

«Летучие» яды

Токсичные газы

- Исторически в судебной химии считали летучим ядом вещество, изолируемое из материала перегонкой с водяным паром.

Под термином «летучие яды» подразумевают класс токсичных жидких органических веществ высокой липофильности и летучести, а также **ТОКСИЧНЫЕ ГАЗЫ**

ИСТОЧНИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ВОЗДУХА В ПОМЕЩЕНИЯХ — В ДОМЕ, В ОФИСАХ И НА ТРАНСПОРТЕ

| Окружающая среда | Источники и загрязнители |
|--------------------------|---|
| Дом Офис Транспорт | <p>Курение табака: твердые частицы, CO</p> <p>Газовые плиты и нагреватели: NO₂, CO</p> <p>Печи и камины: твердые частицы топлива, CO</p> <p>Керосиновые нагреватели: NO₂, CO, SO₂</p> <p>Строительные материалы: формальдегид, радон</p> <p>Земля под домом: радон</p> <p>Предметы домашнего обихода, продукты: формальдегид</p> <p>Изоляционные материалы: асбест.</p> <p>Копировальные машины: угольная пыль</p> <p>Системы кондиционирования воздуха: микроорганизмы</p> <p>Влажные материалы и поверхности: микроорганизмы</p> <p>Выхлопные газы: частицы неполного сгорания, CO и NO₂</p> <p>Окружающий воздух: O₃ в реактивных самолетах, CO и свинцовые «присадки» в автомобилях</p> |

| Токсичное вещество | Источники | Токсикологические эффекты | Кратковременная оценка (10 мин) Летальная концентрация (ppm) |
|---|--|---|---|
| Цианистый водород (HCN) | При сгорании шерсти, шелка, полиакрилонитрила, нейлона, полиуретана и бумаги | Быстродействующий летальный яд, вызывающий асфиксию | 350 |
| Двуокись азота (NO ₂) и другие окислы азота | Образуются в малых количествах при сгорании тканей и в больших количествах при сгорании нитрата целлюлозы и целлулоида | Сильный раздражитель легких, способный вызвать мгновенную смерть, а также отсроченное повреждение органов дыхания | 200 |
| Аммиак (NH ₃) | Образуется при сгорании шерсти, шелка, нейлона и меламина, при пожарах в обычных зданиях концентрации низкие | Едкий, невыносимый запах; раздражает глаза и нос | 1000 |
| Хлористый водород (HC1) | При сгорании поливинилхлорида (ПВХ) и некоторых материалов, обработанных ингибиторами горения | Раздражитель дыхательных путей; потенциальная токсичность HC1, покрывающего частицы, может быть выше, чем токсичность эквивалентного количества газообразного HC1 | 500 ^b |
| Другие газообразные галогеновые кислоты (HF и HBr) | При сгорании фторированных полимеров или пленок и ряда ингибирующих горение материалов, в которых содержится бром | Раздражители дыхательных путей | HF ≈ 400 HBr > 500 |
| Диоксид серы (SO ₂) | При горении материалов, содержащих серу | Сильный раздражитель, непереносимый при концентрациях, значительно более низких, чем летальные | >500 |
| Изоцианаты | При горении уретановых полимеров; по данным лабораторных исследований небольшого масштаба, входят в состав таких продуктов пиролиза, как толуол-2,4-диизоцианат (ТДИ); их значимость в действительных пожарах не установлена | Сильные раздражители дыхательных путей; предполагаемые преобладающие раздражители в дыме горящих изоцианатных уретанов | ≈ 100 (ТДИ) |
| Акролеин | При пиролизе полиолефинов и целлюлозных материалов при низких температурах (≈ 400 °C) | Сильный раздражитель дыхательных путей | 30 – 100 |

Мишени токсического воздействия веществ, вызывающих острую ингаляционную интоксикацию

| ВЕРХНИЕ ДЫХАТЕЛЬНЫЕ ПУТИ И БРОНХИ | ТЕРМИНАЛЬНЫЕ БРОНХИОЛЫ, АЛЬВЕОЛЫ | ПОРАЖЕНИЕ ЛЕГКИХ |
|--|--|---|
| <p> Хлор Cl_2 Аммиак NH_3 Низкомолекулярные альдегиды Акролеин $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$ Диоксид серы SO_2 Хлористый водород Фтористый водород </p> | <p> Диоксид азота NO_2 Оксид азота NO Фосген COCl_2 Озон O_3 </p> | <p> Толуол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ Ксилол $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ Оксид углерода (IV) CO_2 Оксид углерода (II) CO Цианистый водород HCN Пропан C_3H_8 Четыреххлористый углерод CCl_4 </p> |

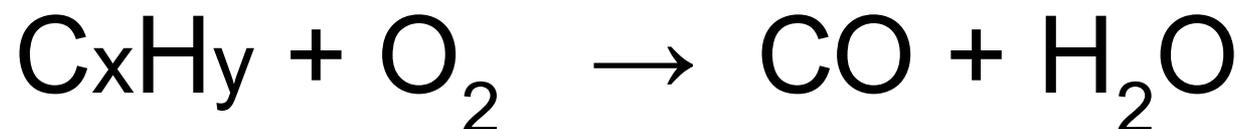
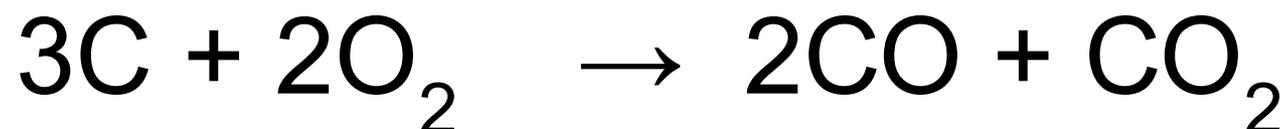
Далее рассматриваются отравления CO и HCN

Острые отравления **угарным газом** –
наиболее часто встречающийся вид
ингаляционных отравлений.

Летальность - **17,5 %** от общего числа
отравлений

200-250 детей в год во Франции
госпитализируются при
отравлении CO.

- Пожары и средства для удаления красок
 - Автомобильные выхлопные газы
 - Отопительное оборудование
 - Табачный дым



Метаболизм *in vivo*: **CH₂Cl₂ → CO +**

...

Физико-химические свойства CO

CO - монооксид углерода («окись углерода», «угарный газ») - без запаха.

В воде практически не растворяется, горит **синеватым пламенем**:



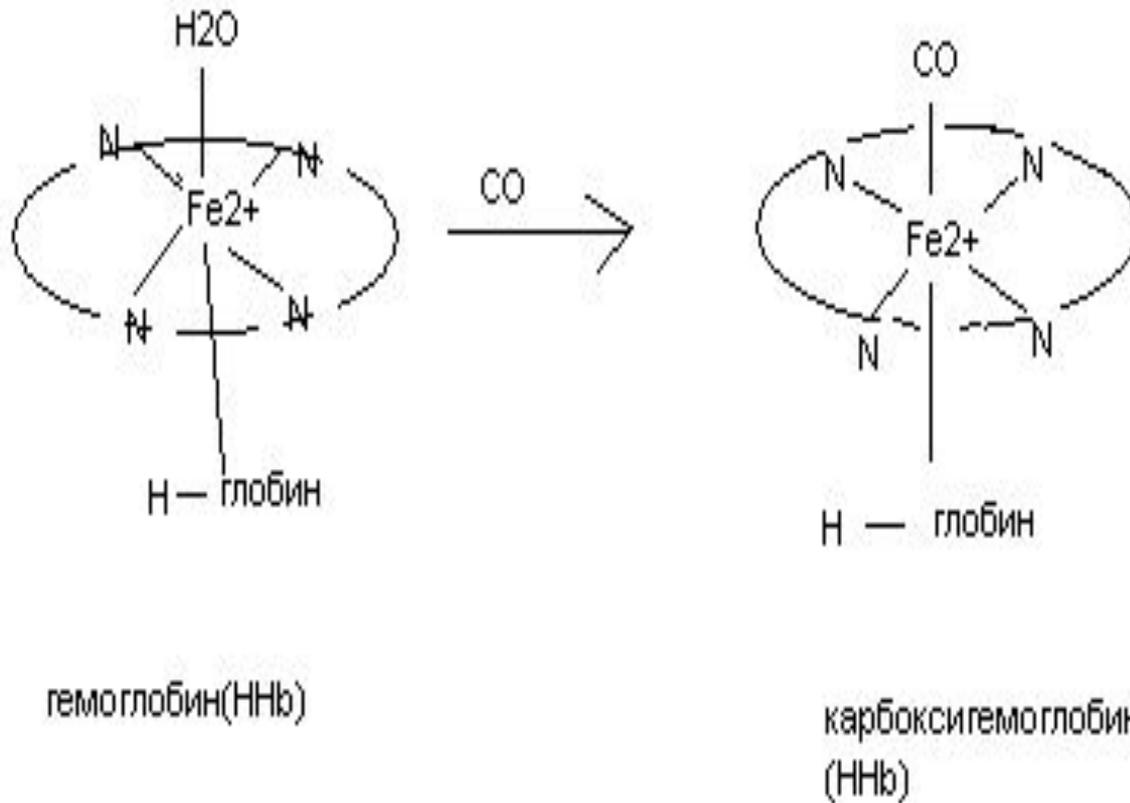
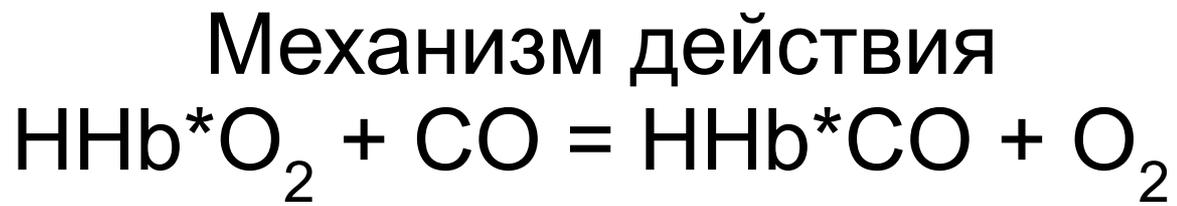
Смесь **«ВОЗДУХ + CO»**
16 -73% CO при 20°C - **ВЗРЫВ**

ПДК

ПДК для производственных помещений
0,03 мг/л

ПДК при 15-20 мин. экспозиции **0,2** мг/л

Основные типы химических реакций с участием СО – **реакции присоединения и окислительно - восстановительные реакции** (восстановитель)



Клинические признаки при отравлении СО

Синкопальная (syncope обморок) форма при острых отравлениях оксидом углерода характеризуется наличием нарушений прежде всего в **сердечно-сосудистой системе**: падением артериального давления и обморочным состоянием. **Дыхание** при этом частое, прерывистое, поверхностное. Резко выражена **бледность** кожных покровов, что послужило поводом к тому, чтобы назвать это состояние **«белой асфиксией»** (asphyxia; греч., от a- + sphuxis пульс, пульсация; син. удушье).

При **эйфорической форме** в клинической картине преобладают явления возбуждения, нарушения **психики** пострадавшего, могут совершаться немотивированные поступки.

Апоплексическая (молниеносная) форма возникает при авариях и пожарах, когда имеет место воздействие высоких концентраций оксида углерода. По клинической картине эта форма напоминает геморрагический инсульт.

Замедленная (типичная) форма встречается чаще, чем другие, и по степени тяжести подразделяется на легкую, среднюю и тяжелую.

| НЬ*СО,% в крови | Самочувствие больного |
|-----------------|--|
| 0,3 - 0,7 | Никаких изменений не наблюдается |
| 0,7 - 16 | Ослабеваает внимание, нарушение восприятия света |
| 16 - 20 | Головная боль, нарушение зрения |
| 20 - 40 | Тошнота, рвота, потеря сознания |
| 40 - 60 | Судороги, кома |
| 70 и более | Смерть |

*У детей уже 6% НЬ*СО может*

Компенсаторные механизмы

1. Учащение сердечных сокращений
2. Увеличение минутного объема крови
3. Учащение и углубление дыхания.

Детоксикация

При подозрении на отравление СО больному необходимо назначить 100% кислород.

Самостоятельное дыхание (воздух) сопровождается элиминацией 50% СО в течении 4-5 часов.

Вдыхание чистого кислорода усиливает элиминацию СО в 4 раза (50% СО за 1 час), в барокамере при 3 атм. 50% СО выводится в течение 20 минут.

Гипербарическую оксигенацию проводят при содержании в крови около 60% СО-НЬ.

Кислородотерапию проводят до тех пор, пока концентрация СО-НЬ в крови больного перестанет превышать 10%.

МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ НЬ*СО В КРОВИ

Спектрофотометрические

Газо-хроматографические

Микродиффузии

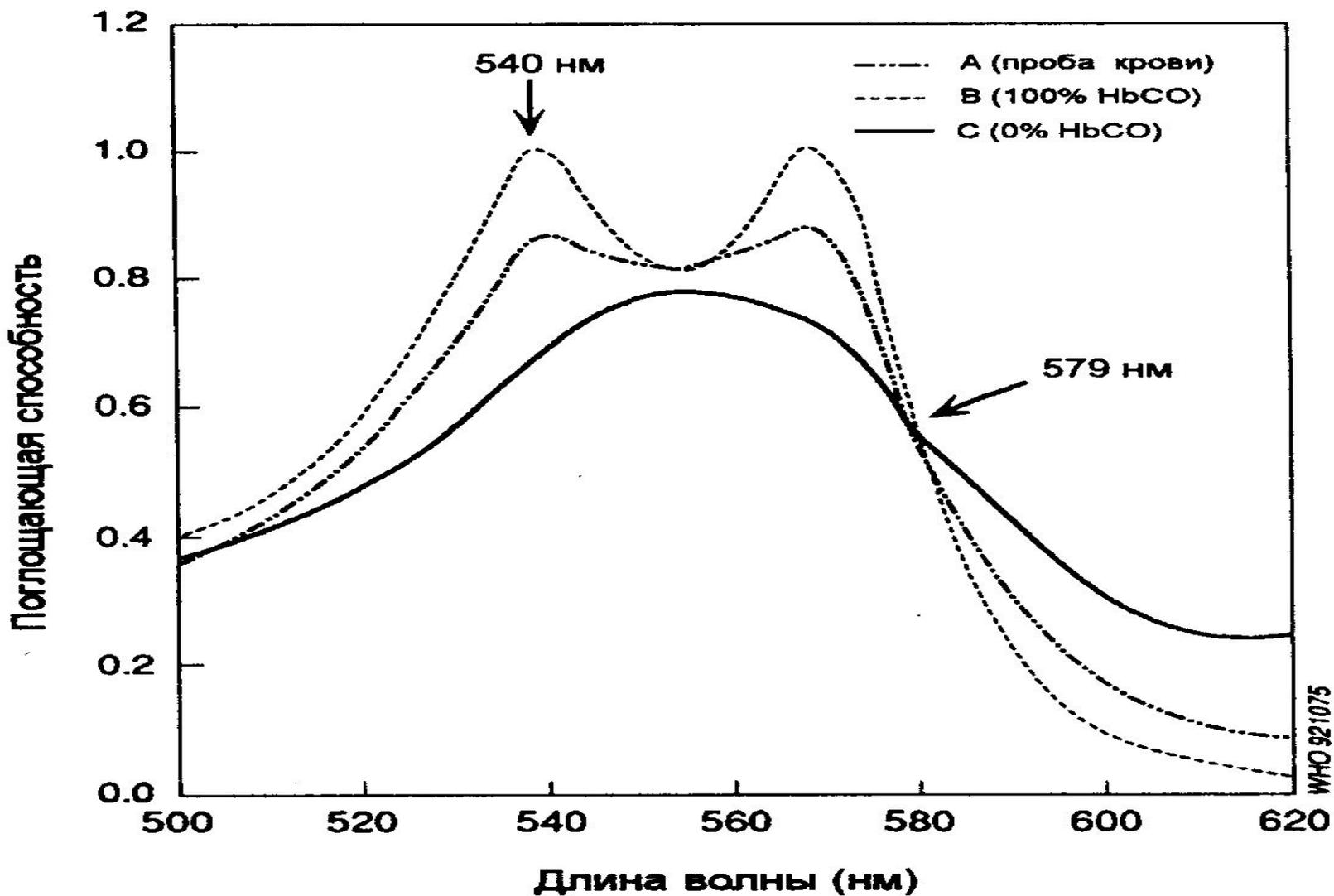
Химические

Внутренние органы приобретают **ярко-красную окраску**

Большое диагностическое значение имеет определение карбоксигемоглобина в пробе крови, взятой непосредственно **на месте происшествия**.

В противном случае измерение концентрации карбоксигемоглобина как показателя тяжести отравления становится бесполезным, так как комплекс Hb^*CO распался.

СПЕКТРЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПРИ АНАЛИЗЕ ПРОБЫ КРОВИ ПАЦИЕНТА, ОТРАВИВШЕГОСЯ ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА



Химико-токсикологический анализ *без стадии изолирования

Для диагностики острого отравления угарным газом определяют:

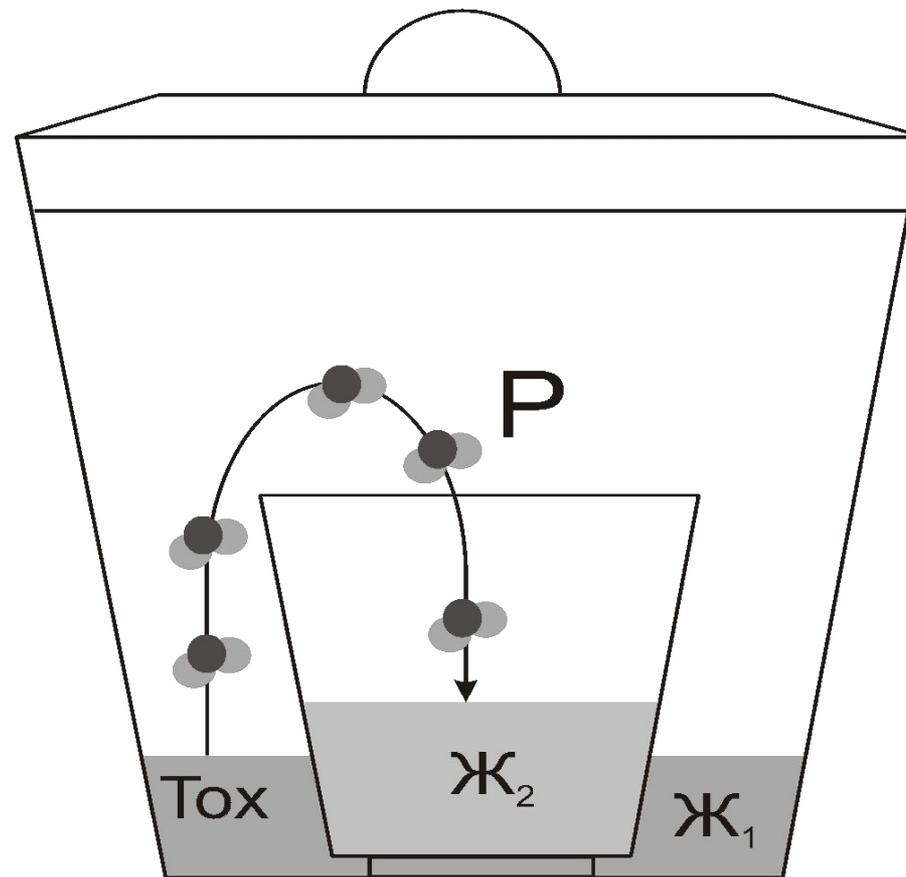
карбоксигемоглобин (Hb~CO) в крови

оксид углерода CO в выдыхаемом воздухе

Раствор танина(1%) или формалина добавляют к пробе крови. Кровь приобретает серую окраску.

Кровь содержащая карбоксигемоглобин, не изменяет окраску

Микродиффузия



Определение CO методом микродиффузии

- Вытесняющий агент - H_2SO_4 , 10% раствор
- Абсорбирующий агент – раствор хлорида палладия
- Результат — серебристый налет металлического палладия на поверхности раствора во внутренней камере

HCN

- Газ или б/цв жидкость с запахом горького миндаля, T кип (25,6°C)
- легко смешивается с водой, слабая, в свободном состоянии не встречается
- применяется в синтезе, при добыче золота
- 40-60 шт. семян миндаля может вызвать смерть (у детей -10-12 шт.), «циклоны», хлорциан

цианиды

- Действие было известно еще в Древнем Египте 5 тыс. лет назад
- Первое описание отравления – 1679 г.
- Впервые выделил HCN (1782 г.) из пигмента берлинской лазури – Шееле (через 4 года он погиб случайно уронив склянку с синильной кислотой)

Механизм действия цианидов

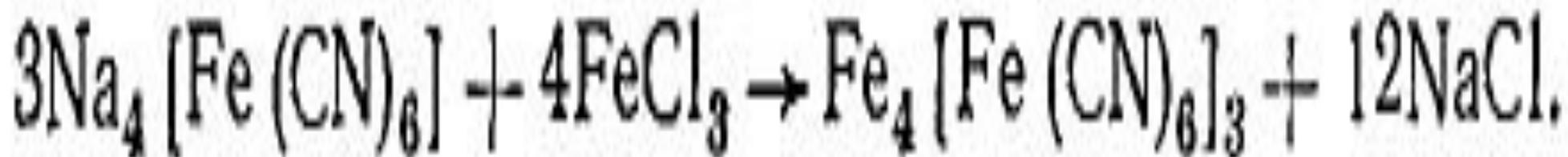
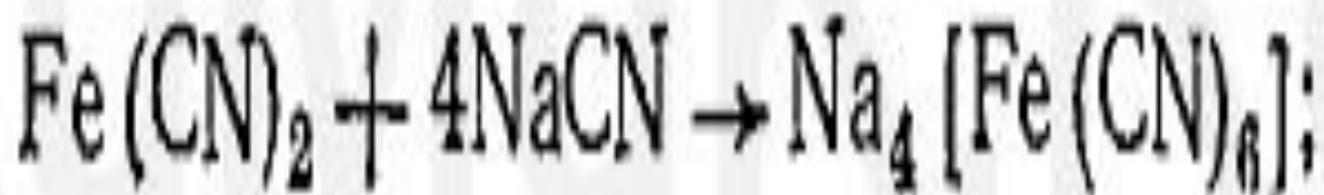
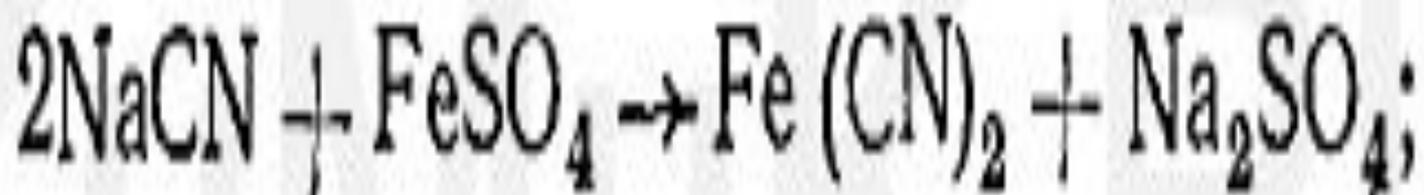
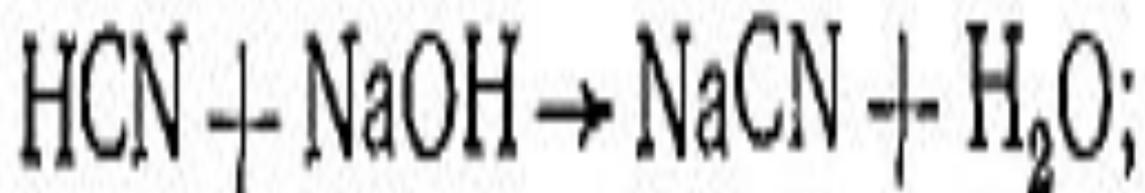
- Блокируют цитохромоксидазу (Fe^{3+})
- Нарушение процесса переноса электронов и прекращение образования АТФ
- **Мозг** (ацидоз из-за накопления молочной кислоты и кислородное голодание)
- Токсическая доза – 50 мг HCN
или 375 мг цианида

Изолирование HCN

- Желудок с содержимым, печень, почки (лучше – сразу после вскрытия)
- Перегонка с водяным паром (3-5 мл дистиллята в пробирку с 2 мл 2% раствора NaOH)
- Учитывают, что в моче курящих цианидов в 3 раза больше, чем у некурящих, а в крови цианиды могут образовываться уже после смерти

Обнаружение

(осадок берлинской лазури может быть представлен в суде)



Обнаружение

- Микродиффузия (вытесняющий агент – H_2SO_4 , абсорбирующий – NaOH)

Фосфат натрия + хлорамин – взбалтывают + реактив (барбитуровая кислота с пиридином) – красное окрашивание

Антидот – тиосульфат натрия