

# «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: <b>твердые частицы, CO</b></p> <p>Газовые плиты и нагреватели: <b>NO<sub>2</sub>, CO</b></p> <p>Печи и камины: <b>твердые частицы топлива, CO</b></p> <p>Керосиновые нагреватели: <b>NO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub></b></p> <p>Строительные материалы: <b>формальдегид, радон</b></p> <p>Земля под домом: <b>радон</b></p> <p>Предметы домашнего обихода, продукты: <b>формальдегид</b></p> <p>Изоляционные материалы: <b>асбест.</b></p> <p>Копировальные машины: <b>угольная пыль</b></p> <p>Системы кондиционирования воздуха: <b>микроорганизмы</b></p> <p>Влажные материалы и поверхности: <b>микроорганизмы</b></p> <p>Выхлопные газы: <b>частицы неполного сгорания, CO и NO<sub>2</sub></b></p> <p>Окружающий воздух: <b>O<sub>3</sub> в реактивных самолетах, CO и свинцовые «присадки» в автомобилях</b></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 <sub>2</sub> ) 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 <sub>3</sub> )	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 <sup>b</sup>
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 <sub>2</sub> )	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

<b>ВЕРХНИЕ ДЫХАТЕЛЬНЫЕ ПУТИ И БРОНХИ</b>	<b>ТЕРМИНАЛЬНЫЕ БРОНХИОЛЫ, АЛЬВЕОЛЫ</b>	<b>ПОРАЖЕНИЕ ЛЕГКИХ</b>
<p> <b>Хлор <math>\text{Cl}_2</math></b>  <b>Аммиак <math>\text{NH}_3</math></b>  <b>Низкомолекулярные альдегиды</b>  <b>Акролеин</b>  <b><math>\text{CH}_2=\text{CHCHO}</math></b>  <b>Диоксид серы <math>\text{SO}_2</math></b>  <b>Хлористый водород</b>  <b>Фтористый водород</b> </p>	<p> <b>Диоксид азота <math>\text{NO}_2</math></b>  <b>Оксид азота <math>\text{NO}</math></b>  <b>Фосген <math>\text{COCl}_2</math></b>  <b>Озон <math>\text{O}_3</math></b> </p>	<p> <b>Толуол <math>\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3</math></b>  <b>Ксилол <math>\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2</math></b>  <b>Оксид углерода (IV) <math>\text{CO}_2</math></b>  <b>Оксид углерода (II) <math>\text{CO}</math></b>  <b>Цианистый водород <math>\text{HCN}</math></b>  <b>Пропан <math>\text{C}_3\text{H}_8</math></b>  <b>Четыреххлористый углерод <math>\text{CCl}_4</math></b> </p>

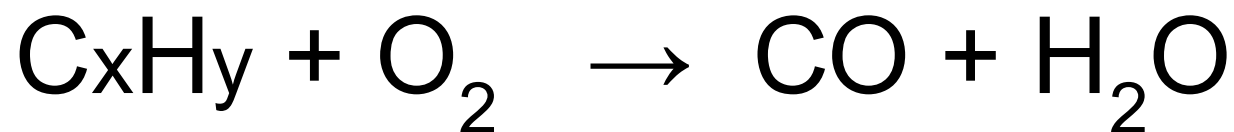
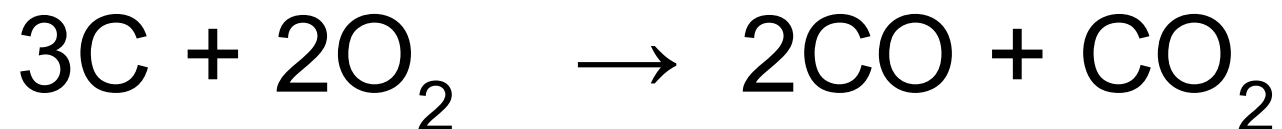
# Далее рассматриваются отравления CO и HCN

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*: **CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> → 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**

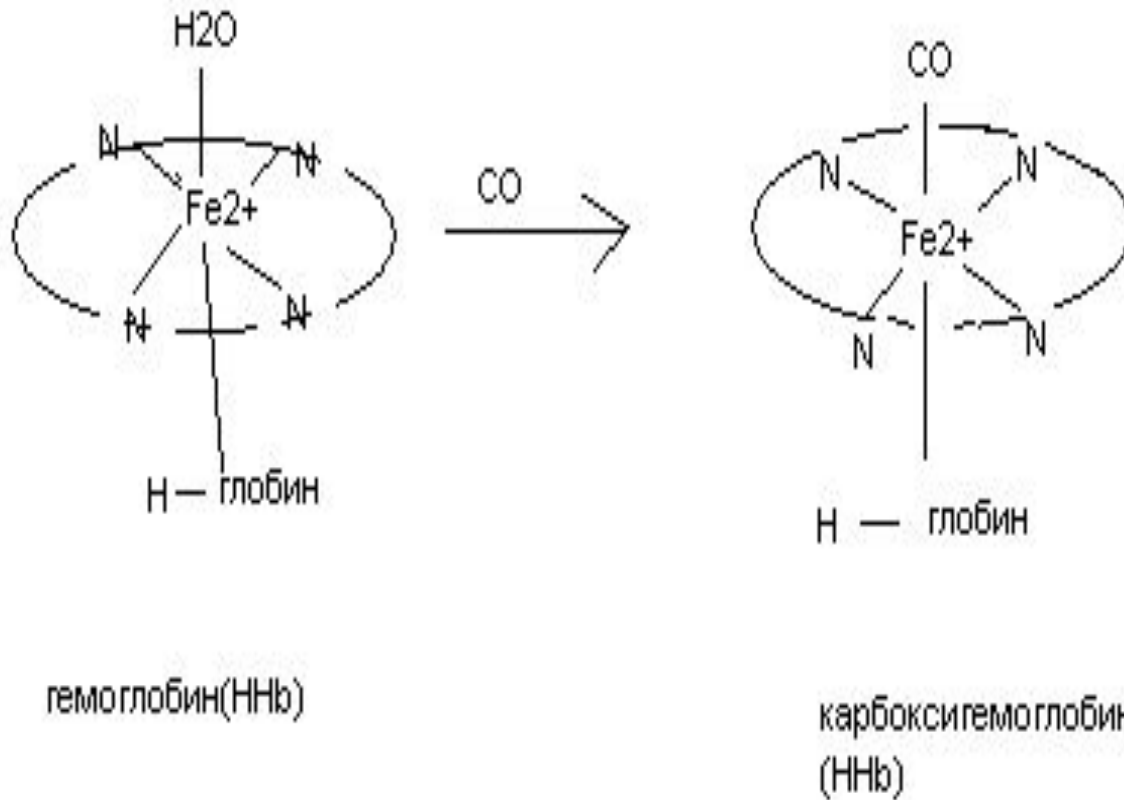
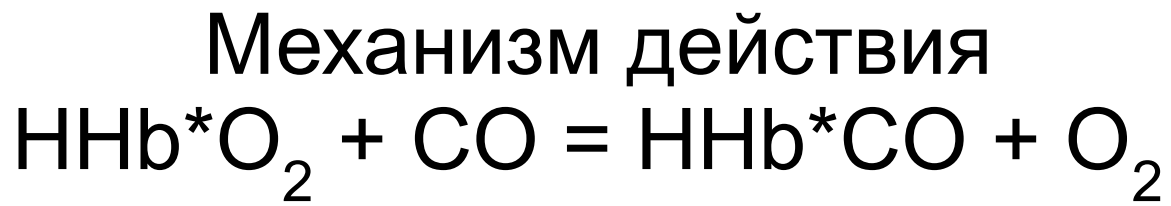


# ПДК

**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

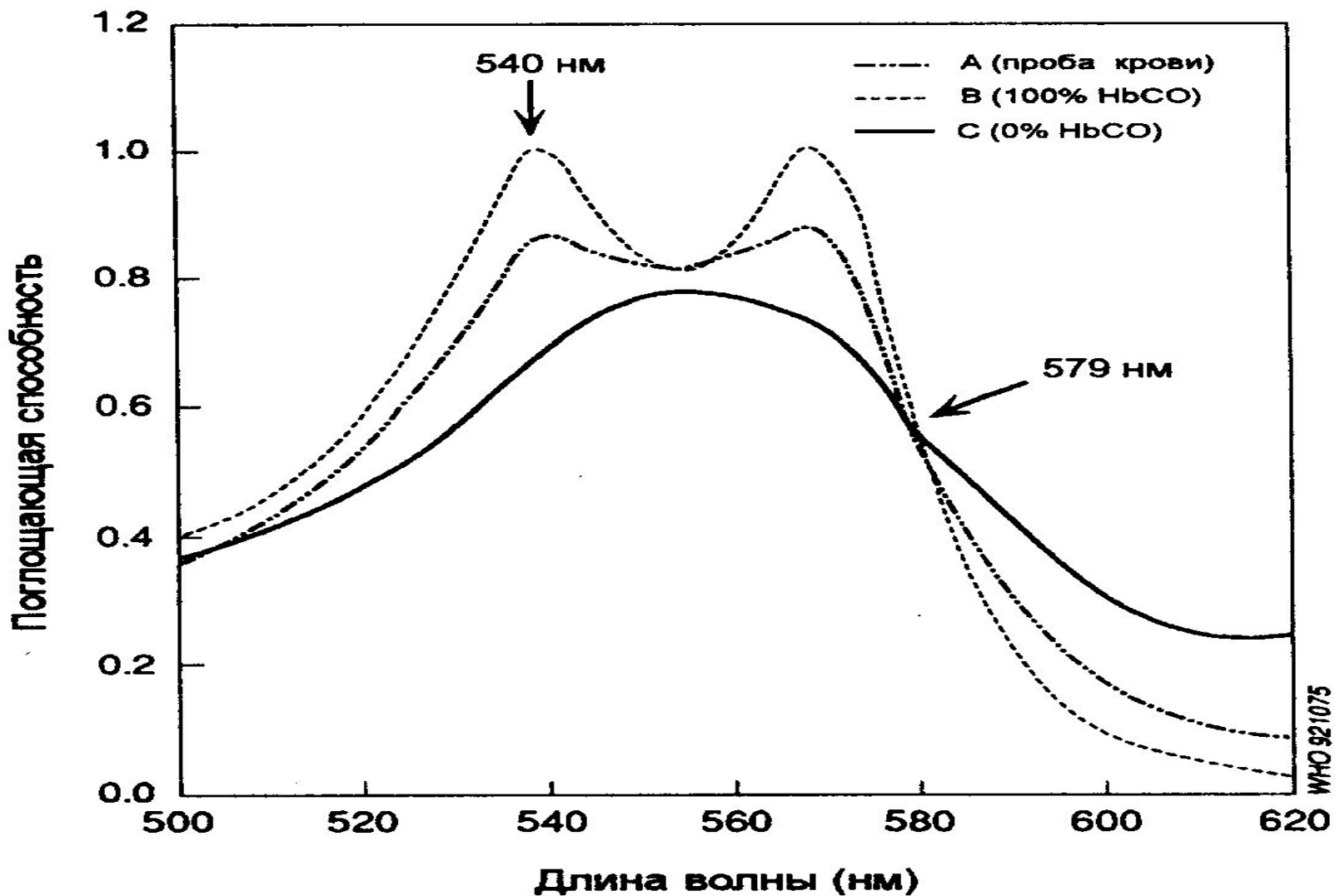
Внутренние органы приобретают **ярко-красную окраску**



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  $\text{Hb}^*\text{CO}$  распался.

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



# Химико-токсикологический анализ \*без стадии изолирования

Для диагностики острого отравления угарным газом определяют:

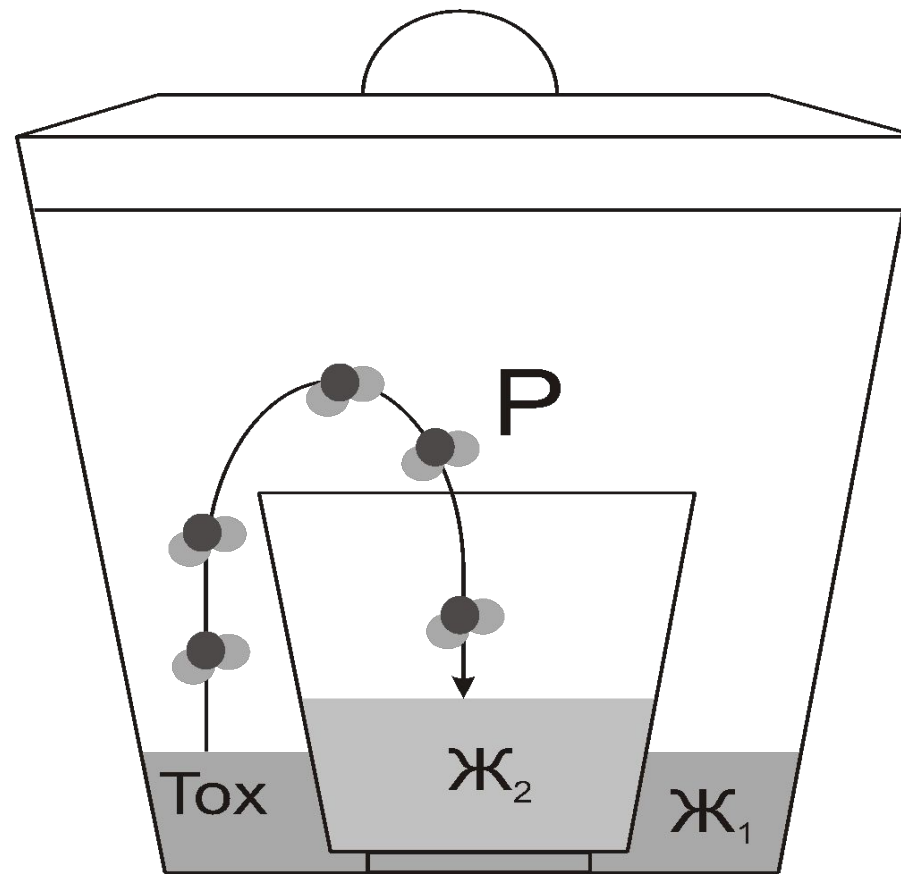
карбоксигемоглобин (Hb~CO) в крови

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 -  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 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  $\text{HCN}$  (1782 г.) из пигмента берлинской лазури – Шееле (через 4 года он погиб случайно уронив склянку с синильной кислотой)

# Механизм действия цианидов

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

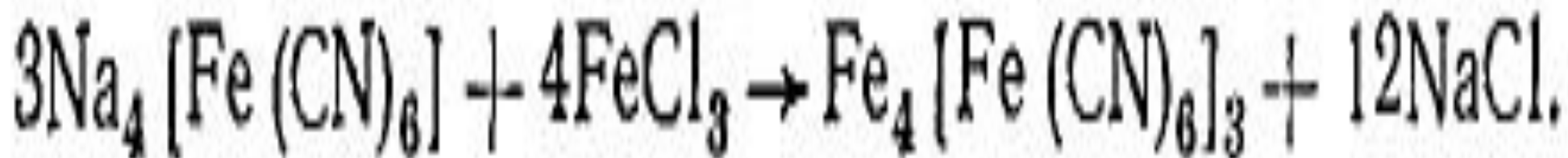
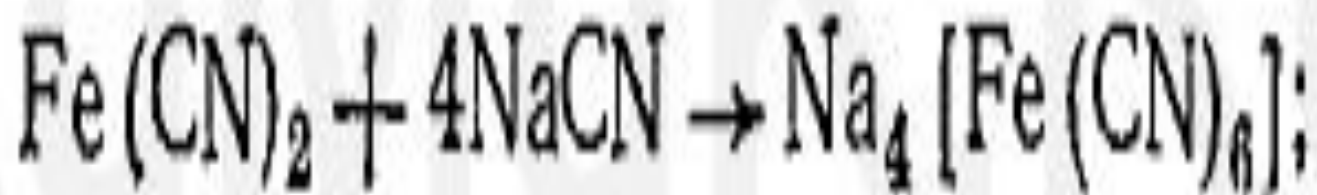
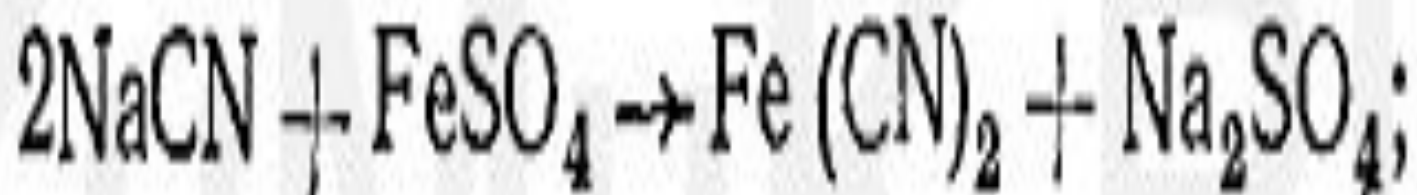
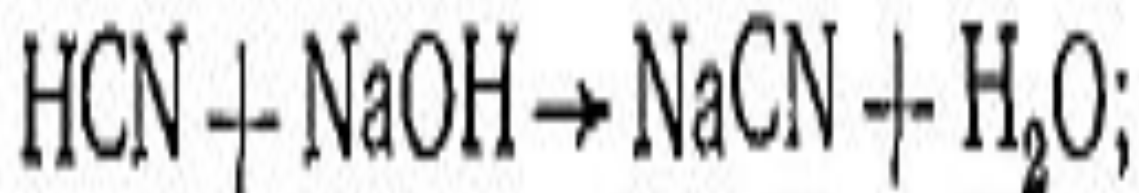


# Изолирование HCN

- 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 –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , абсорбирующий –  $\text{NaOH}$ )

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

Антидот – тиосульфат натрия