



Грибника не смущает,  
что в определителе  
строчек помечен  
как смертельно-ядовитый

фото С.Соколова



ЖИВЫЕ ЛАБОРАТОРИИ

# Формула яда

Кандидат  
химических наук  
**А.С.Садовский**

Интерес к гельвелловой кислоте пришел во время еды. А еда состояла из поджаренных строчков. Дело было прошлой весной, мы только приехали на дачу, и жена набрала грибов прямо на лужайке у крыльца. Счастье такое выпало впервые, но под впечатлением от разговоров с соседом о гельвелловой кислоте сама она грибы даже не попробовала. Что же это за кислота, из-за которой строчки на всякий случай пришлось отваривать до потери аромата?

## Ищущий да обрящет

Поиск информации о грибах может оказаться занятием не менее увлекательным, чем сбор самих грибов. Здесь есть место азарту, упованию на удачу, разочарованиям или радостям. И, само собой, «места знать надо». Для начала заглянем в энциклопедии. Вот в Малой медицинской как раз нашлось: «Гельвелловая кислота (Helvella — род грибов) — ядовитое вещество, содержащееся в некоторых грибах (строчки и др.) и обладающее сильным гемолитическим и гепатотропным действием». В Большой медицинской (3-е издание, 1977 год) отдельной статьи на этот счет нет, но в статье «Грибы» сказано, что непроваренные и непросушенные строчки содержат гельвелловую кисло-

ту ( $C_{12}H_{20}O_7$ ), вызывающую тяжелые отравления. Симптомы легких отравлений начинают проявляться через 6—10 часов (ощущение боли в области живота, слабость, тошнота, рвота иногда с желчью, иногда понос). В тяжелых случаях на вторые сутки отмечаются желтушность (между прочим, признак для судебно-медицинской экспертизы), увеличение печени и селезенки, головные боли, потеря сознания, оцепенение и судороги. Летальный исход при этом (до 30% случаев) может наступить через 4—7 суток и сопровождается комой, сердечной недостаточностью. В химических русскоязычных энциклопедиях и словарях гельвелловую кислоту вы не найдете, но вот в статье «Яды» из Химической энциклопедии (1998 год) написано: «...различные виды строчков (например, *Gyromitra esculenta*) содержат один из простейших ядов гиометрин  $CH_3CH=NN(CH_3)CHO$ , симптомы отравления которым такие же, как и при действии ядов бледной поганки». Как же получилось, что у медиков и химиков формулы яда оказались разными? За ответом после нескольких не очень удачных прогулок по Интернету пришлось отправиться к первоисточникам.

Иногда, чтобы наполнить корзинку грибами, приходится испытать по щазам все ноги, а, возвращаясь, прямо на краю леса наткнуться на целую полянку крепких и молоденьких, скажем, подоси-

виков. Старые выкинуть жалко, а новые некуда пристроить. Так получилось и с этим литературным поиском. Когда вопрос прояснился и замысел воплотился в рукопись, готовый ответ нашелся на диске архива «Химии и жизни» (1982, № 5). Попереживав, я все же вернулся к замыслу — ведь терпения и везения кому-то может и не хватить.

## Смена формул и названий

Нетрудно заметить, что названия ядов и грибов похожи. Это не случайно: по давней традиции, химики называют вещества природного происхождения по имени объекта, из которого они впервые были выделены. В 1885 году когда Р.Бом и Ф.Кюльц открыли (а точнее, придумали) гельвелловую кислоту, они ориентировались на старое название строчков — *Helvella esculenta* Pers. 1800. Исследование Бом и Кюльца по тем временам, возможно, было и на уровне, вот разве что уровень был несравненно ниже теперешнего. Миновало семьдесят лет и там же в Германии попытались воспроизвести (1965—1968 годы) их результаты. При этом для начала на диссертационную работу С.Франк (Дрезден) было потрачено 105 кг строчков. Результат оказался отрицательным, то есть никакой двухосновной «*Helvellasaure*»  $C_{12}H_{20}O_7$  обнаружено не было. Видимо, за нее приняли неразделенную смесь органических кислот. Истратив еще 25 кг грибов и заменив при извлечении воду на спирт, авторы (помимо Франк в работе принимали участие профессор биохимии и фармацевтики из ГДР и ФРГ П.Х.Лист, П.Люфт и У.Фреймут) все-таки выделили яд. Это был родственник ныне широко известного гидразина, который и называли гиомитрином (или гиометрином, если верить Химической энциклопедии). Современное научное название строчкам *Gyromitra esculenta* (Pers.) Fr. 1849 дал Е.Фриз, «овощ» (*Helvel(l)a*) он заменил на неудобопереводимую «круговую извилистость» (*Gyromitra*), то есть что-то вроде расплывшегося при вращении гироскопа (*Gyro* — круг, вращать), а вот *Esculenta*, в смысле съедобный, оставил.

По оценкам Листа и соавторов, содержание гиомитрина составило 0,15% от

массы свежих строчков. По другим данным, оно на порядок ниже (около 0,01%). Действие яда было проверено, и, как предполагается, выполнен встречный синтез. Однако в грибах гиromитрина в свободном виде нет, он там каким-то образом связан в виде нерастворимого, нелетучего протоксина. Выделяется гиromитрин лишь при обработке грибов, в том числе и кулинарной.

С тех пор как было установлено, что никакой гелльвелловой кислоты в природе нет, прошло уже 40 лет, но в Интернете на половине сайтов, открывающихся на слово «строчок», она есть. Даже в тех немногих, где рядом также упоминается и гиromитрин, до сих пор можно встретить: «До открытия гиromитринов долгое время считалось, что ядовитое действие строчков вызвано присутствием в них гелльвелловой кислоты общей формулы  $C_{12}H_{20}O_7$ , однако она оказалась нетоксичной». Подобные высказывания окончательно укрепили мою решимость вернуться к оставленной было теме.

## Простейшие яды

Практическое применение производных гидразина разнообразно, поэтому их токсические свойства активно исследуют. В число исследуемых попал и гиromитрин — цикл работ по нему в США выполнил Бела Тот. Он показал, что при полном гидролизе гиromитрина (а это может произойти и в кастрюле, и у человека в желудке, см. рис. 1) образуется монометилгидразин  $CH_3(N)NNH_2$ , или MMH — вещество, известное как компонент ракетного топлива. В этом же качестве применяют и несимметричный диметилгидразин  $(CH_3)_2NNH_2$  — компонент гептила и азрозина 50. (Он более летуч, так как кипит при  $63,1^\circ C$  против  $87^\circ C$  для MMH: в технике это имеет значение.) Понятно, почему отравление строчками по проявлению и тяжести подобно отравлению ракетным топливом, разница лишь количественная. Гиromитрину требуется время, чтобы гидролизироваться в более токсичные продукты. Печень успевает их частично разрушить до того, как они навредят, поэтому общая токсичность гиromитрина с поправкой на разницу молекулярных масс заметно ниже, чем у MMH. Мы не станем вникать в тонкости метаболизма (детоксикации), обуславливающие такие различия, хотя они и весьма любопытны. Например, цыплята почти полностью толерантны к строчкам.

Организм человека плохо справляется и с гиromитрином, и с его метилпроизводными. Это видно из таблицы, где сопоставлены данные по  $LD_{50}$  людей с  $LD_{50}$  животных. Напомню, что  $LD_{50}$  — минимальная летальная доза — устанавливается по единичным событи-

## Токсичность гидразинов

Гиromитрин ( $CH_3CHN_2CH_3COH$ ) для человека	$LD_{50}$ 10–20 мг/кг
Гиromитрин для кролика	$LD_{50}$ 80 мг/кг
Гиromитрин для крысы и мыши	$LD_{50}$ 300 мг/кг
Гидразин ( $H_2N_2H_2$ ) для кролика	$LD_{50}$ 20 мг/кг
Гидразин для крысы	$LD_{50}$ 60 мг/кг
Монометилгидразин ( $CH_3HN_2H_2$ ) для кролика	$LD_{50}$ 5 мг/кг
Монометилгидразин для крысы и мыши	$LD_{50}$ 33 мг/кг
Диметилгидразин ( $(CH_3)_2N_2H_2$ ) для крысы	$LD_{50}$ 122 мг/кг
Диметилгидразин для мыши	$LD_{50}$ 265 мг/кг

ям, а  $LD_{50}$  доза для 50 %-й вероятности такого исхода. Монометилгидразин — из всех наиболее токсичен. Для диметилгидразинов разброс данных оказался большим, но их токсичность меньше, чем у гидразина. По пессимистическим прикидкам, для смертельного отравления взрослому человеку может хватить около 800 г сырых строчков, а ребенку — всего одного грибка (у детей не только вес меньше, но и  $LD_{50}$  вдвое ниже).

Гидразин и его производные подозреваются в канцерогенности для человека, хотя эта интригующая способность установлена лишь на лабораторных животных. Сказанное, естественно, справедливо и для гиromитрина. Интерес обществу к проблеме канцеротоксичности был повышенным, но это действительно проблема. Трудности понятны: активные эксперименты над людьми недоступны, а пассивные, то есть обследование статистики заболеваний по различным моделям, даже в случае профессионального (химического) рака на производствах не всегда воспринимаются как доказательство. Экстраполяция данных с животных на человека если и мыслима, то в исключительных случаях. Впрочем, чувствительность самих животных к канцерогенам также изменчива. Например, когда MMH вводили методом ингаляции, он оказался неканцерогенен для собак и крыс, но не для кроликов и мышей. А вот к симметричному диметилгидразину, напротив, собаки чувствительны более, чем кролики. По совокупности отнюдь не полных данных считается, что у самого гидразина и симметричного диметилпроизводного больше шансов перейти в категорию канцерогенов для людей, чем у MMH и гептила.

Помимо того что канцерогенность гиromитрина для человека вообще не доказана, строчки практически не создают такой угрозы просто из-за сезонной ограниченности употребления, ведь их едят весной, и то изредка. (Осенний строчок (*G. infula*) менее известен.) Чтобы за короткую мышиную жизнь гиromитрин успел проявиться, Б.Тот, например, кормил животных грибами долго и помногу — в расчете по 100 мг гиromитрина на килограмм веса в день. Для людей это запредельные дозы, превышающие смертельную раз в десять.

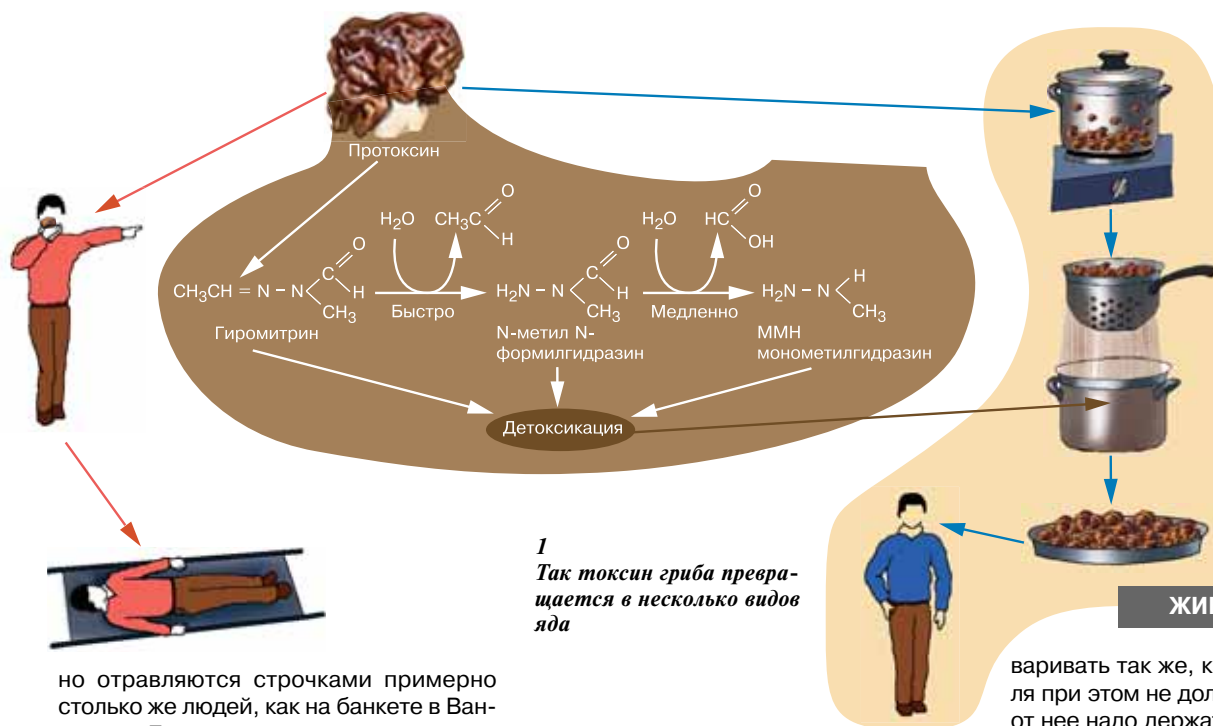
Тема разлитых ракетных топлив для экологов — дежурная. В самом деле,

картины заражения гептилом территорий, примыкающих к ракетодромам, впечатляют своей зловещестью (см. «Химию и жизнь, 2006, №11). Чтобы при упоминании о гиromитрине или о строчках не возникали одни мрачные ассоциации, дадим короткую справку. Гидразин, послуживший ракетным топливом для «Мессершмитта Me-163» во Второй мировой войне, сейчас, при необходимости, можно купить в аптеке. Отечественный препарат «сегидрин», применяемый в онкологии, — это чистейший сульфат гидразина, а в США он допущен к употреблению в качестве биологически активной добавки, улучшающей самочувствие. Все дело в дозе.

## Русская рулетка

Строчок, содержание яда в котором непостоянно, гриб рискованный для употребления. Особенно если его готовить неправильно. У Ф.А.Брокгауза и И.А.Ефрона написано: «Некоторые французские и английские ученые приводят факты употребления в пищу сырых строчков без всяких дурных последствий. В России употребление строчков было постоянно безопасно. Ввиду таких противоречивых фактов более подробное изучение химических свойств грибов вообще и строчков в частности было бы желательно». Но вот в Нижнем Новгороде торговля и сморчками, и строчками с 26 апреля 2004 года на городских рынках запрещена (штраф 500—1000 руб.). Областная СЭС, по видимому, исходила после невнимательного прочтения Медицинской энциклопедии все же не из фактических данных, а из общих соображений о вредности «гелльвелловой» кислоты.

В США официального статуса у строчков нет. На сайте FDA есть лишь предупреждение об их токсичности. Фигурирует всего один пример массового отравления на крупном банкете в Ванкувере (июнь 1991 года). К столу на 482 персоны подавали маринованные строчки и другие блюда из них, 77 гостей отравились, но, к счастью, не смертельно. Профессор-миколог из Висконсинского университета Том Волк вообще считает, что закусывание строчками — это «русская рулетка», то есть занятие весьма рискованное. По медицинской статистике, в США сейчас ежегод-



но отравляются строчками примерно столько же людей, как на банкете в Ван-кувере. Бывают и летальные исходы — в среднем один случай за год. Отравления фиксируют чаще на Среднем Западе, а дальше к западу строчки даже считаются просто съедобными. Надо думать, содержание гиромитрина зависит от условий произрастания гриба — чем они лучше (теплее, плодороднее почва), тем ядовитей строчок. По-видимому, только в двух странах законодательно прописано положение о строчках. В Германии после открытия гиромитрина они строго запрещены как «безусловно несъедобные» вплоть до уголовной ответственности за их распространение (см. «Химию и жизнь», 1982, № 5). Наверное, здесь учтен и исторический опыт. В литобзоре диссертации С.Франк воспроизвела хронику грибных отравлений, зафиксированных в Западной Европе за 1782—1965 годы — всего 513 случаев. Из них на строчки пришлось 14,5 % смертельных исходов.

В Финляндии строчок — гриб условно съедобный. По закону в местах продажи на виду должны быть предупреж-

дения об опасности для здоровья (наверное, такие же, как у нас на пачках сигарет), а в упаковку грибов надлежит вкладывать инструкцию по приготовлению. Все должно быть организовано так, чтобы покупатель не спутал строчок с безвредным сморчком, для которого никаких предосторожностей не требуется. Сами эти грибы не так уж сложно различить: строчок приземистый и коренастый, его шляпка почти смыкается с почвой и ножки не видно. А сморчок стройный, с остроконечной шляпкой. Нередко путают названия: строчки называют сморчками, и наоборот, эти слова, как и грибы, чем-то похожи. Буквальный перевод английского названия строчка «False morel» — фальшивый (ложный) сморчок. В инструкции оговорено, что она относится к строчкам, выросшим только на территории Финляндии, перестраховка чувствуется и в других ее разделах. Особо указано, что сушка не обеспечивает полную безопасность и сушеные строчки надлежит от-

варивать так же, как и свежие. Кастрюля при этом не должна быть накрыта, но от нее надо держаться подальше, чтобы не вдыхать пар, в котором может оказаться ММГ. Воду следует брать с большим избытком — не менее 5 л на 1 кг свежих или 1 л на 50 г сушеных строчков. Отвар после 5—10-минутного кипячения вылить, а грибы, которые должны быть мелко нарезаны, промыть холодной водой. Для большей безопасности процедуру следует повторить.

## Химия варенного строчка

Для того чтобы понять суть финской инструкции, нужно вернуться на тридцать лет назад. Тогда, в 1974 году было выполнено специальное исследование динамики удаления гиромитрина из грибов (его результаты можно найти в медицинской базе данных Medline). Оказывается, после пятиминутного кипячения в избытке воды (по объему более 6 к 1 и при pH 7,8, то есть с небольшой добавкой соды) содержание гиромитрина (точнее, N-метил-N-формилгидразина) в строчках резко снижается и остается далее почти неизменным на уровне 0,002%. При длительной сушке токсин разлагается на все 99—100%. Так что если русские строчки приготовить «по-фински», гости уж точно насмерть не отравятся.

Завершим повествование в том же ключе. Сайты в Интернете, что грибы в лесу, можно найти всякие — но для них нет определителя. «Поганки», конечно, видны сразу, а «ложные», или, как в народе говорят, «сомнительные» — требуют осторожности. Поэтому каждый сайт надо открыть, посмотреть и самому решить, куда он годится. Я надеюсь, что собрал только хорошие.



2  
Острая шляпка сморчка хорошо видна над поверхностью почвы



3  
Шляпка строчка почти выросла в землю



ЖИВЫЕ ЛАБОРАТОРИИ

