

volva, waardoor het lijkt dat elke arm afzonderlijk uit de volva komt. Wanneer het receptaculum juist uit het ei is, zijn de armen bovenaan nog vergroeid (fig. 3). Later komen ze echter los van elkaar en plooien zich open. Het receptaculum is evenals bij *Phallus impudicus* zeer broos. Het mycelium is paars tot wit van kleur. De sporen (fig. 1) zijn $3\mu \times 1\mu$. De vorm varieert van een rechthoek met afgeronde hoeken tot bijna ellipsvormig. De acht gevonden eksemplaren stonden op enkele vierkante meters tussen dode bladeren van beuk (*Fagus sylvatica* L.) en Westerse plataan (*Platanus occidentalis* L.). Het was er vrij vochtig, daar op enkele meters afstand een beekje vloeit.

Hopelijk breidt deze soort zich in Europa verder uit, zonder onze inheemse flora te verdringen.

Literatuur:

1. Maas Geesteranus, R.A. (1971) - Gasteromyceten van Nederland. - *Coolia* 15: 49-92.
2. Romagnesi, H. (1971) - *Petit atlas des champignons*, tome II.

HET VERGIF VAN DE VOORJAARSKLUIFZWAM, *GYROMITRA ESCULENTA*

T. Stijve

Chemin de Pomey A 13
1800 Vevey
Zwitserland

Het is wat onaangenaam te moeten konstateren dat in de vele voortreffelijke mycologische boeken, die de laatste drie jaren zijn verschenen, nog allerlei misvattingen bestaan over de chemische samenstelling van allerlei paddestoelen. Om maar eens enkele voorbeelden te geven:

De kleurstof van de Rode Vliegenschwam, het muscarufine, waarvan de isolatie en de structuuropheldering door Kögl nog altijd stof geven tot een stuk epiek. Helaas hebben Döpp e.a. (2) van de universiteit te Karlsruhe in 1971 aangetoond dat *A. muscaria* niet één enkele kleurstof bevat, maar een mengsel van minstens vijf pigmenten, waarvan er niet één de door Kögl en Erxleben

voorgestelde hydroxyterphenylchinon structuur bezit.

Het voorkomen van tetraethylthiuramdisulfide (Antabus) in de Kale inktzwam (*Coprinus atramentarius*). De aanwezigheid van deze stof werd in 1957 op nogal zwakke gronden gerapporteerd door twee tsjechische onderzoekers. Daar deze ontdekking een mooie verklaring aan de hand deed voor de onaangename verschijnselen die vaak optreden na het eten van de genoemde Inktzwammen, gekombineerd met het gebruik van alcohol, wordt het Antabusverhaal tot op de huidige dag doorverteld. List en Reith hebben echter in 1960 overtuigend aangetoond dat *C. atramentarius* geen spoor van tetraethylthiuramdisulfide of verwante verbindingen bevat.

De schrijver van dit artikeltje zou nog wel even zo door kunnen gaan, maar het is ongetwijfeld beter om één misvatting recht te zetten, dan een groot aantal andere enkel maar te signaleren. Indien wij ons dus tot één geval willen bepalen, valt de keuze al gauw op het eeuwige Helvellazuur dat nog altijd vermeld wordt als het giftige principe van *Gyromitra esculenta* Pers. ex Fr. ofschoon het al acht jaar geleden is dat met deze mythe werd afgerekend. Het is mogelijk interessant voor de lezers van *Coolia* om eens te vernemen wat de Voorjaarskluifzwam werkelijk zo vergiftig maakt.

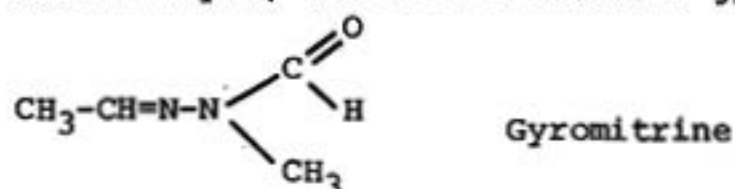
De eerste onderzoeken omtrent het gif van deze paddestoel werden in de tachtiger jaren van de vorige eeuw verricht door Boehm en Kuelz (1), die in 1885 publiceerden dat het door hen geïsoleerde giftige principe, dat zij Helvellazuur noemden, een brutoformule had van $C_{12}H_{20}O_7$. Het is hoogst merkwaardig, dat gedurende de daarop volgende jaren niemand ooit een poging heeft gedaan, om de bevindingen van de twee auteurs te bevestigen of zelfs maar op hun werk voort te bouwen en te trachten, de structuur van de gifstof op te helderen en haar te synthetiseren, zoals dat bij het onderzoek van natuurlijk voorkomende chemische verbindingen gebruikelijk is.

Nog merkwaardiger is het, dat de vluchtigheid van het gif genoegzaam bekend was. In alle handboeken werd en wordt immers het ontgiften van *G. esculenta* door koken of drogen vermeld. Niemand echter merkte op, dat een stof met een brutoformule van $C_{12}H_{20}O_7$ onmogelijk vluchtig kan zijn!

Het is de grote verdienste van Professor List en zijn medewerkers geweest, dit probleem eens grondig te hebben onderzocht. In hun in 1967, 1968 en 1969 gepubliceerde artikelen komen de auteurs tot de volgende conclusies:

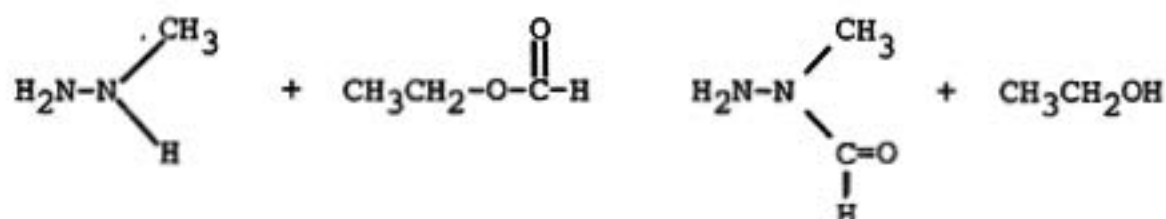
1. Het mythische Helvellazuur bestaat niet. Wat de eerste onderzoekers in handen hadden, was waarschijnlijk een mengsel van de gifstof met enige organische zuren, voornamelijk fumaarzuur.
2. De werkelijke gifstof is het N-methyl-N-formylhydrazon van

acetaldehyde, dat door de auteurs gyromitrine werd genoemd.

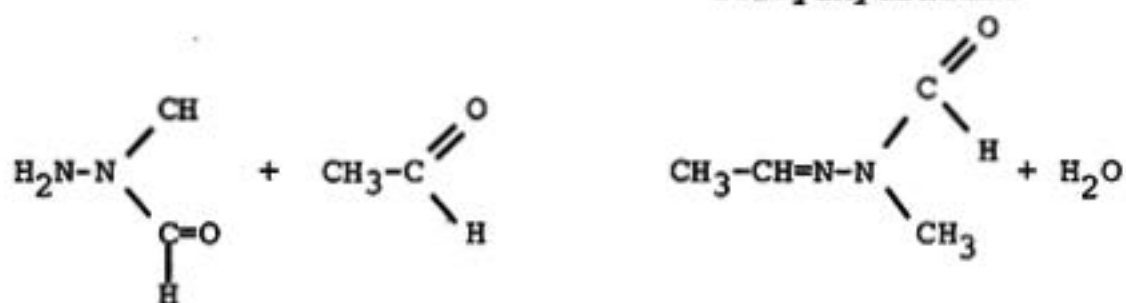


Het is een kleurloze vloeistof, die bij kamertemperatuur al behoorlijk vluchtig is en die bij het verdampen een zwakke chocoladegeur verspreidt. Het is oplosbaar in water, ether, chloform, methyleenchloride en benzeen.

3. De verbinding bleek eenvoudig te synthetiseren naar het volgende schema:



methylhydrazine + ethylformiaat N,N methyl- + ethanol
formylhydrazine



N,N methyl- + acetaldehyde gyromitrine
formylhydrazine

Het synthetische materiaal bleek in alle opzichten identiek met de uit de Kluifzwammen geïsoleerde gifstof.

Het isoleren van de gyromitrine was overigens nu niet bepaald een gezond karweitje. Prof. List's medewerker, Peter Luft, die grote hoeveelheden alcohol- en etherextracten van de paddenstoelen moest filtreren en indampen, bemerkte dat het inademen van de dampen reeds tot vergiftigingsverschijnselen voerde. In zijn dissertatie over gyromitrine schrijft hij: "Kurze Zeit nach dem Einatmen stellten sich Kopfschmerzen, Benommenheit, Arbeitsunlust und Müdigkeit ein. Noch schlimmer waren die psychischen Erscheinungen. Ich hatte nachts oft grauenhafte Albträume, in denen ich verfolgt wurde oder ekelerregende Tiere wie glitschige

Schlangen oder Ratten auf meiner Bettdecke zu sehen glaubte. Jedermal erwachte ich schreiend und in Schweiss gebadet. Bald arbeitete ich deshalb nur noch mit Atemmaske."

Gyromitrine is dus zeer giftig, maar haar vergiftigings-symptomen gelijken volkomen op die van het bekende rakettenbrandstofadditief methylhydrazine. Dit is nu volkomen begrijpelijk, want gyromitrine valt in zuur milieu (dus in de maag) uiteen in haar bouwstenen methylhydrazine en mierzuur.

Het feit dat methylhydrazine een levergif is, werpt ook licht op sommige vergiftigingsgevallen die men vroeger voor onverklaarbaar hield. Zo is 't herhaaldelijk voorgekomen dat mensen zonder bezwaar *Gyromitra*'s aten, maar eerst na een tweede maaltijd, enige dagen later, vergiftigingsverschijnselen vertoonden. De eerste, schijnbaar onschuldige, dosis gyromitrine veroorzaakte dus een latente leverbeschadiging, die het slachtoffer niet opmerkte, maar die hem of haar bijzonder kwetsbaar maakte voor de tweede dosis!

Het is dan ook niet toevallig, dat de meeste vergiftigingen met dodelijke afloop zich hebben voorgedaan na het ten tweede of ten derde male eten van de Kluifzwammen.

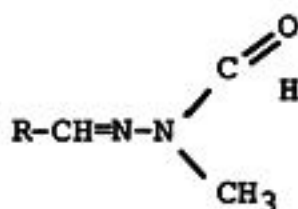
List en zijn medewerkers vonden, dat *G. esculenta* 1200-1600 mg gyromitrine per kg vers materiaal bevatte. Zij merkten ook op, dat deze hoeveelheid door tweemaal koken en weggieten van 't kookwater niet volledig uit de paddestoelen werd verwijderd. Het is twijfelachtig, of de gedroogde *Gyromitra*'s die in vele Europese landen in de handel zijn, werkelijk als onschadelijk kunnen worden beschouwd.

Mevrouw Schmidlin-Mészáros (4) van het kantonale laboratorium te Zürich vond onlangs in gevriesdroogde Kluifzwammen 3000 mg/kg gyromitrine en 500 mg/kg van het ontledingsprodukt methylformylhydrazine. In een serie monsters handelsmateriaal (voornamelijk afkomstig uit Polen) bedroegen deze gehalten respectievelijk 1000-3000 en 300-600 mg/kg. Zij beveelt daarom aan, om voor in Zwitserland geïmporteerde *Gyromitra*'s een controle in te stellen. Vrijgave van de waar zou alleen mogen plaatsvinden na controle van 't gyromitrinegehalte, dat minimaal moet zijn. Verder zouden de gedroogde Kluifzwammen slechts in kleinverpakkingen van 5-10 gram mogen worden verkocht. Op deze verpakkingen zouden dan nog de werkwijze tot het ontgiften door tweemaal koken en afgieten moeten worden vermeld.

Onlangs heeft een zekere Dr. Pyysalo (3) de in Finland groeiende *Gyromitra*'s onderzocht. Hij vond niet alleen gyromitrine, maar ook andere giftige hydrazonen, die geïdentificeerd werden als hogere homologen van gyromitrine, namelijk de N-methyl-N-formylhydrazonen van pentanal, 3-methylbutanal en hexanal.

Het probleem van de nomenklatuur werd elegant opgelost door

de verbindingen te noemen naar de alkylideen zijketen van de onderstaande algemene structuurformule



a : R= CH₃

b : R= CH₂-CH₂-CH₂-CH₃

c : R= CH₂-CH-CH₃

CH₃

d : R= CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃

Dus het originele gyromitrine wordt nu ethylideen gyromitrine (a) en b, c en d worden respectievelijk pentylideen-, 3-methylbutylideen- en hexylideen-gyromitrine genoemd.

Het is niet onmogelijk, dat het gehalte en de natuur van de bovenstaande verschillende N-methyl-N-formylhydrazonen in *Gyromitra esculenta* van land tot land sterk verschillen. Mogelijk is er ergens een jonge chemicus of farmaceut die de giftige verbindingen in de Nederlandse Voorjaarskluifzwammen tot onderwerp van zijn dissertatie maken wil?

Literatuur:

1. Boehm, R. & Kuelz, R.E. (1885) - Naunyn-Schmiedeberg's Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie 19: 403.
2. Döpp, H., Grob, W. & Musso, H. (1971) - Naturwissenschaften 58: 566.
3. List, P.H. & Luft, P. (1968) - Zeitschrift für Pilzkunde 34: 1.
4. Pyysalo, H. (1975) - Naturwissenschaften 62: 395.
5. Schmidlin-Mészáros, J. (1974) - Mitteilungen aus dem Gebiet der Lebensmitteluntersuchung und -hygiene 65: 453.

B O E K B E S P R E K I N G E N

- L. Imler Driehonderd jaar geleden verscheen Theatrum Fungorum of het Tooneel der Campernoeliën door Fr. van Sterbeeck. - Sterbeeckia (uitgegeven door de Antwerpse Mycologische Kring) 10: 41 pp. + 4 pl. 1975. Prijs: Bfr. 200.