschichtliche Zeit zurück (siehe Abschnitt 2.1.1), geriet jedoch so gründlich in Vergessenheit, dass man beispielsweise den Beschreibungen des spanischen Mönches BERNARDINO DE SAHAGUIN (1529–1590) über den Gebrauch von Rauschpilzen bei den Azteken keinen Glauben schenkte. Erst in den 1950er Jahren wurde dieser Brauch, der sich in entlegenen mexikanischen Mazatekendörfern erhalten hatte, wiederentdeckt. Aus den verwendeten Pilzen, verschiedenen *Psilocybe*-Arten, wurden als psychotrope Inhaltsstoffe die Indol-Alkaloide Psilocybin, Psilocin und Baeocystin isoliert. Der auch in Europa vorkommende Spitzkegelige Kahlkopf (*Psilocybe semilanceata*) beispielsweise enthält im Mittel ca. 1 % Psilocybin in der Trockenmasse, die individuelle Schwankungsbreite ist recht groß. Auch in Vertretern nahe verwandter Gattungen wurden diese Alkaloide gefunden, zumeist allerdings in wesentlich geringeren Mengen. Psilocybin ist der Phosphorsäureester des instabileren Psilocins und wird im Körper zu diesem umgewandelt. Auffallend ist die enge strukturelle Verwandtschaft zum Neurotransmitter Serotonin. Die psychotrope Wirkung von Psilocin beruht wahrscheinlich auf einer Stimulierung der Serotoninrezeptoren, wodurch die Filterung der Sinneseindrücke herabgesetzt wird. Das führt zu stark veränderten, oft synästhetischen Wahrnehmungen, Halluzinationen, je nach Disposition („Set und Setting“) Euphorie oder Angstzuständen, einem Gefühl der Bewusstseinsweiterung, zum Teil auch Persönlichkeitsspaltung. Deshalb wurde Psilocybin in der psychiatrischen Forschung zeitweise zur Erzeugung von Modellpsychosen verwendet, bevor es als illegale Droge eingestuft wurde. (WASSON 1957; HOFMANN 1960; MICHAEL, HENNIG, KREISEL 1983 S. 72–77; RÄTSCH 1998 S. 664–683; KLEBER, HABERL, ZILKER 2000)



Psilocybin: R₁=PO₃H₂, R₂=R₃=CH₃

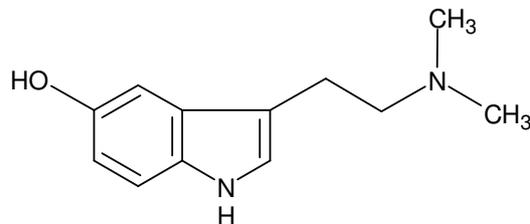
Psilocin: R₁=OH, R₂=R₃=CH₃

Baeocystin: R₁=PO₃H₂, R₂=CH₃, R₃=H

Struktur 18: Indol-Alkaloide aus *Psilocybe* spp., darunter Serotonin zum Vergleich

Bufotenin

Im Gelben Knollenblätterpilz (*Amanita citrina*) und dem Porphybraunen Wulstling (*A. porphyria*) wurde das aus dem Hautdrüsensekret von Kröten bekannte blutdrucksteigernde und halluzinogene Indol-Alkaloid Bufotenin, ein Isomeres von Psilocin, nachgewiesen. Allerdings ist es in diesen Pilzen in zu geringen Konzentrationen enthalten, als dass es eine spürbare Wirkung entfalten könnte. (MICHAEL, HENNIG, KREISEL 1983 S. 77–78; TYLER, GRÖGER 1964)

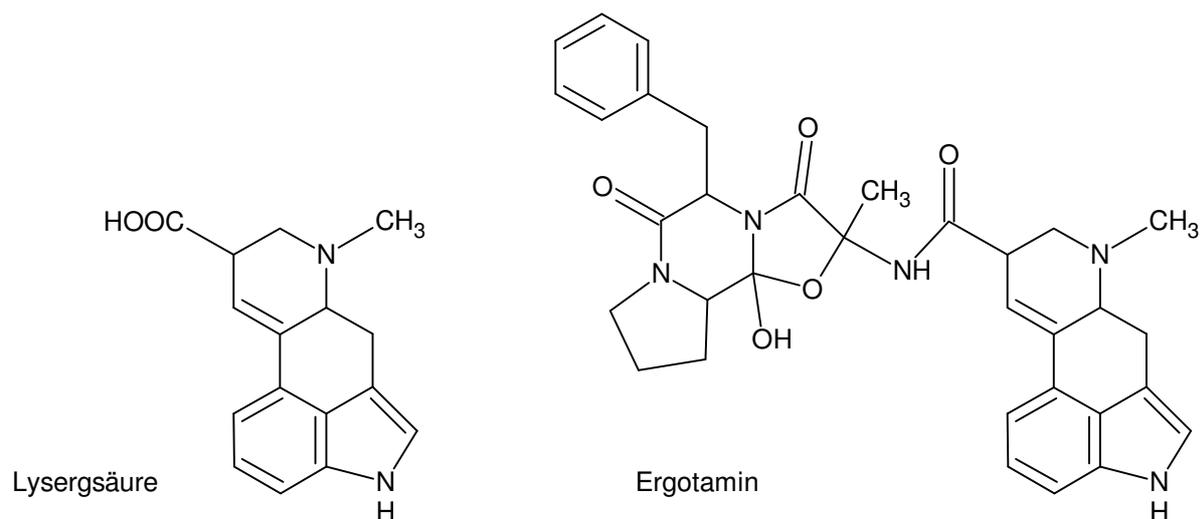


Struktur 19: Bufotenin

Mutterkorn-Alkaloide

Eine Gruppe medizinisch bedeutsamer Alkaloide findet sich in den Sklerotien des vor allem auf Roggen, aber auch auf anderen Süßgräsern parasitierenden Ascomyceten *Claviceps purpurea* sowie einiger weiterer *Claviceps*-Arten. Der Gesamtalkaloidgehalt in den Sklerotien beträgt durchschnittlich 0,2 %. Strukturell handelt es sich bei diesen Verbindungen um Amide der Lysergsäure, eines Indol-Derivats, das auch den Grundkörper des stark halluzinogenen Lysergsäurediamids (LSD) bildet. Als weitere Komponente treten bei den komplexer aufgebauten Mutterkornalkaloiden wie zum Beispiel dem Hauptalkaloid Ergotamin tricyclische Tripeptide auf. Aufgrund wehenanregender und uteruskontrahierender Wirkung

wurde Mutterkorn in vergangenen Jahrhunderten in der Geburtshilfe, aber auch für Abtreibungen verwendet. Heute finden die Wirkstoffe noch in der Behandlung von Bluthochdruck, Migräne, nachgeburtlichen Komplikationen und Parkinson Anwendung. Epidemieartige Mutterkornvergiftungen mit hunderten bis tausenden Opfern sind seit dem 9. Jahrhundert bezeugt und traten in zwei Erscheinungsformen auf: Beim im südlichen Verbreitungsgebiet, insbesondere Südfrankreich, vorherrschenden Ergotismus gangraenosus (Ignis sacer, Antoniusfeuer) kam es durch Verengung der Blutgefäße zu einer verminderten Durchblutung peripherer Körperteile, was zum Absterben der Gliedmaßen und folglich Verstümmelung oder Tod durch Blutvergiftung oder Sekundärinfektionen führte. Die Symptome von Ergotismus convulsivus (Kriebelkrankheit), der im nördlichen Europa einschließlich Deutschlands auftrat, waren durch Schädigungen des Zentralnervensystems gekennzeichnet: sehr schmerzhafte epilepsieähnliche Krämpfe und, bei Überleben, als Spätfolge psychische Störungen bis hin zu vollkommener Demenz. Erst im 17. Jahrhundert wurde der Zusammenhang zwischen dieser vermeintlichen Seuche und dem Genuss mutterkornhaltigen Getreides erkannt. Durch landwirtschaftliche und mühlentechnische Maßnahmen wird die Kontamination von Konsumgetreide mit Mutterkorn heute sehr gering gehalten, der vorgeschriebene EU-Grenzwert liegt bei 0,05 %. Noch vereinzelt auftretende Fälle von Ergotismus werden meist durch Überdosierung ergotalkaloidhaltiger Medikamente verursacht. (ZELLNER 1907 S. 73–90; HEGNAUER 1962 S. 140–141; RÄTSCH 1998 S. 645–652; DÖRFELT, JETSCHKE 2001; HECKER 2001; BfR 2004 b)



Struktur 20: Mutterkorn-Alkaloide

Gastrointestinal wirksame Gifte

Zahlreiche Pilze verschiedenster Gattungen enthalten Inhaltsstoffe, die mehr oder minder heftig auf den Magen-Darm-Trakt wirken (gastrointestinales Syndrom). Vergiftungen mit solchen Pilzen zeigen ob der Vielfalt der sie hervorrufenden Verbindungen keine einheitliche Symptomatik. Die Abgrenzung zu Pilzallergien oder Pilzunverträglichkeiten ist zuweilen schwierig zu treffen. In diese Gruppe gehören unter anderem Benzochinonderivate, zum Beispiel die Anthrachinonverbindungen der Hautköpfe (siehe Abschnitt 3.2.7), verschiedene terpenoide Verbindungen, wie sie im Milchsaft von Milchlingen, Reizkern und Täublingen (*Lactarius spp.*, *Russula spp.*) enthalten sind (siehe Abschnitt 3.2.4), Phenole, Hydrazide, einige Alkaloide sowie zahlreiche noch unidentifizierte Wirkstoffe. Einige dieser Inhaltsstoffe werden in jüngerer Zeit als potentielle Karzinogene oder Mutagene diskutiert. (MICHAEL, HENNIG, KREISEL 1983 S. 78–79; KLEBER, HABERL, ZILKER 2000)

Hämolytine

Hämolytine sind Verbindungen, die die Membran der Erythrocyten auflösen, so dass das Hämoglobin austritt. Viele Pilze, darunter auch zahlreiche roh giftige Speisepilze, enthalten derart wirkende Stoffe, bei denen es sich zumeist um noch nicht näher charakterisierte Proteine handelt, die bei Hitzeeinwirkung denaturieren und wirkungslos werden.

Der Kahle Krempling (*Paxillus involutus*) enthält neben thermolabilen Toxinen ein noch unidentifiziertes Antigen, das in einigen Fällen nach wiederholtem Genuss durch Antikörperbildung ausgelöste heftige Autoimmunreaktionen mit Hämolyseerscheinungen bewirkte. Vereinzelt kam es dadurch zu Todesfällen. Auch einige andere Speisepilze, beispielsweise der Butterpilz (*Suillus luteus*), stehen unter dem Verdacht, eine solche Immunhämolyse auslösen zu können. (MICHAEL, HENNIG, KREISEL 1983 S. 80–82; KLEBER, HABERL, ZILKER 2000)

Ein Großteil der Pilze ist hinsichtlich der Giftigkeit noch nicht hinreichend untersucht, und selbst bislang als Speisepilze geschätzte Arten sorgen hin und wieder für unliebsame Überraschungen, wie einige zum Teil tödliche Vergiftungsfälle mit dem Grünling (*Tricholoma equestre*) zeigen (BEDRY et al. 2001). Struktur und Wirkmechanismus vieler Toxine sind noch unaufgeklärt, und es ist damit zu rechnen, dass auch in der Zukunft weitere, bislang unbekanntes Pilzgifte entdeckt werden.

3.2.6 Aromastoffe

Pilze sind durch vielfältigste Gerüche gekennzeichnet, die auch als wichtige Artbestimmungsmerkmale dienen und durch sehr unterschiedliche Verbindungen wie Alkohole, Carbonyl-, Schwefel- und Stickstoffverbindungen, Terpene, Aromaten und andere verursacht werden. Einige dieser Aromen dienen offenbar der Anlockung von Insekten (Käfer, Fliegen) für die Sporenverbreitung, andere möglicherweise der Abschreckung von Fraßfeinden, manche Komponenten aus dem Geruchsstoffspektrum haben antimikrobielle Wirkung und können vor Pilz- oder Bakterienbefall schützen.

Ein in Pilzen ubiquitär vorkommender Aromastoff ist 1-Octen-3-ol. Es stellt eine Hauptkomponente des typischen „Pilzaromas“ dar und findet als solches in der Lebensmittelindustrie Verwendung. Auch in etherischen Pflanzenölen und pflanzlichen und tierischen Fetten und fetten Ölen ist es enthalten. 1-Octen-3-ol ist auch synthetisch leicht zugänglich, entsprechende Experimente werden in den Abschnitten 4.2 und 5.7 geschildert. (FREYTAG, NEY 1968; WURZENBERGER, GROSCH 1983; HELBLING 2000; KURIBAYASHI et al. 2002)

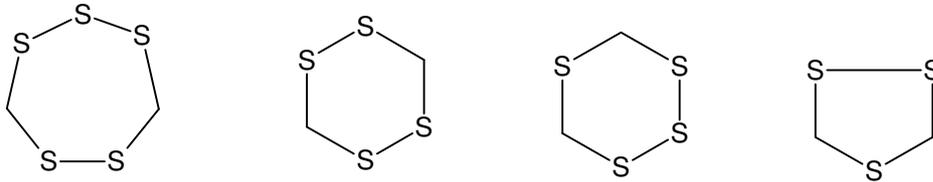
Anisaldehyd, Anissäure, deren Ester und verwandte Verbindungen verleihen Anischampignon (*Agaricus arvensis*), Anistrichterling (*Clitocybe odora*), Anisklumpfuß (*Cortinarius odorifer*), Fencheltramete (*Gloeophyllum odoratum*) und weiteren Arten ihren namensgebenden Duft (HEGNAUER 1962 S. 114–117).

Die Stinkmorchel (*Phallus impudicus*) entfaltet nach Aufplatzen des sogenannten Hexeneies und Streckung des Fruchtkörpers einen auffallenden intensiv aasartigen Geruch. Durch diesen werden Fliegen angelockt, nehmen die klebrige Sporenmasse auf und sorgen so für die Verbreitung der Sporen. Als Geruchsstoffe wurden hauptsächlich Dimethyldisulfid, Dimethyltrisulfid, Schwefelwasserstoff und Mercaptane, aliphatische und aromatische Aldehyde und Carbonsäuren sowie verschiedene Terpene, vor allem Ocimen und Linalol, isoliert (FREUND 1967; STIJVE 2009).

Insbesondere Schwefelverbindungen treten in zahlreichen intensiv riechenden Pilzen als prägende Geruchskomponenten auf. Der rettichartige Geruch einiger Helmlinge (*Mycena spp.*), Schleierlinge (*Cortinarius spp.*), Trichterlinge (*Clitocybe spp.*) und Vertreter weiterer Gattungen wird durch Senföle verursacht, die in den Fruchtkörpern zumeist glucosidisch vorliegen und erst bei Verletzung enzymatisch freigesetzt werden (HEGNAUER 1962 S. 114–117).

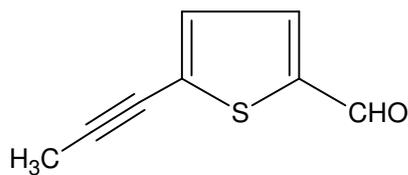
In einigen Schwindlingsarten, vor allem in den Knoblauchswindlingen (*Marasmius alliaceus*, *M. prasionus*, *M. scorodonius*), treten verschiedene Thioalkane und

Methylpolysulfide sowie heterocyclische Schwefelverbindungen als bestimmende Komponenten des typischen Laucharomas in Erscheinung. Auch im Shiitake (*Lentinula edodes*) wurden solche Verbindungen gefunden (CHEN, HO 1986; RAPIOR et al. 1993; BfR 2004 a).



Struktur 21: Lenthionin (1,2,3,5,6-Pentathiepan, links) und weitere cyclische Schwefelverbindungen aus Shiitake (*Lentinula edodes*)

Aus dem ostafrikanischen Porling *Daedalea juniperina* wurde Junipal, ein Thiophen-Derivat mit Acetylen-Seitenkette, isoliert, das für den süßlich-fauligen Geruch dieses Pilzes und des von ihm zersetzten Holzes verantwortlich ist (BIRKINSHAW, CHAPLEN 1955).



Struktur 22: Junipal

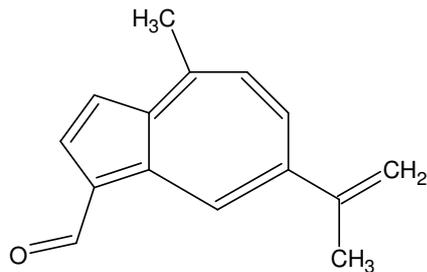
3.2.7 Farbstoffe

Farbstoffe werden von Pilzen in großer Fülle und Vielfalt gebildet; nach ZOPF enthalten nur rund 6–9 % aller Pilze keinen Farbstoff (ZOPF 1890 S. 143). Im Laufe der letzten Jahrzehnte erschienen zur Strukturaufklärung der Pilzfarbstoffe hunderte von Veröffentlichungen; vor allem die Arbeiten von STEGLICH et al (STEGLICH 1975) sind hier hervorzuheben.

Farbstoffe oder Pigmente¹ treten in Fruchtkörpern und Sporen auf und sind hier im Zellinhalt oder in den Membranen eingelagert, manchmal auch den Membranen beziehungsweise Zellwänden äußerlich aufgelagert (ZELLNER 1907 S. 139). Nur bei wenigen Arten sind auch die Hyphen gefärbt. Die Bedeutung der Farbstoffe für die Pilze ist noch weitgehend unbekannt. Bei manchen Arten dienen sie möglicherweise der Anlockung sporenverbreitender Tiere; für einige farbige Verbindungen wurde antibiotische resp. toxische Wirkung nachgewiesen. In zahlreichen Pilzen sind Vorstufen enthalten, die erst bei Verletzung durch

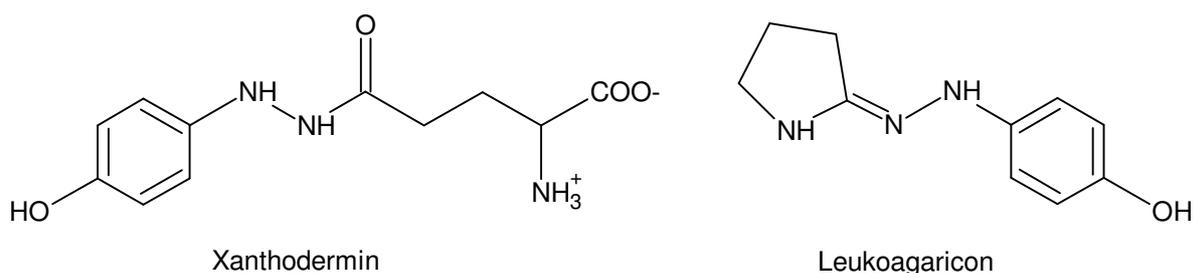
¹ Farbgebende Stoffe werden üblicherweise in lösliche Farbstoffe und unlösliche Pigmente unterteilt. Da diese rein technische Unterscheidung bei der Betrachtung von Naturstoffen nicht von Bedeutung und auch nicht sinnvoll ist, wird im folgenden einfach von Pilzfarbstoffen gesprochen.

zumeist enzymatische Reaktionen in auffällig gefärbte Verbindungen umgewandelt werden. Die Umfärbung des Milchsafte von Milchlingen (Gattung *Lactarius*) beispielsweise beruht auf der enzymatischen Umwandlung harziger Inhaltsstoffe zu Verbindungen vom Azulen-Typ. So entsteht beim Echten Reizker (*L. deliciosus*) bei Zutritt von Luftsauerstoff durch Esterspaltung und Oxidation unter anderem der Aldehyd Lactaroviolin, ein antibiotisch wirkender violett-grünlicher Farbstoff (HEGNAUER 1962 S. 115).



Struktur 23: Lactaroviolin

Die intensiv gelbe Verfärbung des Carbol-Champignons (*Agaricus xanthoderma*) bei Verletzung wird ebenfalls durch enzymatische Oxidation mindestens zweier Chromogene verursacht. Xanthodermin, ein γ -Glutamyl-(4-hydroxyphenyl)hydrazid, wird zur entsprechenden Azoverbindung oxidiert, und aus Leukoagaricon, einem 2-Pyrrolidiny-(4-hydroxyphenyl)hydrazon, entsteht Agaricon, das eine Chinonazin-Struktur aufweist. Beide Farbstoffe und weitere, biogenetisch und strukturell verwandte Inhaltsstoffe und deren Abbauprodukte zeigen antibiotische Wirkung. (HILBIG et al. 1985)



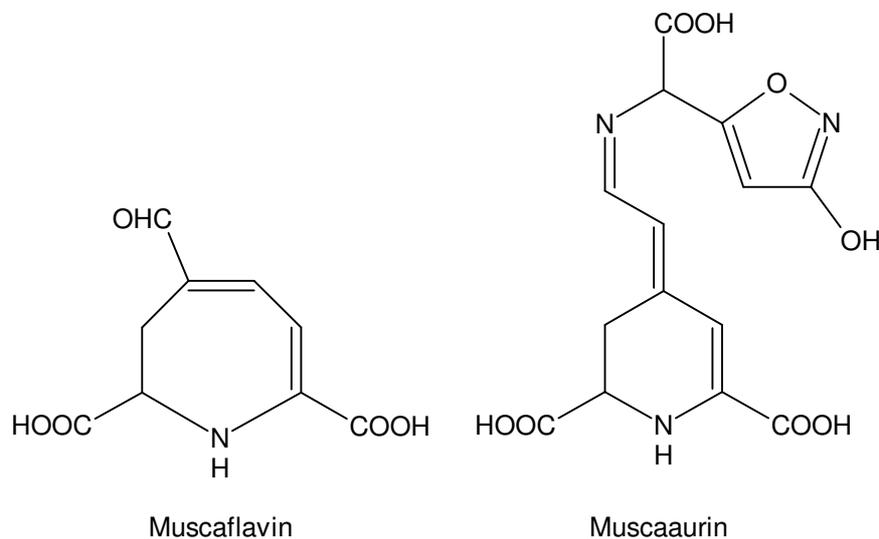
Struktur 24: Chromogene im Carbol-Champignon (*Agaricus xanthoderma*)

Solche zum Teil auch durch Einsatz bestimmter Reagenzien hervorgerufene Farbreaktionen dienen oft als wichtige mykologische Bestimmungshilfe.

Aus der großen strukturellen Vielfalt soll nachfolgend nur eine kleine Auswahl insbesondere für die vorliegende Arbeit bedeutsamer Pilzfarbstoffe vorgestellt werden.

Der Fliegenpilz (*Amanita muscaria*) erhält die leuchtend rote Farbe seiner Huthaut aus einem komplexen Gemisch verschiedener Komponenten mit Betalainstruktur; die

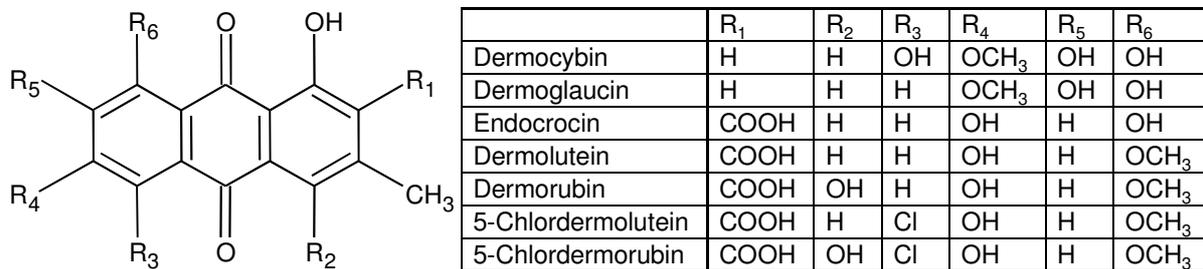
Fliegenpilzfarbstoffe weisen also das gleiche chromophore System auf wie beispielsweise das Betanin der Roten Rübe. Muscaaurin I ist eine Schiffsche Base aus Ibotensäure, dem Hauptgift des Fliegenpilzes, und Betalaminsäure. Muscaflavin ist ein Isomeres der Betalaminsäure mit Dihydroazepinstruktur. Es bewirkt auch die leuchtend gelben bis roten Farben der Saftlinge (Gattung *Hygrocybe*). Die Biosynthese dieser Farbstoffe erfolgt möglicherweise über den Aminosäure-Stoffwechsel aus L-Dopa (3,4-Dihydroxyphenylalanin). Dieses wurde im Kegelligen oder Schwärzenden Saftling (*H. conica*) und anderen Pilzen in größeren Mengen gefunden und verursacht durch Melanin-Bildung die rasche Schwärzung der verletzten Fruchtkörper. Diese Reaktion und die biosynthetischen Beziehungen zwischen diesen und weiteren Pilzfarbstoffen werden in Abschnitt 4.2.2 skizziert. (DÖPP, MUSSO 1973; STEGLICH 1975)



Struktur 25: Farbstoffe aus der Huthaut des Fliegenpilzes (*Amanita muscaria*)

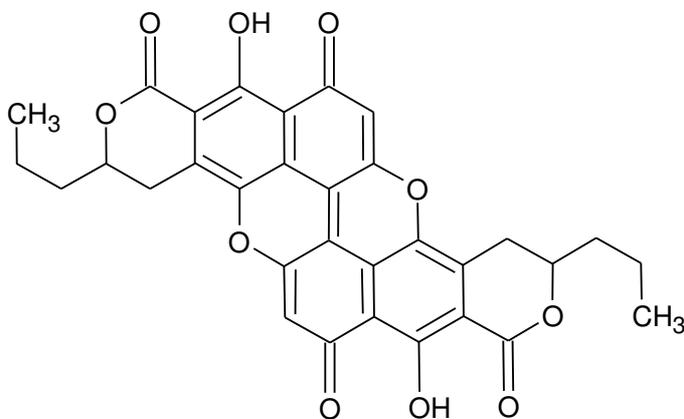
Die Hautköpfe, kleine bis mittelgroße Pilze, die, früher zur großen Gattung der Schleierlinge (*Cortinarius*) gezählt, heute zumeist als eigene Gattung *Dermocybe* geführt werden, enthalten als leuchtend rote oder orange Farbstoffe in teils erheblichen Mengen Anthrachinonderivate. Diese Verbindungsklasse ist in Pflanzen und Flechten weit verbreitet und auch in Schimmelpilzen und einigen Tieren zu finden, innerhalb der Großpilze jedoch für die Hautköpfe charakteristisch. Im Blutroten Hautkopf (*Dermocybe sanguinea*), im Blutblättrigen Hautkopf (*D. senisanguinea*) und anderen Arten sind zum Beispiel Dermoglaucin, Dermocybin, Endocrocin, Dermolutein und Dermorubin, die sich durch Anzahl und Stellung der Hydroxyl-, Carboxyl- und Methoxylsubstituenten an den Seitenringen des Anthrachinongrundkörpers unterscheiden, zumeist glycosidisch enthalten. Außerdem kommen chlorierte Verbindungen wie 5-Chlordermolutein und 5-Chlordermorubin vor.

Versuche mit den *Dermocybe*-Farbstoffen werden in den Abschnitten 5.2 und 5.5.5 geschildert. (SCHWEPPE 1993 S. 217–254; DÖRFELT, JETSCHKE 2001; RÄISÄNEN 2002)



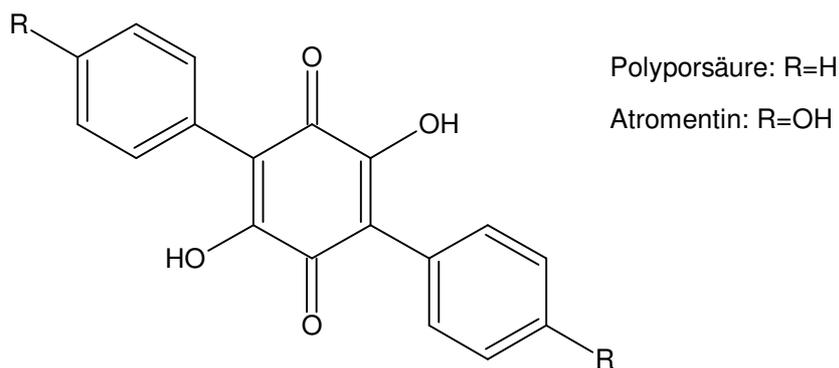
Struktur 26: Anthrachinonfarbstoffe aus *Dermocybe*-Arten

Die Grünspanbecherlinge, totholzbewohnende Ascomyceten der Gattung *Chlorociboria*, bilden Xylindein, eine polycyclische Verbindung, die als dimeres Anthrachinon-Derivat aufgefasst werden kann und durch die nicht nur Mycel und Fruchtkörper der Pilze, sondern auch das Substrat intensiv und außerordentlich beständig türkisgrün durchfärbt werden. Die Pilze verursachen eine leichte Weißfäule; der Farbstoff wird in die Holzstrahlparenchymzellen (Speicherzellen des Holzes) eingelagert und behindert möglicherweise durch seine antibiotischen Eigenschaften das Eindringen konkurrierender Pilze. „Grünfaules“ Holz wurde vor allem im 16. Jahrhundert in der Kunsttischlerei für Intarsien verwendet, später wurden sogar Verfahren für die künstliche Einfärbung mit dem Farbstoff entwickelt. Seit dem 18. Jahrhundert arbeiteten zahlreiche Wissenschaftler, darunter auch DÖBEREINER, an der Identifizierung des Xylindeins, dessen pilzliche Herkunft Ende des 19. Jahrhunderts bewiesen und dessen Struktur 1962 aufgeklärt wurde. (SCHWEPPE 1993 S. 223–254; DÖRFELT, JETSCHKE 2001; MARQUA, FORMÁNEK 2010)



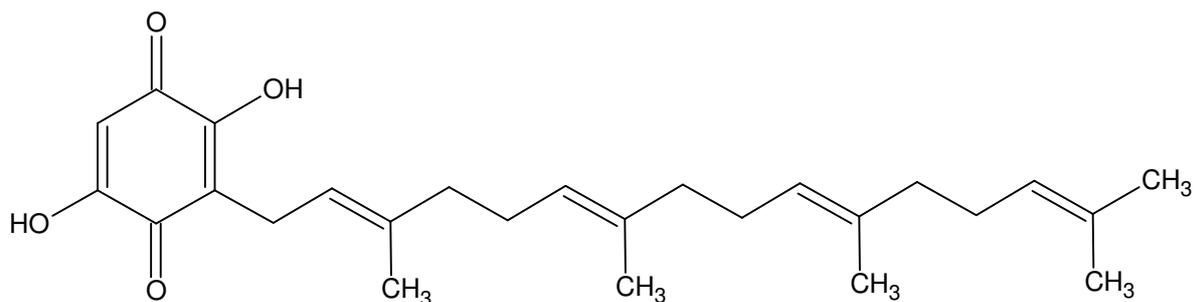
Struktur 27: Xylindein

Benzochinonfarbstoffe sind in Pilzen unterschiedlicher Verwandtschaftskreise und in Flechten verbreitet. Terphenylchinone (2,5-Diarylbenzochinone) werden biosynthetisch aus Phenylpropaneinheiten gebildet. Zu ihnen gehört die bereits im 19. Jahrhundert entdeckte Polyporsäure, die im Zimtfarbenen Weichporling (*Hapalopilus nidulans*, früher *Polyporus nidulans*) in Mengen bis über 40 % der Trockenmasse enthalten ist und für die Giftigkeit dieses Pilzes verantwortlich ist. Das sich durch Einwirkung von Ammoniak bildende Ammoniumsalz der Polyporsäure ist tiefviolett gefärbt. Diese charakteristische Farbreaktion unterscheidet den Zimtfarbenen Weichporling von allen anderen Porlingen (STAHLSCHEIDT 1877; KÖGL 1926). Ein Hydroxyl-Derivat von Polyporsäure ist das vor allem im Samtfußkrempling (*Tapinella atrotomentosa*) vorkommende Atromentin. Im Pilz liegen diese Terphenylchinone oft in der reduzierten Leukoform vor. Versuche mit Polyporsäure und Atromentin werden in den Abschnitten 5.2.2 und 5.5.5 beschrieben. (HERRMANN 1980 S. 5–6, 24–30; SCHWEPPE 1993 S. 182–184)

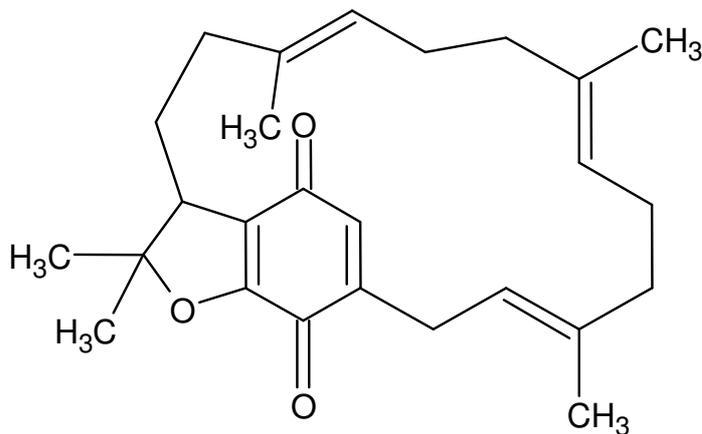


Struktur 28: Terphenylchinone

Weitere Benzochinonfarbstoffe sind zum Beispiel die roten Bovichinone im Kuhpilz (*S. bovinus*) und *Croogomphus*-Arten sowie das mit seiner carbo-ansacyclischen Terpenoidstruktur außergewöhnliche rote Tridentochinon im Rostroten Lärchenröhrling (*S. tridentinus*). (STEGELICH 1975)

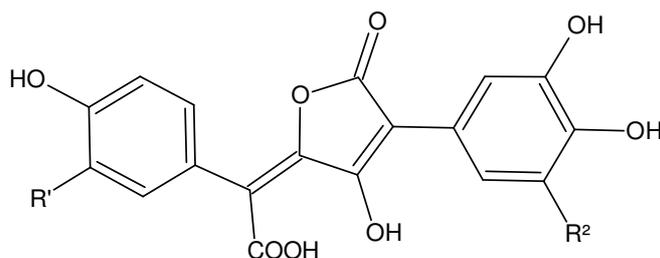


Struktur 29: Bovichinon



Struktur 30: Tridentochinon

Bei den gelben Farbstoffen vieler Röhrlinge der Gattungen *Xerocomus*, *Boletus*, *Suillus* und einiger ebenfalls der Ordnung der Boletales angehörender Blätterpilze wie dem Kuhmaul (*Gomphidus glutinosus*) handelt es sich um die Pulvinsäurederivate Xerocom-, Variegat- und Gomphidsäure. Xerocomsäure kommt zum Beispiel im Maronenröhrling (*Xerocomus badius*) und im Kiefernsteinpilz (*Boletus pinicola*) vor; aus ihr wird biosynthetisch der braune Hutfarbstoff Badion A gebildet. In den Hexenröhrlingen (*Boletus luridus* und *B. erythropus*) ist Variegatsäure enthalten, aus der der braune Hutfarbstoff Badion B gebildet wird. Die Pulvinsäurederivate sind auch für die Blaufärbung verantwortlich, die bei vielen Röhrlingen nach Verletzung auftritt. Die gelben Ausgangsverbindungen werden dann enzymatisch zu blauen Hydroxychinonmethiden oxidiert. Einige Arten verfärben sich trotz Pulvinsäurederivatgehaltes nicht, weil ihnen die für diese Reaktion notwendigen Oxydasen fehlen. Sehr schön ist die Blauungsreaktion aber bei den Hexenröhrlingen zu beobachten. Diese enthalten darüber hinaus den roten Farbstoff Variegatorubin, der ebenfalls durch enzymatische Oxidation aus Variegatsäure entsteht. Versuche zu diesen Farbreaktionen werden in Abschnitt 5.2.5 beschrieben. (STEGLICH 1975; HERRMANN 1980 S. 11–16, 35–41; STEFFAN, STEGLICH 1984)

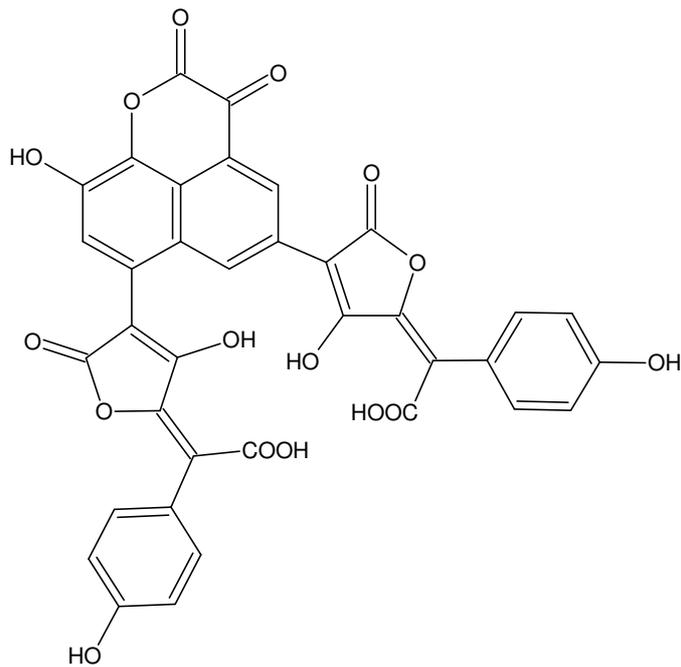


Gomphidsäure: $R^1=H$, $R^2=OH$

Variegatsäure: $R^1=OH$, $R^2=H$

Xerocomsäure: $R^1=R^2=H$

Struktur 31: Pulvinsäurederivate



Struktur 32: Badion A

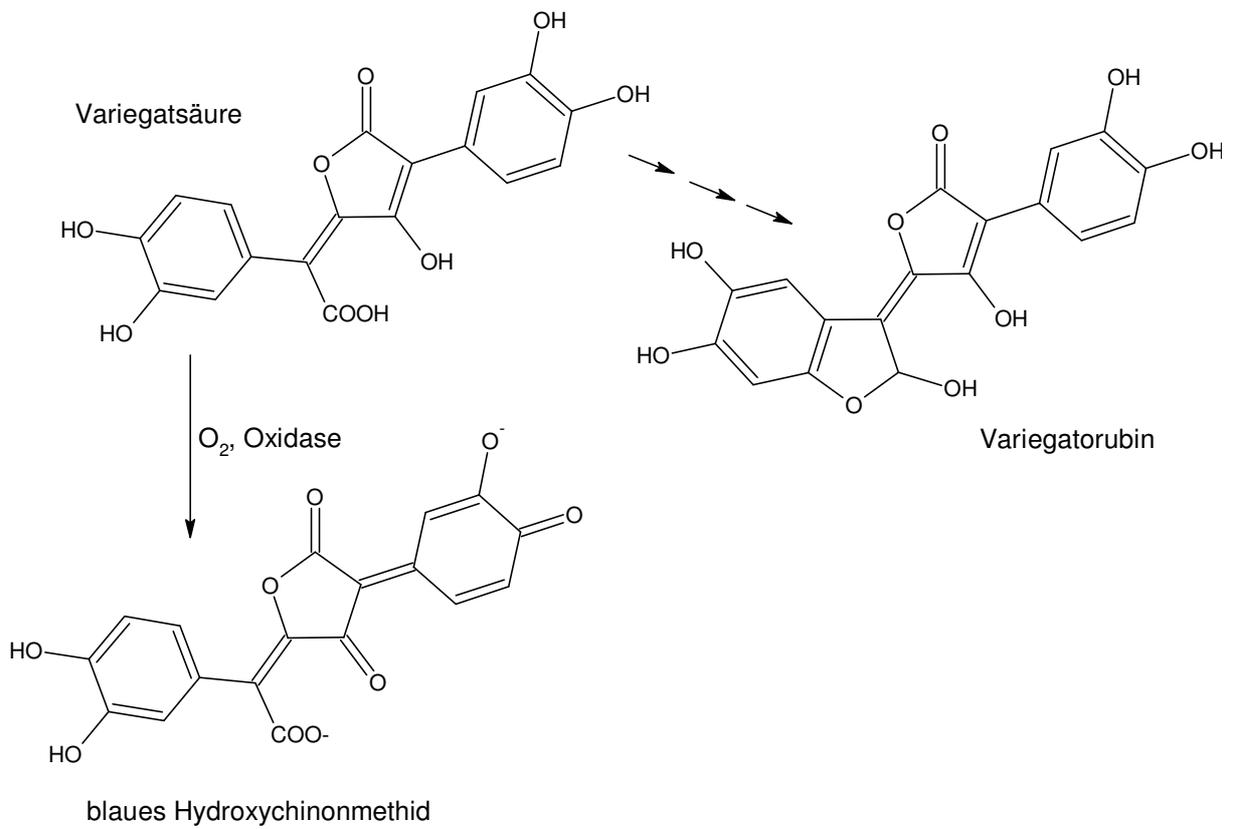
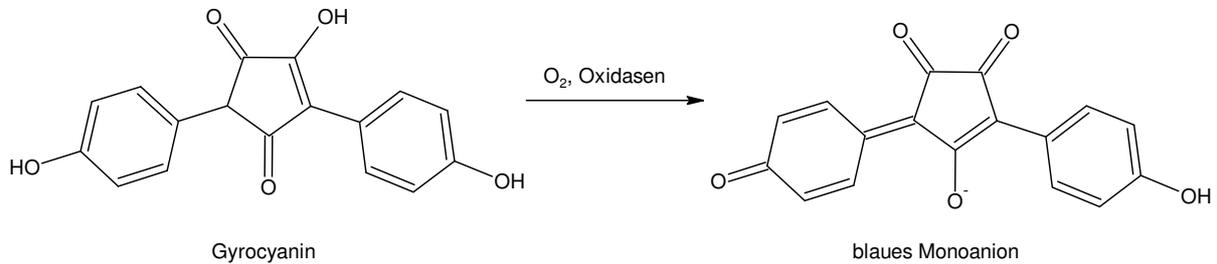


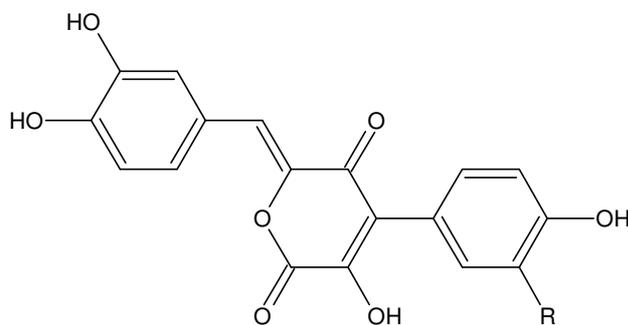
Abbildung 5: Enzymatische Reaktionen am Beispiel Variegatsäure (nach STEGLICH 1975)

Die namensgebende Blaufärbung des Kornblumenröhrlings (*Gyroporus cyanescens*) bei Verletzung des Pilzes beruht auf enzymatischer Oxidation des gelben Gyrocyanins (STEGLICH 1975).



Struktur 33: Gyrocyanin

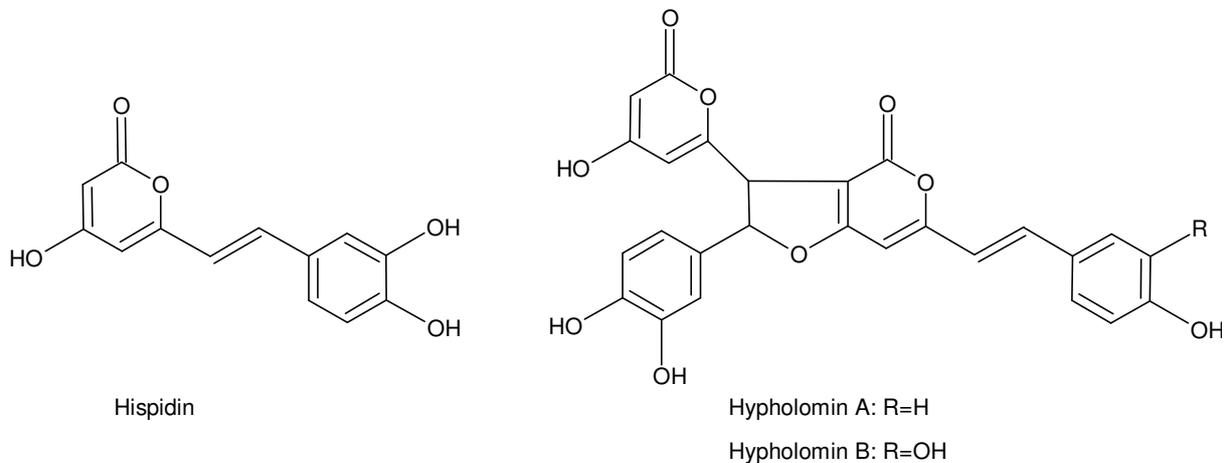
Schmierröhrlinge (Gattung *Suillus*), zu denen unter anderem der Goldröhrling (*S. grevillei*) und der Butterpilz (*S. luteus*) gehören, enthalten die gelb- bis rotorangen Grevilline, die in konzentrierter Schwefelsäure durch Protonierung der Carbonylgruppe am Pyranring zu intensiv violett gefärbten Kationen mit über einen weiten Bereich delocalisierter positiver Ladung reagieren (STEGLICH 1975; HERRMANN 1980 S. 9–10, 30–35).



Struktur 34: Grevillin

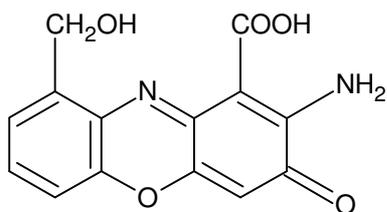
Das gelbe Hispidin, ein Styrylpyron, kommt in verschiedenen holzbewohnenden Pilzen vor, beispielsweise im Zottigen Schillerporling (*Inonotus hispidus*), im Kiefern-Braunporling (*Phaeolus schweinitzii*) und verwandten Arten (EDWARDS, LEWIS, WILSON 1961; SUNDSTRÖM 1984 S. 38, 51). Weitere Porlingsgattungen, zum Beispiel die Feuerschwämme (*Phellinus*), und die einander eng verwandten Gattungen der Flämmlinge (*Gymnopilus*), Schüpplinge (*Pholiota*) und Schwefelköpfe (*Hypholoma*) sowie der Holzritterling (*Tricholomopsis rutilans*) enthalten Farbstoffe mit ähnlichem chromophorem System, die mit Hispidin in biogenetischer Beziehung stehen. So wurden im Grünblättrigen Schwefelkopf (*H. fasciculare*) die gelben Hypholomine A und B gefunden. Die ebenfalls in diesem Pilz nachgewiesenen farblosen, im UV-Licht blau fluoreszierenden Fasciculine A und B enthalten am Furopyranonsystem anstelle des Hydroxystyryl- einen Hydroxyphenylsubstituenten.

Färbeversuche mit diesen Farbstoffen werden in Abschnitt 5.5.5 beschrieben. (FIASSON, GLUCHOFF-FIASSON, STEGLICH 1977)



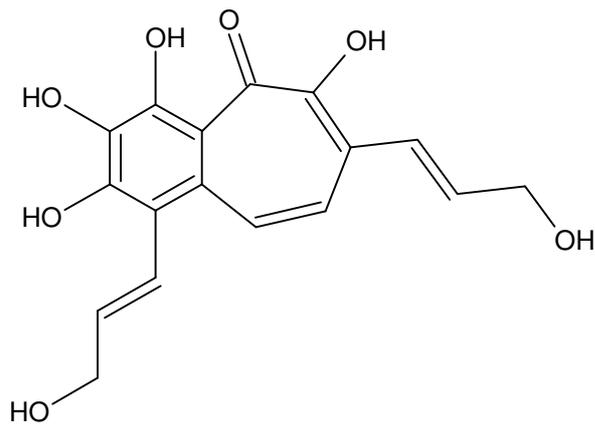
Struktur 35: Hispidin und Hypholomin

Die leuchtend orangefarbenen Fruchtkörper des Zinnoberschwammes (*Pycnoporus cinnabarinus*) enthalten das Phenoxazon-Derivat Cinnabarin. Auch die historisch bedeutsamen Flechtenfarbstoffe Lackmus und Orseille enthalten als Chromophore Phenoxazon-Einheiten, die allerdings nicht von den Flechten selbst gebildet werden, sondern erst bei der Aufbereitung der Vorstufen durch Reaktion mit Ammoniak entstehen. (GRIPENBERG 1958; SCHWEPPE 1993 S. 518–526)

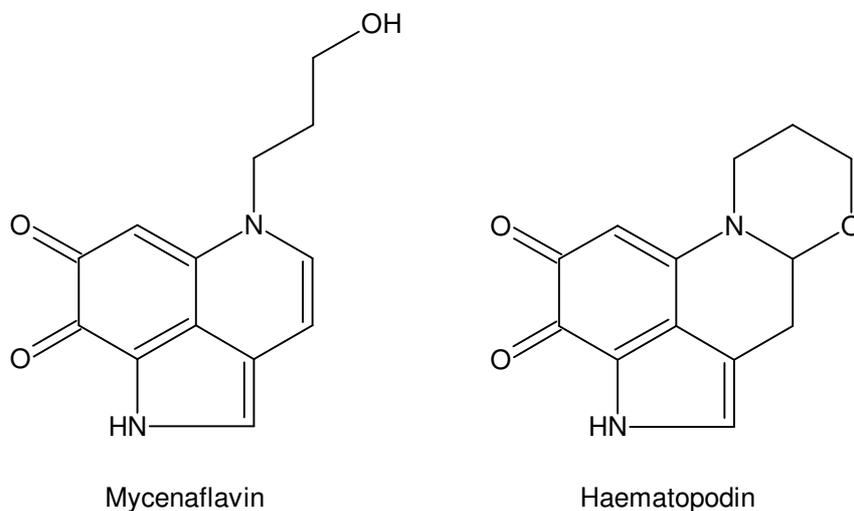


Struktur 36: Cinnabarin

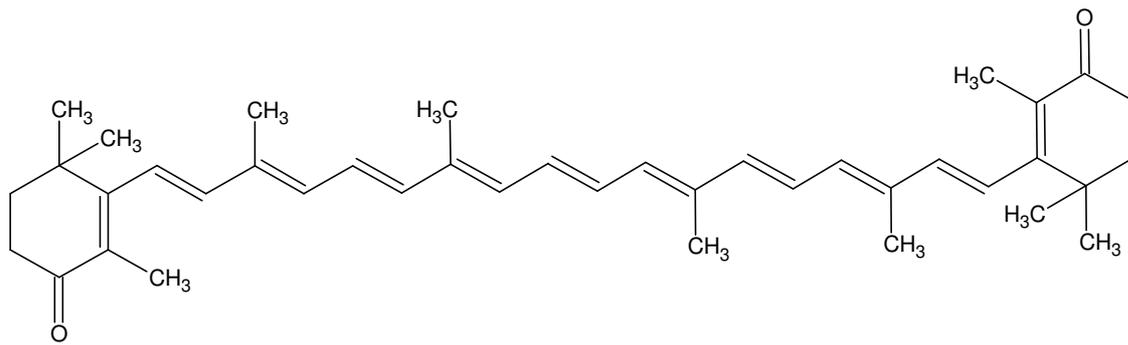
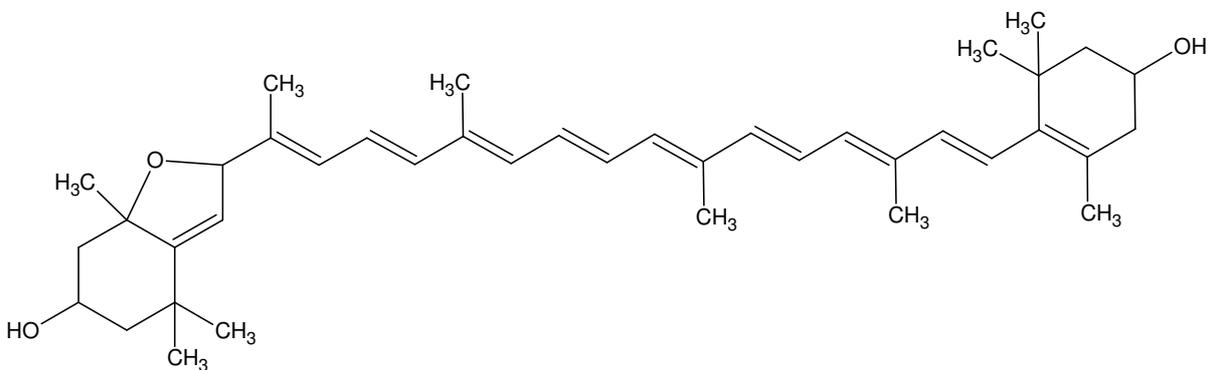
In der harten Kruste des Zunderschwammes (*Fomes fomentarius*) ist das blutrote Fomentarin oder Fomentariol enthalten, ein Purpurogallin-Derivat, das sich mit Laugen herauslösen lässt. Durch diese Farbreaktion können Zunderschwämme von anderen, ähnlichen Baumpilzen unterschieden werden. Ein entsprechender Versuch wird in Abschnitt 5.2.4 beschrieben. (ARPIN, FAVRE-BONVIN, STEGLICH 197; SCHWEPPE 1993 S. 527)

**Struktur 37: Fomentariol**

Im Milchsaft einiger Helmlinge sind kräftige Farbstoffe beziehungsweise deren Vorstufen enthalten. Der Blutmilchhelmling (*Mycena haematopus*) enthält in seinem Milchsaft Mycenaflavin, das unter Ausbildung eines N,O-Acetals zu dunkelrotem Haematopodin reagiert (WINNER 2003 S. 89–95). Der Gelbmilchende Helmling *M. crocata* enthält wahrscheinlich ähnlich gebaute Farbstoffe. Eine Anwendung dieser Farbstoffe wird in Abschnitt 5.2.6 beschrieben.

**Struktur 38: Farbstoffe aus dem Blutmilchhelmling (*Mycena haematopus*)**

Die im Pflanzen- und Tierreich weitestverbreiteten Farbstoffe, die Carotinoide, finden sich bei Pilzen nur vereinzelt, zum Beispiel Canthaxanthin in Pfifferlingen (Gattung *Cantharellus*) und Plectanixanthin im Prachtbecherling (*Sarcoscypha coccinea*), einem Ascomyceten. Häufiger sind sie in Flechten anzutreffen. (SCHWEPPE 1993 S. 167–169)

**Struktur 39: Canthaxanthin****Struktur 40: Plectanixanthin**

Die in Pflanzen allgemein verbreiteten Flavonoide einschließlich der Anthocyane fehlen in Pilzen.

3.3 Abbau von Biopolymeren durch Pilze

Während Mykorrhizapilze durch Pflanzen mit organischen Nährstoffen versorgt werden, sind Saprobionten darauf angewiesen, diese aus dem umgebenden Substrat aufzunehmen. Hochmolekulare Verbindungen wie Polysaccharide, Lipide oder Proteine müssen dafür zunächst durch ausgeschiedene Ekto-Enzyme extrazellulär in kleinere Moleküle zerlegt werden, die die Zellmembranen passieren können und dann von intrazellulären Enzymen weiter umgeformt werden.

Amylasen, Proteasen und Lipasen lassen sich wahrscheinlich in allen saprotrophen Pilzarten und auch einigen Mykorrhizapilzen nachweisen. Ebenso verbreitet sind Pektinasen.

Pektine kommen als Bestandteile von Zellwänden und -membranen teils als Calcium-Salz zum Beispiel in Früchten, Wurzeln und Blättern vor. Sie bestehen größtenteils aus 1,4- α -glycosidisch verbundenen, teils mit Methanol veresterten, reich verzweigten Galacturonsäure-Einheiten, daneben enthalten sie Rhamnose und in den Seitenketten unter anderem Galactose

und Arabinose. Pektinesterasen verseifen zunächst die Methylestergruppen, erst dann erfolgt die Spaltung der Polygalacturonsäurekette durch Polygalacturonasen und Pektinlyasen.

Holz ist ein Verbundmaterial aus ca. 45 % Cellulose, 20–30 % Hemicellulosen (Polyosen) und 20–30 % Lignin. Darüber hinaus enthält es Pektine (unter 1 %), Harze und andere eingelagerte Verbindungen. Lignin bildet für die meisten Mikroorganismen eine Barriere beim Holzabbau, lediglich von Weißfäulepilzen wird es effektiv abgebaut, wodurch das Holz stark aufhellt („Weißfäule“). Braunfäuleerreger nutzen überwiegend die Cellulose, das übrigbleibende Lignin verleiht dem würfelig zerfallenden Holz eine rotbraune Farbe („Braunfäule“). Zur Verwertung von Hemicellulosen hingegen sind sehr viele Pilze befähigt. Hemicellulosen sind uneinheitliche, aus verschiedenen Pentosen, Hexosen und Uronsäuren bestehende Polysaccharide. In Laubhölzern überwiegen teils methylierte oder acetylierte Glucuronoxylane, in Nadelhölzern Galactoglucomannane. Die Ekto-Enzyme Xylanasen beziehungsweise Mannanasen spalten die Makromoleküle zu Oligomeren, die von den Hyphen aufgenommen und durch intrazelluläre Xylosidasen beziehungsweise Mannosidasen weiter hydrolysiert werden. Die Acetylgruppen werden durch Acetylerasen, die Methylglucuronsäurereste durch Glucuronidasen abgespaltet. Braunfäulepilze scheiden Oxalsäure aus, die zunächst einen Abbau der Seitenketten bewirken und dann die Hauptkette depolymerisieren soll.

Cellulose, das mengenmäßig als auch in seiner Verbreitung häufigste Biopolymer, besteht aus unverzweigten β -1,4-verknüpften Glucose-Ketten, die untereinander über Wasserstoffbrücken miteinander verbunden sind und so kristalline Bereiche bilden, die mit amorphen Bereichen abwechseln. Der enzymatische Cellulose-Abbau durch Pilze und andere Mikroorganismen wurde noch nicht im Detail geklärt. Wahrscheinlich werden die kristallinen Bereiche zunächst durch enzymatische Spaltung der Wasserstoffbrücken gelockert, bevor Endo- und Exo-Glucanasen die Ketten in komplexer Wirkung zu Gluco-Oligomeren und Cellobiose spalten, die von β -Glucosidasen (Cellobiasen) zu Glucose hydrolysiert werden. Die meisten Braunfäulepilze verfügen anscheinend nicht über das synergistisch arbeitende Endo-Exo-Glucanase-System, da sie rein kristalline Cellulose, wie sie beispielsweise in Baumwolle vorliegt, nicht verwerten. Cellulose innerhalb verholzter Zellwände depolymerisieren sie jedoch sehr rasch. Möglicherweise ist hierbei ein Redox-System aus Oxalsäure, Eisen-Ionen und Wasserstoffperoxid beteiligt, welches Hydroxyl-Radikale und andere reaktive Spezies bildet.

Lignin ist ein stark vernetztes hochmolekulares Phenylpropan-Derivat, das die interzellulären Hohlräume verholzender Pflanzengewebe ausfüllt. Nadelhölzer enthalten den überwiegend

aus Coniferylalkohol gebildeten Guajacyl-Typ, Laubhölzer außerdem den aus Sinapinalkohol gebildeten Syringyl-Typ. Die Grundbausteine sind über verschiedene Bindungstypen miteinander verknüpft. Das und der hohe Anteil aromatischer Ringe bewirkt die Resistenz des Lignins gegenüber den meisten mikrobiellen Enzymen. Am Lignin-Abbau durch Weißfäulepilze sind mehrere Enzym-Komplexe beteiligt, deren Wirkungsweise im Detail noch vielfach unklar ist. Lignin-Peroxidasen oxidieren im Zusammenspiel mit Wasserstoffperoxid aromatische Ringe zu instabilen Radikal-Kationen, die in Folgereaktionen zu Ketten- und Ringspaltungen führen. Laccasen, Phenoloxidasen und Mangan(II)-Peroxidasen oxidieren phenolische Strukturen. Versuche zum Nachweis dieser Enzyme werden in Abschnitt 4.2.2 beschrieben. (WEBER 1993 S. 335–340; SCHMIDT 1994 S. 61–75; MÜLLER 1997 b S. 161–175)

4 Pilze im Unterricht

4.1 Pilze im Biologieunterricht

4.1.1 Behandlung der Pilze im Lehrplan Biologie

Allgemein lässt sich feststellen, dass die Pilze im Vergleich zu Tieren und Pflanzen im Biologieunterricht eine untergeordnete bis keine Rolle spielen. Lediglich in den Lehrplänen einiger weniger Bundesländer (Saarland, Sachsen, Thüringen) wird diese Organismengruppe in einem Themenpunkt gesondert behandelt, wobei man sie entweder den Sporenpflanzen (Moose, Farne) zur Seite stellt und also gewissermaßen ganz im LINNÉschen Sinne den Kryptogamen zuordnet oder aber aus praktischen Gesichtspunkten aufgrund ähnlicher ökologischer, wirtschaftlicher, hygienischer und medizinischer Bedeutung gemeinsam mit den Bakterien behandelt.

Zumindest mittelbar jedoch finden Pilze in den meisten Bundesländern in zwei großen Themenkomplexen Erwähnung. Im Themenkomplex „Ökologie“ wird die Rolle der Destruenten und deren Beziehungen zu Produzenten und Konsumenten erörtert. Auch wird der Begriff Symbiose erklärt und als ein Beispiel dafür oft die Mykorrhiza genannt.

Im Themenkomplex „Stoff- und Energiewechsel“ wird bei der Besprechung der Assimilation der Atmung die Gärung gegenübergestellt und die alkoholische Gärung des Ascomyceten *Saccharomyces cerevisiae* (Bier-, Wein- oder Bäckerhefe) ausführlicher behandelt, in den meisten Biologielehrplänen auch als Experiment vorgeschlagen. In Hamburg und Sachsen wird Bierbrauen als Schülerexperiment beziehungsweise Wahlpflichtprojekt im Lehrplan angeboten.

Im Lehrplan für Thüringer Gymnasien ist den Pilzen in der Klassenstufe 7 in Punkt 2.2.4 „Bakterien, Pilze und Flechten“ ein Themenkomplex gewidmet. Hier sollen Bakterien und Pilze betrachtet, beschrieben und verglichen, der kausale Zusammenhang zwischen Bau, Lebensweise und Vorkommen dieser Organismengruppen erläutert, ihre Bedeutung als Destruenten im Kreislauf der Natur aufgezeigt und Möglichkeiten ihrer wirtschaftlichen Nutzung begründet werden. Die Pilze speziell sollen in ihrer Formenvielfalt betrachtet werden. Als Beispiele für ihre unterschiedlichen Erscheinungsbilder sollen Hutpilze, Schimmelpilze und Hefen vertieft behandelt werden, wobei auf deren Gestalt, den Zusammenhang zwischen Bau der Zellen und heterotropher Ernährung, Vorkommen, Wachstumsbedingungen, Fortpflanzung sowie Bedeutung als Nahrung für Mensch und Tier

und als Symbiosepartner für Pflanzen eingegangen werden soll. Wichtige Regeln für das Sammeln von Speisepilzen und deren Unterscheidung von giftigen und ungenießbaren Pilzen werden empfohlen. Die wirtschaftliche Bedeutung von Schimmelpilzen und Hefen als Krankheitserreger, Material- und Vorratsschädlinge und bei der Herstellung von Lebensmitteln und Antibiotika soll hervorgehoben, hygienische Maßnahmen sollen abgeleitet werden. In einem gesonderten Punkt sollen die Symbiose von Pilzen und Grünalgen als Flechten, deren Erscheinungsbilder, Vorkommen und ökologische Bedeutung besprochen werden.

In der Klassenstufe 8 sollen in Punkt 2.4.2 die „Lebensprozesse der Produzenten und Destruenten“ behandelt und die Beziehungen zwischen diesen und den Konsumenten aufgrund ihrer Stoffwechselfvorgänge abgeleitet werden. Im mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweig soll zudem das Anwenden mikroskopischer Arbeitstechniken und experimenteller Methoden als Grundlagen mikrobiologischen Forschens und Arbeitens geübt werden. Als Demonstrationsexperiment wird die alkoholische Gärung empfohlen. Die Pilze werden in diesem Themenkomplex nicht explizit erwähnt, es obliegt folglich dem Lehrer, ihnen bei der Behandlung ökologischer und mikrobiologischer Fragestellungen gesondert Beachtung zu schenken.

Grund- und Leistungsfach der Oberstufe beinhalten einen Themenkomplex 2.6.4 „Ökologie“. In diesem soll unter anderem die Stellung der Destruenten im Ökosystem in ihren Beziehungen zu Produzenten und Konsumenten vertiefend erläutert werden; die Pilze werden auch hier nicht explizit erwähnt.

Der Lehrplan für Thüringer Regelschulen ähnelt dem Lehrplan der Mittelstufe an Thüringer Gymnasien. In Klassenstufe 7 werden die Pilze in gleicher Weise und mit den gleichen Schwerpunkten in Punkt 2.2.4 „Bakterien und Pilze“ aufgeführt. In Kurs II der Klassenstufe 9 gibt es den Themenkomplex 2.5.1 „Lebensprozesse von Produzenten und Destruenten“, der ähnlich aufbereitet ist wie der entsprechende Komplex im Gymnasium Klasse 8; auch hier wird die alkoholische Gärung als Demonstrationsexperiment empfohlen, darüber hinaus soll auf die Bedeutung von Hefen als Krankheitserreger hingewiesen werden.

Im neu eingeführten Unterrichtsfach „Mensch – Natur – Technik“, das fächerverbindend in die Naturwissenschaften Biologie, Chemie und Physik einführt, werden im biologischen Teil lediglich Samenpflanzen und Wirbeltiere behandelt und alle anderen Organismen, so auch die Pilze, unbeachtet gelassen.

4.1.2 Weiterführende Ansätze zur Behandlung der Pilze im Biologieunterricht

Zahlreiche Veröffentlichungen befassen sich mit den Möglichkeiten, unterschiedlichste Aspekte des Themengebietes Pilze in den Biologieunterricht einzubringen. Einige Problemfelder werden dabei immer wieder aufgegriffen, so zum Beispiel das der Holzzersetzung durch Pilze. Behandelt werden die ökologische Rolle holzzersetzender Pilze im Stoffkreislauf der Natur, Parasitismus und Wirtsspezifität, morphologischer und chemischer Aufbau des Holzes und der Chemismus des enzymatischen Abbaus durch Pilze, die Abbautypen Weißfäule und Braunfäule sowie die Probleme Pilzinfektion, Pilzabwehr und Holzschutz, auch sollen sich die Schüler eine gewisse Artenkenntnis erarbeiten. Anregungen für Exkursionen werden gegeben, wobei von Vorteil ist, dass holzbewohnende Pilze das ganze Jahr über und auch im städtischen Lebensraum zu finden sind. Den meisten Publikationen liegen ausführlich ausgearbeitete Unterrichtsmaterialien (Informations- und Arbeitsblätter, einfache Bestimmungsschlüssel, Rezepte) bei, einigen auch Anleitungen für das Anlegen von Pilzkulturen und mikrobiologische Untersuchungen (SCHADEWALDT 1986; REIB 1987; MÜLLER, GERHARDT-DIRCKSEN 1997 c; NISS, PROBST 2000; ŠVECŮVÁ 2002). Des Weiteren spielen Ökologie und Naturschutz eine große Rolle, das geringe Wissen der Schüler über derlei Zusammenhänge wird beklagt, es werden Wege aufgezeigt, Schüler an diese Problematik heranzuführen und sich sowohl mit ökologischen Grundlagen (Konkurrenz zwischen Arten, abiotische und biotische Faktoren) am praktischen Beispiel als auch mit Gesetzesvorlagen und deren Umsetzung zu befassen (MÜLLER 1997 a; MÜLLER, GERHARDT-DIRCKSEN 1997 a–c und 2000). Weitere Artikel thematisieren die Bedeutung von Pilzen in der Biotechnologie (MÜLLER 2002 a–2003), Pilze in Volksglauben und Mythologie (HESSE, VOGT 1993) oder den Problemkreis Drogen, Sucht und neuronale Steuerung am Beispiel halluzinogener Pilze (MÜLLER 2000).

Die „Praxis der Naturwissenschaften – Biologie“ widmete den Pilzen 1992 ein eigenes Themenheft. Die Herausgeber und Verfasser propagieren den freilandbiologisch orientierten Unterricht, geben dem Leser Anregung und Anleitung für Vorbereitung, Durchführung und Auswertung von Pilzexkursionen nicht nur in der „freien“ Natur, sondern auch in der Stadt, und bieten dafür zahlreiche Informations- und Arbeitsblätter an. Mehrere Beiträge befassen sich mit der ökologischen Rolle der Pilze teils an speziellen Beispielen wie der Lebensgemeinschaft an einem Baumstumpf oder der Bedeutung der Mykorrhiza. Des Weiteren wird ein Einblick in Systematik und Evolution der Pilze gegeben, und auch Beiträge zur Chemie der Pilze fehlen nicht, indem die Problemfelder Speisepilze – Giftpilze –

Rauschpilze sowie Schwermetallakkumulation von Pilzen kurz behandelt werden. (GERHARDT-DIRCKSEN, MÜLLER 1992)

Nachdem „Unterricht Biologie“ bereits 1978 ein Heft „Pilze“ herausgab (MEIXNER 1978), erschien 15 Jahre später erneut ein Themenheft „Pilze im Naturhaushalt“ (PROBST 1993). Auch darin dominieren – dem Titel entsprechend – ökologische Themen. Neben allgemeinen Übersichtsartikeln enthält das Heft wiederum Beiträge über Holzzersetzung durch Pilze und über die Mykorrhiza, aber auch über Pilze in speziellen ökologischen Nischen wie Dungpilze oder nematodenfangende Pilze, eine Anregung für den Aufbau eines Dioramas mit selbstgefertigten Pilzmodellen, einen Mehrtagesversuch zum Befall von Pilzen mit Pilzmückenlarven sowie die Untersuchung von und Keimversuche mit Pilzsporen. Allen Beiträgen liegen Anleitungen für Unterrichtseinheiten mit ausführlichen Arbeitsmaterialien bei.

Überaus umfangreich und umfassend wird die gesamte Thematik in der Dissertationsschrift von SABINE MÜLLER behandelt. Ausgewählte Teilaspekte daraus wurden bereits vorab veröffentlicht (siehe oben). Die Arbeit mit dem Titel „Die Vermittlung ökologischer Phänomene und Zusammenhänge in der Sekundarstufe II am Beispiel der Höheren Pilze“ beinhaltet drei praktische Hauptschwerpunkte: eine Fragebogenstudie zum ökologischen Wissen bei Schülern, fachwissenschaftliche Untersuchungen zur Ökologie von Großpilzen und die Erarbeitung und Erprobung von Unterrichtseinheiten.

Gewissermaßen als Legitimationsgrundlage für die gesamte Arbeit wurde in Form einer Fragebogenstudie „eine empirische Untersuchung zum ökologischen Wissen von Schülerinnen und Schülern der gymnasialen Oberstufe“ durchgeführt. Dazu wurden 488 Schüler der Klassenstufen 12 und 13 aus 8 Gymnasien in Nordrhein-Westfalen und Sachsen-Anhalt befragt. Als Resultat der Studie konstatiert MÜLLER ein starkes Defizit im Wissen um ökologische Zusammenhänge. Zwar sei bei den Schülern ein grundsätzliches Interesse für ökologische Fragestellungen auszumachen, dieses würde jedoch nicht in nachhaltiges Wissen umgesetzt. „Eine Möglichkeit, diese Situation zu ändern“, sieht die Autorin „in einer für den schulischen Unterricht andersartigen Aufbereitung neuartiger Themen.“ (MÜLLER 1997 b S. 43) Sie empfiehlt, „bestimmte Themen an einer ausgewählten Organismengruppe zu erarbeiten, die sich erfahrungsgemäß gut zur exemplarischen Darstellung eignet“ (MÜLLER 1997 b S. 44), und zeigt dies in den nachfolgenden Kapiteln am Beispiel der Höheren Pilze.

Einen beträchtlichen Umfang nimmt die „Darstellung eigener fachwissenschaftlicher Untersuchungen“ „zur ökologischen Bedeutung Höherer Pilze im Ökosystem Wald“ ein. In einer mehrjährigen pilzökologischen Freilanduntersuchung wurden detaillierte Informationen

über generelle Ansprüche, besiedelte Lebensräume und Wechselbeziehungen von ca. 200 häufigen Pilzarten im Gebiet des Teutoburger Waldes aufgenommen, Zeigerarten für verschiedene Umweltparameter ausgewählt und die Sukzession bestimmter Lebensräume verfolgt. In Laboruntersuchungen an aus dem Freiland isolierten Pilzstämmen wurden weitere Erkenntnisse über das Wachstumsverhalten ausgewählter Arten unter verschiedenen Bedingungen, deren Enzymausstattung, den Einfluss eines Fungizides und die Interaktion der Pilzarten unter Kulturbedingungen gewonnen.

Auf Grundlage dieser Erkenntnisse wurden zu den drei Themenschwerpunkten „Vorkommen, Wachstum und Verbreitung Höherer Pilze“, „Holzzersetzende Pilze und ihre Abbauleistungen“ und „Anthropogene Beeinflussung der Organismen und ihrer Lebensräume“ jeweils drei Unterrichtseinheiten für Oberstufenkurse mit einem auf jeweils 15-20 Unterrichtsstunden veranschlagten Umfang entwickelt. Die Unterrichtseinheiten orientieren sich an den zum Themenkomplex Ökologie vorgegebenen Rahmenrichtlinien des Bundeslandes Nordrhein-Westfalen und beinhalten theoretische Vorüberlegungen, Literaturrechercheaufträge, Exkursionen, Bestimmungsübungen, Kartierungen, den Aufbau einer Klimastation zur Messung abiotischer Parameter, mikroskopische Untersuchungen, mikrobiologische Laborexperimente und zum Teil statistische Auswertung der Ergebnisse. Mit den neun aufeinander aufbauenden Unterrichtseinheiten soll eine nahezu vollständige Erarbeitung des Themenkomplexes Ökologie möglich sein, die Einheiten seien aber auch einzeln oder in veränderter Reihenfolge einsetzbar, selbst einzelne Passagen ließen sich herausgreifen und in den Unterricht integrieren. Bestimmte Teilelemente seien besonders für die Bearbeitung in einer Arbeitsgemeinschaft geeignet.

Nach Aussage der Autorin haben sich die Unterrichtseinheiten in der Praxis bewährt. Die weitgehende Möglichkeit zum selbständigen Arbeiten an ungewöhnlichen Themen und der hohe Praxisanteil wirkten sich sehr förderlich auf die Motivation der Schüler aus, so dass sie auch den für einige der Untersuchungen nötigen hohen Zeitaufwand und die zu leistende Mehrarbeit akzeptierten. Die Einheiten wurden mit Studenten, Lehrern und Schülern erprobt; leider fehlen detailliertere Informationen über Art und Umfang der Erprobung. Eine Evaluation fand nicht statt, es werden lediglich qualitative Aussagen zur überwiegend positiven Resonanz bei Lehrpersonen und Schülern gegeben. Als Probleme werden unter anderem die Materialkosten für die Laborarbeiten, zum Teil das zeitliche Limit an den Schulen, vor allem aber die fehlenden mykologischen, mikrobiologischen, cytologischen und enzymatischen Grundlagenkenntnisse von Schülern und auch Lehrern genannt. Deswegen sei

eine gute Vorbereitung der Unterrichtseinheiten unabdingbar, auch sei es sehr hilfreich, mit Forstämtern, Wetterdienst und anderen Institutionen zu kooperieren.

Für Vorbereitung und Durchführung der Unterrichtseinheiten werden den Lehrern detaillierte Hinweise gegeben, außerdem liegt der Arbeit ein sehr umfangreicher Materialienband bei. (MÜLLER 1997 b)

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass es ein reichhaltiges Angebot an Vorschlägen und Ausarbeitungen zur umfassenden Behandlung des Themas Pilze im Biologieunterricht gibt.

4.2 Pilze im Chemieunterricht

4.2.1 Behandlung der Pilze im Lehrplan Chemie

Eine Pilzart, die Bierhefe (*Saccharomyces cerevisiae*), wird in den Chemielehrplänen mehrerer Bundesländer bei der Behandlung der alkoholischen Gärung explizit genannt. In Thüringer Schulen wird die alkoholische Gärung in Klasse 9 unter Thema 2 „Alkohole und Carbonsäuren“ (Regelschulen) beziehungsweise Thema 4 „Organische Stoffe mit funktionellen Gruppen“ (Gymnasium) mit Verweis auf die entsprechende Thematik im Biologieunterricht eingeführt. Die Herstellungsverfahren von Ethanol sollen erläutert und die zugehörigen Wort- und Reaktionsgleichungen aufgestellt werden. Im Gymnasium wird die Thematik im Leistungsfach Klasse 11 im Themenkomplex 5 „Biochemie“ unter Punkt 5.2 „Stoff- und Energiewechsel der Zelle“ 5.2.1 „Dissimilation“ wieder aufgegriffen. Hier soll nun auch eine experimentelle Überprüfung der Vergärbarkeit von Kohlenhydraten und des PASTEUR-Effekts der Hefezelle stattfinden.

Ansonsten wird im Chemielehrplan auf Pilze und ihre StoffwechsellLeistungen nicht eingegangen.

4.2.2 Ansätze zur Behandlung der Pilze im Chemieunterricht

Veröffentlichungen zum Thema „Pilze im Chemieunterricht“ sind sehr rar. In einem nicht speziell an Lehrer gerichteten Artikel in „Chemie in unserer Zeit“ gibt WOLFGANG STEGLICH einen Einblick in die Welt der Pilzfarbstoffe. Darin schildert er auch kurz einige Experimente, die nicht für den Unterricht aufgearbeitet wurden, aber interessante Ansätze bieten. So beschreibt er das Herauslösen von Atromentin aus dem Samtfußkrempling (*Tapinella atrotomentosa*) mit Natronlauge, das Ausfällen des gelösten Farbstoffes durch Ansäuern und die Darstellung des violetten Monoanions durch Auflösen in Pyridin und Verdünnen mit

Wasser. Auch die Isolierung der Farbstoffe der Hexenröhrlinge (*Boletus luridus* und *B. erythropus*) durch Extraktion mit salzsaurem Ethanol und Ausschütteln mit Essigester sowie die Abtrennung des Hauptfarbstoffes Variegatsäure mittels Dünnschichtchromatographie werden beschrieben sowie eine Erklärung für die an frischen Pilzen beobachtbare Blauungsreaktion gegeben. Auch eine Darstellungsvariante des ebenfalls in den Pilzen enthaltenen roten Variegatorubins durch Oxidation von Variegatsäure mit Kupfer(II)-acetat in Eisessig wird erwähnt und die Entstehung des chromophoren Systems erklärt. Weiterhin beschrieben werden das auf Oxidation von Gyrocyanin beruhende Blauungssystem des Kornblumenröhrlings (*Gyroporus cyanescens*), die durch Dünnschichtchromatographie auftrennbaren Grevilline der Schmierröhrlinge (*Suillus*), die ebenfalls in dieser Gattung vorkommenden Farbstoffe Bovichinon und Tridentochinon sowie die Betalain-Farbstoffe des Roten Fliegenpilzes (*Amanita muscaria*) und der Saftlinge (*Hygrocybe*) (siehe auch Abschnitt 3.2.7). Des weiteren geht STEGLICH etwas ausführlicher auf mögliche Biosynthesewege ein, macht anhand eines Schemas die gemeinsame biogenetische Wurzel der genannten Farbstoffe aus L-Tyrosin anschaulich und nennt auch hierzu einige Experimente. Beispielsweise lässt sich Atromentin in wässriger Lösung durch oxidative Ringverengung mit Rotem Blutlaugensalz $K_3[Fe(CN)_6]$ unter katalytischer Wirkung der im Leitungswasser enthaltenen Calcium-Ionen in Gyroporin, ein Oxidationsprodukt des Gyrocyanins, überführen. Abbildung 6 zeigt schematisch die Biosynthesewege zu den Pilzfarbstoffen und in welchen verwandtschaftlichen Beziehungen diese zueinander stehen. Beschlossen wird der Artikel mit einer Auflistung weiterer in Pilzen vorkommender Farbstofftypen. (STEGLICH 1975)

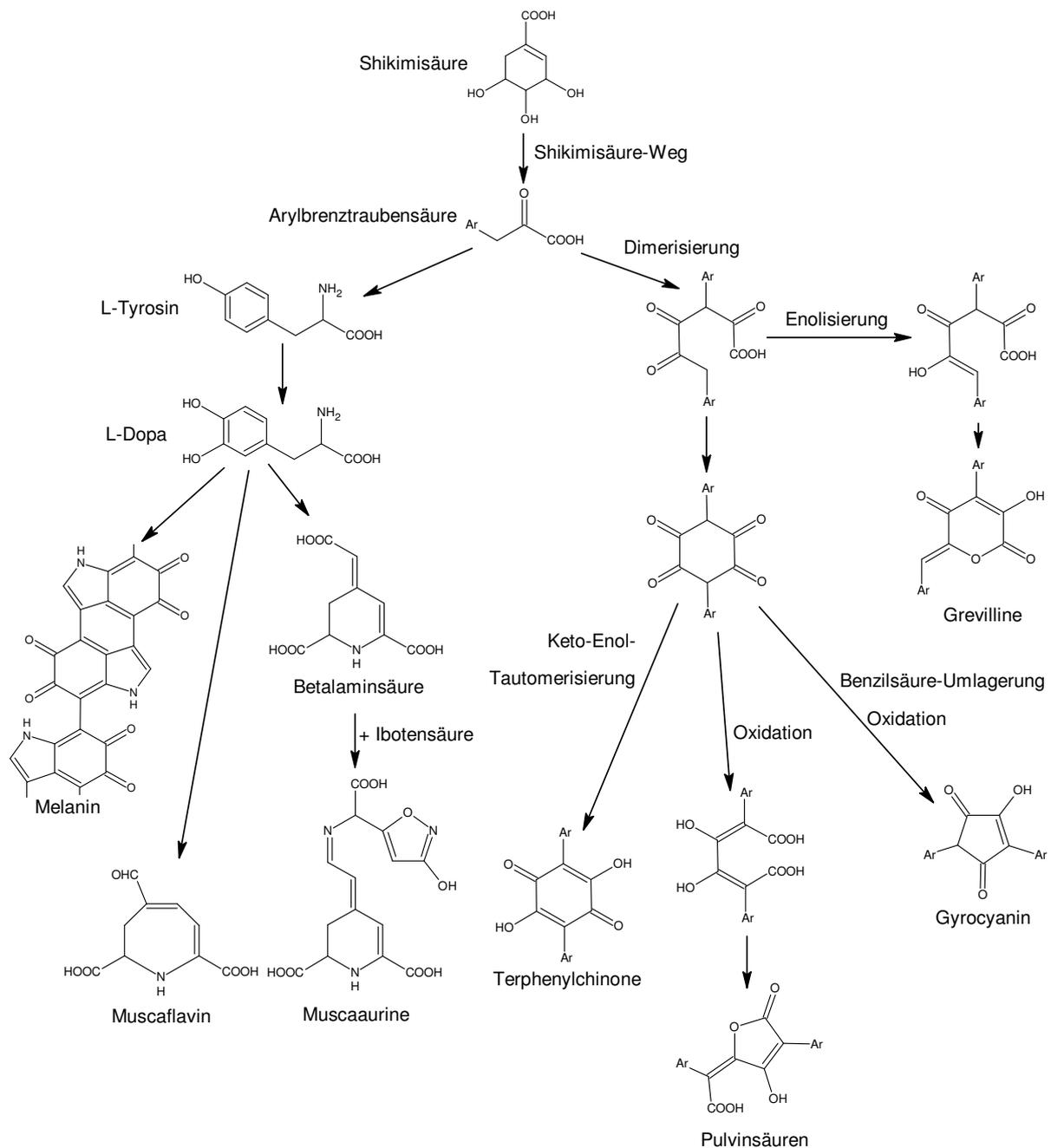


Abbildung 6: Pilzfarbstoffe – Schema der biosynthetischen verwandtschaftlichen Beziehungen (nach STEGLICH 1975)

Als speziell auf den Chemieunterricht ausgerichtete Publikation kann das Themenheft „Chemie der Pilze“ der „Praxis der Naturwissenschaften – Chemie“ genannt werden. In diesem sind Beiträge zu sehr unterschiedlichen Aspekten des Themas vereint. Ein Beitrag des Herausgebers schildert die Erforschung und Nutzung von Naturstoffen auf dem heiß umkämpften Pharma-Markt am Beispiel der Strobilurine, einer antibiotischen beziehungsweise fungiziden Wirkstoffgruppe aus dem Kiefernzapfenrübling (*Strobilurus tenacellus*) (LATZEL 2000 S. 7–14). Ein Beitrag von BRANDL befasst sich mit der

Biolumineszenz von bestimmten Pilzarten und geht auf die chemischen Hintergründe dieses Phänomens ein (LATZEL 2000 S. 15–18). Die Thematik „Magische Pilze“ wird von OTT-SPÖRLEIN ausführlich behandelt, indem Inhaltsstoffe und deren pharmakologische Wirkung, der kulturell tradierte Gebrauch halluzinogener Pilze und deren mögliche Nutzung als auch ihr Missbrauch in unserer heutigen Kultur eingehend und durchaus kritisch besprochen werden. Im Vergleich der kulturellen Einbettung dieser Drogen bei indigenen Völkern und in unserer Gesellschaft wird insbesondere die moderne Suchtprävention thematisiert (LATZEL 2000 S. 22–30).

Zwei Beiträge widmen sich historisch-literarischen Themen und können folglich als fächerübergreifende Vorlage zum Deutsch- und Geschichtsunterricht dienen. In „Eine chemische Mord(s)geschichte“ von ROTH wird DOROTHY L. SAYERS Kriminalroman „Die Akte Harrison“ aus chemisch-mykologischem Blickwinkel kritisch hinterfragt. Darin geht es um die Aufklärung eines als Pilzvergiftung getarnten Mordes, indem mit der damals (1930) neuen Methode der Polarimetrie racemisches synthetisches Muscarin von optisch aktivem natürlichem Muscarin unterschieden wurde. Die fachlichen Schwächen des Romans werden aufgezeigt: Die damals postulierten Muscarinstrukturen enthalten kein asymmetrisches Atom und sind folglich optisch inaktiv. Erst Jahre nach Erscheinen des Romans wurde die tatsächliche Struktur von in der Tat optisch aktivem Muscarin aufgeklärt, es erwies sich allerdings auch, dass dieses im Fliegenpilz in viel zu geringen Konzentrationen enthalten ist, um eine hinreichende Giftwirkung zu entfalten, dass diese vielmehr durch Ibotensäure und Muscimol verursacht wird. (LATZEL 2000 S. 30–33)

In „Mykologisches bei Goethe“ erinnert der Herausgeber an GOETHES Interesse an der *Pietra fungaja* und deren Analyse durch DÖBEREINER und regt an, diese Untersuchungen mit heutigen Schulmitteln nachzustellen (LATZEL 2000 S. 35–36). Problematisch dürfte allerdings die Beschaffung der *Pietra fungaja* sein, die nicht eben häufig gefunden wird. Ausführlicher wird auf die *Pietra fungaja* (bei DÖBEREINER *Pietra fungaria*) und deren Analyse in Abschnitt 3.1 eingegangen.

Drei der Beiträge im Themenheft sind experimentell ausgerichtet. Im ersten Beitrag schildern PÜTZ, HEINZ und MAIERS, drei Schülerinnen einer Realschule in Nordrhein-Westfalen, ihre Forschungsarbeit „Chromatographische Untersuchung des roten Fliegenpilzfarbstoffes“, für die sie im Landeswettbewerb „Jugend forscht – Schüler experimentieren“ Chemie I den zweiten Preis erhielten. Sie untersuchten die Löslichkeit des Farbstoffes in unterschiedlichen Lösungsmitteln, sein Verhalten bei unterschiedlichen pH-Werten und führten dünnschicht- und kreidechromatographische Untersuchungen durch. Aus der Wasser- und

Ethanollöslichkeit und der Unlöslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln konnten sie zunächst Carotinoide, aus der ausbleibenden Farbänderung bei Säure- oder Base-Zugabe auch Anthocyane ausschließen und als wahrscheinliche farbgebende Komponente eine Betalain-Struktur annehmen. Chromatographisch wiesen sie weiterhin nach, dass es sich nicht um einen einheitlichen Farbstoff, sondern ein Gemisch aus mindestens zwei oder drei Komponenten handelt. Etwas befremdlich muten lediglich die von einem kooperierenden Apotheker inspirierten Versuche an, aufgrund der angeblich laut Literatur ähnlichen Wirkung auf das vegetative Nervensystem des Menschen chromatographisch einen Zusammenhang zwischen den roten Fliegenpilzfarbstoffen und einem wässrigen Johanniskrautextrakt festzustellen. (LATZEL 2000 S. 2–7)

HELBLING beschreibt die „Synthese eines Pilzaromas (1-Octen-3-ol)“ und der analogen Verbindungen 1-Nonen-3-ol und 1-Nonen-3-on mittels GRIGNARD-Synthese. Er geht von den entsprechenden Vinylaldehyden und Bromalkanen aus, im Falle von 1-Octen-3-ol also von 2-Propenal (Acrolein) und 1-Brompentan. Die Versuchsanleitung ist detailliert und nachvollziehbar ausgeführt, auch die dünn-schichtchromatographische Untersuchung des Reaktionsproduktes und eventueller Nebenprodukte wird ausführlich beschrieben. Der synthetische Reaktionsweg sowie die Biosynthese von 1-Octen-3-ol werden skizziert. Es ist bekannt, dass GRIGNARD-Synthesen etwas experimentelles Geschick und Erfahrung benötigen und folglich weniger für „Anfänger“ geeignet sind. HELBLING propagiert die Durchführung mit Leistungskursschülern und beruft sich dabei auf vorangegangene Veröffentlichungen (WOLF 1988, HELBLING 1997). Aus dem Artikel geht allerdings nicht hervor, ob der Verfasser die beschriebenen Versuche auch mit Schülern erprobt hat. Als äußerst problematisch sind die verwendeten Ausgangsstoffe einzuschätzen: Acrolein ist zwar in Spuren in der Umwelt weit verbreitet und trägt zum Beispiel zum Aroma vieler Lebens- und Genussmittel bei, als Ausgangsstoff für Synthesen ist es jedoch für Schulen schwer zu beschaffen, vor allem aber die hohe Toxizität und nachgewiesene Mutagenität diskreditieren es für den Einsatz in Schulversuchen. Sollen also diese Synthesen als Schülerexperiment durchgeführt werden, müssen Alternativen zur beschriebenen Versuchsführung gefunden werden. In Abschnitt 5.7 wird eine eigene Durchführung dieses Versuches beschrieben. (LATZEL 2000 S. 19–21)

Im Beitrag „Mikrobielle Materialzerstörung – ein einfacher Versuch“ schildert MÜLLER den gravimetrischen Nachweis des Angriffs von Mikroorganismen auf verschiedene Metalle und Kunststoffe. Die Proben werden über mehrere Monate hinweg in feuchter Erde aufbewahrt und regelmäßig gewogen. Ein Masseverlust deutet auf Materialabbau hin. Die dafür verantwortlichen Mikroorganismen werden nicht weiter spezifiziert, es wird kaum zwischen

Bakterien und Pilzen unterschieden. Allerdings wird in knapper Form der Versuch beschrieben, diese Organismen auf Agar zu kultivieren. (LATZEL 2000 S. 34–35)

Einige der in den biologiedidaktischen Veröffentlichungen (Abschnitt 4.1.2) beschriebenen Versuche sind ebenfalls für einen Einsatz im Chemieunterricht geeignet. Vor allem die Ausarbeitungen von SABINE MÜLLER zur Stoffwechselaktivität Höherer Pilze lassen sich sehr gut in das Thema „Enzyme“ des Themenkomplexes „Biochemie“ einbinden (in Thüringer Gymnasien Leistungsfach Klasse 11 Punkt 5.1.1). Da Pilze ihre Nahrung nicht wie Tiere inkorporieren, sondern nur in Form kleiner Moleküle osmotroph durch die Zellmembranen hindurch aufnehmen können, müssen sie der Ernährung dienende Makromoleküle außerhalb ihrer Zellen „verdauen“, indem sie Enzyme in das Substrat abgeben, die diese Moleküle zerlegen und so das Substrat abbauen. Diese Ekto-Enzyme lassen sich in relativ einfachen Laborversuchen nachweisen. Dafür müssen die zu untersuchenden Pilze kultiviert werden, was bei vielen saprotrophen Arten auf Malzagar recht gut gelingt. Je nach nachzuweisendem Enzym werden dem Agar entsprechende Nährstoffe zugesetzt. Nach ca. sieben Tagen Inkubationszeit (Wachstumszeit des Pilzmycels nach dem Überimpfen) lässt sich der Abbau dieser Nährstoffe mit Hilfe geeigneter Nachweisreagenzien sichtbar machen.

Im folgenden werden die Nachweise der Aktivitäten von Protease, Amylase, Pektinase, Cellulase, β -Glucosidase, Fetthydrolase, Phenoloxidasen, Laccase und Lignin-Peroxidasen, wie sie in der Arbeit von MÜLLER durchgeführt wurden, kurz skizziert.

Für den Nachweis von Proteasen wird der Malzagar-Nährboden mit Gelatinezusatz hergestellt. Infolge des Abbaus der Gelatine klärt sich der ansonsten trübe Agar im Umkreis des Mycels auf. Durch Überfluten mit einer gesättigten Ammoniumsulfat-Lösung, mit der im Nährboden ein Niederschlag entsteht, der die Trübung verstärkt, tritt die Klarzone um das Mycel noch deutlicher hervor.

Für den Amylase-Nachweis wird ein stärkehaltiger Malzagar-Nährboden bereitet und mit Iod-Kalium-Iodid-Lösung überflutet. Der so blauviolett eingefärbte Nährboden hellt sich im Bereich des Stärkeabbaus um das Mycel auf.

Pektinase (Polygalacturonase) lässt sich in einem pektinhaltigen Malzagar nachweisen, indem dieser nach der Inkubationszeit mit Hexadecyltrimethylammoniumbromid überflutet wird. Nach weiteren 3 Tagen hat sich mit nicht abgebautem Pektin ein Niederschlag gebildet, während um das Mycel infolge Pektinabbaus eine Klarzone verbleibt.

Die Aktivität von Cellulase wird in einem cellulosehaltigen Malzagar-Nährboden durch Einfärben mit Kongorot-Lösung nachgewiesen. Nach Überfluten mit Natriumchlorid-Lösung wird der Bereich abgebauter Cellulose um das Mycel durch eine Entfärbung nach Gelblich bis

Blassrot im ansonsten tiefrot gefärbten Nährboden sichtbar. Allerdings darf Kongorot aufgrund seiner Toxizität und Kanzerogenität an Schulen grundsätzlich nicht mehr verwendet werden.

Zum Nachweis von β -Glucosidase wird ein Malzagar mit Arbutin (4-Hydroxyphenyl- β -D-Glucopyranosid) hergestellt und mit Eisen(III)-chlorid-Lösung versetzt. Bei Spaltung des Arbutins durch die β -Glucosidase wird das Aglycon Hydrochinon frei und reagiert mit Eisen(III)-Ionen zu einem braunen Farbkomplex.

Fetthydrolase (Lipase) wird in einem Malzagar mit Zusatz von Glycerin-Tributyrat nachgewiesen. Durch diesen Zusatz erscheint der Agar trüb, im Bereich des Abbaus um das Mycel entsteht ein klarer Hof.

Für den Nachweis von Phenoloxidasen werden zwei Methoden beschrieben. In ersterer wird ein Malzextrakt-Tanninsäure-Agar hergestellt, bei Aktivität von Phenolperoxidasen bildet sich um das Impfstück durch Bildung hochpolymerer Kondensationsprodukte eine braune Zone, deren Breite und Farbintensität als halbquantitatives Kriterium angesehen werden kann. Bei zweiter Methode wird ein Malzagar nach Beimpfen und Inkubation mit einer ethanolischen Guajac-Harz-Lösung betropft. Bei positivem Nachweis bildet sich infolge Oxidation der im Guajac-Harz enthaltenen α -Guajaconsäure innerhalb kurzer Zeit (< 2 Minuten) ein blauer Farbstoff (Furoguajacinblau). Langsamere Blaufärbung ist als negativer Nachweis zu werten.

Die Aktivität von Laccasen wird durch Betropfen des inkubierten Malzagar-Nährbodens mit ethanolischer α -Naphthol-Lösung nach dreitägiger Beobachtung durch eine purpurrötliche bis braune Verfärbung des Mycels infolge Oxidation des α -Naphthols nachgewiesen. Farbintensität und Schnelligkeit der einsetzenden Verfärbung können als halbquantitatives Kriterium angesehen werden.

Zum Nachweis der Lignin-Peroxidasen wird das aktiv wachsende Mycel mit einem Gemisch wässriger Lösungen von Wasserstoffperoxid und Pyrogallol betropft und drei Tage beobachtet. Lignin-Peroxidasen katalysieren eine Vielzahl verschiedener Reaktionen, die insgesamt zu einer gelbbraunen Farbreaktion führen.

Fällt der Nachweis eines Enzymes negativ aus, muss das nicht zwangsläufig heißen, dass die getestete Pilzart nicht zur Bildung dieses Enzyms befähigt ist, sondern lediglich, dass dieses nicht als Ekto-Enzym an die Umgebung abgegeben wird. Welche Enzyme von Pilzen tatsächlich gebildet und eingesetzt werden, hängt auch stark von den Umweltbedingungen ab. Dennoch lassen sich anhand der Ergebnisse dieser Versuche bei Einbeziehung der natürlichen Habitate der Pilze gut die Strategien der verschiedenen Pilzarten zur Erschließung von

Nahrungsquellen in Bezug auf Konkurrenzkraft, die Besetzung ökologischer Nischen und weitere Kriterien diskutieren. Amylasen, Proteasen und Lipasen beispielsweise, die zum Abbau der weitestverbreiteten Grundstoffe Stärke, Proteine und Lipide benötigt werden, lassen sich wahrscheinlich in allen saprotrophen Pilzarten nachweisen. Selbst Mykorrhizapilze, die aufgrund ihrer Symbiose mit Bäumen nicht zwingend auf den Abbau von Substratnährstoffen angewiesen sind, bilden diese Enzyme. Ebenso verbreitet unter Pilzen ist das Enzym Polygalacturonase, das den Abbau von Pektinen katalysiert. Cellulase (allgemein) beziehungsweise β -Glucosidase dienen dem Abbau von Cellulose und spielen folglich vor allem bei holzzersetzenden Pilzen eine wichtige Rolle. Phenoloxidasen, Laccasen und Lignin-Peroxidasen gehören zum für den Abbau von Lignin verantwortlichen Enzymkomplex und werden folglich in Weißfäuleerregern gefunden (zum Unterschied von Brautfäule und Weißfäule siehe Abschnitt 3.3). (MÜLLER 1997 b S. 161–175; MÜLLER, GERHARDT-DIRCKSEN 1997 c)

Nach MÜLLER funktionieren all diese Nachweise recht gut, auch kommen die Schüler mit den Anforderungen sterilen Arbeitens beim Anfertigen der Nährböden und Anlegen der Pilzkulturen im allgemeinen gut zurecht, arbeiten gewissenhaft und konzentriert (MÜLLER 1997 b S. 340). Da sich in diesen Versuchen in besonderem Maße Mikrobiologie und Biochemie vereinen, sollte auf eine enge Kooperation von Biologie- und Chemieunterricht Wert gelegt werden.

5 Schulexperimente mit Pilzen

Die Entwicklung von Schulexperimenten zur Chemie mit Pilzen ist ein Schwerpunkt und Ziel dieser Arbeit. Nachdem die Möglichkeiten der Behandlung der Pilze im Biologieunterricht durch zahlreiche zum Teil sehr umfangreiche Arbeiten weitgehend ausgeschöpft wurden (siehe Abschnitt 4.1), sollte diese Arbeit für den Chemieunterricht fortgesetzt werden. Es wurde versucht, ein vielfältiges Angebot von Versuchen zusammenzustellen, die unterschiedliche Facetten sowohl der Chemie von Pilzen als auch schulexperimentellen Arbeitens beinhaltet. So werden neben ubiquitär vorkommenden Grund- und Nährstoffen für Pilze typische sowie art- oder gattungsspezifische Naturstoffe untersucht. Entsprechend lassen sich einige Experimente mit nahezu jedem Pilz, also im einfachsten Fall mit Kulturchampignons aus dem Supermarkt durchführen, für andere Versuche werden bestimmte Pilzarten benötigt, die nicht kommerziell erhältlich sind, sondern in der Natur gesammelt werden müssen. Für letztere ist daher eine Zusammenarbeit mit Pilzexperten sehr zu empfehlen. Einige Versuche stellen das handwerkliche Schaffen in den Vordergrund und sind daher schon im Grundschulbereich einsetzbar, andere verlangen fundiertere chemische Kenntnisse oder Übung im chemischen Experimentieren und sind folglich nur in der Sekundarstufe II oder in Spezialgymnasien sinnvoll durchzuführen. Die überwiegende Mehrzahl der Versuche sollte jedoch von Schülern eines normalen Gymnasiums oder einer Regelschule gut zu bewältigen sein.

Viele der hier vorgestellten Experimente wurden mit Hilfe von Lehramtsstudenten im Rahmen von Lehrveranstaltungen erarbeitet¹. Wichtige Vorarbeiten wurden auch in Examensarbeiten von Absolventen unseres Lehrstuhls geleistet (RITTER 2009, SEEBER-KAHL 2010).

Die Versuche sind thematisch geordnet. Die einzelnen Themen können im Rahmen von Projekten oder Lernzirkeln durchgeführt werden. Es ist jedoch ohne weiteres möglich, einzelne Versuche herauszugreifen und an entsprechender Stelle im Unterricht zu integrieren. Auch lassen sich einzelne Versuche aus verschiedenen Themen thematisch neu kombinieren. Auf besondere Bezugspunkte zu Versuchen in anderen Abschnitten wird an entsprechenden Stellen verwiesen. Zumeist empfiehlt sich die Zusammenarbeit mit anderen Unterrichtsfächern, vor allem mit der Biologie. Die in Abschnitt 5.2 beschriebenen Versuche zum Beispiel haben aber auch Anknüpfungspunkte an Physik und Kunst, die in den

¹Insbesondere Seminar und Praktikum „Lernwerkstatt Chemie“ im Sommersemester 2008 zum Thema „Naturstoffe“ und im Wintersemester 2008/2009 zum Thema „Chemie mit Pilzen“

Abschnitten 5.3, 5.4, 5.5 und 5.6 beschriebenen an Kunst und Geschichte, um nur einige der Möglichkeiten zu nennen.

Versuche zur alkoholischen Gärung mit der Bierhefe (*Saccharomyces cerevisiae*), einem Ascomyceten, gehören zum Standardrepertoire der schulexperimentellen Praxis. Anhand der alkoholischen Gärung lässt sich die Abhängigkeit der Enzymaktivität von Temperatur und anderen Faktoren einfach nachweisen, die RGT-Regel kann experimentell hergeleitet, Stoffumsätze können im zeitlichen Verlauf quantitativ beziehungsweise halbquantitativ erfasst werden. Da solche Versuche bereits ausgiebig beschrieben wurden und auch Eingang in die Lehrpläne fanden, sollen sie in der vorliegenden Arbeit keine Rolle spielen.

Ein Versuch zum Nachweis des Celluloseabbaus durch den Kulturechampignon (*Agaricus bisporus*) wird in der Staatsexamensarbeit von STEPHANIE SEEBER-KAHL beschrieben (SEEBER-KAHL 2010). Zahlreiche weitere Experimente zum Nachweis der Enzymaktivität von Pilzen und ihren daraus resultierenden Stoffwechselleistungen sowie ausführliche Anleitungen zum Anlegen von Pilzkulturen finden sich in der Dissertationsschrift und den verschiedenen Veröffentlichungen von SABINE MÜLLER (MÜLLER 1997 b; MÜLLER, GERHARDT-DIRCKSEN 1997 a; MÜLLER 2002 a)

In der vorliegenden Arbeit werden mikrobiologische Experimente nicht berücksichtigt, sie beschränkt sich auf Versuche mit den Fruchtkörpern von Großpilzen, also vorwiegend zu den Basidiomyceten, in selteneren Fällen zu den Ascomyceten gehörigen Pilzen mit makroskopisch großen Fruchtkörpern.

Nachweisreaktionen für allgemeine Grund- und Nährstoffe, also hauptsächlich Kohlenhydrate, Proteine und Fette, zuzüglich einiger lebensmittelanalytischer Untersuchungen werden in Abschnitt 5.1 beschrieben. Es handelt sich zumeist um bekannte und etablierte, nur geringfügig modifizierte Schulexperimente. Als Probenmaterial können durchweg Kulturechampignons, aber auch beliebige andere Pilzarten verwendet werden. Abschnitt 5.2 thematisiert die Farbigkeit von Pilzen und einige Reaktionen, die zu Farbigkeit führen. Selbstverständlich kann es sich dabei nur um eine sehr beschränkte Auswahl handeln. In Abschnitt 5.3 wird die Herstellung von Tintlingstinte und in Abschnitt 5.4 die Herstellung von Porlingspapier sowie dessen chemische Unterscheidung von herkömmlichem Papier beschrieben. Abschnitt 5.5 widmet sich der umfangreichen Thematik der Textilfärbung mit Pilzen, Abschnitt 5.6 der nicht minder umfangreichen Thematik der Zunderherstellung aus Zunderschwamm sowie der (prä-)historischen Feuererzeugung mit Hilfe von Stahl, Stein und Zunder. In Abschnitt 5.7 wird die Synthese von Pilzaroma mittels GRIGNARD-Synthese beschrieben.

Tabelle 1 zeigt Einsatzmöglichkeiten dieser Experimente im Chemieunterricht. In der linken Spalte werden vom Lehrplan vorgegebene beziehungsweise vorgeschlagene Unterrichtsthemen aufgelistet und in Klammern dahinter die Themenpunkte, unter denen diese im Thüringer Lehrplan für Regelschulen (RS) und Gymnasien (Gym.) erscheinen, in der rechten Spalte stehen dazu passende Versuche.

Ausführliche bebilderte Arbeitsmaterialien und Versuchsanleitungen zu den beschriebenen Schulexperimenten befinden sich im Materialband.

Tabelle 1: Möglicher Einsatz der Schulexperimente im Lehrplan Chemie

Unterrichtsthema	Versuch
Verbrennungsvorgänge/Oxidationen/Verbrennen von Stoffen an der Luft und in reinem Sauerstoff (RS Kl. 7 Th. 5; Gym. Kl. 8 Th. 5.1) Entzünden von Feuer/Entstehung, Bekämpfung und Verhütung von Bränden (RS Kl. 7 Th. 6; Gym. Kl. 8 Th. 5.1) Redoxreaktionen (RS Kl. 7 Th. 7; Gym. Kl. 8 Th. 5.1)	Zunder aus Zunderschwamm (Abschnitt 5.6)
Ethanol/Alkohole (RS Kl. 9 Th. 2.1; Gym. Kl. 9 Th. 4.1)	Alkoholische Gärung mit Bierhefe (nicht in dieser Arbeit; unter anderem SEEBER-KAHL 2010)
Nährstoffe/Organische Stoffe mit funktionellen Gruppen (RS Kl. 9 Th. 4.1; Gym. Kl. 9 Th. 4 und Kl. 11 Th. 3)	Nachweis von allgemeinen Grund- und Nährstoffen in Pilzen (Abschnitt 5.1)
Stoff- und Energiekreisläufe (RS Kl. 10 Th. 3.7 und 5.2; Gym. Kl. 10 Th. 3.4)	Nachweis der Stoffwechseleistungen von Pilzen (nicht in dieser Arbeit; MÜLLER 1997 b)
Reaktionsarten (RS Kl. 10 Th. 4.3; Gym. Kl. 10 Th. 4.2)	Proteinnachweis (Abschnitt 5.1.4), Nachweis ungesättigter Fettsäuren (Abschnitt 5.1.7), Nachweis von Vitamin C (Abschnitt 5.1.8) Farbreaktionen (Abschnitt 5.2)
Chemie und Umwelt (RS Kl. 10 Th. 5.1)	Nachweis der Stoffwechseleistungen von Pilzen (s. o.); Schwermetallbelastung von Pilzen (kein Versuch beschrieben)
Umweltbelastung durch Schwermetallverbindungen (Gym. Kl. 11 Th. 1.3)	Schwermetallbelastung von Pilzen (kein Versuch beschrieben)
Koordinationschemische Verbindungen (Gym. Kl. 11 Th. 2)	Farbreaktionen (Abschnitt 5.2) Färben mit Pilzen (Abschnitt 5.5)
Säure-Base-Gleichgewichte in wässriger Lösung (Gym. Kl. 11 Th. 2) Löslichkeitsgleichgewichte (Gym. Kl. 11 Th. 3)	Farbreaktionen (Abschnitt 5.2)
Farbstoffe (Gym. Leistungskurs Kl. 11 Th. 3.4)	Farbreaktionen (Abschnitt 5.2) Färben mit Pilzen (Abschnitt 5.5)
Biochemie (Gym. Leistungskurs Kl. 11 Th. 5): Enzyme (Gym. Leistungskurs Kl. 11 Th. 5.1.1) Hormone und Vitamine (Gym. Leistungskurs Kl. 11 Th. 5.1.2) Stoff- und Energiewechsel der Zelle (Gym. Leistungskurs Kl. 11 Th. 5.2)	Nachweis der Stoffwechseleistungen von Pilzen (s. o.) Nachweis von Vitamin C (Abschnitt 5.1.8) Nachweis der Stoffwechseleistungen von Pilzen (s. o.); Alkoholische Gärung mit Bierhefe (s. o.) Nachweis von allgemeinen Grund- und Nährstoffen in Pilzen (Abschnitt 5.1) Farbreaktionen (Abschnitt 5.2) Synthese von Pilzaroma (Abschnitt 5.7)

5.1 Nachweis von allgemeinen Grund- und Nährstoffen in Pilzen

Die in diesem Unterkapitel vorgestellten Versuche umfassen zum Großteil gängige Schulversuche, die im Biologieunterricht ab Klassenstufe 8 (Nährstoffe) und im Chemieunterricht ab Klassenstufe 9 (organische Verbindungen mit funktionellen Gruppen) eingeführt und im Zuge des Spiralcurriculums unter anderem in Klasse 11 (Zusammenhang von chemischer Bindung, Struktur und Eigenschaften von organischen Stoffen) wiederholt und vertieft werden. Ergänzt werden diese Versuche um einige in der Schule weniger übliche, den Themenkreis abrundende lebensmittelanalytische Untersuchungen.

Als Probenmaterial können durchweg Kulturchampignons dienen, die als Handelspilze gegenüber den meisten anderen Pilzarten den Vorteil haben, ganzjährig verfügbar und auch dem nicht Pilzkundigen zugänglich zu sein.

Die Nachweise lassen sich größtenteils sowohl direkt auf dem (angeschnittenen) Pilz als auch in Lösung durchführen. Zur Herstellung der Lösung werden die Pilze in Stücke geschnitten und in Wasser entweder gekocht und dekantiert oder püriert und filtriert. Die Filtration des Pilzbreies durch ein handelsübliches Küchentuch ist der Filtration durch Filterpapier vorzuziehen, weil letzteres zu schnell verstopft (SEEBER-KAHL 2010).

Als etablierte, im Lehrplan verankerte Schulversuche eignen sich die Versuche dieses Unterkapitels in besonderem Maße für den unmittelbaren Einsatz im lehrplanorientierten Biologie- und Chemieunterricht. Durch die ganzjährige Verfügbarkeit und den geringen Preis der für diese Versuche durchweg geeigneten handelsüblichen Kulturchampignons gibt es überdies keine Probleme bei der Beschaffung von Probenmaterial.

5.1.1 Stärkenachweis

Der bekannte Stärkenachweis mit Lugolscher Lösung, bei dem durch Bildung einer Einlagerungsverbindung aus Iod und Amylose Blaufärbung eintritt, fällt bei Pilzen negativ aus, da sie als Speicherkohlenhydrat nicht wie die Pflanzen Stärke bilden, sondern dem tierischen Glykogen verwandte Glucane (HEGNAUER 1962 S. 104). Diese ergeben mit Iod lediglich eine Braunfärbung. Selbstverständlich sollten auch stärkehaltige Proben zum Vergleich untersucht werden.

5.1.2 Cellulosenachweis

Der Cellulosenachweis mit Chlorzinkjodidlösung, beruhend auf Bildung einer blauviolett gefärbten Einlagerungsverbindung analog zur Reaktion von Stärke mit Lugolscher Lösung, fällt bei Pilzen negativ aus, da sie anstelle von Cellulose Chitin enthalten (HEGNAUER 1962

S. 104). Zum Vergleich sollten pflanzliche Proben untersucht werden, in denen der Cellulosenachweis positiv ausfällt.

Ein ähnlich einfacher Chitinnachweis konnte leider nicht gefunden werden. Die im Chitin enthaltenen Aminogruppen reagieren mit Ninhydrin zu einem blauvioletten Farbstoff; in gleicher Weise reagieren aber auch die Proteine, eine Unterscheidung ist somit nicht möglich (siehe dazu auch Abschnitt 5.4). Eine vollständige Abtrennung der Proteine dürfte sich mit in der Schule verfügbaren Mitteln schwerlich bewerkstelligen lassen. Denkbar wäre der enzymatische Abbau mit Pronase. Die resultierenden freien Aminosäuren und Oligopeptide ließen sich mit Wasser herauslösen. Eine andere Möglichkeit wäre die Hydrolyse des Chitins unter relativ milden Bedingungen, bei denen die Proteine nicht angegriffen werden, zum Beispiel mit Trichloressigsäure. Dann könnten die Abbauprodukte, bei saurer Hydrolyse unter anderem Glucosamin, chromatographisch aufgetrennt und mit Referenzsubstanzen verglichen werden. Derart aufwendige Untersuchungen dürften jedoch allenfalls in einem Spezialgymnasium sinnvoll durchführbar sein. Chitin kann auch mit heißen Alkalien zu Chitosan deacetyliert werden, das mit Lugolscher Lösung eine rotbraune Färbung ergibt (GRIFFIN 1994 S. 53). Da allerdings Lugolsche Lösung selbst bereits eine rotbraune Farbe aufweist, wird dieser Nachweis für Schüler wenig überzeugend sein.

5.1.3 Glucosenachweis

Glucose kommt in Pilzen nur in relativ geringer Menge in freier Form vor, da sie vorrangig zu höhermolekularen Kohlenhydraten wie Glucanen und Chitin umgesetzt wird (HEGNAUER 1962 S. 103–105). Für eine deutlich positive Nachweisreaktion reicht die Glucosekonzentration jedoch.

Der Glucosenachweis erfolgt in bekannter Weise als FEHLING-Probe. Die Pilzprobe wird zunächst in kleine Stücke geschnitten und in Wasser gekocht, um die Glucose herauszulösen. Diese kann nun mit der FEHLINGSchen Lösung unter Bildung des roten Kupfer(I)-oxidniederschlages reagieren.

Alternativ können auch Pilzscheiben für ca. 20 Minuten in FEHLINGSche Lösung eingelegt werden. Die Ionen dringen in die Pilzzellen ein und reagieren beim anschließenden vorsichtigen Erhitzen der Pilzscheibe mit der Glucose. Der rote Niederschlag zeigt sich dann direkt auf beziehungsweise in der Pilzscheibe, ist aber in der Regel nur sehr undeutlich zu erkennen, da er von der Blauviolett-färbung der Biuret-Reaktion überdeckt wird. Fotografische Abbildungen der FEHLING-Probe in der Lösung und auf dem Pilz sind in der Versuchsanleitung im Materialband enthalten.

Die Reaktion könnte natürlich auch auf andere reduzierende Zucker zurückzuführen sein, Glucose ist jedoch auch in Pilzen deren häufigster Vertreter.

5.1.4 Proteinnachweis

Dass Pilze proteinreich sind, ist allgemein bekannt. Deshalb sind Pilze als Probenmaterial für den Proteinnachweis mittels Xanthoprotein-, Biuret- oder Ninhydrinreaktion geradezu prädestiniert. Fotografische Abbildungen dieser Protein-Nachweise in der Lösung und auf dem Pilz sind in den Versuchsanleitungen im Materialband enthalten.

Xanthoproteinreaktion

Da Pilzproteine aromatische Aminosäuren wie Phenylalanin und Tyrosin enthalten (SOUCI, FACHMANN, KRAUT 2008), fällt die Xanthoproteinreaktion, die auf der Nitrierung aromatischer Ringe durch konzentrierte Salpetersäure beruht, positiv aus. Der Nachweis lässt sich sowohl in Lösung als auch direkt auf dem Pilz durchführen; in jedem Fall ist die markante Gelbfärbung zu beobachten.

Biuretreaktion

In der Biuretreaktion reagieren peptidisch gebundene Aminosäuren mit Kupfer(II)-Ionen zu einer violetten Komplexverbindung. Der Farbumschlag vom Blau der hydratisierten Kupfer(II)-Ionen zum Violett der Komplexverbindung ist vor allem für unerfahrene Schüler nicht immer leicht und eindeutig zu erkennen. In verdünnten Probelösungen wird dieser Farbumschlag noch undeutlicher, weshalb diese Reaktion am besten direkt auf dem Pilz durchgeführt werden sollte.

Ninhydrinreaktion

Die Ninhydrinreaktion ist ein sehr empfindlicher Nachweis für Proteine und Aminosäuren. Sowohl in Lösung als auch direkt auf dem Pilz ist nach Zugabe des Ninhydrinreagenzes und Erwärmen die Bildung des blauvioletten Farbstoffes zu beobachten. In gleicher Weise reagiert mit Ninhydrin auch Chitin, da dieses ebenfalls sekundäre Aminogruppen enthält. Direkt auf dem Pilz ist die Violett-färbung also auf Reaktion sowohl der Proteine als auch des Chitins zurückzuführen, in wässriger Lösung hingegen beruht sie ausschließlich auf der Reaktion löslicher Proteine und Aminosäuren.

5.1.5 Nachweis der Aminosäuren durch Dünnschichtchromatographie

Pilze enthalten kaum freie Aminosäuren. Um die Aminosäuren in den Proteinen nachzuweisen, müssen diese zunächst hydrolysiert werden. Das geschieht durch Einwirkung von halbkonzentrierter Salzsäure über einen Tag bei 95 °C. Das Hydrolysat wird filtriert, dann durch Abdampfen die Salzsäure entfernt. Aus dem Rückstand wird durch Lösen in wenig Wasser die Probenlösung erhalten.

Eindimensionale Dünnschichtchromatographie

Die Probenlösung und einige Aminosäurelösungen als Referenz werden nebeneinander auf der Startlinie der DC-Platte aufgetragen. Als Laufmittel dient ein Gemisch von 1-Butanol, Eisessig und Wasser im Verhältnis 4:2:1. Auch andere Laufmittel werden in der Literatur angegeben.

Der Nachweis der Aminosäuren auf dem Chromatogramm erfolgt mit Ninhydrin-Sprühareagenz. Abbildung 7 zeigt schematisch ein Chromatogramm mehrerer Aminosäuren und des Hydrolysates eines Pilzproteins („Probe“) im Vergleich. Als Laufmittel wurde ein Gemisch von Propanol und Wasser im Verhältnis 4:1 verwendet. Eine eindeutige Zuordnung der Aminosäuren ist in einem solch komplexen Gemisch kaum möglich.

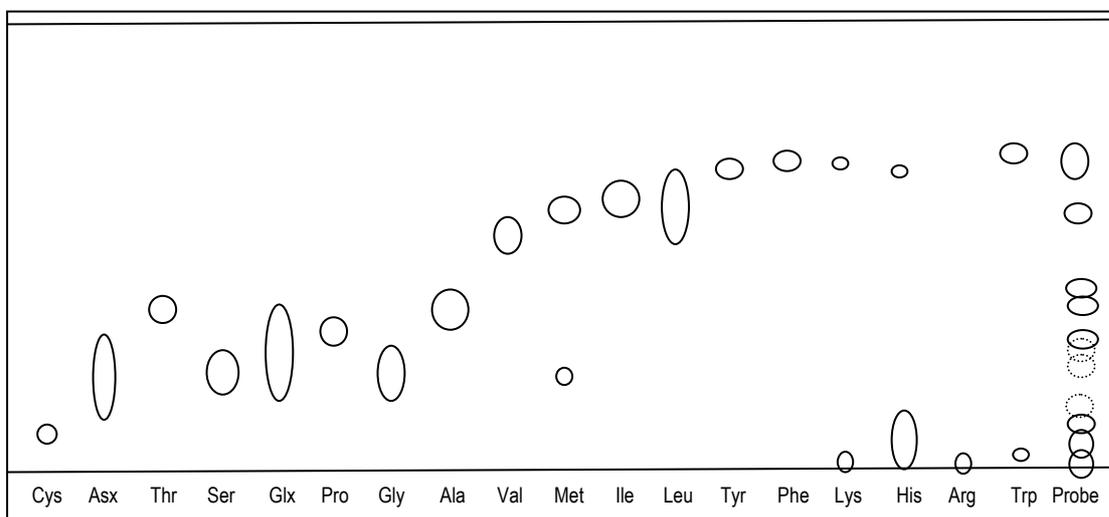


Abbildung 7: Dünnschichtchromatogramm einiger Aminosäuren und des Hydrolysates eines Pilzproteins

Zweidimensionale Dünnschichtchromatographie

Durch die Nutzung eines zweiten Laufmittels kann mit der zweidimensionalen Dünnschichtchromatographie eine zusätzliche Auftrennung erreicht werden, wodurch sich gerade komplexe Aminosäuregemische noch besser untersuchen lassen. Die Probe wird auf dem Startpunkt der quadratisch zugeschnittenen DC-Platte aufgetragen. Das Chromatogramm

wird zunächst im ersten Laufmittel und dann um 90° gedreht in der zweiten Dimension im zweiten Laufmittel entwickelt, der Nachweis erfolgt wieder mit Ninhydrin-Sprühreagenz.

Die Zuordnung der erhaltenen Flecke zu den Aminosäuren kann über den Vergleich mit eindimensionalen Referenzchromatogrammen erfolgen. Das liefert natürlich nicht 100%ig sichere Resultate, da unterschiedliche Chromatogramme nur bedingt miteinander verglichen werden können. Zumindest das gleiche Laufmittel muss verwendet werden, um eine Vergleichbarkeit überhaupt zu ermöglichen. Sicherer ist ein gemeinsames Auftragen von Referenzlösungen mit der Probenlösung. Die Flecke der als Referenz genutzten Aminosäuren erscheinen dann verstärkt. Nachteil dieser Methode ist allerdings die Notwendigkeit der Durchführung mehrerer zeitintensiver Chromatographieversuche für die Zuordnung mehrerer Aminosäuren.

Als erstes Laufmittel dient zum Beispiel ein Gemisch von 1-Propanol und Wasser im Verhältnis 4:1 oder von 1-Butanol, Eisessig und Wasser im Verhältnis 3:1:1, als zweites Laufmittel ein Gemisch von Phenol und Wasser im Verhältnis 3:1. Beim Umgang mit Phenol ist Hautkontakt strikt zu meiden.

Um die gegenüber der eindimensionalen Dünnschichtchromatographie besseren Trennmöglichkeiten zu verdeutlichen, sollen die in Pilzprotein enthaltenen Aminosäuren Arginin, Cystin und Valin in ihrem Laufverhalten verglichen werden (Abbildung 8).

Bei Laufmittel 1 (1-Propanol, Wasser 4:1) haben Arginin und Cystin nahezu gleiche Rf-Werte von ca. 0,02–0,03, Valin hingegen einen Rf-Wert von 0,53. Arginin und Cystin lassen sich unter diesen Bedingungen folglich kaum trennen, Valin von ersteren beiden hingegen sehr gut. Bei Laufmittel 2 (Phenol, Wasser 3:1) kehren sich die Verhältnisse um: Arginin und Valin haben ungefähr gleiche Rf-Werte von ca. 0,5, werden also nicht getrennt, Cystin mit einem Rf-Wert von ca. 0,16 unterscheidet sich davon sehr deutlich. In der Kombination beider Laufmittel auf zwei Dimensionen werden diese drei Aminosäuren also sehr gut getrennt und hinterlassen drei gut unterscheidbare Flecke.

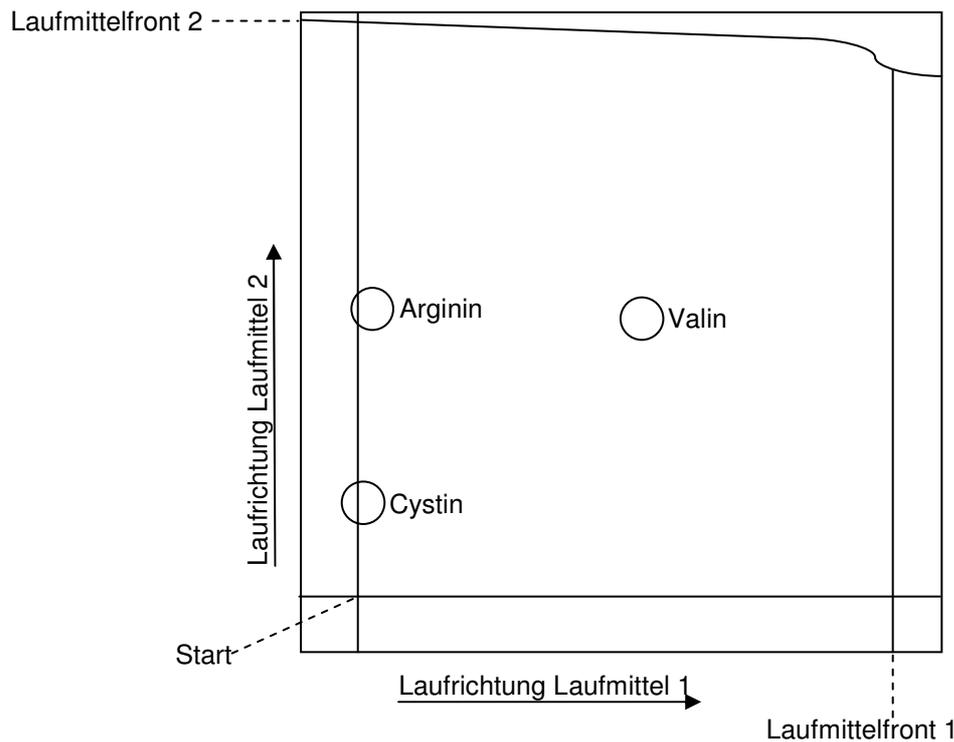


Abbildung 8: Zweidimensionale Dünnschichtchromatographie von Arginin, Cystin und Valin

Da es sich bei der Dünnschichtchromatographie um ein relativ fortgeschrittenes chemisches Analyseverfahren handelt, für das Schüler ohne entsprechende Vorkenntnisse sehr wahrscheinlich wenig Verständnis aufbringen werden, ist eine Einbeziehung dieser auch recht zeitintensiven Versuche lediglich in der Sekundarstufe II sinnvoll. Vor allem für die Erklärung der bei der Chromatographie ablaufenden Vorgänge sind Kenntnisse über die Polarität von Lösungsmitteln, Wasserstoffbrückenbindungen, Verteilungsgleichgewichte und anderes notwendig.

5.1.6 Fettextraktion

Fett dient Pilzen als wichtiger Nährstoffspeicher (HEGNAUER 1962, S. 106). Der Fettnachweis mit der bekannten Fettfleckprobe wird allerdings kaum gelingen, dafür ist die Fetтанreicherung in den Hyphenzellen zu gering. Allerdings lässt sich das Fett aus Pilzen mit einem geeigneten Lösungsmittel nahezu quantitativ extrahieren. Geeignete Lösungsmittel sind Ether oder Petrolether; letztere sollten für den Schulversuch bevorzugt werden, da sie im Gegensatz zu Ether nicht die Gefahr der Bildung explosiver Peroxide bergen.

Bei einer einfachen Extraktion wird die zerkleinerte Pilzprobe im Lösungsmittel mindestens 20 Minuten unter Rückfluss gekocht. Höhere Ausbeuten werden zumeist mit einer Soxhlet-Extraktion erzielt, in welcher das Probenmaterial in mehreren Zyklen „ausgelaugt“ wird.

Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Fettrückstand kann ausgewogen werden. Der prozentuale Fettgehalt F ergibt sich nach folgender Formel:

$$F(\%) = 100 \cdot (m_2 - m_1) / E$$

Dabei ist m_1 die Masse des leeren, trockenen Kolbens (mit Siedesteinchen) vor der Extraktion in g, m_2 die Masse des Kolbens mit Fett nach beendeter Extraktion und Trocknung in g und E die Probeneinwaage in g. Durch diese direkte Extraktion wird lediglich das sogenannte freie Fett erfasst. Um auch die beispielsweise an Proteine oder Kohlenhydrate gebundenen Lipide zu extrahieren, ist ein Säureaufschluss notwendig, danach wird durch Extraktion der Gesamtfettgehalt ermittelt, in welchem die – möglicherweise durch die Säureeinwirkung chemisch veränderten – freien und gebundenen Lipide sowie im Lösungsmittel lösliche Begleitstoffe erfasst sind. (MATISSEK, STEINER, FISCHER 2010 S. 30–35)

Es ist zu empfehlen, für die Fettextraktion getrocknete Pilze zu verwenden. Diese lassen sich gut in einer Mühle zerkleinern, wodurch die Oberfläche beträchtlich vergrößert und damit die Ausbeute entscheidend verbessert wird. Außerdem ist der freie Fettgehalt in getrockneten Pilzen auf je nach Art ca. 1–5 % gegenüber ca. 0,1–0,5 % in frischen Pilzen erhöht. In Tabelle 2 wird ein typisches Ergebnis eigener Untersuchungen dargestellt.

Tabelle 2: Soxhlet-Extraktion des Fettes von Kulturchampignons

Kolben + Siedesteine vor Extraktion	112,26 g
Einwaage getrockneten, pulverisierten Champignons in Soxhlet-Hülse	9,79 g
Kolben + Siedesteine + Fett nach Soxhlet-Extraktion (7 h, Petrolether 40–80 °C) und Abdampfen des Lösungsmittels	112,38 g
→Fettausbeute	0,12 g
→Fettgehalt in Champignons (Trockenmasse)	ca. 1,2 %

Dieser Versuch ist seines hohen Zeitbedarfes wegen nicht für eine einzelne Unterrichtsstunde, wohl aber für ein Projekt geeignet. Um die Schüler nicht unnötig zu langweilen, sollte der Versuch „nebenherlaufen“, während die Schüler mit anderen Versuchen beschäftigt sind.

5.1.7 Nachweis ungesättigter Fettsäuren in Pilzfett

Pilzfett besteht zu einem beträchtlichen Teil aus Glyceriden ungesättigter Fettsäuren, insbesondere Linolsäure und Ölsäure (SOUCI, FACHMANN, KRAUT 2008 S. 993–1013; siehe Abschnitt 3.2.4). Die in diesen enthaltenen Doppelbindungen können einfach durch Entfärbung von Bromwasser nachgewiesen werden. Das Pilzfett wird mit etwas Bromwasser versetzt und geschüttelt. Zwischen den Doppelbindungen und Brom findet eine elektrophile Addition unter Bildung bromierter Fettsäuren statt. Das Bromwasser entfärbt sich. Zu beachten ist, dass entsprechend der geringen verfügbaren Menge Pilzfettes nur wenig Bromwasser zugegeben werden darf, sonst liegt Brom unter Umständen im Überschuss vor

und wird nicht vollständig in der Reaktion verbraucht, weswegen eine Entfärbung des Bromwassers ausbleibt.

5.1.8 Nachweis von Vitamin C

D-Ascorbinsäure (Vitamin C) ist in allen höheren Organismen, so auch in Pilzen vorhanden. Für einfache Nachweisreaktionen lässt sich die stark reduzierende Wirkung nutzen. Ein besonders empfindlicher Nachweis beruht auf der Reduktion von Eisen(III)- zu Eisen(II)-Ionen und darauf folgender Reaktion mit Kaliumhexacyanoferrat(III) (Rotes Blutlaugensalz) zu Berliner Blau. Dieser Nachweis lässt sich sehr gut als Tüpfeltest durchführen, indem die Probe, also zum Beispiel ein halbiertes Champignon, auf ein mit Eisen(III)-chlorid getränktes und getrocknetes Filterpapier gedrückt und dieses Filterpapier anschließend mit Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung besprüht wird. Dort, wo die Eisen-Ionen durch Ascorbinsäure reduziert wurden, also im Bereich der Probe, färbt sich das Filterpapier blau. Eine fotografische Abbildung des Versuchsergebnisses ist in der Versuchsanleitung im Materialband enthalten. Diese Reaktion ist allerdings sehr unspezifisch, genau genommen handelt es sich nicht um einen Nachweis von Ascorbinsäure, sondern allgemein um einen Nachweis reduzierender Substanzen.

5.1.9 Wassernachweis

Das in Pilzen reichlich enthaltene Wasser lässt sich mit Cobaltchlorid-Papier nachweisen, indem die Schnittfläche eines durchgeschnittenen Pilzes auf das mit Cobalt(II)-chlorid getränkte und dann getrocknete Filterpapier gedrückt wird. Durch das aus der Schnittfläche austretende Wasser wird das wasserfreie blaue Cobaltsalz in das blassrosafarbene Hexahydrat überführt. Eine fotografische Abbildung des Versuchsergebnisses ist in der Versuchsanleitung im Materialband enthalten. Obwohl der Versuch gut mit deutlich sichtbarem Ergebnis funktioniert und einfach durchzuführen ist, eignet er sich für den Schulgebrauch nur bedingt. Schülern ist der Umgang mit Cobaltsalzen wegen deren Giftigkeit sowie krebserzeugenden und erbgutverändernden Wirkung grundsätzlich verboten, für gebärfähige Frauen bestehen Tätigkeitsbeschränkungen. Der Versuch ließe sich also lediglich als Lehrerdemonstrationsexperiment durchführen. Die Tatsache, dass Frischpilze Wasser enthalten, dürfte allgemein bekannt sein, weshalb der qualitative Nachweis des Wassers kaum Erstaunen hervorrufen wird. Von einem Einsatz dieses Versuches im Unterricht ist also eher abzuraten.

5.1.10 Bestimmung des Wasser- beziehungsweise Trockensubstanzgehaltes

Der Wassergehalt ist die in einem Lebensmittel enthaltene Menge Wasser. Ermitteln lässt sich der Wassergehalt durch Trocknung und Differenzwägung. Dabei können andere leichtflüchtige Inhaltsstoffe einen höheren Wassergehalt vortäuschen. Auch durch bei erhöhter Temperatur stattfindende chemische Umsetzungen, zum Beispiel MAILLARD-Reaktionen, entstehendes Wasser wird miterfasst und führt zu einem höheren Wassergehalt. Daher wird statt des Wassergehalts zumeist der Trockensubstanzgehalt angegeben, womit alle nichtflüchtigen Inhaltsstoffe, hauptsächlich also Kohlenhydrate, Lipide, Proteine und Mineralstoffe, erfasst werden.

Die Pilze werden zur Vergrößerung der Oberfläche in dünne Scheiben geschnitten, eingewogen und im Trockenschrank bei 103 °C bis zur Massekonstanz getrocknet. Der prozentuale Trockensubstanzgehalt T ergibt sich nach folgender Gleichung:

$$T(\%) = 100 \cdot m_{tr} / E$$

Dabei ist E die Einwaage der frischen Probe und m_{tr} die Probenmasse nach beendeter Trocknung. Der prozentuale Wassergehalt W entspricht der Differenz des Trockensubstanzgehaltes zu 100 %:

$$W(\%) = 100(\%) - T(\%)$$

(MATISSEK, STEINER, FISCHER 2010 S. 12–13)

Verfälschungen des Ergebnisses durch miterfasste flüchtige Verbindungen können vernachlässigt werden, da ihr Anteil in Pilzen sehr gering ist; auch chemische Reaktionen in der Probe finden bei dieser Trocknungstemperatur nur in vernachlässigbarem Ausmaß statt.

Verfügt die Schule nicht über einen Trockenschrank, ist ein Dörrgerät für Lebensmittel eine preiswerte Alternative, die zu vergleichbaren Ergebnissen führt. Auch in einem gut regelbaren Backofen lässt sich die Trocknung eventuell durchführen, die meisten Herde erreichen allerdings auch auf niedrigster Stufe bereits zu hohe Temperaturen, wodurch in den Pilzen unerwünschte Reaktionen einsetzen. Werden die Pilze hingegen bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet, geben sie das in ihnen enthaltene Wasser unter Umständen nur unvollständig ab, als Resultat wird dann ein scheinbar höherer Trockensubstanzgehalt beziehungsweise ein entsprechend geringerer Wassergehalt erhalten; das Ergebnis ist sehr von den Umgebungsbedingungen (Temperatur, Luftfeuchte) abhängig. Bei Frischpilzen liegt der Wassergehalt üblicherweise bei ca. 90 % (Trockenmassegehalt entsprechend ca. 10 %), ist allerdings je nach Witterung und Lagerbedingungen starken Schwankungen unterworfen. Tabelle 3 zeigt typische Ergebnisse eigener Untersuchungen.

Tabelle 3: Bestimmung des Wassergehalts von Kulturchampignons

	Trocknung im Trockenschrank (103 °C, 18 h)	Trocknung im Dörrgerät (50 °C, 8 h)	Trocknung bei Raumtemperatur (21 °C, 4 d)
Einwaage frischer Champignons	108,0 g	104,0 g	107,7 g
Masse getrockneter Champignons	8,6 g	9,0 g	9,3 g
→Trockenmassegehalt	8,0 %	8,6 %	8,6 %
→Wassergehalt	92,2 %	91,4 %	91,4 %

Da für eine erfolgreiche Durchführung dieses Versuches kein chemisches Vorwissen erforderlich ist, lässt er sich praktisch in allen Klassenstufen im Rahmen eines entsprechenden Projektes oder einer passenden Unterrichtsthematik (zum Beispiel Inhaltsstoffe von Lebensmitteln) als Schülerexperiment einbinden. Der Versuch passt nicht in den zeitlichen Rahmen einer Einzel- oder Doppelstunde; empfehlenswert ist die Durchführung an zwei aufeinanderfolgenden Tagen: der Versuch wird vorbereitet und angesetzt, die Trocknung erfolgt über Nacht, am nächsten Tag wird ausgewogen und ausgewertet. Die Lufttrocknung bei Raumtemperatur dauert länger, hierfür müssen je nach Temperatur und Luftfeuchtigkeit mehrere Tage veranschlagt werden.

5.1.11 Bestimmung des Aschegehaltes

Die Asche ist der Rückstand, der nach der vollständigen Verbrennung der organischen Bestandteile der Probe erhalten wird. Im Idealfall entspricht der Aschegehalt dem Mineralstoffgehalt der Probe. Pilzen haften jedoch oft Verunreinigungen (Sand, Ton) an, und auch Kohlepartikel aus unvollständigen Verbrennungsvorgängen können das Ergebnis verfälschen. Dieser Rückstand wird daher als Rohasche oder besser als Glührückstand bezeichnet. Der sogenannte Reinaschegehalt ergibt sich aus der Differenz aus Rohaschegehalt und dem Gehalt an Verunreinigungen und Kohlepartikeln, ist aber aufgrund schwieriger Trennbarkeit im Schulmaßstab eher hypothetischer Natur.

Die getrockneten Pilze werden in eine bis zur Massenkonstanz vorgeglühte Porzellan- oder Magnesiaschale eingewogen und im Muffelofen bei 550 °C (oberhalb 600 °C treten Verluste an Alkalichloriden auf) bis zur Massekonstanz, die zumeist nach ca. 2 h erreicht ist, verascht. Die Asche sollte nun weiß aussehen. Ist kein Muffelofen vorhanden, kann die Probe auch vorsichtig mit dem Bunsenbrenner verascht werden, was allerdings aufgrund möglichen Probenverlustes zu größeren Fehlern führen kann. Der prozentuale Glührückstand beziehungsweise Aschegehalt G wird aus Differenzwägung nach folgender Gleichung berechnet:

$$G (\%) = 100 \cdot (m_2 - m_1) / E$$

Dabei ist m_1 die Masse der leeren Schale in g, m_2 die Masse von Schale und Probe nach Veraschung in g und E die Probeneinwaage in g. (MATISSEK, STEINER, FISCHER 2010 S. 16–18)

Der Gesamtmineralstoffgehalt variiert je nach Pilzart und Alter der Fruchtkörper, er wird in der Literatur zumeist mit 4–20 % der Trockenmasse angegeben. Der Glührückstand oder Rohaschegehalt fällt dementsprechend etwas höher aus. Für Kulturchampignons werden üblicherweise Werte von ca. 10 % der Trockenmasse erhalten. Tabelle 4 zeigt ein typisches Ergebnis eigener Untersuchungen.

Tabelle 4: Bestimmung des Glührückstandes von Kulturchampignons

Tiegelmasse	21,435 g
Einwaage getrockneten, pulverisierten Champignons	14,380 g
Tiegel + Glührückstand (Bunsenbrenner, ca. 4 h bis Gewichtskonstanz)	22,780 g
→ Glührückstand	1,345 g
→ Glührückstand prozentual in der Trockenmasse	ca. 9,4 %

5.1.12 Nachweis von Mineralstoffen mittels Flammprobe

Die Flammprobe zum Nachweis von Alkali- und Erdalkalielelementen lernen Schüler zum Teil bereits in der Grundstufe – dort freilich noch als rein visuelles Phänomen ohne chemischen Hintergrund – kennen. Bereits im ersten Jahr Chemieunterricht, also in Thüringen in der 7. Klasse in der Regelschule beziehungsweise in der 8. Klasse am Gymnasium, werden die Themen Atombau, Elektronenkonfiguration und die damit verbundene Ordnung der Elemente im Periodensystem behandelt und in den Folgejahren weiter vertieft. Damit werden die chemischen Grundlagen gegeben, um das Phänomen Flammenfärbung zu erklären: Durch thermische Anregung werden Außenelektronen auf höhere Energieniveaus gehoben, was eine Absorption jener Wellenlängen zur Folge hat, die ebenjener Energiedifferenz entsprechen. Beim Abkühlen „fallen“ die angeregten Elektronen in ihren ursprünglichen Zustand zurück und geben die Anregungsenergie in Form von Licht ebendieser Wellenlänge wieder ab.

Pilze enthalten sehr viel Kalium; Natrium und Calcium treten demgegenüber in weitaus geringeren Mengen auf (ZELLNER 1907 S. 3–10). Wird an einer veraschten Pilzprobe die Flammprobe durchgeführt, ist erwartungsgemäß die rotviolette Flammenfärbung zu beobachten, die von angeregten Kalium-Ionen herrührt. Eine fotografische Abbildung dieser Flamme ist in der Versuchsanleitung im Materialband enthalten. Obwohl Natrium in Pilzen nur in vergleichsweise geringeren Konzentrationen vorkommt, dominiert bei Betrachtung durch ein Spektroskop zumeist die Natrium-D-Doppellinie bei 589,0/589,6 nm, da diese

besonders intensiv ist. Daneben ist aber auch die purpurrote Kalium-Doppellinie bei 766,5/769,9 nm deutlich zu erkennen.

Die Flammprobe gehört zu den einfachsten qualitativen Nachweisen von Mineralstoffen und lässt sich daher mit den in der Schule vorhandenen Mitteln ohne großen Aufwand durchführen.

Sicher wäre es interessant, auch den Schwermetallgehalt von Pilzen experimentell zu prüfen, weil davon in den Medien wiederholt berichtet wird. Jedoch ist der Gehalt an toxischen Schwermetallen selbst bei stark belasteten Pilzen so gering, dass ein Nachweis im Schulmaßstab mit vertretbarem Aufwand kaum gelingen wird. Eigene diesbezügliche Versuche verliefen ergebnislos. Möglich wären allerdings der Carbonat-Nachweis durch Ansäuern und Nachweisen des entstehenden Kohlenstoffdioxids mit Barium- oder Calciumhydroxid-Lösung sowie der Chlorid-Nachweis mit Silbernitrat-Lösung nach Neutralisieren der Asche mit verdünnter Salpetersäure.

5.2 Farbreaktionen

Die Vielfalt der Farben gehört zu den auffälligsten Erscheinungen der Pilzwelt. Mit Pilzfarbstoffen lassen sich besonders anschauliche, visuell wirkungsvolle Versuche durchführen. In der Praxis spielen diese zum einen bei der Bestimmung von Pilzen eine wichtige Rolle, da viele Farbstoffe gattungs- oder artspezifisch gebildet werden. Zum anderen können bestimmte Inhaltsstoffe, zum Beispiel Giftstoffe, mittels Farbreaktionen nachgewiesen werden. Auch für die mikroskopische Untersuchung von Pilzen oder den Nachweis von Pilzhyphen in befallenem Holz und anderen Substraten spielen die Reaktionen bestimmter Zellbestandteile mit Farbstoffen eine bedeutende Rolle. Die hier vorgestellten Beispiele stellen natürlich nur eine kleine Auswahl möglicher Experimente dar. Weiterführende Informationen können der mikrobiologischen Literatur entnommen werden (zum Beispiel ERB, MATHEIS 1983 S. 20–30).

Die chemisch-physikalischen Grundlagen der in den folgenden Abschnitten beschriebenen Farbreaktionen sind Löslichkeits-, Säure-Base- und Redox-Gleichgewichte von hochgradig ungesättigten organischen Verbindungen mit zahlreichen funktionellen Gruppen und daraus resultierende Änderungen der Elektronenverteilung im Molekül. Zwar werden Redox-Reaktionen bereits in Klasse 8, Säure-Base-Reaktionen sowie die Chemie organischer Verbindungen in Klasse 9 eingeführt, jedoch werden Reaktionen von Pilzfarbstoffen als Einstiegsexperimente für besagte Themen kaum geeignet sein, da es sich um zumeist sehr

spezielle Verbindungen mit für Ungeübte recht unübersichtlichen Molekülstrukturen handelt. Im Leistungsfach Klasse 11 allerdings führt der Lehrplan für Thüringer Gymnasien unter Thema 3 „Zusammenhang von chemischer Bindung, Struktur und Eigenschaften bei ausgewählten Stoffen“ auch den Punkt 3.4 „Farbstoffe“ an. Hier sollen die Entstehung von Farben, Modellvorstellungen vom Licht und typische Elektronenanordnungen in organischen Farbstoffen als Ursache für spezifische Absorptionswirkungen sowie das Absorptionsverhalten und dessen Verschiebung im sichtbaren Bereich in Abhängigkeit von der Grundstruktur, den funktionellen Gruppen und dem pH-Wert erörtert und Absorptions- und Emissionsspektren verglichen werden. Die Begriffe chromophore Gruppen und Mesomerie werden eingeführt und das Elektronengasmodell für konjugierte π -Elektronensysteme wird angewendet, auch ein partieller Gebrauch des Molekülorbitalmodells (MO-Schema) soll erfolgen. Pilzfarbstoffe eignen sich beispielhaft für die Behandlung dieser Thematik sehr gut, da sie eine große Formenvielfalt bieten und dabei die typischen Strukturelemente organischer Farbstoffe stets gut erkennen lassen. Chromophore, Auxochrome, bathochrome Verschiebung und Mesomerie lassen sich am Beispiel der Molekülstruktur von Pilzfarbstoffen anschaulich verdeutlichen und üben.

Als schwierig könnte sich die Beschaffung der Pilze gestalten, da die für diese Versuche geeigneten Arten im allgemeinen nicht kultiviert werden und somit nicht kommerziell erhältlich sind, sondern nur zu bestimmten Jahreszeiten in natürlichen Habitaten in Erscheinung treten. Die benötigten Pilze könnten zum Beispiel im Rahmen einer Exkursion in Zusammenarbeit mit dem Biologieunterricht gesammelt werden. Einige Versuche (Abschnitte 5.2.1, 5.2.2, 5.2.3 und 5.2.4) lassen sich auch mit getrockneten Pilzen durchführen. Diese Versuche sind somit nicht an eine Jahreszeit und an den Sammlererfolg gebunden. Ordentlich getrocknete Pilze lassen sich in dicht schließenden Gefäßen lichtgeschützt jahrelang aufbewahren, ohne nennenswert an Farbstoffgehalt zu verlieren. Sehr sinnvoll ist die Kooperation mit Mykologen, die neben einer weitreichenden Artenkenntnis auch über praktische Erfahrungen in der Anwendung von Farbreaktionen an Pilzen verfügen und eventuell bei der Beschaffung der Pilze helfen können.

In den nachfolgenden Abschnitten werden sieben einfache Versuche mit Pilzfarbstoffen geschildert und erläutert. Der in Abschnitt 5.2.1 geschilderte Versuch stellt keine chemische Reaktion im strengen Sinne dar, sondern lediglich einen Löse- und Extraktionsprozess. Die Versuche in den Abschnitten 5.2.2, 5.2.3 und 5.2.4 sind auch Löseprozesse, allerdings gehen die Farbstoffe Säure-Base-Reaktionen mit dem Lösungsmittel ein, wodurch deren chromophores System verändert wird. Bei den in Abschnitt 5.2.5 beschriebenen

Farbstoffumwandlungen handelt es sich um enzymatisch katalysierte Redoxreaktionen, bei denen Luftsauerstoff als Oxidationsmittel wirkt. Der Versuch in Abschnitt 5.2.6 ist zunächst rein künstlerisch auf den Umgang mit dem Phänomen Farbe angelegt und wäre auch für Kinder im Grundschul- oder Vorschulalter geeignet. Anspruchsvoll ist allerdings die Betrachtung der Farbstoffstrukturen. Der in Abschnitt 5.2.7 geschilderte Versuch stellt einen einfachen Nachweis der Giftstoffe des Grünen Knollenblätterpilzes vor. Fotografische Abbildungen aller nachfolgend beschriebenen Farbreaktionen sind in den entsprechenden Versuchsanleitungen im Materialband enthalten.

5.2.1 Nachweis von Anthrachinonen in Hautköpfen

Die im Herbst in Nadelwäldern wachsenden Hautköpfe (*Dermocybe*) sind eine Gruppe innerhalb der enorm artenreichen Pilzgattung der Schleierlinge (*Cortinarius*). Von allen anderen Vertretern dieser Gattung unterscheiden sich Hautköpfe jedoch durch ihren Gehalt an Anthrachinonfarbstoffen und werden deshalb von vielen Autoren als eigene Gattung abgegrenzt. Diese Farbstoffgruppe ist ansonsten im Pflanzen- und im Tierreich sowie in Flechten recht verbreitet. Bekannt und von wirtschaftlicher Bedeutung sind das ursprünglich aus der Wurzel des Färberkrapps (*Rubia tinctorum*) gewonnene, inzwischen überwiegend synthetisch hergestellte Alizarin und Karmin beziehungsweise Kermes aus Cochenille- und Kermes-Schildläusen (Gattungen *Dactylopius* und *Coccus*). In Hautköpfen wurden, von Art zu Art variierend, mindestens 15 verschiedene Anthrachinon-Farbstoffe nachgewiesen, unter anderem Dermocybin, Dermoglaucin, Dermolutein, Dermorubin, Endocrocin und in geringen Mengen auch deren chlorierte Derivate (RÄISÄNEN 2002). All diese Farbstoffe unterscheiden sich durch die Substituierung am Anthrachinon-Grundgerüst (Struktur 26, Abschnitt 3.2.7). Substituenten sind vor allem Methyl-, Hydroxyl-, Methoxy- und Carboxyl-Gruppen. Diese Substituenten fungieren zum einen als Auxochrome und bewirken durch bathochromen Effekt die intensive Farbigkeit der Verbindungen, zum anderen beeinflussen sie durch Polarisierung und Hydrophilie sehr stark die Löslichkeit des Moleküls. Während Anthrachinon selbst hellgelb ist und sich nur in unpolaren organischen Lösungsmitteln löst, decken die *Dermocybe*-Farbstoffe ein Farbspektrum über Orange bis zu Rot oder Purpurn ab und sind aufgrund zahlreicher hydrophiler Substituenten sehr gut in Alkoholen und auch relativ gut in Wasser löslich.

Das Löslichkeitsverhalten der *Dermocybe*-Farbstoffe wird in diesem einfachen Versuch ausgenutzt. Ein Stück weißer Zellstoff wird mit Ethanol getränkt und auf den Pilz gedrückt. Die Anthrachinon-Farbstoffe werden vom Ethanol gelöst, extrahiert und färben den Zellstoff

je nach Hautkopf-Art orange oder rot. Dieser Nachweis dient auch als Bestimmungsmerkmal für die Hautköpfe und deren Abgrenzung von den Schleierlingen.

5.2.2 Nachweis von Polyporsäure im Zimtfarbenen Weichporling

Der Zimtfarbene Weichporling, ein vorwiegend auf Laubholz wachsender, recht unscheinbarer Pilz, unterscheidet sich von allen anderen Porlingen durch seinen hohen Gehalt an Polyporsäure (Struktur 28, Abschnitt 3.2.7). Dieser zu den Terphenylchinonen gehörende Farbstoff löst sich in verdünnten Laugen mit tiefvioletter Farbe. Beim Ansäuern dieser Lösung fällt reine Polyporsäure als ockergelber Feststoff aus. Mit konzentrierter Kaliumhydroxidlösung kristallisiert das tiefpurpurne Kaliumsalz aus (STAHLSCHEIDT 1877; KÖGL 1926). Die intensive Färbung der alkalischen Lösung lässt sich auf die Bildung eines deprotonierten Anions zurückführen, in welchem die negativen Ladungen delokalisiert sind, wodurch die Anregungsenergie für die Elektronen gesenkt wird.

Für den Nachweis wird ein Fruchtkörper des Pilzes mit verdünnter Ammoniaklösung versetzt. Die zuvor blassbeige bis zimtfarbene Trama färbt sich tiefviolett. Diese Reaktion dient auch als Bestimmungsmerkmal für den Zimtfarbenen Weichporling, da sie sehr spezifisch für diese Pilzart ist.

Einige andere Porlingsarten färben sich aufgrund anderer Inhaltsstoffe bei Laugeneinwirkung schwarz, oder es lösen sich orangefarbene, braune oder rote Farbstoffe heraus. Ein entsprechender Versuch am Zunderschwamm wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

Die Terphenylchinone sind eine sehr vielfältige und sehr verbreitete Pilzfarbstoffgruppe. Während allerdings das Vorkommen der Polyporsäure nach derzeitigen Kenntnissen auf den Zimtfarbenen Weichporling beschränkt ist, kommt beispielsweise die Thelephorsäure in der gesamten Ordnung der *Thelephorales* vor, zu der einige als Stachelpilze oder Warzenpilze in Erscheinung tretende Gattungen gehören. Atromentin (4,4'-Dihydroxypolyporsäure, Struktur 28) ist im Samtfußkrempling (*Tapinella atrotomentosa*) enthalten. Es verleiht der Huthaut und der samtigen Stielbasis die dunkelbraune Farbe, im Innen des Fruchtkörpers liegt es in reduzierter Form als Leukoverbindung vor (siehe Abschnitt 3.2.7).

5.2.3 Darstellung von Terphenylchinonen

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Polyporsäure werden am zweckmäßigsten Fruchtkörper des Zimtfarbenen Weichporlings (*Hapalopilus nidulans*) verwendet, die zu Beginn des Winters gesammelt wurden, da dann die löslichen Stoffe durch den Regen ausgelaugt wurden, während die in Wasser unlösliche und widerstandsfähige Polyporsäure erhalten bleibt. Die zerkleinerten Fruchtkörper werden für ca. 24 Stunden mit verdünnter

Ammoniaklösung versetzt, dann abfiltriert und wiederholt so lange mit Wasser ausgelaugt, wie noch violetter Farbstoff in Lösung geht. Die filtrierte, tiefviolette Lösung wird mit einem geringen Überschuss Salzsäure versetzt, wodurch sich die Polyporsäure als ockerfarbener Niederschlag abscheidet. Dieser wird abfiltriert, mit Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure und anschließend mit reinem Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Durch Auflösen dieses Niederschlages in verdünnter Kalilauge und Zusatz eines Überschusses konzentrierter Kalilauge zur Lösung wird nach mehrstündigem Absetzen das Kaliumsalz der Polyporsäure als purpurner kristalliner Niederschlag erhalten. Dieses Salz lässt sich mit verdünnter Salzsäure wieder in Polyporsäure überführen. (STAHLSCHEMIDT 1877, KÖGL 1926)

Analog lässt sich Atromentin aus den Fruchtkörpern des Samtfußkremplings (*Tapinella atrotomentosa*) durch Extraktion mit 2%iger Natronlauge gewinnen. Die Lösung wird mit einem Überschuss Salzsäure versetzt, der amorphe braune Niederschlag abfiltriert. Das so erhaltene Rohprodukt enthält laut KÖGL ca. 10 % Farbstoff. Nach Reinigung durch Ausschütteln mit Chloroform beziehungsweise wegen dessen krebserregenden Potentials besser Dichlormethan oder Petrolether wird der Farbstoff durch Extraktion und Umkristallisation aus Ethanol oder Eisessig als dunkelbraune, metallisch glänzende Kristallblättchen erhalten (KÖGL 1924). Auch Atromentin löst sich in Ammoniaklösung mit violetter Farbe und bildet mit verschiedenen Metall-Ionen unterschiedlich gefärbte, schwer lösliche Salze (THÖRNER 1878–1879, KÖGL 1924).

5.2.4 Nachweis von Fomentariol im Zunderschwamm

Der Zunderschwamm ist ein Weißfäuleerreger, der in Mitteleuropa vor allem alte, geschwächte Buchen, aber auch Birken befällt, zum Absterben bringt und deren Holz nahezu vollständig zersetzt. In naturnahen Buchenwäldern ist er häufig und zu jeder Jahreszeit anzutreffen. Früher hatte dieser Pilz für die Zunderherstellung große wirtschaftliche Bedeutung; diesbezügliche Versuche werden in Abschnitt 5.6 beschrieben. Die Oberseite der mehrjährigen, sehr groß werdenden Fruchtkörper ist von einer sehr harten, schwarzgrauen Kruste bedeckt. In dieser ist der in Laugen lösliche Farbstoff Fomentariol enthalten, ein Purpurogallin-Derivat (Struktur 37, Abschnitt 3.2.7). Purpurogallin ist der Grundkörper verschiedener pflanzlicher Gallen-Farbstoffe und kommt dort glycosidisch gebunden vor.

Wird die Kruste eines Zunderschwammfruchtkörpers mit verdünnter Natron- oder Kalilauge versetzt, geht Fomentariol in Lösung, wodurch die Lauge eine blutrote Farbe annimmt. Durch diese Farbreaktion kann der Zunderschwamm von anderen, äußerlich ähnlichen Porlingen, beispielsweise dem Grauen Feuerschwamm (*Phellinus ignarius*), der auch als Falscher Zunderschwamm bezeichnet wird, unterschieden werden. Die Farbstoffe aus der Kruste und

der Trama von Feuerschwämmen gehen wesentlich langsamer in Lösung und sind von eher orangebrauner Farbe. Der Rotrandige Baumschwamm (*Fomitopsis pinicola*), der ebenfalls mit dem Echten Zunderschwamm verwechselt werden kann, enthält in seiner Kruste keine laugenlöslichen Farbstoffe, stattdessen wachsartige Triterpene, die beim Erhitzen beispielsweise mit einer Streichholzflamme schmelzen (siehe Abschnitt 3.2.4).

Fomentariol kann analog zum in Abschnitt 5.2.3 beschriebenen Versuch annähernd quantitativ aus der Zunderschwammkruste herausgelöst und anschließend durch Ansäuern ausgefällt und abfiltriert werden. Auf diese Weise wird ein ockergelber Feststoff erhalten. Die intensive Farbe der alkalischen Lösung ist – wie bei den Terphenylchinonen – auf eine Deprotonierung des Farbstoffes und Delokalisierung der π -Elektronen zurückzuführen.

5.2.5 Blaue Röhrlinge – Pulvinsäure-Derivate

Ein vielen Menschen bekanntes Phänomen ist das Blauanlaufen einiger Röhrenpilzarten bei Verletzung, das zum Beispiel bei dem als Speisepilz beliebten Maronenröhrling oder den ebenfalls essbaren Hexenröhrlingen gut zu beobachten ist. Ursache dieser Verfärbung ist die enzymatische Oxidation von Pulvinsäuren bei Zutritt von Luftsauerstoff. Aus den gelblichen Pulvinsäuren entsteht dabei ein blaues Hydroxychinonmethid (Struktur 31 und Abbildung 5, Abschnitt 3.2.7). Die negativen Ladungen des Hydroxychinonmethid-Anions lassen eine weitgehende Delokalisierung der Elektronen über das gesamte chromophore System zu, die durch zahlreiche mesomere Grenzstrukturen veranschaulicht werden kann.

Pulvinsäuren und ihre Oxidationsprodukte sind gut in Wasser löslich. Durch Schwenken der Stücke eines zerschnittenen Hexenröhrlings wird eine blaue Lösung erhalten, da die herausgelöste Variegatsäure durch den ins Wasser gelangenden Luftsauerstoff sofort oxidiert wird. Die Lösung verblasst allerdings bald und ist dann blassgelb. Der blaue Farbstoff lässt sich nicht wiederherstellen. Gleiches ist nach Zerschneiden auf den Schnittflächen des Pilzes selbst zu beobachten. Auf (Filter-)Papier gedrückt hinterlassen die Schnittflächen blaue Abdrücke, die ebenfalls unwiederbringlich verblassen.

Nach STEGLICH unterbleibt die Oxidation der Variegatsäure, wenn die dafür erforderlichen Oxidasen durch Zusatz von Salzsäure inaktiviert wurden; man erhält so eine gelbe Lösung, die nach Eindampfen und Ausschütteln mit Essigester dünn-schichtchromatographisch untersucht werden kann. Die Variegatsäure lässt sich mit bicarbonatalkalischer Lösung von Rotem Blutlaugensalz (Lösung von Eisenhexacyanoferrat(III) $K_3[Fe(CN)_6]$ mit Natriumhydrogencarbonat $NaHCO_3$) zum blauen Farbstoff oxidieren (STEGLICH 1975). Diese Reaktion konnte allerdings in eigenen Versuchen vorerst nicht nachvollzogen werden.

Der im Sommer und Herbst vor allem in Nadelwäldern auf sauren Böden wachsende Maronenröhrling (*Xerocomus badius*) mit der namensgebenden kastanienbraunen Hutoberseite hat anfangs hellgelbe, im Alter olivgrünliche Röhren, die sich bei Druck blaugrün verfärben. Das weißlich-blassgelbe Fleisch blaut im Schnitt. Diese Reaktion ist auf den Gehalt an Xerocomsäure zurückzuführen.

Der im Sommer und Herbst in Laub- und Nadelwäldern auf saurem Boden vor allem in mittleren Gebirgslagen wachsende Flockenstielige Hexenröhrling (*Boletus erythropus*) hat eine dunkelbraune, zuweilen auch hellere Hutoberseite und gelbe Röhren mit leuchtend roten, bei Druck schwarzblau verfärbenden Mündungen. Der auf gelbem Grund dicht mit roten Flocken bedeckte Stiel blaut bei Druck ebenfalls. Das blassgelbe Fleisch läuft im Schnitt sofort dunkelblau an, verblasst aber bald wieder.

Der Netzstielige Hexenröhrling (*Boletus luridus*) ähnelt in Habitus und Färbung dem Flockenstieligen Hexenröhrling, hat aber auf dem Stiel auf gelbem Grund eine orangerote Netzzeichnung und wächst zumeist in Laubwäldern auf Kalkboden. Auch er läuft bei Druck und Verletzung sofort tiefblau an und verblasst bald wieder.

Die Hexenröhrlinge enthalten Variegatsäure. Aus dieser entsteht durch enzymatische Oxidation auch Variegatorubin, das Stiel und Röhrenmündungen die rote Farbe verleiht.

Die braunen Hutfarbstoffe von Maronenröhrling, Hexenröhrlingen und weiteren Röhrlingen sind dimere Kondensationsprodukte der Pulvinsäuren (Struktur 32, Abschnitt 3.2.7).

5.2.6 Malen mit Pilzen

Der Milchsaft einiger Pilzarten lässt sich direkt als „Malfarbe“ verwenden. Besonders geeignet hierfür sind der Große Bluthelmling (*Mycena haematopus*) und der Gelb- oder Orangemilchende Helmling (*Mycena crocata*). Die zur sehr artenreichen und ansonsten schwer zu bestimmenden Gattung der Helmlinge (*Mycena*) gehörenden Pilze sind anhand ihres Milchsaftes leicht zu erkennen. Beide wachsen im Herbst in naturnahen Laubwäldern auf verrottendem Holz, besonders auf alten Buchenstubben. Vor allem der Gelbmilchene Helmling tritt stellenweise sehr häufig auf. Er ist klein und zart, auf der Hutoberseite bräunlich-grau, zum Rand hin blasser, am Stiel orangebraun gefärbt. Der im Pilz sehr reichlich vorhandene, leuchtend orangefarbene bis safranrote Milchsaft schimmert im Hut vor allem in den hellen, sehr zarten Lamellen oft stellenweise durch und lässt diese orangefleckig erscheinen. Der Große Bluthelmling ist etwas größer und kräftiger als der Gelbmilchende Helmling und nicht ganz so häufig. Sein Milchsaft ist dunkelrotbraun gefärbt.

Werden die milchenden Helmlinge „gepflückt“, läuft der Milchsaft aus dem Stiel heraus und lässt sich direkt auf Papier malen, indem die Pilzstiele wie Stifte oder Pinsel verwendet

werden. Die Farbe des Milchsafte bleibt beim Eintrocknen desselben erhalten und verblasst auch im Verlauf mehrerer Jahre nicht. Da für diesen Versuch frische Pilze benötigt werden, empfiehlt es sich, ihn während einer Exkursion oder im unmittelbaren Anschluss daran durchzuführen. Dafür bietet sich ein fächerübergreifendes Projekt mit der Biologie, im naturkundlichen Unterricht Mensch-Natur-Technik der Klassenstufen 5 und 6 oder auch im Heimat- und Sachkundeunterricht der Grundschule an. Auch im Vorschulbereich ist dieser Versuch einsetzbar.

Bei den Farbstoffen handelt es sich wahrscheinlich um mehrere in biosynthetischer Beziehung zueinander stehende, von Tryptophan abgeleitete, teils noch unidentifizierte Verbindungen. Der frische Milchsaft des Großen Bluthelmlings enthält zum Beispiel gelbes Mycenaflavin, das eine Pyrrolochinolinchinon-Struktur aufweist und bei Luftenwirkung unter Ausbildung eines N,O-Acetals in rotviolette Haematopodin umgewandelt wird (Struktur 38, Abschnitt 3.2.7; WINNER 2003 S. 89–95).

5.2.7 Wielandscher Zeitungstest

In diesem Versuch werden auf einfache Weise Amatoxine, die Giftstoffe des Grünen Knollenblätterpilzes (*Amanita phalloides*), nachgewiesen.

Es gibt zahlreiche Volksweisheiten über angeblich bewährte Methoden, um giftige von essbaren Pilzen sicher zu unterscheiden. Diese „Hausmittel“ scheitern allgemein an der Vielfalt der Pilzgifte. Es gibt keine Reaktion, mit der gleichermaßen alle möglichen Gifte erfasst werden. Farbreaktionen geben Hinweise auf bestimmte strukturelle Merkmale von Inhaltsstoffen, die keinesfalls mit Toxinen in Beziehung stehen müssen, wie der in Abschnitt 5.2.5 beschriebene Versuch am Beispiel der Blaufärbung von Röhrlingen zeigt.

Für die Amatoxine allerdings, Giftstoffe des Grünen und des Weißen Knollenblätterpilzes und ihrer nächsten Verwandten, auf deren Verzehr ca. 90 % aller tödlich verlaufenden Pilzvergiftungen zurückzuführen sind, gibt es einen einfachen Nachweis, der von THEODOR WIELAND et al. in Anlehnung an die Fichtenspan-Reaktion entwickelt wurde (WIELAND, WIRTH, FISCHER 1949; WIELAND 1979; FAULSTICH 1979).

Ein frisch geschnittenes Pilzstück wird auf holzhaltiges Papier (Zeitungspapier) gedrückt. Der entstandene feuchte Fleck wird nach dem Eintrocknen an der Luft mit 6- bis 8-molarer Salzsäure befeuchtet. Bei Anwesenheit von Amatoxinen färbt sich die Stelle binnen fünf bis zehn Minuten blau. Die Intensität der Blaufärbung ist abhängig von der Amatoxin-Konzentration und korreliert folglich mit der Giftigkeit des Pilzes.

Die Färbung beruht auf einer Kondensationsreaktion des im Papier enthaltenen Lignins mit der Indol-Struktur im Amatoxin-Molekül (Struktur 12, Abschnitt 3.2.5). Nach demselben

Prinzip funktioniert die bereits von RUNGE 1833 bei der Untersuchung von Pyrrol gefundene Fichtenspan-Reaktion, mit der Pyrrol und Indol-Derivate durch Bildung intensiv gefärbter Kondensationsprodukte nachgewiesen werden können.

Zuweilen fällt der Wielandsche Zeitungstest nicht so deutlich positiv wie erwartet aus. Grund dafür kann neben geringem Amatoxin-Gehalt des Pilzes auch der geringe Lignin-Gehalt heutigen Zeitungspapiers sein. Deshalb sollte aus einem negativen oder undeutlichen Testergebnis auf keinen Fall bedenkenlos auf Ungiftigkeit des Pilzes geschlossen werden. Bester Schutz vor Pilzvergiftungen ist in jedem Fall, Pilze, über deren Genießbarkeit nicht 100%ige Sicherheit besteht, für den Verzehr zu meiden.

Für den Umgang mit giftigen Pflanzen und Giftpilzen im Unterricht empfiehlt die Kultusministerkonferenz, diese kenntlich zu machen, nach Art und Anzahl auf den notwendigen Bedarf zu beschränken, die Schüler auf die Gefahren hinzuweisen und nach der Untersuchung beziehungsweise den Versuchen die Hände zu waschen. (KMK 2005)

5.3 Tintlingstinte

Die Tintlinge (*Coprinus*)¹ sind eine sehr verbreitete Pilzgattung. Der wissenschaftliche Name weist auf das Vorkommen vieler Tintlingsarten an nährstoffreichen Orten (Dung, gedüngte Wiesen, aber auch verrottendes Holz) hin. Der deutsche Name leitet sich von der Eigenschaft der Fruchtkörper ab, bei Sporenreife infolge Autolyse zu einer schwarzen, tintenartigen Flüssigkeit zu zerfließen. Diese Eigenschaft machte sich bereits der französische Arzt und Botaniker JEAN BAPTISTE FRANÇOISE PIERRE BULLIARD (1742–1793) zunutze. In seinem in den Jahren 1780–1798 erschienenen Tafelwerk erwähnte er, er hätte aus dem Faltentintling (*Coprinus atramentarius*) „eine sehr gute Tinte für Tuschezeichnung“ hergestellt (BULLIARD 1791 S. 406, Tafeln 582 und 164). Ca. 100 Jahre später griff der französische Pharmazeut und Mykologe JEAN-LOUIS ÉMILE BOUDIER (1828–1920) diesen Gedanken auf und stellte die Tinte nebst Rezeptur ihrer Herstellung auf einer Konferenz der Botanischen Gesellschaft Frankreichs vor. Der Präsident der Gesellschaft bescheinigte der in Augenschein genommenen Tinte „tatsächlich ein sehr schönes Schwarz, und dass es unmöglich sei, sie auf bloße Betrachtung hin von einer gewöhnlichen schwarzen Tinte zu unterscheiden“ (BOUDIER 1876). Dennoch geriet diese Tintlingstinte danach weitgehend in Vergessenheit und wurde erst in jüngerer Zeit wiederentdeckt (VOLBRACHT 1996 S. 32). Zu deren Herstellung werden

¹ Nach neueren Untersuchungen ist die Typusart der Gattung, der Schopftintling (*Coprinus comatus*), wesentlich näher mit den Champignons (*Agaricus*) verwandt und somit in die Familie *Agaricaceae* einzuordnen, was eine Neueinordnung und Neubenennung der meisten übrigen Vertreter der alten Gattung *Coprinus* notwendig machte. Der Faltentintling erhielt den neuen wissenschaftlichen Namen *Coprinopsis atramentaria*. (REDHEAD et al. 2001)

die Hüte der reifen Fruchtkörper bis zur vollständigen Verflüssigung in ein Glas gelegt. Die Flüssigkeit wird zur Erhöhung der Viskosität mit etwas Gummi arabicum aufgekocht. Der unangenehme Geruch der erhaltenen Tinte kann durch Zusatz von Gewürznelken oder Nelkenöl überdeckt werden; dieses verhindert außerdem Schimmel- und Bakterienbefall. Die schwarze Farbe rührt von einem nicht näher untersuchten Farbstoff in den Sporen des Pilzes her, um deren Suspension es sich bei der Tinte handelt. Da die Sporen sehr widerstandsfähig sind, ist auch die Tinte sehr haltbar. In der Versuchsanleitung im Materialband sind mit dieser Tinte angefertigte Federzeichnungen und Schriftproben abgebildet.

Da dieser Versuch keinerlei chemische Fachkenntnisse abverlangt, sondern die handwerklich-künstlerischen Interessen der Schüler anspricht, lässt er sich problemlos bereits im Grundschulalter durchführen. Sehr zu empfehlen ist die Untersuchung von mit Tintlingstinte gezeichneten Linien mit Mikroskop oder Stereolupe, da so die Pilzsporen deutlich zu erkennen sind. Denkbare Einsatzmöglichkeiten dieses Versuches wären im Heimat- und Sachkunde- beziehungsweise NaWi-Unterricht bei der Heranführung der Kinder an Naturphänomene gegeben. Nicht nur die Behandlung der Pilze im Naturkunde- oder Biologieunterricht, sondern auch gern genutzte Themen wie „Die Welt der Farben“ oder „Chemie in der Federtasche“ ließen sich so um einen außergewöhnlichen Versuch bereichern. Im Rahmen eines Praktikums wurde die Tintenherstellung aus Tintlingen von Schülern einer 9. Klasse erprobt. Sie hatten keine Probleme mit der Durchführung des Versuches, erhielten als Ergebnis eine gute, brauchbare Tinte, bemängelten allerdings den unangenehmen Geruch der Pilze, der auch der daraus erhaltenen Tinte anhaftet und sich durch Nelkenaroma offenbar nicht völlig überdecken lässt.

Im Zusammenhang mit diesem Versuch sollte der Lehrer auch auf den Inhaltsstoff Coprin eingehen, der den Faltentintling zum „Antialkoholikerpilz“ macht, da dieses Phänomen erfahrungsgemäß bei vielen Schülern auf Interesse stößt (Struktur 17, Abschnitt 3.2.5).

5.4 Porlingspapier

Das Grundprinzip der neuzeitlichen Papierherstellung wurde um 100 n. Chr. in China erfunden und breitete sich, nachdem es im 12. Jahrhundert durch die Araber nach Spanien gebracht wurde, bis ins 14. Jahrhundert in ganz Europa aus. Zunächst dienten als Rohstoffe ausschließlich Lumpen und Abfälle aus der Tuchmacherei, also Fasern von Hanf, Leinen, Baumwolle und anderen Faserpflanzen. Erst seit im 19. Jahrhundert das Holzschliffverfahren und die Zellstoffherstellung entwickelt wurden, wird Papier überwiegend aus Holzfasern

hergestellt. Gemein ist beiden Verfahren die nahezu ausschließlich pflanzliche Herkunft der Rohstoffe, so dass Papier üblicherweise überwiegend aus Cellulose besteht. Im Gegensatz dazu enthalten Pilze als Gerüstkohlenhydrat nicht Cellulose, sondern Chitin, welches folglich auch Hauptinhaltsstoff des aus Pilzen geschöpften Papiers ist.

Die Idee, Pilze als Papierrohstoff zu verwenden, stammt aus Schweden und wurde in den vergangenen Jahren auch in Deutschland vereinzelt aufgegriffen. (SÜBER 2004, 2010, FRIESE 2010, REIL 2010) Freilich genügt die Qualität handgeschöpften Pilzpapiers nicht den heutigen hohen Anforderungen, und auch in wirtschaftlicher Hinsicht werden Pilzfruchtkörper als Rohstoffe Holz, Zellstoff und Altpapier nicht den Rang ablaufen. Die Motivation, sich dennoch an der Herstellung von Pilzpapier zu versuchen, entspringt eher künstlerischem beziehungsweise kunsthandwerklichem Interesse, dem Gefallen an der Kuriosität dieses Produktes oder einer allgemeinen Begeisterung für Pilze.

Die Festigkeit des aus Pilzen erhaltenen Papiers beziehungsweise Kartons resultiert aus der Hyphenstruktur der Fruchtkörper. Diese bestehen zwischen ihren Oberflächen, die, vor allem bei Porlingen, als feste Kruste ausgebildet sein kann, aus der Trama, einer durch Verflechtung von Hyphen entstandenen gewebeähnlichen Substanz. Ist die Trama monomitisch, besteht also lediglich aus einem Hyphentyp, den dünnwandigen generativen Hyphen, so entstehen weichfleischige, vergängliche Fruchtkörper. Durch zusätzliche Einflechtung dickwandiger, nicht oder wenig verzweigter Skeletthyphen entsteht eine feste dimitische Trama. In einer trimitischen Trama werden die generativen und Skeletthyphen überdies von reich verzweigten Bindehyphen umwachsen und miteinander verbunden. Monomitisch sind zum Beispiel die Fruchtkörper aller zu Speisezwecken genutzten Arten. Mehrjährige, derbe, harte Porlinge sind di- oder trimitisch. Aus diesen gefertigtes Papier weist entsprechend eine hohe Festigkeit auf. (Abbildung 9; DÖRFELT, JETSCHKE 2001)

Prinzipiell lässt sich aus nahezu allen Pilzen ein papierähnlicher Werkstoff herstellen. Birkenporlinge sind zu diesem Zweck besonders gut geeignet, da sie fast keine Farbstoffe enthalten, so dass der aus ihnen hergestellte Karton hell, fast weiß ist. Aufgrund der dimitischen Hyphenstruktur der Trama sind Fruchtkörper von Birkenporlingen sehr zäh, was dem Papier beziehungsweise Karton eine relativ hohe Festigkeit verleiht. Ein weiterer Vorzug sind die nahezu ganzjährige Verfügbarkeit dieser Pilze und ihr Auftreten in ergiebigen Mengen.

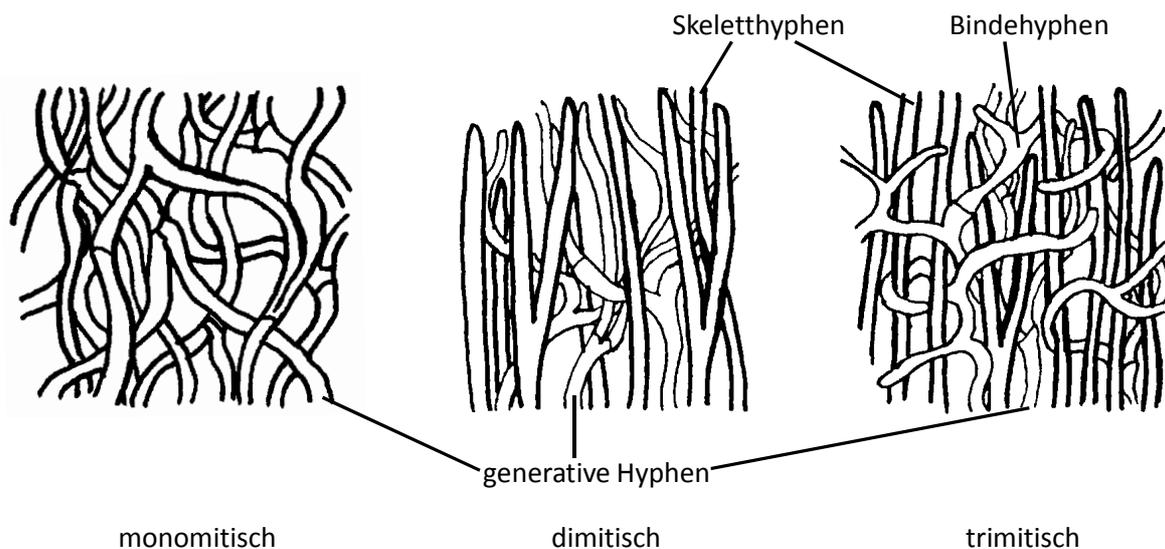


Abbildung 9: Hyphensysteme (nach DÖRFELT 1989 S. 203)

Der Birkenporling (*Piptoporus betulinus*) ist ein holzbewohnender Pilz, der ausschließlich geschwächte oder abgestorbene Birken befallt und in ihnen eine starke Braunfäule hervorruft. Dadurch verliert das befallene Holz beträchtlich an Masse und wird sehr brüchig. Teilweise wird die vergleichsweise geringe Lebenserwartung von Birken auf die Tätigkeit dieses Pilzes zurückgeführt. Die Fruchtkörper sind konsolenförmig, kissenartig gewölbt, mit stielförmiger Anwachsstelle, ledriger, bräunlicher Oberhaut und weißer Trama, in jungem Zustand weich und saftig, später trocken und sehr zäh. Sie sind einjährig, verbleiben aber nach dem Absterben am Stamm, werden dann allerdings in zunehmendem Maße von Insekten und Milben befallen. Aufgrund seiner Bitterkeit und Zähigkeit ist der Birkenporling hinsichtlich seines Speisewertes für den Menschen als ungenießbar einzustufen. Über die antibiotische Wirkung des Birkenporlings kursieren unterschiedliche Auffassungen. Der Mann vom Hauslabjoch, allgemein bekannt als „Ötzi“, trug zwei Birkenporlingsfruchtkörper bei sich, die ihm nach Meinung einiger Autoren als Heilmittel dienten (FOWLER 2001). Zur zuweilen diskutierten angeblichen psychotropen Wirkung von Birkenporling sind in seriösen Quellen keine Anhaltspunkte zu finden.

Zur Papiergewinnung werden die Fruchtkörper von der braunen Oberhaut befreit, in kleine Würfel geschnitten, in Wasser gründlich eingeweicht, am besten gekocht, und dann püriert. Aus dem erhaltenen Pilzbrei wird in althergebrachter Weise mit Papierschöpfrahmen Papier geschöpft, gepresst beziehungsweise gewalzt, von den Rahmen gezogen und getrocknet (FRIESE 2010).

Der chemische Unterschied zwischen aus Pilzen hergestelltem und herkömmlichem Papier lässt sich mit einem einfachen Test anschaulich machen. Auf das Papier beziehungsweise den Karton wird etwas Ninhydrin-Lösung gegeben und mit einem Fön erhitzt. Mit den Aminogruppen des Chitins, aus welchem Porlingspapier größtenteils besteht, reagiert das Ninhydrin zum bekannten violetten Farbstoff. In der Versuchsanleitung im Materialband ist das Ergebnis dieser Reaktion fotografisch abgebildet. Auf herkömmlichem Papier entsteht keine violette Färbung, weil Cellulose keine Aminogruppen enthält, mit denen das Ninhydrin reagieren könnte.

5.5 Färben mit Pilzen

Bereits im ältesten schwedischen Färberbuch „Svensk Färgkonst“ (1720) von JOHAN LINDER ist ein Rezept zum Gelbfärben von Leinen mit Reizkern enthalten (SUNDSTRÖM 1984 S. 10). Ansonsten jedoch wurde den Pilzen in der Färberzunft keine Beachtung geschenkt. Lediglich einige Flechten der Gattung *Rocella* dienten seit alters der Herstellung von Lackmus und Orseille (SCHWEPPE 1993 S. 518–526). Erst ab den 1960er beziehungsweise 1970er Jahren befassen sich zunehmend Kunsthandwerker mit Pilzen als Farbstofflieferanten (SUNDSTRÖM 1984 S. 11).

Schüler bringen im allgemeinen voraussichtlich wenig oder keine Erfahrungen im praktischen Umgang mit Naturfarbstoffen mit, sie kennen die Färberei zumeist nur als Resultat industrieller Fertigung. Das Sich-Erproben im Färberhandwerk ist für sie eine neue Erfahrung, der Faszination, womöglich sogar Exotik anhaftet. Daher sollten die folgenden Versuche in keinem Projekt, das sich umfassend mit Pilzen beschäftigt, fehlen.

Ausführliche Anleitungen für die Arbeitsschritte sowie fotografische Abbildungen der beschriebenen Färbepilze und der mit ihnen erzielten Färbeergergebnisse auf Wolle finden sich im Materialband.

5.5.1 Begriffsklärungen

Farbstoffe nennt man Farbmittel, das heißt zum Färben geeignete Verbindungen, die sich im Anwendungsmedium, zumeist Wasser oder organische Lösungsmittel, lösen. Unlösliche Farbmittel werden als Pigmente bezeichnet. In der Praxis wird diese Einteilung allerdings nicht immer strikt befolgt; so wird zum Beispiel Indigo zu den Pflanzenfarbstoffen gezählt, obwohl es in den meisten wässrigen und organischen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Um wasserlöslich zu sein, muss der Farbstoff über eine ausreichende Anzahl hydrophiler Gruppen (Hydroxyl-, Amino-, Carboxylgruppen) verfügen.

Farbstoffe lassen sich nach unterschiedlichen Gesichtspunkten einteilen. Für den Färber sehr praktikable Einteilungskriterien sind die Bindungseigenschaften, also die Art der Haftung auf der Faser und damit zusammenhängend die anzuwendenden Färbetechniken. Reaktivfarbstoffe reagieren chemisch mit der Faser und sind dann mit dieser durch kovalente Bindung fest verbunden. Sie spielen bei den Naturfarbstoffen praktisch keine Rolle. Saure oder anionische Farbstoffe bilden vermittels saurer Gruppen (Carboxyl- oder Sulfonylgruppen) mit den basischen Aminogruppen der Wollfaser Salze, werden also durch Ionenbindung fixiert. Basische oder kationische Farbstoffe enthalten Ammoniumgruppen und können unter Salzbildung an saure Gruppen der Faser binden. Bei Glykosiden bewirken an den Farbstoff gebundene Mono- oder Oligosaccharide die Wasserlöslichkeit. Nach dem Aufziehen auf die Faser wird das Kohlenhydrat durch Einwirkung von Säure (zum Beispiel Essigsäure) hydrolytisch abgespalten, der Farbstoff verliert somit seine Wasserlöslichkeit und bleibt auf der Faser haften. Küpenfarbstoffe wie Indigo und Purpur sind eigentlich Pigmente, die durch Reduktion im basischen Milieu in wasserlösliche, zumeist farblose Leukoformen überführt werden und aus der so entstandenen Lösung, der Küpe, in die Faser eindringen. Durch Oxidation an der Luft entsteht wieder das unlösliche farbige Pigment. Für die Färbung von Wolle und Seide mit Naturfarbstoffen am bedeutsamsten sind Beizenfarbstoffe. Hierbei entsteht durch Reaktion der hydrophilen Gruppen des Farbstoffes mit den Metall-Ionen des Beizmittels ein relativ schwerlöslicher Farblack. Die Metall-Ionen können auch an saure Gruppen der Faser gebunden sein, wodurch die Haftung des Farbstoffes verstärkt wird.

(SUNDSTRÖM 1984 S. 18–22)

5.5.2 Wie hält der Farbstoff auf der Faser?

Zur Beantwortung dieser Frage müssen zunächst Aufbau und chemische Struktur der zu färbenden Fasern betrachtet werden.

Wolle besteht hauptsächlich aus Keratinen, Gerüsteiweißen mit hohem Cystinanteil und dadurch bedingt hohem Schwefelgehalt, aus denen auch Federn, Schuppen, Nägel, Hufe und Hörner gebildet werden. Die Wollfaser zeigt einen komplexen Aufbau. Je zwei helixförmige Keratinmoleküle bilden Doppelhelices, die dimer oder tetramer zu Protofilamenten aneinandergelagert sind. Acht Protofilamente bilden ein intermediäres Filament, auch Mikrofibrille genannt. Mehrere Mikrofibrillen bilden eingebettet in eine amorphe schwefelreiche Proteinmatrix eine Makrofibrille, Makrofibrillen mit Zellkernresten und Zellmembranen wiederum die Cortexzelle. Der Cortex oder Faserstamm ist von den plattenförmigen, dachziegelartig übereinandergelagerten Zellen der Cuticula umgeben. Das verleiht der Oberfläche der Wollfaser eine schuppige Struktur. Rohwollfasern sind zudem mit

einer Schutzschicht aus Wollfett (Wollwachs, Lanolin) überzogen, die durch Waschen entfernt werden muss, da sie ein Einwirken der Beizmittel und Aufziehen der Farben behindert. Beim Erwärmen stellen sich die Schuppen auf. So können Farbstoffe in die Wollfaser eindringen und mit den funktionellen Gruppen der Keratine reagieren. Bei vorsichtigem Abkühlen legen sich die Schuppen wieder an. Gegen schnellen Temperaturwechsel ist Wolle sehr empfindlich – die feinen Schüppchen auf der Faseroberfläche verhaken sich, die Wolle verfilzt. Deshalb darf sie beim Waschen und beim Färben nur allmählich und nicht über 90 °C erwärmt werden. Auch basische pH-Werte >9 verträgt sie nicht – es kommt zur Hydrolyse der Peptidbindungen und damit zur Auflösung der Wollfaser.

Hauptbestandteil der Seide ist ebenfalls ein Gerüsteiweiß, das Fibroin. Deshalb resultieren für Seide ähnliche Färbereigenschaften wie für Wolle, allerdings fehlen den Seidenfasern der komplexe Aufbau und die schuppige Oberflächenstruktur.

Kennzeichnend für Proteine ist die Peptidbindung, durch die Aminosäuren miteinander verknüpft sind. Einige der Aminosäuren tragen weitere funktionelle Gruppen: Hydroxyl-, Thiol-, Amino- und Carboxylgruppen. Die zwischen diesen Gruppen gebildeten Bindungen (Ionenbindungen, Wasserstoff- und Disulfidbrücken) halten die Fasern untereinander zusammen. An den freien funktionellen Gruppen können Farbstoffe, insbesondere Beizenfarbstoffe, anbinden.

Pflanzenfasern wie Baumwolle und Leinen bestehen aus Cellulose, also langen Ketten glykosidisch verknüpfter Glucoseeinheiten. Als funktionelle Gruppen kommen hier ausschließlich Hydroxylgruppen vor, die Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können. Somit resultieren auch etwas andere Färbereigenschaften als bei Wolle oder Seide.

Wieder andere Verhältnisse findet man bei den verschiedenen Kunstfasern.

Unlösliche Farbstoffe (Pigmente) reagieren nicht mit funktionellen Gruppen; sie haften lediglich durch Adhäsion auf der Faser. Deshalb ist zum Beispiel eine Indigofärbung nicht reibeicht, sondern nutzt sich bei mechanischer Beanspruchung ab.

(SUNDSTRÖM 1984 S. 18–22)

5.5.3 Beizen der Wolle

Viele Farbstoffe haften von sich aus nicht an der Faser, man sagt, „sie ziehen nicht auf.“ Deshalb beizt man Wolle (oder auch Baumwolle und Seide) vor dem Färben. Dabei werden die Fasern mit Lösungen von Metallsalzen behandelt, deren Hydroxide in Wasser schwer löslich sind. Im späteren Färbeprozess blockieren die Metall-Ionen jene Hydroxylgruppen, die den Farbstoff wasserlöslich machen. Er bleibt somit an der Faser haften, ohne sich wieder im

Farbbad zu lösen, es entsteht ein sogenannter Farblack. Unterschiedliche Metall-Ionen können mit den gleichen Farbstoffen sehr unterschiedlich gefärbte Farblacke ergeben.

Gebräuchliche Beizmittel sind Alaun (Kaliumaluminiumsulfat), Eisen- und weitere Schwermetallsalze wie Zinn- und Kupfersalze und Chromate. Letztere sind allerdings starke Umweltgifte und richten in Kläranlagen und allgemein in Gewässern großen Schaden an, Chromat ist zudem krebserregend. Färbeversuche mit diesen Beizmitteln sind folglich nicht für den Schulgebrauch geeignet. Deshalb erfolgt in dieser Arbeit eine Beschränkung auf Aluminium- und Eisenbeizen. Aluminium-Ionen wirken auf Pflanzen giftig, sie hemmen deren Wurzelwachstum. Auch Eisen-Ionen wirken in höheren Konzentrationen toxisch. Sowohl gelöstes Aluminium als auch Eisen werden aber in Kläranlagen problemlos ausgefällt; Aluminiumverbindungen werden dort sogar als Fällungsmittel (zum Beispiel für Phosphate) extra zugesetzt. Daher können Reste von Aluminium- und Eisenbeizen bedenkenlos mit dem Abwasser entsorgt werden. Ein Nachteil einiger Beizmittel ist, dass sie das Garn spröde machen. Besonders trifft dies auf Eisen(II)-sulfat und in noch stärkerem Maße auf Zinnsalze zu.

Weitere Zusätze zur Beizlösung sind Weinstein (Kaliumhydrogentartrat), der durch Komplexbildung ein vorzeitiges Ausfällen der Metall-Ionen als Hydroxid-Schlamm verhindert, und Glaubersalz (Natriumsulfat), das die Reaktion von Eisen-Ionen mit Gerbstoffen verzögert und somit ein Fleckigwerden des Garns verhindert.

Die Beizung kann vor oder während des Färbens erfolgen. Vorbeizung bietet einige Vorteile: der Farbstoff trifft erst auf der Faser auf das Beizmittel, behält also im Farbbad seine volle Löslichkeit, ein Überschuss an auf der Faser haftendem Beizmittel, das das Garn spröde und brüchig machen könnte, wird durch das Farbbad ausgewaschen, und es können unterschiedlich gebeizte Garne in einem Farbbad gleichzeitig gefärbt werden, wobei die geringen sich aus dem Garn lösenden Beizmittelspuren nicht stören.

Zum Kennzeichnen vorgebeizten Garnes hat sich ein in den USA entwickelter und international gebräuchlicher Knotencode bewährt – je nach verwendetem Beizmittel werden in ein Ende des Fadens unterschiedlich viele Knoten gemacht, zum Beispiel ein Knoten für die Alaunbeize, zwei Knoten für Eisenbeize usw. Ursprünglich wurden zwei Knoten für die Kennzeichnung der Chrombeize genutzt, auf die jedoch aus oben genannten Gründen von vielen Färbern heute verzichtet wird. (SUNDSTRÖM 1984 S. 84)

Die Beizmittel (Alaun oder Eisen(II)-sulfat und Zusätze) werden in warmem Wasser gelöst. Dann wird die Wolle hinein gegeben, gut mit der Lösung durchtränkt und vollständig untergetaucht. Das Bad wird erwärmt und für eine Stunde (bei Alaun genügen 20 Minuten)

auf maximal 90 °C gehalten. Während des Beizvorganges wird die Wolle ab und zu in der Lösung bewegt, damit das Beizmittel überall einwirken kann, sonst wird die Färbung später ungleichmäßig und fleckig. Anschließend wird die Wolle aus dem Beizbad genommen, vorsichtig ausgedrückt – nicht ausgewrungen, dann verfilzt sie – und an der Luft getrocknet.

In gleicher Weise wird Seide gebeizt. (SUNDSTRÖM 1984, TEGELER 2007)

JOHANNES HARBORTH entwickelte eine wollschonende Aluminium-Kaltbeize auf Aluminiumformiat-Basis. Diese wird in handwarmem Wasser gelöst, dann wird die zu beizende Wolle, Seide oder Baumwolle eingelegt. Das Erhitzen entfällt hierbei, dafür muss die Einwirkzeit wesentlich länger – mindestens 8 Stunden – betragen.

Eine analog dazu entwickelte Eisen-III-Kaltbeize, die im Prinzip einer Rostbeize entspricht, wie sie bereits im Altertum genutzt wurde, besteht aus Eisen(III)-chlorid und Natriumacetat. Eine Rostbeize kann auch angesetzt werden, indem Eisen (Feilspäne, rostige Schrauben oder ähnliches) über mehrere Tage in Essigessenz (25%ige Essigsäure) aufbewahrt wird. Die resultierende Eisen(III)-Ionen enthaltende Lösung kann unmittelbar zum Beizen verwendet werden. Ein wesentlicher Vorteil der Rostbeize ist ihre Wollverträglichkeit – die Wolle wird nicht spröde.

(<http://www.textiles-werken.de>)

5.5.4 Der Färbeprozess

Zunächst müssen geeignete Pilze gefunden und gesammelt werden. Durch Trocknen können diese haltbar gemacht und in geschlossenen Behältern, die vor Licht und Insektenfraß schützen, praktisch unbegrenzte Zeit aufbewahrt werden. Wie viele Pilze man für das Färben einer entsprechenden Wollmenge braucht, hängt vom Farbstoffgehalt ab. Bei den meisten Arten rechnet man mit einem Masseverhältnis getrocknete Pilze zu Wolle von 1:1. Da frische Pilze je nach Wetterlage unterschiedlich viel Wasser enthalten können, ist eine verbindliche Mengenangabe schwieriger.

Die Gefäße für das Farbbad sollten aus rostfreiem oder emailliertem Stahl bestehen. Besonders praktisch (auch für das Beizen) sind Einkochautomaten mit integriertem Thermostaten und Zeitschaltuhr; sie machen das Einstellen von Temperatur und Zeit sehr einfach und bequem.

Das verwendete Wasser sollte weich sein. Gelöste Mineralien, vor allem Eisen- oder Calciumsalze, können als Beizmittel wirken und das Färbeergebnis verfälschen. Ebenso können sich Metall-Ionen auswirken, die beispielsweise aus einem rostigen Behälter in Lösung gelangen.

Die Pilze werden mit der drei- bis fünffachen Menge Wasser aufgekocht, bis das Bad mit Farbstoff gesättigt ist. Das dauert je nach Löslichkeit zwischen 15 und 60 Minuten. Einige Farbstoffe, vor allem die vieler Porlinge (harte Baumpilze), lösen sich nur in basischem Milieu. Ammoniak ist hierbei anderen Basen wie Natron- oder Kalilauge vorzuziehen, da es durch Verdampfen wieder aus der Lösung entfernt werden kann. Der pH-Wert darf aber 9 nicht übersteigen, da sonst basische Hydrolyse der Proteine einsetzt und somit die Wolle zerstört wird.

Nachdem das Farbbad etwas abgekühlt ist, wird die Wolle hineingegeben, dann wird das Bad wieder allmählich bis auf maximal 90 °C erhitzt. Zu schnelle Temperaturwechsel sind zu vermeiden, da dann die Wolle verfilzen könnte.

Nach ca. einer Stunde, während der das Färbegut hin und wieder im Bad bewegt wurde, sollte eine vollständige Durchfärbung erreicht sein. Die gefärbte Wolle wird herausgenommen und mehrfach mit reichlich Wasser gespült, zuletzt mit einem Schuss Essig, um Glanz und Waschechtheit der Farbe zu erhöhen.

Das Bad enthält jetzt zumeist noch so viel Farbstoff, dass eine zweite oder sogar noch eine dritte Portion Wolle gefärbt werden kann.

(SUNDSTRÖM 1984, TEGELER 2007, ROHLAND 2007)

5.5.5 Färbepilze

Prinzipiell können alle Pilze auf ihre Tauglichkeit zum Färben hin getestet werden. Einige Pilze enthalten jedoch keine nennenswerten Farbstoffe. Andere wiederum sind zwar auffallend gefärbt, geben aber ihre Farbstoffe nicht ab, so zum Beispiel der Violette Lacktrichterling (*Laccaria amethystea*), oder die Farbstoffe gehen zwar in Lösung, haften aber nicht auf der Faser, wie dies zum Beispiel bei den Betalain-Verbindungen aus der Huthaut des Fliegenpilzes (*Amanita muscaria*) der Fall ist. Für eine gezielte Suche nach geeigneten Färbepilzen bedarf es deshalb einer gewissen Artenkenntnis. Zu empfehlen ist daher, die Unterstützung eines Pilzkundigen zu suchen. Nachfolgend werden einige „klassische“ Färbepilze sowie häufig zu findende und relativ leicht zu identifizierende Arten vorgestellt.

Hautköpfe (*Dermocybe*)

Die Vertreter dieser Gattung, früher zu den Schleierlingen (*Cortinarius*) gezählt, sind durch ihren hohen Gehalt an Anthrachinon-Farbstoffen ausgezeichnet. Der Farbstoffgehalt beträgt zuweilen mehrere Prozent der Trockenmasse (Struktur 26, siehe auch Abschnitte 3.2.7 und 5.2.1). Das macht die Hautköpfe zu sehr ergiebigen Färbepilzen. Zu finden sind sie im Herbst

zumeist in feuchten Nadelwäldern, oft an moorigen Stellen. Diese Pilze sind relativ klein, weshalb für eine zum Färben brauchbare Menge recht viele Exemplare benötigt werden.

Die Farbstoffe der *Dermocybe*-Arten sind wie ihre Verwandten pflanzlichen und tierischen Ursprungs, Krapp, Cochenille und andere, klassische Beizenfarbstoffe. Aufgrund der leichten Reduzierbarkeit der Anthrachinon-Struktur wäre zwar prinzipiell auch eine Verwendung als Küpenfarbstoffe denkbar. Allerdings sind die *Dermocybe*-Farbstoffe aufgrund zahlreicher hydrophiler Substituenten sehr wasserlöslich, würden also ohne eine Beizen-Fixierung wieder aus der Faser herausgewaschen. Als Beizmittel dienen vorzugsweise Alaun und andere Aluminiumsalze. Mit dem Bluthautkopf (*D. sanguinea*) und dem Blutblättrigen Hautkopf (*D. semisanguinea*) lässt sich ein kräftig leuchtendes Rot erzielen; Zimthautkopf (*D. cinnamomea*) und Gelbblättriger Hautkopf (*D. crocea*) färben rotorange bis rosafarben.

Aufgrund der abführenden Wirkung von Anthrachinon-Derivaten sind Hautköpfe als giftig einzustufen. Wesentlich gefährlicher ist allerdings der Orangefuchsiges Raukopf (*Cortinarius orellanus*), mit dem die Hautköpfe unter Umständen verwechselt werden können (siehe Abschnitt 3.2.5).

Zimtfarbener Weichporling (*Hapalopilus nidulans*)

Ebenfalls ein sehr ergiebiger Färbepilz ist der leider relativ selten zu findende Zimtfarbene Weichporling, der aufgrund seines enorm hohen Gehaltes an Polyporsäure (bis über 40 % der Trockenmasse, Struktur 28, siehe Abschnitte 3.2.7, 5.2.2 und 5.2.3) bei Färbern sehr begehrt ist. Dieser Weißfäuleerreger wächst auf morschen Ästen verschiedener Laubbäume. Die Fruchtkörper sind wenige Zentimeter groß und gleichmäßig blassbeige bis zimtfarben. Erst mit Lauge geben sie die tiefviolette Farbreaktion der Polyporsäure, durch die dieser Pilz eindeutig gekennzeichnet ist. Da der Farbstoff sich in alkalischem Milieu löst, muss auch dem Färbebad Lauge (bevorzugt Ammoniak) zugegeben werden. Mit dem Zimtfarbenen Weichporling werden tiefviolette Färbungen erreicht.

Polyporsäure ist giftig; Vergiftungen durch Verspeisen des Pilzes äußern sich nach einer Inkubationszeit von ca. 12 Stunden zunächst in Kopfschmerzen und Übelkeit und führen zu teils lebensbedrohlichen Leber- und Nierenproblemen (siehe Abschnitt 3.2.5).

Samtfußkrempling (*Tapinella atrotomentosa*)

Dieser Pilz wächst im Spätsommer und Herbst zumeist gesellig an abgestorbenen Nadelholzstümpfen. Die Fruchtkörper können mit bis zu 30 cm Hutdurchmesser recht groß werden. Die seitlich gestielten, muschelförmigen Hüte sind oberseits feinfilzig bis samtig braun, im Alter verkahlend, unterseits mit am Stiel herablaufenden, hell cremefarbenen, an

Druckstellen braunfleckigen Lamellen. Deutlichstes Kennzeichen der Art ist der gedrungene, samtig-filzige dunkelbraune Stiel. Aufgrund ihres bitterlichen Geschmackes eignen sich Samtfußkremplinge nicht als Speisepilze.

Der zu 3–4 % der Trockenmasse enthaltene Farbstoff Atromentin (Struktur 28) ist ein Hydroxylderivat der Polyporsäure und liegt im Pilz zumeist als reduzierte Leukoverbindung vor. Das Monoanion ist violett (STEGLICH 1975). Je nach Färbebedingungen (Art der Beize, mit oder ohne Ammoniakzusatz) lassen sich violette, olivgrüne oder braune Farbtöne erreichen.

Der Kahle Krempling (*Paxillus involutus*), der als Mykorrhizapilz mit verschiedenen Baumarten und in unterschiedlichsten Biotopen vorkommt und daher weitverbreitet und oft massenhaft zu finden ist, enthält den Farbstoff Involutin und ergibt auf Wolle beige bis braune Farbtöne. (Zur Giftigkeit von Kahlem Krempling siehe Abschnitt 3.2.5)

Zottiger Schillerporling (*Inonotus hispidus*)

Der Zottige Schillerporling ist ein Weißfäuleerreger, der vor allem alte Apfelbäume und Eschen und zuweilen auch andere Laubbäume befällt und daher vor allem auf Obstwiesen und an Alleen zu finden ist. Die einjährigen Fruchtkörper wachsen ab Juni und können im Laufe des Sommers sehr groß und mehrere Kilogramm schwer werden. Frisch sind sie weich, sehr saftig, oberseits filzig-zottig, rotbraun mit goldigem Schimmer, unterseits mit gelben bis rostfarbenen Röhren, die oft Guttationstropfen ausscheiden. Bei seitlichem Lichteinfall schillern die Poren silbrig, was dem Pilz seinen deutschen Namen einbrachte. Im Herbst sterben die Fruchtkörper ab, werden schwarz, vertrocknen und sind dann noch bis ins nächste Jahr hinein an den Bäumen zu finden. Oft werden sie von Käferlarven befallen.

Der Schillerporling ist kein Speise-, wohl aber ein ergiebiger Färbepilz. Er enthält den gelben Farbstoff Hispidin (Struktur 35, Abschnitt 3.2.7). Mit diesem lassen sich auf ungebeizter Wolle ein helles Gelb, mit Alaunbeize ein kräftiges Gelb bis Gelborange, mit Zinnbeize ein leuchtendes Rotorange und mit Eisenbeize grünliche bis tiefbraune Farbtöne erzielen.

Auch der von Juni bis Oktober an Wurzeln, Stümpfen oder Stämmen von Nadelhölzern wachsende Kiefern-Braunporling (*Phaeolus schweinitzii*) enthält Hispidin und ist in gleicher Weise wie der Schillerporling zum Färben geeignet.

Schwefelköpfe (*Hypholoma*)

Die Schwefelköpfe sind auffällige, büschelweise an Totholz erscheinende Pilze mit schwefelgelber bis rötlicher Hutoberseite und ebenso gefärbten Stielen. Der leicht giftige, bitter schmeckende, in Wäldern und Parks vor allem an Laubholzstubben wachsende

Grünblättrige Schwefelkopf (*H. fasciculare*) mit gelbgrünlichen Lamellen ist besonders häufig. Der essbare Graublättrige Schwefelkopf (*H. capnoides*) hat graue Lamellen und wächst ausschließlich an Nadelholz.

Schwefelköpfe sind nicht sehr ergiebige, wegen ihres oft massenhaften Auftretens aber dennoch lohnende Färbepilze. Sie enthalten strukturell mit Hispidin eng verwandte gelbe Hypholomine und farblose, im UV-Licht blau fluoreszierende Fasciculine (Struktur 35, Abschnitt 3.2.7). Die verwandten Gattungen Flämmlinge (*Gymnopilus*) und Schüpplinge (*Pholiota*) enthalten ebensolche Farbstoffe und lassen sich in gleicher Weise zum Färben verwenden. Auf alaungebeizter Wolle resultieren hellgelbe, auf eisengebeizter Wolle grünliche Farbtöne.

Röhrlinge (*Boletus*, *Suillus*, *Xerocomus* und andere)

Verschiedene als Speisepilze beliebte Röhrlinge wie Steinpilze (*Boletus sp.*), Maronenröhrlinge (*Xerocomus badius*) oder Butterpilze (*Suillus luteus*) färben gebeizte Wolle gelb. Bei den Farbstoffen handelt es sich um Pulvinsäurederivate und Grevilline (Struktur 31 und Struktur 34, Abschnitt 3.2.7). Die aus Variegatsäure und Xerocomsäure enzymatisch entstehenden blauen Farbstoffe sind zu wasserlöslich und ziehen deshalb nicht auf Wolle auf, das enzymatisch aus Variegatsäure entstehende rote Variegatorubin bindet ebenfalls nicht. Zum Färben können auch ausschließlich die Röhren der Pilze verwendet werden.

Champignon (*Agaricus*)

Champignons haben weiße bis blassbräunliche Hüte und Stiele und weißes Fleisch. Die Lamellen sind bei jungen Fruchtkörpern zart rosafarben und dunkeln mit zunehmender Sporenreife, bis sie bei alten Exemplaren fast schwarz sind. Der Kulturchampignon (*A. bisporus*) wird in weißen und braunen Varianten gezüchtet. Die Hutfarbstoffe auch der braunen Exemplare ergeben jedoch auf Wolle nur blasse Farbtöne. Mit voll ausgereiften Lamellen hingegen lässt sich Wolle hellbraun färben, was darauf schließen lässt, dass die Farbstoffe aus den Sporen der Pilze auf die Wollfaser aufziehen. (SEEBER-KAHL 2010)

Zunderschwamm (*Fomes fomentarius*)

Mit dem Zunderschwamm lässt sich Wolle in Brauntönen färben.

Versuche mit dem Farbstoff Fomentariol aus der Kruste der Fruchtkörper werden in Abschnitt 5.2.4 beschrieben. Die Zunderherstellung aus Zunderschwamm wird in Abschnitt 5.6 beschrieben.

5.5.6 Zur Giftigkeit von Färbepilzen

Grundsätzlich kann davon ausgegangen werden, dass Pilzgifte ausschließlich über den Magen-Darm-Trakt und nicht etwa über die Haut aufgenommen werden. Lediglich die flüchtigen Giftstoffe der Frühjahrsorchel (*Gyromitra esculenta*) können in gewissem Maße auch über die Lunge in den Organismus gelangen (MICHAEL, HENNIG, KREISEL 1983 S. 64). Im allgemeinen sind Vergiftungen mit Pilzen also nur durch Verspeisen derselben möglich.

In einigen Pilzarten sind die enthaltenen giftigen Verbindungen gleichzeitig die Farbstoffe. Das ist zum Beispiel bei den Anthrachinon-Verbindungen der Hautköpfe oder der Polyporsäure des Zimtfarbenen Weichporlings der Fall. Ziehen diese Farbstoffe auf Wolle auf, gehen sie eine feste Bindung mit der Faser und den Metall-Ionen aus der Beize ein und verlieren somit ihre Löslichkeit. Die nicht gebundenen Moleküle und Ionen werden beim anschließenden Spülen ausgewaschen. Die gefärbten und gespülten Textilien können folglich als unbedenklich eingestuft werden.

Für die Praxis ergeben sich daraus folgende Konsequenzen: Pilze und daraus gekochter Farbsud dürfen nicht gekostet werden und müssen so aufbewahrt werden, dass eine Verwechslung mit Lebensmitteln ausgeschlossen ist. Nach dem Praktikum sind die Hände zu waschen. Es sind also die Gepflogenheiten anzuwenden, die für das Arbeiten im Labor allgemein üblich sind.

5.5.7 Pilotstudie zum Färben mit Pilzen

Mit acht Schülern einer 12. Klasse einer integrierten Gesamtschule wurde ein Kurs „Färben mit Pilzen“ durchgeführt. Der Kurs fand an einem Nachmittag nach der Schule statt und dauerte ca. drei Stunden. Die Schüler setzten arbeitsteilig nach vorliegenden Arbeitsanleitungen eine Alaun- und eine Eisenbeize sowie einen Farbsud aus Zottigem Schillerporling an, beizten Wollproben, färbten diese und verglichen und beurteilten die Ergebnisse.

Gefärbt wurden je 100 g ungebeizte, alaungebeizte und eisengebeizte Wolle im Farbsud aus Zottigem Schillerporling sowie je 100 g ungebeizte und alaungebeizte Wolle im gleichen Farbsud mit Ammoniakzusatz. Ein Vergleich der Farbresultate der unterschiedlichen Ansätze ergab, dass Ammoniak sich bei der Färbung mit Zottigem Schillerporling unvorteilhaft auf das Ergebnis auswirkt. Die erzielten Farben waren blasser und „schmutziger“ als die ohne Ammoniakzusatz erhaltenen.

Um eine Vorstellung von den Interessen, Motivationen und Erwartungen der Schüler zu erhalten, wurde vor dem Praktikum ein Fragebogen ausgeteilt, in dem die Schüler Fragen zum

Interesse an bestimmten Themen im Chemieunterricht, zur Beliebtheit verschiedener Unterrichtsfächer, zur Motivation für ihre Teilnahme an diesem Projekt sowie zum chemischen beziehungsweise Unterrichtsbezug des Projektes beantworteten. Nach dem Praktikum wurde ein weiterer Fragebogen ausgeteilt, in welchem die Schüler den Kurs beurteilen, Anmerkungen machen und Kritik üben konnten (siehe Anhang).

Abbildung 10 stellt das durchschnittliche Interesse der befragten Schüler an den Unterrichtsfächern dar. In einer fünfstufigen Skale konnte zwischen „sehr interessant“ (Skalenwert 5), „interessant“ (Skalenwert 4), „teilweise interessant“ (Skalenwert 3), „weniger interessant“ (Skalenwert 2) und „uninteressant“ (Skalenwert 1) ausgewählt werden. Da sich alle teilnehmenden Schüler im Rahmen des Chemieunterrichts freiwillig für dieses Projekt gemeldet hatten, überrascht es nicht, dass sie im Vergleich der Unterrichtsfächer Chemie als ein überwiegend interessantes Fach sahen. Auffallend ist, dass Physik auf dem hintersten Platz in der Interessenskala rangierte. Für andere Fächer war die Interessenstreuung weitaus größer; Biologie polarisierte und wurde entweder als sehr interessant oder als weniger bis uninteressant beurteilt.

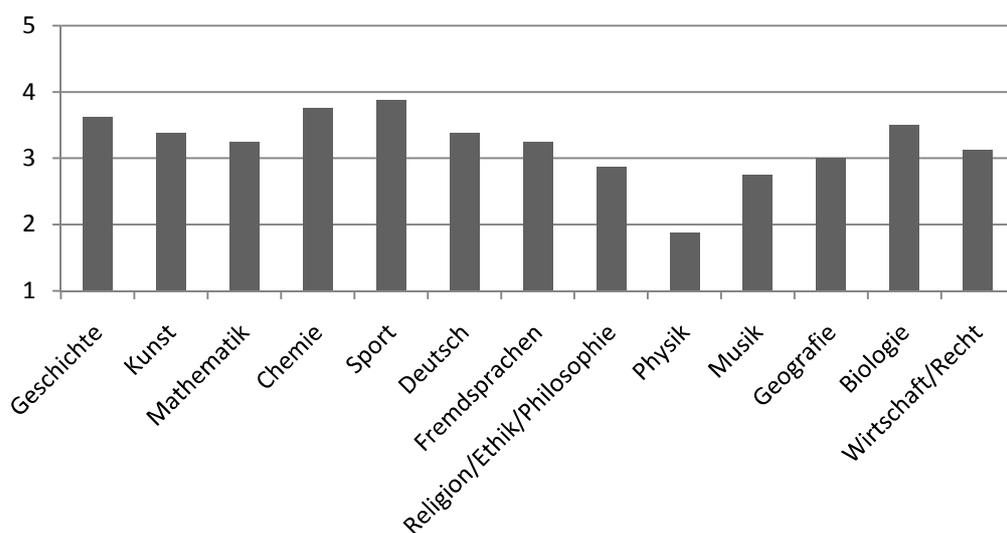


Abbildung 10: Durchschnittliches Interesse an den Unterrichtsfächern

Die Frage, was die Schüler im Chemieunterricht besonders gern machten, wurde einhellig mit „experimentieren“ beantwortet. Beliebt sind außerdem die Erforschung der chemischen Hintergründe zu Themen aus Natur und Umwelt und Themen zur Chemie im Haushalt. Des Weiteren wurde von den Schülern eine weit gestreute Auswahl besonders interessierender Themen notiert, darunter mehrfach die anorganische und die organische Chemie sowie das Bierbrauen. Chemisches Rechnen hingegen steht auf der Beliebtheitskala erwartungsgemäß

an letzter Stelle. Abbildung 11 zeigt die durchschnittliche Beliebtheit ausgewählter inhaltlicher Aspekte im Chemieunterricht bei den befragten Schülern. Die Auswahlmöglichkeit reicht in einer wiederum fünfstufigen Skale von „Gefällt mir sehr gut“ (Skalenwert 5) über „Gefällt mir gut“ (Skalenwert 4), „Gefällt mir teilweise“ (Skalenwert 3), „Gefällt mir weniger“ (Skalenwert 2) bis „Gefällt mir gar nicht“ (Skalenwert 1).

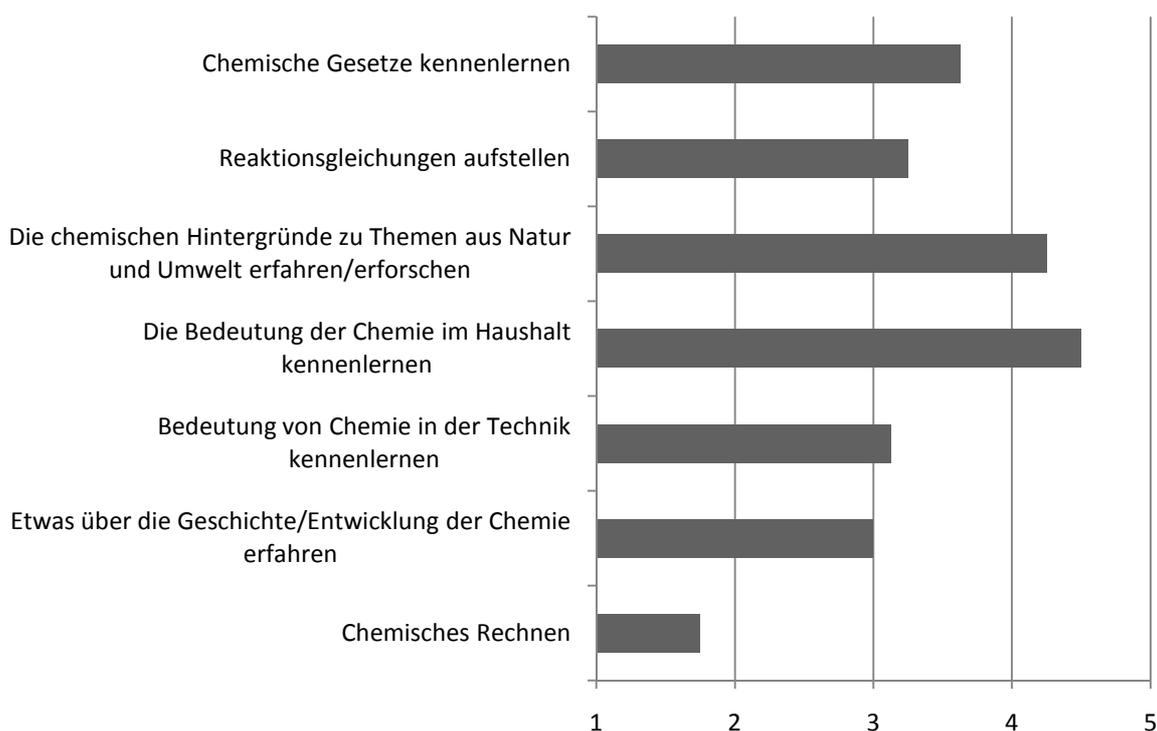


Abbildung 11: Beliebtheit ausgewählter inhaltlicher Aspekte des Chemieunterrichts

Als Motivation für die Teilnahme an diesem Projekt nannten die Schüler Interesse am Thema, an chemischen Verfahrensweisen und am Experimentieren allgemein sowie die Möglichkeit, den eigenen Horizont zu erweitern, Chemie außerhalb des Unterrichts kennenzulernen und Abwechslung zu erleben. Zwei Antworten auf die Frage „Warum nimmst du an diesem Projekt ‚Färben mit Pilzen‘ teil?“ seien stellvertretend zitiert: „Um interessante Experimente zu bestaunen; etwas zu lernen“ und „Ich probier gerne Neues aus, dass Thema klang interessant, als es uns vorgestellt wurde“.

Da Färben in erster Linie als Handwerk beziehungsweise künstlerische Tätigkeit wahrgenommen wird, wurden die Schüler auch nach dem Bezug dieses Projektes zu Chemie und Chemieunterricht gefragt. In den Antworten stellten sie klar, dass Färben ein chemischer Vorgang ist und mithin eine Anwendung von Chemie in der Praxis darstellt.

Da sich nur wenige Schüler an der schriftlichen Befragung nach Durchführung des Projektes beteiligten, können ihre Antworten im Fragebogen lediglich als Einzelmeinungen

wiedergegeben werden, die stellvertretend für die gesamte Gruppe stehen. Das Projekt stieß überwiegend auf Zustimmung. Es hat den Schülern Spaß gemacht und wurde zumindest teilweise für interessant befunden. Nach eigener Aussage hatten die Schüler bei der erfolgreichen Durchführung der Arbeiten keine Probleme. Die zur Verfügung stehende Zeit wurde als ausreichend erachtet, die gute Zusammenarbeit in der Gruppe gelobt und der Wunsch nach häufigerer Durchführung solcher Projekte geäußert. Ob bei dem Kurs etwas gelernt wurde, wurde kontrovers beantwortet. Ein Schüler lernte, „dass Pilze nicht nur zum Essen da sind“, und wünschte sich mehr Theorie zu den Experimenten. Der andere Schüler lernte, „wie der Baltzvorgang (gemeint ist sicherlich der Beizvorgang – Anmerkung des Verfassers) abläuft / was dabei mit der Wolle passiert“ und „dass man mit Pilzen Wolle, ect. Färben kann“, und fand das Angebot an theoretischer Hintergrundinformation zu den Experimenten genau richtig. Die Schüler bemängelten jedoch die langen Wartezeiten zwischen den Arbeitsschritten.

Fazit: Das Thema „Färben mit Pilzen“ stößt bei Schülern auf Interesse, das Färbepraktikum macht ihnen Spaß. Die auftretenden Wartezeiten zwischen den einzelnen Arbeitsschritten sollten allerdings durch noch bessere Arbeitsteilung minimiert werden, lassen sich jedoch nicht völlig vermeiden. Schließlich machen sie den Schülern, die aus dem Unterricht nahezu ausnahmslos kurze, schnelle Experimente kennen, aber auch erfahrbar, dass manche chemischen oder technischen Prozesse länger dauern und sich nicht unbegrenzt beschleunigen lassen. Die Pausen sollten produktiv genutzt werden, indem beispielsweise gemeinsam die chemischen Vorgänge beim Beizen und Färben erörtert werden. Fragen zu theoretischen Hintergründen können so von den Schülern im gegenseitigen Ideenaustausch beantwortet werden. Mögliche Themen wären die Faktoren, die die Wasserlöslichkeit von Farbstoffen beeinflussen, das chromophore System und dessen Modifizierung zum Beispiel durch unterschiedliche pH-Werte oder Redoxreaktionen, die Reaktionen der Metall-Ionen der Beize mit den funktionellen Gruppen der Farbstoffe und der Faser oder der mikroskopische und chemische Aufbau von Wollfasern und die daraus resultierenden Eigenschaften.

5.6 Zunder aus Zunderschwamm

Als Zunder werden Materialien bezeichnet, die durch einen Funken zu anhaltendem Glimmen gebracht werden können und daher zum Entfachen von Feuer verwendet wurden. Das konnte im einfachsten Fall trockenes Moos, Laub, Gras, Flugsamen von Distel, Löwenzahn, Rohrkolben, Pappel, Weide und anderen Pflanzen, Birkenrinde oder mulmiges Holz sein. Der

Zunderschwamm wird seit dem Neolithikum zur Herstellung von Zunder verwendet. In einigen Regionen wurde die Zunderherstellung zeitweise zu einem wichtigen Wirtschaftszweig. In Neustadt am Rennsteig/Thüringer Wald beispielsweise trug dieses Gewerbe ab ca. 1700 wesentlich zum Lebensunterhalt der Bevölkerung bei. Die dafür benötigten Zunderschwämme wurden dort deswegen so rar, dass sie schließlich sogar aus Böhmen, dem Schwarzwald, dem Alpenraum oder Skandinavien importiert werden mussten. Mit der Erfindung und Verbreitung der bequemer anzuwendenden Streichhölzer verlor die Zunderherstellung in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts rasch an Bedeutung. (KASTNER 1995)

Der Zunder wurde nicht nur zum Feuermachen verwendet, sondern auch medizinisch genutzt, da er wegen seiner großen Oberfläche blutstillend wirkt. Außerdem diente das wildlederartige Material zur Herstellung von Hüten, Westen, Handschuhen und Taschen. In manchen Gegenden Rumäniens werden heute noch Mützen und Hüte aus Zunderschwamm als Tourismusartikel gefertigt.

Wird die Zunderherstellung aus Zunderschwamm als Schulversuch angeboten, kann eine große Motivation der beteiligten Schüler erwartet werden, da sich viele Kinder und Jugendliche für das Themenfeld der experimentellen Archäologie, in das dieser Versuch einzuordnen ist, begeistern. Auch der handwerkliche Aspekt stellt sicherlich eine willkommene Abwechslung vom normalen Schulalltag dar. Erfahrungen beim alljährlichen Schwammklopferfest in Neustadt am Rennsteig zeigen, dass sich gerade Kinder mit besonderem Ehrgeiz der Aufgabe des Schwammklopfens widmen. Überdies stellt diese Tätigkeit im Thüringer Wald und einigen anderen Regionen praktisch erlebte Heimatkunde dar. Allerdings eignet sich der Versuch aufgrund der dafür benötigten Zeit nicht für einfache Unterrichtsstunden, sondern eher für ein Projekt. Dieses könnte sich speziell mit der Zunderherstellung oder auch umfassender mit der Nutzung der Pilze oder der (prä-)historischen Feuergewinnung befassen und sollte auf enge Zusammenarbeit mit Biologie- und Geschichtsunterricht angelegt sein. Während die praktische Versuchsdurchführung schon Grund- oder Mittelschülern zuzutrauen ist, sind für das Verständnis der chemisch-physikalischen Hintergründe einige chemische Grundkenntnisse zum Beispiel über das Prinzip von Oxidations- beziehungsweise Redoxreaktionen sowie Metallsulfide und -oxide unabdingbar. Nach dem Thüringer Lehrplan werden diese Kenntnisse bereits im Chemieanfangsunterricht in der Regelschule in Klasse 7 und im Gymnasium in Klasse 8 erarbeitet. Dort gibt es auch einen Themenpunkt „Entzünden von Feuer und Bekämpfen von Feuer“.

5.6.1 Der Zunderschwamm

Der Echte Zunderschwamm (*Fomes fomentarius*) ist in nahezu der gesamten Nordhemisphäre verbreitet. In Mitteleuropa befällt er vor allem alte, geschwächte Buchen, aber auch Birken, seltener andere Laubbäume. Dort verursacht er eine intensive Weißfäule, durch die bedingt der Baumstamm nach einigen Jahren typischerweise in mehreren Metern Höhe abbricht. Auf den abgestorbenen Baumstämmen können die Pilze noch jahrelang wachsen. Die mehrjährigen, beträchtliche Größe erreichenden konsolen- oder hufförmigen Fruchtkörper sind oberseits von einer sehr harten, hell- bis schwarzgrauen Kruste bedeckt. Diese enthält den roten, in Alkalien löslichen Farbstoff Fomentariol (Struktur 37, Abschnitt 3.2.7). Ein Versuch zur Extraktion dieses Farbstoffes wird in Abschnitt 5.2.4 beschrieben. Unter der Kruste befindet sich die braune, filzartige, trimitische Trama, darunter liegen mehrere graubraune Porenschichten. An der Anwachszone des Fruchtkörpers zum Baumstamm ist ein hellerer Mycelialkern ausgebildet. Die Fruchtkörper wachsen immer so, dass die Porenöffnungen nach unten gerichtet sind, das heißt nachdem der Baumstamm umgefallen ist, wachsen sie um 90° gedreht weiter. Diese Geotropismus genannte Erscheinung dient der ungehinderten Freigabe der Sporen. Das Sporenpulver ist weiß und wird vor allem im zeitigen Frühjahr freigesetzt; die Fruchtkörper sehen dann oft wie mit Mehl bestäubt aus. Der Querschnitt eines Zunderschwammfruchtkörpers ist in Abbildung 12 skizziert.

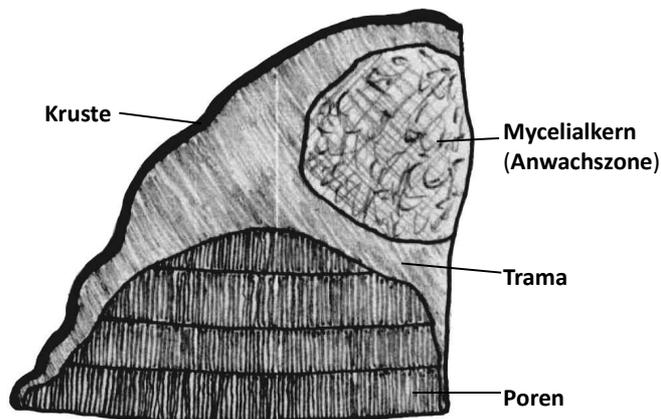


Abbildung 12: Schematischer Querschnitt durch einen Zunderschwammfruchtkörper

Durch forstliche Nutzung wurde der Zunderschwamm aus vielen Wäldern verdrängt, in naturnahen Buchenwäldern ist er aber sehr häufig und zu jeder Jahreszeit anzutreffen.

5.6.2 Zunderherstellung

Zur Herstellung von Zunder aus Zunderschwamm wird nur die filzartige Trama benötigt.

Früher erfolgte die Zunderherstellung ungefähr in folgender Weise: „Das wildlederartige Werg wurde aus dem harten Wulst herausgeschnitten und in die mitgebrachten Leinwandbeutel gepackt. Die Tagesausbeute betrug etwa einen halben Zentner. Zu Hause angekommen, wurde der Rohschwamm im Keller in heiser Asche gegoren, damit er ‚aufbrause und wild‘ werde. Die faustgroßen Schwämme wurden in Salpeter gekocht, mit scharfen Messern in 3 cm dicke Scheiben geschnitten und getrocknet. Mit hölzernen Hämmern wird die Masse auf einen hölzernen Amboß bis auf das Zehnfache ihrer ursprünglichen Fläche geklopft. Die Lappen wurden noch einmal in Asche eingeweicht, danach getrocknet und mit den Händen durch Walken und Zupfen weichgerieben.“ (KASTNER 1995)

In eigenen Versuchen hat sich folgende Variante als brauchbar erwiesen: Der Zunderschwamm wird in ca. 1 cm starke Scheiben geschnitten. Die Scheiben werden ca. eine Stunde in Wasser weichgekocht und dann in noch feuchtem Zustand mit einem Klopfer auf einer festen Unterlage geklopft, wobei die Porenschicht als Haltegriff dienen kann. Auch die harte Kruste stört nicht, sie ist so spröde, dass sie beim Klopfen von selbst abblättert. Durch das Klopfen vergrößert sich die Oberfläche der Trama. Das Ergebnis sind dünne, filzartige Lappen, die, auf einer Wäscheleine getrocknet, bereits als Zunder verwendet werden können. Zur Verbesserung der Glimmeigenschaften werden sie durch Einlegen in eine 20%ige Salpeter-Lösung (Kalium- oder Natriumnitrat) nitriert. Nitrierter Zunder „fängt leichter Funken“, lässt sich leichter zum Glimmen bringen und glimmt intensiver.

Salpeter ist erst seit dem Mittelalter bekannt. Davor wurde Zunder durch Einlegen in Urin nitriert. Wegen der enormen Geruchsbelästigung und aus hygienischen Gründen ist dies aber für Schulversuche nicht zu empfehlen.

5.6.3 Feuermachen mit Stahl, Stein und Zunder

Bereits in der Steinzeit erkannten die Menschen, dass sich durch Zusammenschlagen von Pyrit (Schwefelkies, Eisen(II)-disulfid) und Feuerstein Funken erzeugen lassen, mit denen unter Zuhilfenahme von leicht glimmbarem Material ein Feuer entzündet werden kann. Seit der Antike wurde auch Feuerstahl verwendet. Seither gehörten Stahl, Stein und Zunder bis in die zweite Hälfte des 19. Jahrhunderts hinein zum allgemein üblichen Feuerzeug.

Zum Feuerschlagen mit Stahl, Stein und Zunder bedarf es einigen Geschickes und Übung. Zunder und Feuerstein werden übereinandergelegt in einer Hand gehalten, die andere Hand hält den Feuerstahl oder Pyrit und schlägt diesen hart auf die Kante des Feuersteines. Die dabei abspringenden Funken fallen auf den Zunder und bringen diesen zum Glimmen. Mit der

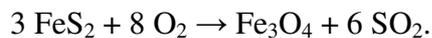
Glut wird durch Pusten trockenes Brennmaterial entzündet. Pyrit kann zur Funkengewinnung auch über eine Feile gerieben werden.

5.6.4 Chemisch-Physikalischer Hintergrund des Feuerschlagens

Pyrit oder Schwefelkies (FeS_2) ist ein weitverbreitetes, sehr formenreiches, hartes, sprödes Mineral, das wegen seines Goldglanzes auch als Katzen- oder Narrengold bezeichnet wird. Eine seltenere metastabile Modifikation dieses Eisensulfids, Markasit, wurde ebenfalls für die Feuererzeugung genutzt. Markasit und Pyrit werden auch unter der Bezeichnung Eisenkies zusammengefasst.

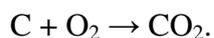
Feuerstein (Flint, Silex) ist ein sehr hartes, sprödes Sedimentgestein mit dunklem, glasigem Aussehen und splittrig-muscheligem Bruch. Als Kieselsäurekonkretion besteht es aus mit Opal durchsetztem Chalcedon, einer feinkristallinen wasserhaltigen Quarzmodifikation, die aus aufgelösten Skelettresten von Kieselalgen entstand. Feuerstein kommt in Form von oft mit einer weißen Rinde bedeckten Knollen in Kalken, vor allem in Kreideschichten, sowie in eiszeitlichen Ablagerungen vor und wurde in der Steinzeit außer für die Feuererzeugung auch zur Herstellung von Werkzeug genutzt.

Beim Feuerschlagen schlägt der Feuerstein aufgrund seiner Härte Splitter vom Pyrit ab. Angeregt durch die Reibungs- beziehungsweise Aufschlagenergie oxidieren diese an der Luft gemäß



Die bei dieser exothermen Reaktion freiwerdende Wärme reicht aus, den Zunder, auf den die glühenden Späne fallen, zum Glimmen zu bringen.

Bei Feuerstahl handelt es sich um sehr kohlenstoffreiches Eisen. Vom hieraus gefertigten Schlageisen lösen sich beim Zusammenschlagen mit Feuerstein ebenfalls Splitter beziehungsweise Späne ab, die gemäß folgender Reaktionsgleichungen oxidieren:



Hierbei wird die für das Aufglimmen des Zunders benötigte Wärme freigesetzt.

Das Feuerschlagen mit Pyrit und Feuerstein ist nur eine der in vorgeschichtlichen Zeiten genutzten Methoden des Feuerentfachens. Als weitere Möglichkeit kam zum Beispiel die Reibemethode zum Einsatz, bei der die für die Entzündung des Zunders erforderliche Wärme durch Aneinanderreiben zweier Hölzer beispielsweise unter Zuhilfenahme eines Feuerbohrers erzeugt wurde. Auch diese Methode lässt sich als Schulversuch durchführen. (RITTER 2009)

Die Eignung des Zunderschwammes zur Zunderherstellung ist unter anderem durch die trimitische Hyphenstruktur bedingt (Abbildung 9, Abschnitt 5.4). Dickwandige Skeletthyphen

sowie vernetzende Bindehyphen verleihen der Trama die für die Verarbeitung erforderliche Festigkeit. Durch das Klopfen des Zunders vergrößert sich dessen Oberfläche beträchtlich. Das bewirkt die leichte Oxidierbarkeit der vor allem aus Chitin bestehenden Zellwandsubstanz. Beim Nitrieren des Zunders lagern sich zwischen den Hyphenfasern Nitrat-Kristalle ein, die als Sauerstoff-Donator zusätzlich verbrennungsfördernd wirken.

5.7 Synthese von Pilzaroma

1-Octen-3-ol kommt als prägender Geruchsstoff in allen Pilzen vor und wird als „Pilzaroma“ auch in der Lebensmittelchemie verwendet (siehe Abschnitt 3.2.6). Biosynthetisch wird es aus Linolsäure durch enzymatische Peroxidierung und Spaltung gebildet (WURZENBERGER, GROSCH 1984; KURIBAYASHI et al. 2002).

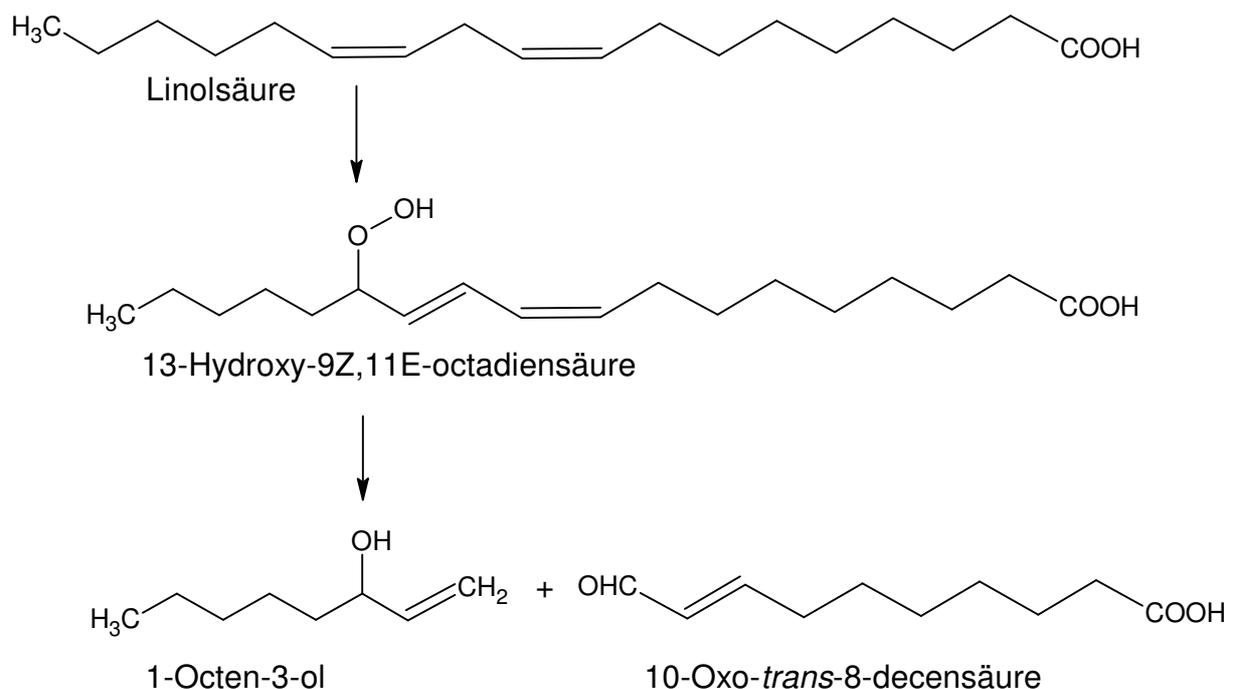


Abbildung 13: Biosynthese von 1-Octen-3-ol aus Linolsäure (nach KURIBAYASHI et al. 2002)

Die Herstellung dieser Verbindung über GRIGNARD-Synthese wurde als mögliches Schulexperiment bereits beschrieben. HELBLING ging von Acrolein (Propenal) und 1-Brompentan aus. Letzteres wurde zur GRIGNARD-Verbindung Pentylmagnesiumbromid umgesetzt und reagierte in einer 1,2-Addition an Acrolein zu 1-Octen-3-ol (siehe Abschnitt 4.2.2; HELBLING 2000). GRIGNARD-Reaktionen erfordern allerdings einiges experimentelles Geschick, lassen sich also wahrscheinlich nur in Leistungskursen beziehungsweise Spezialklassen erfolgreich durchführen. Besondere Vorsicht ist wegen der

Gefahr der Bildung explosiver Peroxide und der sehr leichten Entflammbarkeit beim Umgang mit dem als Lösungsmittel eingesetzten Ether (Diethylether oder Tetrahydrofuran) geboten. Da Acrolein sehr giftig und überdies schwer zu beschaffen ist, ist ein Versuch mit diesem Ausgangsstoff als Schalexperiment ungeeignet. Daher wurde in der vorliegenden Arbeit ein etwas anderer Weg beschritten, indem das Produkt aus Capronaldehyd (Hexylaldehyd) und Vinylbromid (Bromethen) synthetisiert wurde.

Vinylbromid wurde durch Eliminierung in alkalischem Milieu aus 1,2-Dibromethan dargestellt und nach Trocknung unmittelbar in eine Magnesiumsuspension in Tetrahydrofuran unter Schutzgas (Stickstoff) destilliert. Es reagierte mit Magnesium zur entsprechenden GRIGNARD-Verbindung. Zu dieser wurde unter Eiskühlung Capronaldehyd zugegeben, es bildete sich ein Magnesiumalkoholat, aus dem nach Hydrolyse, Extraktion und Trocknung ein gelbliches, beim Stehenlassen dunkelndes Öl mit intensivem Pilzgeruch erhalten wurde.

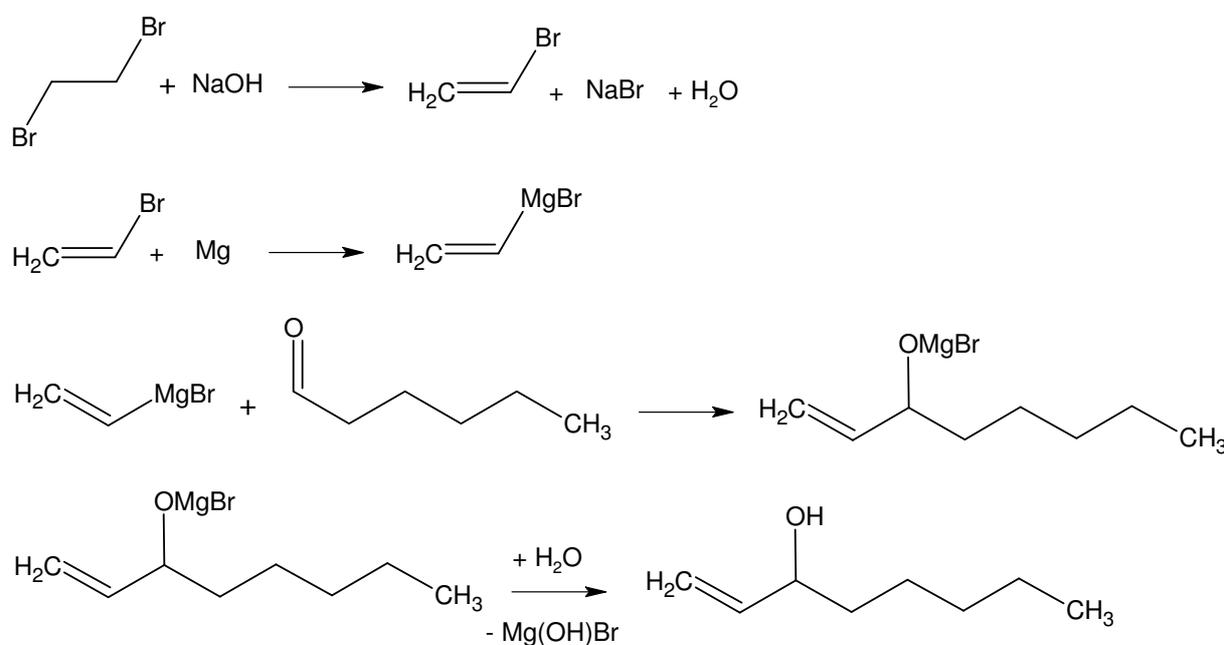


Abbildung 14: Synthese von 1-Octen-3-ol aus Vinylbromid und Capronaldehyd

Das Endprodukt wurde hinsichtlich Ausbeute und Reinheit nicht näher untersucht, sondern lediglich olfaktorisch geprüft.

Ein Syntheseversuch ohne Schutzgas, angelehnt an die HELBLINGSche Durchführung, führte nicht zum Ergebnis.

Das bei diesem Syntheseweg als Ausgangsstoff verwendete 1,2-Dibromethan sowie das intermediär gebildete Vinylbromid sind sehr giftig. Folglich ist dieser Versuch auch in dieser Variante nicht für die Schule geeignet.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde eine Reihe von Schulexperimenten zur „Chemie mit Pilzen“ für den Chemieunterricht beziehungsweise fächerübergreifende Projekte erarbeitet, die unterschiedliche Aspekte des Themas berücksichtigen und entsprechend in sieben teils umfangreichere, teils lediglich Einzelversuche umfassende Themenkomplexe eingeteilt wurden. Verzichtet wurde hierbei auf Versuche zur alkoholischen Gärung mit der Bierhefe (*Saccharomyces cerevisiae*), da diese als Schulversuche bereits etabliert und in den meisten Lehrplänen verankert sind, sowie auf mikrobiologische und biochemische Versuche überhaupt, da diese unter anderem in der Dissertationsschrift von SABINE MÜLLER und verschiedenen Publikationen umfassend behandelt werden. Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf Versuche mit den Fruchtkörpern von Großpilzen aus der Klasse der Basidiomyceten, also „Pilze“ im volkstümlichen Sinn. Sie versucht damit ein Potential, das in der Forschung zunehmend Beachtung erfährt, für den Unterricht zugänglich zu machen.

Der erste Themenkomplex „Nachweis von allgemeinen Grund- und Nährstoffen in Pilzen“ enthält im hauptsächlich etablierte Schulversuche, die auf die Verwendung von Pilzen als Probenmaterial adaptiert wurden, ergänzt um einige quantitative lebensmittelanalytische Untersuchungen. Die Versuche dieses Komplexes eignen sich in besonderer Weise für den unmittelbaren Einsatz im lehrplanorientierten Chemie- und Biologieunterricht. Die Probenbeschaffung für diese Versuche ist besonders unproblematisch, da sich alle Pilzarten, also auch zum Beispiel handelsübliche Kulturchampignons, eignen.

Der zweite recht heterogene Themenkomplex „Farbreaktionen“ bietet eine kleine Auswahl aus der Vielzahl denkbarer Versuche mit Pilzfarbstoffen. Diese werden qualitativ nachgewiesen und zum Teil auch isoliert. Die Versuche sind visuell besonders ansprechend und lassen sich bei der Behandlung unterschiedlicher Lehrplanthemen, zum Beispiel „Farbstoffe“, „Redoxreaktionen“ und anderen, einsetzen.

Die nachfolgenden Themenkomplexe betonen die handwerkliche und künstlerische Komponente und lassen sich daher auch mit jüngeren Schülern ohne chemische Vorkenntnisse im Rahmen von Projekten durchführen. Nichtsdestoweniger haben die Komplexe „Färben mit Pilzen“ beziehungsweise „Zunder aus Zunderschwamm“ starke Bezüge zu den Lehrplanthemen „Koordinationschemische Verbindungen“ und „Farbstoffe“ beziehungsweise „Verbrennungsvorgänge/Entzünden von Feuer“ und „Redoxreaktionen“ und sind außerdem in besonderem Maße für fächerübergreifende Arbeiten geeignet.

Hervorzuheben ist die regionalhistorische Relevanz des Themas „Zunder“ für den Thüringer Wald.

Mit der „Synthese von Pilzaroma“ über eine GRIGNARD-Reaktion wird schließlich die Adaption eines bereits in der Literatur beschriebenen Versuches aufgenommen, der für eine Durchführung in Schulen weniger geeignet ist. Für Leistungskurse in Spezialgymnasien besteht eventuell die Möglichkeit einer Umsetzung.

Alle beschriebenen Versuche wurden mit Studenten im Rahmen von Lehrveranstaltungen auf Praxistauglichkeit erprobt. Zum Themenkomplex „Färben mit Pilzen“ wurde mit Schülern einer 12. Klasse eine Pilotstudie in Form eines halbtägigen Kurses durchgeführt. Die Herstellung einer „Tintlingstinte“ wurde von Schülern einer 9. Klasse im Rahmen eines Betriebspraktikums erprobt.

Zusammenfassend lässt sich sagen: Die beschriebenen Versuche greifen eine Vielzahl curricularer Schwerpunkte des Chemie- und Naturwissenschaftsunterrichts auf, eignen sich zur fächerübergreifenden praxisnahen Bearbeitung unterschiedlicher chemischer Fragestellungen und damit zum Üben zahlreicher intellektueller und manueller Fertigkeiten.

Lehrer finden im beigegeführten reich bebilderten Materialband ausführlich ausgearbeitete Versuchsanleitungen und Informationsblätter, mit deren Hilfe sich die beschriebenen Versuche unmittelbar im Unterricht umsetzen lassen. Der Band enthält auch einen in die Grundlagen der Mykologie und deren Geschichte einführenden Teil sowie wichtige Hinweise zum Gebrauch dieser Materialien. Weiterführende Informationen erhalten interessierte Lehrer und Schüler in den bewusst ausführlich gehaltenen theoretischen Kapiteln der vorliegenden Dissertation sowie in der aufgelisteten Literatur.

Folgt nun eine umfassende Erprobung der entwickelten Materialien an Schulen. Es bleibt zu hoffen, dass Fachlehrer die Nutzbarkeit dieses interessanten Themenfeldes für ihren Unterricht entdecken. Neben einem Einsatz in der Schulpraxis können die Resultate der vorliegenden Arbeit in der universitären Lehrerbildung Verwendung finden. Diese Aspekte ließen sich zu einem Anschlussprojekt verbinden.

Literaturverzeichnis

Adl, Sina M., et al.: The New Higher Level Classification of Eukaryotes with Emphasis on the Taxonomy of Protists. *Journal of Eukaryotic Microbiology* 52 (2005), S. 399–451.

Aristoteles: De generatione animalium Buch III Kap. 11, *Historia animalium* Buch V Kap. 15, 16, 19, Buch 6 Kap. 16 (4. Jh. v. Chr.), zitiert aus: Electronic Text Center, University of Virginia Library,
<http://etext.virginia.edu/toc/modeng/public/AriGene.html>
<http://etext.virginia.edu/toc/modeng/public/AriHian.html>
Stand 10.9.2010

Arpin, N., Favre-Bonvin, J., Steglich, W.: Le Fomentariol: Nouvelle Benzotropolone isolée de *Fomes fomentarius*. *Phytochemistry* 13 (1974), S. 1949.

Bary, A. de: Die Erscheinungen der Symbiose, Straßburg 1879.

Bedry, R., et al.: Wild-Mushroom Intoxication as a Cause of Rhabdomyolysis. *The New England Journal of Medicine* Vol. 345 No. 11 (2001), 798–802.

Bernhart, R.: Über quantitative Bestimmung des Mutterkornes im Mehl. *Zeitschrift für Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln* 12 (1906), S. 321–340.

Berry, R. E. et al.: Die Struktur von Amavadin. *Angewandte Chemie* 111 Nr. 6 (1999), S. 871–873.

Bindler, H. J.: Untersuchungen an Pilzinhaltstoffen. Der Schleim des Hexeneies, *Phallus impudicus* L., Dissertation, Marburg 1967.

Birkinshaw, J. H., Chaplen, P.: Volatile metabolic products of *Daedalea juniperina* Murr.. *Biochemistry* 60 (1955), S. 255–261.

Bock, H.: *New Kreütter Buch von underscheydt würckung und namen der kreütter so in Teutschen lande wachsen*, Straßburg 1539.

Bohlmann, F., Bornowski, H., Arndt, C.: Natürlich vorkommende Acetylenverbindungen. *Fortschritte chemischer Forschung* 4 (1962), S. 138–272.

Borovička, J., Dunn, C. E., Gryndler, M.: Bioaccumulation of gold in macrofungi and ectomycorrhizae from the vicinity of the Mokrsko gold deposit, Czech Republic. *Soil Biology & Biochemistry* 42 (2010), S. 83–91.

Boudier, E.: *Die Pilze in ökonomischer, chemischer und toxikologischer Hinsicht*, Berlin 1867 (französ. Erstausgabe Paris 1866).

Boudier, E.: Notice sur l'encre de Coprin. *Bulletin de la Société botanique de France*, vol 23 (1876), S. 299.

Bouillon-Lagrange, E.-J. B.: Examen chimique de la Truffe. *Annales de chimie* 46 (1800, Revolutionsjahr 11), S. 191–217.

Braconnot, H.: Nouvelles recherches analytiques sur les champignons. *Annales de chimie* 87 (1813), S. 237–270.

Braconnot, H.: Recherches analytiques sur la nature des champignons. *Annales de chimie* 80 (1811), S. 272–301.

- Braconnot, H.: Sur la nature des champignons. *Annales de chimie* 79 (1811), S. 265–304.
- Brandrud, T. E., Lindström, H., Marklund, H., Melot, J., Muskos, S.: *Cortinarius*, Flora photographica, Matfors/Schweden 1990.
- Bulliard, J. B. F. P.: *Herbier de la France. Histoire des champignons*, Paris 1791.
- Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) a: Gesundheitliches Risiko von Shiitake-Pilzen, Stellungnahme des Bundesinstituts für Risikobewertung vom 23. Juni 2004. http://www.bfr.bund.de/cm/208/gesundheitliches_risiko_von_shiitake_pilzen.pdf Stand 10.9.2010.
- Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) b: Mutterkornalkaloide in Roggenmehl, Stellungnahme des Bundesinstituts für Risikobewertung vom 22. Januar 2004. http://www.bfr.bund.de/cm/208/mutterkornalkaloide_in_roggenmehl.pdf Stand 10.9.2010.
- Byrne, A. R., Tušek-Žnidarič, M.: Arsenic accumulation in the mushroom *Laccaria amethystina*. *Chemosphere* Vol. 12 No. 7/8 (1983), S. 1113–1117.
- Candolle, A. P.: Sur les champignons parasites. *Annales du Muséum d'histoire naturelle* 9 (1807), S. 56–74.
- Chen, Ch. Ch., Ho, Ch. T.: Identification of sulfurous compounds of Shiitake mushroom (*Lentinus edodes* Sing.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 34 (1986), S. 830–833.
- Chihara, G., Hamuro, J., Maeda, Y. Y., Arai, Y., Fukuoka, F.: Fractionation and Purification of the Polysaccharides with Marked Antitumor Activity, Especially Lentinan, from *Lentinus edodes* (Berk.) Sing. (an Edible Mushroom). *Cancer research* 30 (1970), 2776–2781.
- Davies, D. G., Hodge, P., Yates, P., Wright, M. J.: Further Polyacetylenes from *Polyporus anthracophilus*: Specific Incorporation of (1-¹⁴C)Matricaria Esters into Polyacetylenic Metabolites of this Fungus. *Journal of Chemical Society, Perkin Transactions 1* (1978), S. 1602–1606.
- Döbereiner, J. W.: *Analyse der Pietra fungaria*. *Journal für Chemie und Physik* (1811), S. 331/332.
- Döpp, H., Musso, H.: Isolierung und Chromophore der Farbstoffe aus *Amanita muscaria*. *Chemische Berichte* 106 (1973), S. 3473–3482.
- Dörfelt H., Jetschke, G. (Hrsg.): *Wörterbuch der Mycologie*, 2. Aufl. Heidelberg/Berlin 2001.
- Dörfelt, H. (Hrsg.): *Lexikon der Mykologie*, Stuttgart, New York 1989.
- Dörfelt, H., Heklau, H.: *Die Geschichte der Mykologie*, Schwäbisch-Gmünd 1998.
- Du Halde, J. B.: *Déscription géographique, historique, chronologique, politique et physique de l'empire de la Chine et de la Tartarie chinoise*, 4 Bände, Paris 1736.
- Dugan, J. J., de Mayo, P., Nisbet, M., Robinson, J. R., Anchel, M.: The Constitution and Biogenesis of Marasmic Acid. *Journal of the American Chemical Society* 88/12 (1966), S. 2838–2844.
- Edwards, R. L., Lewis, D. G., Wilson, D. V.: Contents of higher fungi. Part I. Hispidin, a new 4-Hydroxy-6-styryl-2-pyrone from *Polyporus hispidus* (Bull.) Fr.. *Journal of Chemical Society London* (1961), S. 4995–5002.

- Ehrenberg, C. G.: *Sycygitis* eine neue Schimmelgattung nebst Beobachtungen über sichtbare Bewegung in Schimmeln. Verhandlungen der Gesellschaft naturforschender Freunde zu Berlin 1, Berlin 1819, S. 98–109.
- Erb, B., Matheis, W.: Pilzmikroskopie, Stuttgart 1983.
- Eugster, C. H.: Chemie der Wirkstoffe aus dem Fliegenpilz (*Amanita muscaria*). Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe 27 (1968), 261–321.
- Faulstich, H., Cochet-Meilhac, M.: Amatoxins in edible mushrooms. Febs letters 64/1 (1976), S. 73–75.
- Faulstich, H.: Amatoxine und Knollenblätterpilzvergiftung. Naturwissenschaften 66 (1979), S. 410–412.
- Fiasson, J.-L., Gluchoff-Fiasson, K., Steglich, W.: Über die Farb- und Fluoreszenzstoffe des Grünblättrigen Schwefelkopfes (*Hypholoma fasciculare*, Agaricales). Chemische Berichte 110 (1977), S. 1047–1057.
- Fowler, B.: Iceman: uncovering the life and times of a prehistoric man found in an alpine glacier, University of Chicago Press 2001, S. 116.
- Frank, A. B.: Über die auf Wurzelsymbiose beruhende Ernährung gewisser Bäume durch unterirdische Pilze. Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft 3, Berlin 1885, S. 128–145.
- Franke, S.: Über den Giftstoff der Frühjahrslorchel *Gyromitra (Helvella) esculenta* Fr., Dissertation Technische Universität Dresden 1965.
- Freund, B.: Die Geruchstoffe der Stinkmorchel, *Phallus impudicus* L., Inaugural-Dissertation, Marburg 1967.
- Freytag, W., Ney, K. H.: Beitrag zum Vorkommen von 1-Octen-3-ol. European journal of biochemistry 4 (1968), S. 315–318.
- Friese, Walther: Über die Mineralbestandteile von Pilzen. Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel 57 (1929), S. 604–613.
- Friese, Wolfgang: persönliche Mitteilung am 21.7.2010
- Gartz, J.: Quantitative Bestimmung der Indolderivate von *Psilocybe semilanceata* (Fr.) Kumm.. Biochem. Physiol. Pflanzen 181 (1991), S. 113–128.
- Gerhardt-Dirksen, A., Müller, S. (Hrsg.): Pilze; Praxis der Naturwissenschaften – Biologie 7/41 (1992).
- Gilson, E.: Das Chitin und die Membranen der Pilzzellen. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 28 (1896), S. 821.
- Greenlee, W. J., Woodward, R. B.: Total Synthesis of (±)-Isomarasmic acid. Tetrahedron 36 (1980), S. 3361–3366.
- Greenlee, W. J., Woodward, R. B.: Total Synthesis of (±)-Marasmic acid. Tetrahedron 36 (1980), S. 3367–3375.
- Greenlee, W. J., Woodward, R. B.: Total Synthesis of Marasmic acid. Journal of the American Chemical Society 98/19 (1976), S. 6076–6077.
- Griffin, D. H.: Fungal Physiology, New York 1994.

- Gripenberg, J.: Fungus pigments VIII. The structure of Cinnabarin and Cinnabarinic Acid. *Acta Chemica Scandinavica* 12 (1958), S. 603–610.
- Haenel, H.: Energie- und Nährstoffgehalt von Lebensmitteln, VEB Verlag Volk und Gesundheit Berlin 1979.
- Hecker, H.: Die Ergotismus-Epidemie im Kreis Frankenberg 1879/80. *Zeitschrift des Vereins für hessische Geschichte (ZHG)* Band 106 (2001), S. 209–228.
- Hedwig, J.: *Descriptio et adumbratio microscopico-analytica muscorum frondosorum*, 4 Bände, Leipzig 1787–1797.
- Hegnauer, R.: *Chemotaxonomie der Pflanzen*, Band 1: Thallophyten, Bryophyten, Pteridophyten und Gymnospermen, Basel/Stuttgart 1962.
- Helbling, F.: Die Synthese eines Pilzaromas (1-Octen-3-ol). *Praxis der Naturwissenschaften – Chemie* 3/49 (2000), S. 19–21.
- Helbling, F.: Ein Ehrlich'scher Reagenzglasversuch – Die Synthese von Triphenylmethanfarbstoffen über Grignard-Verbindungen. *Praxis der Naturwissenschaften – Chemie* 3/46 (1997), S. 41–43
- Herrmann, M. und W., Langner, J., Bauer, S., Heinroth-Hoffmann, I., Rath, F.-W.: Der Zimtfarbene Weichporling – *Hapalopilus rutilans* – verursachte zwei Vergiftungsgeschehen. *Mykologisches Mitteilungsblatt* 32/1 (1989), S. 1–4.
- Herrmann, R.: Untersuchungen zur Konstitution, Synthese und Biosynthese von Pilzfarbstoffen, Inaugural-Dissertation, Bonn 1980.
- Heseker, B. u. H.: Nährstoffe in Lebensmitteln. *Umschau Frankfurt* 1993, S. 80–81.
- Hesse, M., Vogt, H.: Hexenring und Satansröhring. Pilze in Volksglauben und Mythologie. *Der mathematische und naturwissenschaftliche Unterricht* 46/7 (1993), S. 396–402.
- Hilbig, S., Andries, T., Steglich, W., Anke, T.: Zur Chemie und antibiotischen Aktivität des Carbolegerlings (*Agaricus xanthoderma*). *Angewandte Chemie* 97/12 (1985), S. 1063–1064.
- Hofmann, A.: Die psychotropen Wirkstoffe der mexikanischen Zauberpilze. *Chimia (Zürich)* 14 (1960), S. 309–318.
- Hooke, R.: *Micrographia*, London 1665.
- Husemann, A., Hilger, A., Husemann, T.: *Die Pflanzenstoffe in chemischer, physiologischer, pharmakologischer und toxikologischer Hinsicht*, 1. Band, Berlin 1882.
- Jahn, H.: Der Sklerotienporling, *Polyporus tuberaster*. *Westfälische Pilzbriefe* XI. Band Heft 7 (1980), S. 125–145.
- Jessen, C. (Hrsg.): *Alberti Magni ex ordine praedicatorum. De vegetabilis libri VII. 2. Buch*, Berlin 1867.
- Kalač, P., Svoboda, L.: A review of trace element concentrations in edible mushrooms. *Food chemistry* 69 (2000), S. 273–281.
- Kastner, M., Thüringer Rennsteigverein e. V. Neustadt am Rennsteig: Die Zunderschwammherstellung, ein historischer Erwerbszweig in Neustadt am Rennsteig, 1995
<http://www.thueringer-rennsteigverein.de>
Stand 15.2.2011

- Kleber, J. J., Haberl, B., Zilker, Th.: Differentialdiagnose der Pilzvergiftung. Pilzinformationsdienst der Toxikologischen Abteilung de Klinikums der TU München, 2000, <http://www.toxinfo.org/frameset.php?class=3&hauptframe=/pilz/index.html> Stand 10.9.2010.
- Kneifel, H., Bayer, E.: Stereochemistry and Total Synthesis of Amavadin, the Naturally Occuring Vanadium Compound of *Amanita muscaria*. Journal of the American Chemical Society 108/11 (1986), S. 3075–3077.
- Kögl, F. et al.: Über Muscarin. Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas 79 (1957), S. 109.
- Kögl, F., Postowsky, J. J.: Über das Atromentin. Liebigs Annalen der Chemie 440 (1924), S. 19–35.
- Kögl, F.: Die Konstitution der Polyporsäure. Liebigs Annalen der Chemie 447 (1926), S. 78–85.
- Kultusministerkonferenz (KMK): Richtlinien zur Sicherheit im Unterricht 20.12.2005 <http://www.sinus-hessen.de/sicher/frameset.htm> Stand 15.2.2011
- Kuribayashi, T. et al.: Purification and characterization of Lipxygenase from *Pleurotus ostreatus*. Journal of agricultural and food chemistry 50 (2002), S. 1247-1253.
- Latzel, G. (Hrsg.): Pilze; Praxis der Naturwissenschaften – Chemie 3/49 (2000).
- List, P. H., Luft, P.: Das Gift der Frühjahrslorchel *Helvella (Gyromitra) esculenta* Pers. Ex Fr. Zeitung für Pilzkunde 34 (1968), S. 3–8.
- Locquin, M.: Dégagement et localisation de l'acide cyanhydrique chez les basidiomycètes et les ascomycètes. Bulletin de la Société linnéenne de Lyon 13 (1944), S. 151–157.
- Marqua, J., Formánek, S.: Es grünt so grün... *Chlorociboria*-Holz und seine historische Verwendung. Der Tintling Heft 65 (2010), S. 24–30.
- Matissek, R., Steiner, G., Fischer, M.: Lebensmittelanalytik, Berlin, Heidelberg 2010.
- Meixner, A. (Hrsg.): Pilze, Unterricht Biologie 26 (1978).
- Michael, E., Hennig, B., Kreisel, H.: Handbuch für Pilzfreunde, Band I, Jena 1983.
- Michael, E., Hennig, B., Kreisel, H.: Handbuch für Pilzfreunde, Band III, Jena 1987.
- Micheli, P. A.: Nova plantarum genera, Florenz 1729.
- Müller, S., Gerhardt-Dirksen, A.: Experimente mit Höheren Pilzen in der Sekundarstufe II – Untersuchungen zur Einnischung ausgewählter Arten – Teil 1: Isolierung und Wachstum Höherer Pilze. Praxis der Naturwissenschaften – Biologie 3/46 (1997), S. 39–43.
- Müller, S., Gerhardt-Dirksen, A.: Experimente mit Höheren Pilzen in der Sekundarstufe II – Untersuchungen zur Einnischung ausgewählter Arten – Teil 3: Interaktion zwischen Pilzen als Beispiel für einen biotischen Aspekt, in: Praxis der Naturwissenschaften – Biologie 5/46 (1997), S. 40–45.

- Müller, S., Gerhardt-Dircksen, A.: Experimente mit Höheren Pilzen in der Sekundarstufe II – Untersuchungen zur Einnischung ausgewählter Arten – Teil 4: Exoenzyme Höherer Pilze als Beispiel für einen biotischen Aspekt, in: Praxis der Naturwissenschaften – Biologie 6/46 (1997), S. 35–39.
- Müller, S., Gerhardt-Dircksen, A.: Nur geringes Wissen über Ökologie – und was man dagegen tun kann. Umsetzung von Ergebnissen einer empirischen Studie zum ökologischen Wissen von Schülerinnen und Schülern der gymnasialen Oberstufe in Unterrichtspraxis. Der mathematische und naturwissenschaftliche Unterricht 53/5 (2000), S. 260–267.
- Müller, S.: Die Vermittlung ökologischer Phänomene und Zusammenhänge in der Sekundarstufe II am Beispiel der Höheren Pilze, Dissertation Bielefeld 1997.
- Müller, S.: Halluzinogene Pilze als Einstieg in den Problembereich „Drogen und neuronale Steuerung“. Praxis der Naturwissenschaften – Biologie in der Schule 8/49 (2000), S. 13–23.
- Müller, S.: Nur scheinbar unscheinbar – Pilze auf dem Vormarsch. Teil 1: Lebensstrategien bei Pilzen und ihre Bedeutung in der Biotechnologie. Praxis der Naturwissenschaften – Biologie in der Schule 6/51 (2002), S. 41–43.
- Müller, S.: Nur scheinbar unscheinbar – Pilze auf dem Vormarsch. Teil 2: Traditionelle Nutzung von Pilzen. Praxis der Naturwissenschaften – Biologie in der Schule 7/51 (2002), S. 34–37.
- Müller, S.: Nur scheinbar unscheinbar – Pilze auf dem Vormarsch. Teil 3: Pilze in der Agro-Biotechnologie. Praxis der Naturwissenschaften – Biologie in der Schule 8/51 (2002), S. 33–36.
- Müller, S.: Nur scheinbar unscheinbar – Pilze auf dem Vormarsch. Teil 4: Pilze in der modernen (Umwelt-)Biotechnologie. Praxis der Naturwissenschaften – Biologie in der Schule 1/52 (2003), S. 34–36.
- Müller, S.: Nur scheinbar unscheinbar – Pilze auf dem Vormarsch. Teil 5: Pilze in der Medizin. Praxis der Naturwissenschaften – Biologie in der Schule 2/52 (2003), S. 35–37.
- Müller, S.: Ökologie und Umweltschutz – Umsetzung durch den Gesetzgeber. Praxis der Naturwissenschaften – Biologie 8/46 (1997), S. 34–38.
- Needon, C., Petermann, J., Scheffel, P., Scheiba, B.: Naturführer Pflanzen und Tiere, Leipzig/Jena/Berlin 1989.
- Nees von Esenbeck: Das System der Pilze und Schwämme, 2 Bände, Würzburg 1816/17.
- Niss, U., Probst, W.: Pilze als Holzersetzer. Unterrichts Anregung für die Sekundarstufe I (8.–10. Schülerjahrgang). Unterricht Biologie 253/24 (2000), S. 37–41.
- Ödman, S.: Försök at utur Naturens Historia förklara de nordiska gamla Kämpars Berserkagang. Kongliga Vetenskaps Academiens nya Handlingar 5 (1784), S. 240–247.
- Oken, L.: Lehrbuch der Naturgeschichte, Band 2 (Botanik), Jena 1825.
- Pasteur, L.: Mémoire sur la fermentation alcoolique, in : Annales de chimie et de physique 3/58 (1860), S. 323–426.
- Probst, W. (Hrsg.): Pilze im Naturhaushalt; Unterricht Biologie 183 (1993).
- Räisänen, R.: Anthraquinones from the Fungus *Dermocybe sanguinea* as Textile dyes, Dissertation Helsinki 2002.

- Rapior, S., Breheret, S., Talou, Th., Bessire, J.-M.: Volatile Flavor Constituents of Fresh *Marasmius alliaceus* (Garlic *Marasmius*). *Journal of agricultural and food chemistry* 45 (1997), S. 820–825.
- Rätsch, C.: *Enzyklopädie der psychoaktiven Pflanzen*, AT Verlag Aarau/Schweiz 1998.
- Redhead, S. A., Vilgalys, R., Moncalvo, J.-M., Johnson, J., Hopple, J. S. Jr.: *Coprinus* Pers. and the disposition of *Coprinus* species sensu lato. *Taxon* 50/1 (2001), 203–241.
- Reil, Peter: Persönliche Mitteilung am 31.8.2010.
- Reiß, J.: Kultivierung des Austernpilzes (*Pleurotus ostreatus*) im Biologieunterricht. *Der mathematische und naturwissenschaftliche Unterricht* 40/8 (1987), S. 486–491.
- Řezanka, T., Přemysl, M.: Unusual and very long-chain fatty acids produced by Basidiomycetes. *Journal of Chromatography* 409 (1987), 390–395.
- Ritter, C.: *Naturwissenschaft und Reformpädagogik – Entwicklung, Erprobung und Bewertung von Lernsets für einen Projektunterricht zum Thema Feuer, Staatsexamensarbeit Jena 2009.*
- Rochleder, E.: *Phytochemie*, Leipzig 1854.
- Röder, U., Wondratschek, I.: Schwermetalle in Pilzen. *Praxis der Naturwissenschaften Biologie* 7/41 (1992), S. 34.
- Rohde, S.: *Eleusis, Soma und der Fliegenpilz. Die religiöse Bedeutung von Entheogenen in der Vor- und Frühgeschichte* (1999), zitiert aus:
<http://pharmakeia.com/prahistorie.htm>
Stand 10.9.2010.
- Rohland, Peter: Persönliche Mitteilung am 2.8.2007.
- Römpp Online, Thieme Chemistry
<http://www.roempp.com/prod/>
- Rösecke, J.: *Isolierung und Identifizierung von Inhaltsstoffen aus Holz zersetzenden Basidiomyceten*, Dissertation Hamburg 2000.
- Samorini, G.: The oldest Representations of Hallucinogenic Mushrooms in the World. *Integration* no. 2&3 (1992), S. 69–78.
http://www.samorini.it/doc1/sam/sah_int.htm
Stand 10.9.2010
- Schadewaldt, G.: Pilzökologische Studie an Straßenbäumen einer Großstadt. *Praxis der Naturwissenschaften – Biologie* 3/35 (1986), S. 18–36.
- Schaeffer, J.C.: *Der Gichtschwamm mit grünschleimigem Hute*, Regensburg 1760.
- Schlegel, H. G., Fuchs, G. (Hrsg.): *Allgemeine Mikrobiologie*, 8. Aufl. Stuttgart/New York 2007.
- Schmid, Günther: *Pietra fungaja. Ein mykologischer Briefwechsel Goethes*. *Zeitschrift für Pilzkunde* 13 (1934), S. 71–80, 110–118 und 140–151.
- Schmidt, O.: *Holz- und Baumpilze*, Berlin, Heidelberg 1994.
- Schmiedeberg, O., Koppe, R.: *Das Muscarin*, Leipzig 1869.

- Schwann, Th.: Vorläufige Mittheilung, betreffend Versuche über die Weingärung und Fäulnis. *Annalen der Physik und Chemie* 41, Berlin 1837, S. 184–193.
- Schwendener, S.: Die Flechten als Parasiten der Algen. *Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel*, 5/4 (1873), S. 527–550.
- Schweppe, H.: *Handbuch der Naturfarbstoffe. Vorkommen, Verwendung, Nachweis*, Landsberg/Lech 1993.
- Seeber-Kahl, S.: *Chemie mit Pilzen, Staatsexamensarbeit Jena 2010*.
- Souci, S. W., Fachmann, W., Kraut, H.: *Die Zusammensetzung der Lebensmittel. Nährwerttabellen*, Stuttgart 2008.
- Stahlschmidt, C.: Ueber eine neue in der Natur vorkommende organische Säure. *Liebigs Annalen der Chemie* 187 (1877), S. 177–191.
- Steffan, B., Steglich, W.: Die Hutfarbstoffe des Maronenröhrlings. *Chemie in unserer Zeit* 18. Jg. Nr. 2 (1984), S. 69.
- Steglich, W.: Pilzfarbstoffe. *Chemie in unserer Zeit*, 9. Jg., Nr. 4 (1975), S. 117–123.
- Stijve, T.: Geruchs- und Farbstoffe der Rutenpilze, zitiert aus:
<http://www.pilzepilze.de/tstijve1.html>
Stand 02.06.2009.
- Sudhoff, K. (Hrsg.): *Medizinische, naturwissenschaftliche und philosophische Schriften des Paracelsus*, Bd. 13, München/Berlin 1931.
- Sundström, C. und E.: *Mit Pilzen färben*, Deutsche Ausgabe Orell Füssli Verlag Zürich und Schwäbisch Hall 1984.
- Süßer, Ilse: Herstellung von Papier aus Pilzen. *Südwestdeutsche Pilzrundschau* 40/2 (2004), S. 14–15.
- Süßer, Ilse: persönliche Mitteilung am 10.8.2010.
- Švecová, M.: Holz zerstörende Pilze – Bedeutung in der Natur und ihre Bestimmung. *Praxis der Naturwissenschaften – Biologie in der Schule* 2/51 (2002), S. 43–46.
- Tegeler, Karin: Persönliche Mitteilung 5.–8.10.2007.
- Tegeler, Karin: <http://www.textiles-werken.de>
- Thörner, W.: Ueber den in *Agaricus atrotomentosus* vorkommenden chinonartigen Körper. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 12 (1879), S. 1630–1635.
- Thörner, W.: Ueber einen in einer *Agaricus*-Art vorkommenden chinonartigen Körper. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 11 (1878), S. 533–535.
- Tournefort, J. P.: *Observations sur la naissance et sur la culture des champignons. Mémoire de mathématique et de physique tirez des registres de l'Académie royale des sciences* 1707, S. 58–65.
- Tulasne, L.-R.: *Mémoire sur l'ergot des glumacées*, in : *Annales des sciences naturelles série* 3, 20 (1853), S. 5–56.
- Tyler, V. E. jr., Gröger, D.: Untersuchung der Alkaloide von *Amanita*-Arten. 2. *Amanita citrina* und *Amanita porphyria*. *Planta Medica* 12 (1964), S. 397–402.

- Vauquelin, Jean-Nicolas: Expériences sur les champignons. Annales de chimie 85 (1813), S. 5–25.
- Vetter, J.: Chemische Zusammensetzung von acht eßbaren Pilzarten. Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -forschung 196 (1993), S. 224–227.
- Volbracht, C.: Bulliards Tintlings-Tinte. Der Tintling Heft 4 (1996).
- Volbracht, C.: MykoLibri. Die Bibliothek der Pilzbücher, Hamburg 2006.
- Wasson, R. G.: Seeking the magic mushroom. Life Magazin 42, No. 19 (1957), S. 100–120.
- Wasson, R. G.: Soma, divine mushroom of immortality, New York 1969.
- Weber, H.: Allgemeine Mykologie, Jena, Stuttgart 1993.
- Weete, J. D.: Sterols of the fungi: distribution and biosynthesis. Phytochemistry 12 (1973), S. 1843–1864.
- Wieland, Th., Wirth, L., Fischer, E.: Über die Giftstoffe des Knollenblätterpilzes VII, β -Amanitin, eine dritte Komponente des Knollenblätterpilzgiftes. Justus Liebig's Annalen der Chemie 554 (1949), S. 152–160.
- Wieland, Th.: Amatoxine, Phallotoxine – die Gifte des Knollenblätterpilzes. Chemie in unserer Zeit 13 (1979), 56–63.
- Winner, M.: Isolierung und Strukturaufklärung von Sekundärmetaboliten der Gattungen *Scleroderma*, *Chalciporus* und *Mycena*, Dissertation München 2003.
- Winterstein, E.: Über die Spaltungsproducte der Pilzcellulose. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 28 (1896), S. 167–169.
- Winterstein, E.: Zur Kenntnis der in den Membranen der Pilze enthaltenen Bestandtheile. Zeitschrift für physiologische Chemie 19 (1894), S. 521–562.
- Winterstein, E.: Zur Kenntnis der in den Membranen der Pilze enthaltenen Bestandtheile. Zeitschrift für physiologische Chemie 21 (1896), S. 134–151.
- Winterstein, E.: Zur Kenntnis der Pilzcellulose. Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft 11 (1893), S. 441–445.
- Winterstein, E.: Über ein stickstoffhaltiges Spaltungsproduct der Pilzcellulose, in: Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 27 (1895), S. 3113–3115.
- Wolf, M.: Grignard-Synthesen in Schülerexperimenten, in: Der mathematische und naturwissenschaftliche Unterricht 41/1 (1988), S. 36–41.
- Wurzenberger, M., Grosch, W.: The Formation of 1-Octen-3-ol from the 10-Hydroperoxide Isomer of Linoleic Acid by a Hydroperoxide Lyase in Mushrooms (*Psalliota bispora*), in: Biochimica et Biophysica Acta 794 (1984), S. 25–30.
- Wurzenberger, M., Grosch, W.: Bestimmung von 1-Octen-3-ol in Pilzen und Pilzprodukten, in: Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -forschung 176 (1983), S. 16–19.
- Zellner, J.: Chemie der höheren Pilze, Leipzig 1907.
- Zopf, W.: Die Pilze in morphologischer, physiologischer, biologischer und systematischer Beziehung, Breslau 1890.

URL zu den Lehrplänen der Länder

Baden-Württemberg:

<http://www.kultusportal-bw.de/servlet/PB/-s/czbjfy294l2x5uqhh1lwzxa3125b7u2/menu/1176884/index.html?ROOT=1146607>,
Stand 16.02.2011

Bayern:

<http://www.isb.bayern.de/isb/index.asp?MNav=0&QNav=4&TNav=0&INav=0>,
Stand 16.02.2011

Berlin/Brandenburg:

<http://bildungsserver.berlin-brandenburg.de/rahmenlehrplaene.html>, Stand 16.02.2011

Bremen:

<http://www.lis.bremen.de/sixcms/detail.php?gsid=bremen56.c.15219.de>, Stand 16.02.2011

Hamburg:

<http://www.hamburg.de/bildungsplaene>, Stand 16.02.2011

Hessen:

http://www.hessisches-kultusministerium.de/irj/HKM_Internet?uid=6c43019a-8cc6-1811-f3ef-ef91921321b2, Stand 16.02.2011

Mecklenburg-Vorpommern:

<http://www.bildung-mv.de/de/publikationen/rahmenplaene/index.html>, Stand 16.02.2011

Niedersachsen:

<http://www.bildungsserver.de/zeigen.html?seite=400>, Stand 16.02.2011

Nordrhein-Westfalen:

http://www.schul-welt.de/lp_online.asp?sessionid=31210-2102357-315738, Stand 16.02.2011

Rheinland-Pfalz:

<http://lehrplaene.bildung-rp.de/>, Stand 16.02.2011

Saarland:

<http://www.saarland.de/lehrplaene.htm>, Stand 16.02.2011

Sachsen:

<http://www.sachsen-macht-schule.de/apps/lehrplandb/>, Stand 16.02.2011

Schleswig-Holstein:

http://www.schleswig-holstein.de/Bildung/DE/Schulen/Unterricht/Lehrplan/lehrplan_node.html, Stand 16.02.2011

Thüringen:

http://www.thillm.de/thillm/start_serv_lp.html, Stand 16.02.2011

Anhang

Schülerfragebogen

Geschlecht: weiblich männlich

Klassenstufe:

Was machst du im Chemieunterricht besonders gerne?

Was gefällt dir überhaupt nicht?

Welche inhaltlichen Aspekte des Chemieunterrichts magst du besonders? Kreuze auf der Skala an, wie gut dir die jeweiligen Gebiete der Chemie gefallen:

	Gefällt mir sehr gut	Gefällt mir gut	Gefällt mir teilweise	Gefällt mir weniger	Gefällt mir gar nicht
Chemische Gesetze kennen lernen					
Reaktionsgleichungen aufstellen					
Die chemischen Hintergründe zu Themen aus Natur und Umwelt erfahren/erforschen					
Die Bedeutung der Chemie im Haushalt kennen lernen					
Bedeutung von Chemie in der Technik kennen lernen					
Etwas über die Geschichte / Entwicklung der Chemie erfahren					
Chemisches Rechnen					

Welche Themen interessieren dich im Chemieunterricht besonders? (Dazu gehören auch Inhalte, die noch nicht Thema des Chemieunterrichts waren, über die du aber gerne etwas erfahren würdest.)

Beurteile die Schulfächer nach deinem Interesse:

	sehr interessant	interessant	teilweise interessant	weniger interessant	uninteressant
Geschichte					
Kunst					
Mathematik					
Chemie					
Sport					
Deutsch					
Fremdsprachen					
Religion / Ethik / Philosophie					
Physik					
Musik					
Geografie					
Biologie					
Wirtschaft / Recht					

Warum nimmst du an diesem Projekt „Färben mit Pilzen“ teil?

Was hat dieses Projekt deiner Meinung nach mit Chemie / Chemieunterricht zu tun?

Vielen Dank!

Schriftliche Befragung nach Durchführung des Projektes „Wolle färben mit Pilzen“ am 25.06.2008

Geschlecht: weiblich männlich
Klassenstufe:

Kreuze auf der Skala an, wie stark folgende Aussagen zum Projekt auf dich zutreffen:

	stimmt genau	stimmt fast	teils/teils	Stimmt kaum	stimmt nicht
Das Projekt hat mir Spaß gemacht.	<input type="checkbox"/>				
Ich fand das Thema interessant.	<input type="checkbox"/>				
Ich konnte mich handwerklich betätigen.	<input type="checkbox"/>				
Ich habe etwas gelernt.	<input type="checkbox"/>				
Ich habe die Versuche erfolgreich durchgeführt.	<input type="checkbox"/>				
Solche Projekte können wir gerne öfter durchführen.	<input type="checkbox"/>				
Die Versuche waren sinnvoll.	<input type="checkbox"/>				
Die Versuche hatten wenig mit Chemie zu tun.	<input type="checkbox"/>				
Die Zusammenarbeit in der Gruppe hat gut funktioniert.	<input type="checkbox"/>				
Die zur Verfügung stehende Zeit war ausreichend.	<input type="checkbox"/>				
Das Informationsblatt war eine Hilfe.	<input type="checkbox"/>				
Ich hätte mir mehr Hilfe gewünscht.	<input type="checkbox"/>				

Wurde deiner Meinung nach zu den Experimenten zu viel oder zu wenig Theorie geboten?

zu viel viel genau richtig wenig zu wenig

Was hat dir besonders gefallen?

Was war nicht so gut?

Was hast du gelernt? (Das muss nicht nur „Chemie“ gewesen sein.)

Vielen Dank!

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, 28.03.2011

Lebenslauf

Jan-Markus Teuscher
 derzeit wohnend in
 Gustav-Fischer-Straße 31
 07745 Jena

Schulischer und beruflicher Werdegang

11.08.1972	geboren in Karl-Marx-Stadt (jetzt Chemnitz)
1979–1989	Polytechnische Oberschule in Karl-Marx-Stadt
1989–1991	Erweiterte Oberschule in Karl-Marx-Stadt/Chemnitz Abschluss Abitur
1991–1992	Zivildienst Untere Naturschutzbehörde/Umweltamt Chemnitz
1993–1999	Chemiestudium Technische Universität Bergakademie Freiberg Abschluss Diplom
September 1996	IAESTE-Praktikum Université Louis Pasteur Strasbourg/Frankreich
September 1997–April 1998	SOKRATES-Praktikum Université de Provence Marseille/Frankreich
1999–2002	Wissenschaftlicher Mitarbeiter DFG-Projekte „Isolierung und Strukturaufklärung von phytotoxisch wirksamen Proteinen des phytopathogenen Pilzes <i>Colletotrichum gloeosporioides</i> “ und „Biosynthese von Phytotoxinen von <i>Alternaria alternata</i> “ Institut für Pharmazie, Friedrich-Schiller-Universität Jena
2003	Lebensmittellaborant - Produktions- und Qualitätskontrolle Schweizer Sauerkonserven GmbH Großengottern
2003	Grabungsarbeiter Thüringisches Landesamt für Archäologische Denkmalpflege
ab 2003	Naturführer im Nationalpark Hainich
ab 2003	Mitarbeit in verschiedenen Projekten der Arbeitsgruppe Chemiedidaktik Friedrich-Schiller-Universität Jena
2003–2005	Jähelfer im DFG-Projekt „Biodiversität“ Institut für Ökologie, Friedrich-Schiller-Universität Jena
2004	Probenbearbeitung Max-Planck-Institut für Biogeochemie Jena
September 2005–November 2010	Wissenschaftlicher Mitarbeiter Arbeitsgruppe Chemiedidaktik Friedrich-Schiller-Universität Jena
Juni 2009–August 2010	Elternzeit

Publikationen

Liebermann, B., Nussbaum, R.-P., Günther, W., Teuscher, J.-M.:
Biosynthesis of the bicycloalternarenes, mixed terpenoids of *Alternaria alternata*,
Phytochemistry 56 (2001), S. 551–557

Woest, V., Teuscher, J.-M.:
Jeder nur einen winzigen Schluck! Einfache Experimente zum Thema Wein,
Praxis der Naturwissenschaften-Chemie in der Schule 8/56 (2007), S. 15–19

Woest, V., Grasser, A., Teuscher, J.-M.:
Frühzeitig mit Chemie beginnen. Ein Schulnetzprojekt in Thüringen,
Höttecke, D. (Hrsg.): Kompetenzen, Kompetenzmodelle, Kompetenzentwicklung,
LIT-Verlag Berlin 2008, S. 89–91

Teuscher, J.-M., Woest, V.:
Chemie der Pilze – ein Thema für den Chemieunterricht?
Höttecke, D. (Hrsg.): Kompetenzen, Kompetenzmodelle, Kompetenzentwicklung,
LIT-Verlag Berlin 2008, S. 430–432

Zimmermann, J., Teuscher, J.-M., Woest, V.:
Die Untersuchung von Olivenöl im Chemieunterricht,
Chemkon 16 (2009) 1, S. 31–37

Poster

Teuscher, J.-M., Liebermann, B., Müller, C., Nickel, M.:
„Proteine von *Colletotrichum gloeosporioides* Penz. verursachen die Welkekrankheit des
Johanniskrautes (*Hypericum perforatum* L.)“
Fachtagung für Heil- und Gewürzpflanzen Bad Neuenahr-Ahrweiler 2001

Teuscher, J.-M., Schubert, K., Woest, V.:
„Indigo. Farbe in den Chemieunterricht“
GDCh-Fachgruppentagung Chemieunterricht Rostock 2006

Teuscher, J.-M., Woest, V.:
„Chemie der Pilze – ein Thema für den Chemieunterricht?“
GDChP-Jahrestagung Essen 2007

Grasser, A., Teuscher, J.-M., Woest, V.:
„Chemielehrerfortbildungszentrum“
Fakultätswoche Chemisch-Geowissenschaftliche Fakultät Jena 2008

Grasser, A., Teuscher, J.-M., Woest, V.:
„Frühzeitig mit Chemie beginnen“
Fakultätswoche Chemisch-Geowissenschaftliche Fakultät Jena 2008

Vorträge

15.03.2007 FSU Jena, Lehrerfortbildung: „Genussmittel im Chemieunterricht“

01.06.2007 FSU Jena, Lehrerfortbildung: „Genussmittel im Chemieunterricht“

20.12.2007 FSU Jena, Lehrerfortbildung: „Experimente zur Weihnachtszeit“

12.09.2008 Potsdam, GDCh-Fachgruppentagung Chemieunterricht: „Chemie der Pilze – ein Thema für den Chemieunterricht?“

18.12.2008 FSU Jena, Lehrerfortbildung: „Experimente zur Weihnachtszeit“

24.06.2009 Uni Nürnberg, Lehrerfortbildung: „Genussmittel im Chemieunterricht“

29.04.2010 FSU Jena, Lehrerfortbildung: „Genussmittel: Kaffee, Tee, Schokolade“

23.09.2010 Uni Nürnberg, Lehrerfortbildung: „Genussmittel im Chemieunterricht“

Danksagung

Was lange währt, wird endlich. Und dass es endlich doch geworden ist, daran haben viele Menschen Anteil: Prof. Dr. Volker Woest schneiderte mir das Thema der Arbeit gewissermaßen auf Leib und Seele und gewährte mir alle schöpferische Freiheit, dabei stets Interesse für Arbeit und Leben seiner Mitarbeiter zeigend und in seiner Arbeitsgruppe ein sehr menschliches Klima obwalten lassend; Petra Jückstock war an der Themenfindung wohl nicht ganz unbeteiligt; Dr. Dieter Weiß brachte wertvolle Kritik in die Arbeit ein und ließ mir die eine oder andere Literatur zu den Pilzfarbstoffen zukommen; Dagmar Pennig „verschuldet“ meinen Weg in die Chemiedidaktik; Andreas Grasser, mit dem ich die wohl meiste Arbeitszeit verbracht habe, ging mir beim Promovieren mit sehr gutem Beispiel voran und zeigte mir den Vitamin-C-Nachweis; René Langbein war mein Hauptansprechpartner bei computertechnischen Problemen und Fragen des Layouts/Formats der Arbeit; Christof Nachtigal nahm mir/uns die Labor-Organisation ab; Rüdiger Krauß versorgte mich mit meiner Arbeitsdroge Mate; Milan Stojkovic saß während des Endspurts zu meiner Linken und versorgte mich mit zuckerreichen Durchhaltedrogen; die Studenten der Matrikel 2007 „bastelten“ mit mir an vielen Experimenten und probierten diese aus; einige Schüler stellten sich als „Versuchskaninchen“ für Praktikum und Pilotprojekt zur Verfügung; Christian Schmidt engagierte sich außerordentlich für das Zunderprojekt; Christin Ritter und Stephanie Seeber-Kahl arbeiteten mir mit ihren Staatsexamensarbeiten sehr gut zu; bei Dr. Heinrich Dörfelt lernte ich viel über Pilze in Theorie und Praxis, er machte mich auf einige interessante Themen (Färben, Tinte) aufmerksam und half mir mit seiner Kritik zum biologischen Teil; bei Karin Tegeler erlernte ich das Färberhandwerk; Peter Rohland stellte mir seine Pilzfärbeerfahrungen sowie Färbepilze zur Verfügung; Wolfgang Friese und Ilse Süßer stellten mir ihre Erfahrungen in der Herstellung von Pilzpapier zur Verfügung; Manfred Kastner und die Mitglieder des Rennsteigvereins führten mir die Zunderherstellung und -nutzung vor; Andreas Gminder, Tanja Böhning und die Mitglieder der Jenaer Pilzgruppe waren meine Ansprechpartner bei etlichen mykologischen Fragen und benötigter Literatur und stellten mir, ebenso wie Adrian Teuscher, Julia Damm und Georg Müller, Pilzfotos zur Verfügung; von Martin Eckart erhielt ich Ablichtungen von Johanna Schultze-Weges Pilzaquarellen; Christian Volbracht gab mir Informationen zur Tintlingtintenliteratur; Jana Zeil half mir, Organisation in meine Arbeit zu bringen und Zuversicht zu erlangen, auf dass der Berg nicht mehr so unüberwindbar wirkte; Antje Loele, Jan-Martin Wagner und Christian Worsch betätigten sich als Korrekturleser; meinen Eltern habe ich meine Existenz und meine Ausbildung zu verdanken; viele Freunde und Musikerkollegen gaben mir Halt und verhalfen zu Erfolgserlebnissen außerhalb meiner Arbeit, wenn diese in der Arbeit ausblieben; und ganz wichtig: meine Partnerin Marita Kerstan unterstützte mich nicht nur mental, sondern steckte auch immense Arbeit in das Layout meiner Dissertationsschrift; mein Sohn Adrian hielt mich oft vom Arbeiten ab und zeigte mir so, was wirklich wichtig ist im Leben.

All diesen Menschen habe ich zu danken.