

## Mérgezési vizsgálatokról\*

SARUDI IMRE

Szeged Városi Minőségvizsgáló Intézet

Érkezett: 1962. november 5.

Mérgezetségre gyanús anyagok vizsgálata elég gyakran előforduló feladatát képezi intézetünknek. Emberi mérgezési vizsgálatok közül, arzéntartalmú lisztek, nikotinos folyadékok, szublimáttartalmú likőr, voltak az utóbbi években az említésreméltóbb vizsgálati anyagok, melyeket hatóságok adtak át intézetünknek.

Leggyakrabban állatmérgezési vizsgálatok fordultak elő. (Takarmányok, állati eledelek, állati belső részek vizsgálata.) Az állatmérgezések vagy hanyagságra, vagy szándékosságra vezethetők vissza. Gyakoriak a hanyagság következtében előforduló végzetes kihatású elcserélések. Pl. előfordult, hogy takarmánymész helyett az ugyanazon helyiségben tartott mészarzént keverték a takarmányhoz. Az is előfordult, hogy állatgyógyítás során elcserelés folytán keserű helyett cinkgálicot alkalmaztak. Sűrűn előforduló eset a réz- vagy higanytartalmú szerekkel csávázott szemestermények feletetése. A szerveskötésű higanyt tartalmazó szerek olyan gyorsan hatnak, hogy az állatok elpusztulása legtöbbször elkerülhetetlen.

Jelentős azoknak az eseteknek száma, melyekben a mérgezés, vagy annak kísérlete (csalétek készítése és elhelyezése, a takarmány megmérgezése) szándékos károkozói céllal történik. Az ilyen tevékenységnél leginkább növényvédő vagy kártevőirtószereket használnak fel a mérgezésre. Ezek mezőgazdasági felhasználású anyagok, s ezért könnyen hozzáférhetőek.

Ezelőtt főképpen az arzéntartalmú szereket (arzóla, darzin) használták fel mérgezési célokra. Olykor igen jelentős arzenmennyiségeket mutattunk ki. Pl. egy csirkebegy-tartalomban 0,99 g arzént és egy kutyahányadékban 2,5 g arzént találtunk 100 g vizsgált anyagra vonatkoztatva. (6134-5/1956. elz. sz.)

Néhány év óta a cinkfoszfid-tartalmú mezei rágcsálóirtószereket használják fel előszeretettel háziszárnyasok, de egyéb jószágok pusztítására is. Az „Arvalin” néven forgalombahozott csalétek törmelékes kukoricaszemekből áll, melyek cinkfoszfidot tartalmaznak. Ha az ettől elhullott állatok belsőrészei (begy, gyomor, bendő) még eléggé frissen érkeznek be vizsgálatra, akkor a belőlük áradó átható foszforhidrogén szag ( $\text{PH}_3$ ) már felhívja a figyelmet és a foszforhidrogén a Gutzeit-próbával kis is mutatható. (l. lejjebb)

Olyan esetek is előfordulnak gyakorlatunkban, mikor a nagyobb hatás érdekében többféle mérgező anyagot kevernek össze. Egy ilyen példa az alábbi összetételű csalétek (195/1961. elz. sz.)

Kukoricaszemek, rizstörmelék, levelek.

Nikotin	3800	mg	100 g csalétekben
Arzén (As)	44	mg	100 g csalétekben
Antimon (Sb)	9,6	mg	100 g csalétekben
Cinkfoszfid ( $\text{Zn}_3\text{P}_2$ )	387	g	100 g csalétekben
Klorát ( $\text{ClO}_3$ )	van		

A csalétek elkészítéséhez gyufafej anyagát is felhasználták. A káliumklorát ugyanis egyik fő alkotórésze a gyufafej anyagának az antimon pedig (mint antimontrisulfid) járulékos alkotórészként kerül felhasználásra a gyufagyártásnál.

\* A MITE és a Hajdú-Biharmegyei Minőségvizsgáló Intézet közös rendezésében 1961. okt. 24-én Debrecenben tartott előadás kivonatolt anyaga. (Szerk.)

Egy baromfi-fedelben (1959/1957. elz. sz.) a következő mérgező anyagokat találtuk:

Ólom (Pb): igen kevés  
Antimon (Sb): kevés  
Cink: 0,198 g (Zn) 100 g anyagban  
Klorát ( $\text{ClO}_3$ ): van

Feltételezhető, hogy a mérgezéshez gyufafej anyaga szolgált, mert a kimutatott alkotórészek vegyületei (káliumklorát, antimontrisulfid, ólomoxid, cinkoxid) a gyufagyártáshoz felhasznált anyagok.

A klorát jelenlétét már az anyag nedves roncsolásakor észlelhetjük, amikor kénsav hozzáadására a lombik tartalmának keverése közben a savas folyadékban széjjeloszló anyag egyes pontjain elpuffanások jelentkeznek élénk tűztűnemény (sziporkázás) kíséretében.

Mint már fent említettük, a foszfid, illetőleg az ebből fejlődő foszforhidrogén a Gutzeit-próbával kimutatható. Ez a kimutatás azonban csak akkor fogadható el végérvényesen, ha az elroncsolt anyag oldatában (mely foszfidot már nem tartalmazhat) arzént (vagy antimont) nem mutattunk ki. Ilyenkor tehát a pozitív Gutzeit-reakció egyedül foszforhidrogénnek tulajdonítható.

### A szervesanyag elroncsolása kénsav-salétromsavval

A fémmérgek felkutatását a szervesanyag elroncsolása előzi meg, egy olyan folyamat, mely hosszadalmasságánál fogva a vizsgálatot megnehezíti.

Saját gyakorlatunkban igen jól bevált az alábbi munkamenet, mellyel rövid idő alatt aránylag elég nagymennyiségű szerves anyagot lehet elroncsolni:

20 – 25 g anyagot 3/4 literes Kjeldahl-lombikban 15 ml tömény kénsavval (1,84) a lombik mozgatása által lehetőleg jól átnedvesítünk és 15 ml víz hozzáadása után a folyadékkal jól összekeverünk. A forró és részben elszenesedett elegyhez 25 ml salétromsavat (1,40 – 1,41) adunk, mire azonnal heves reakció indul meg. A lombikot nem szabad hevíteni, mert a folyadék kihabzik a lombikból. Kb. 1/2 óra múlva, miután a folyamat hevessége csökkent, további 25 ml salétromsavat adunk a lombikba. Újabb 1/2 órai várakozás után a lombikot kisláng felett először egész óvatosan hevítjük, miközben habzás indul meg. Ha a hab erősen emelkedni, a lángot kis időre elvesszük a lombik alól, mire a hab összeesik. Ha egészen kivételesen szívós hab keletkeznék, mely a hevítés megszakítása esetén is a kifutás veszélyével jár, akkor néhány g kloroform hozzáadásával a habot széjjelosztatjuk. Erre a különleges elővigyázatosságra a hevítésnél csak kb. 1/4 óráig van szükség, mivel ettől kezdve a habzás megszűnik és a folyadék már egyenletesen forr. Ezután kissé nagyobb lánggal folytatjuk a forralást és a folyadékot a barna szín megjelenéséig töményítjük. Néhány ml salétromsav hozzáadásával a részben elszenesedett szerves anyagot oxidáljuk s a világgossá vált folyadékot tovább hevítjük, újabb barnulás megjelenéséig. Ismét salétromsavat adunk hozzá a barna szín eltűnéséig, s a forralást, és a salétromsav hozzáadását addig folytatjuk, míg a folyadék további forralásnál már nem barnul meg s a barna szín a kénsavgőzök távozása folyamán sem tér vissza. Ez annak a jele, hogy a szerves anyag teljesen elégett. A szobahőfokra lehűtött kénsavas folyadékot a lombik vizsugar alatti hűtése közben kb. 20 ml vízzel felhígítjuk s a kénsavgőzök kezdődő távozásáig forraljuk. Miután ezt még egyszer megismételtük, kénsavas oldatunk nitrogénoxidoktól mentes és alkalmas a kénhidrogénes leválasztásra.

A közölt munkamenet előnye, hogy nagyobb anyagmennyiséget (20 – 25 g szárazanyagnak megfelelőt) gyorsan és egyszerűen el lehet roncsolni. Az egész művelet, 1 1/2 – 2 óra hosszat tart olyan anyagoknál, melyek nem tartalmaz-

nak sok zsírt. Sok zsirt tartalmazó anyagok roncsolási ideje 2 1/2 – 3 óra. Pl. 20 g téliszalámi elroncsolása 3 óra alatt ment végbe (45% zsirtartalom; a bemért anyagban 9 g zsír). Lerövidíthetjük a munkaidőt, ha a salétromsavas folyadékot teljes lehűlés után a tetején úszó megszilárdult zsírrétegről üvegyapoton át egy másik Kjeldahl-lombikba szűrjük s a folyadékot ezután úgy mint fent, betöményítjük és salétromsavval oxidáljuk. A nagyobb anyagmennyiség elroncsolásának előnye, hogy az elroncsolt anyag oldatában egészen kis fémmennyiségeket is ki lehet mutatni. A szerves anyag tökéletesen elég; zavaró hatásával a kimutatások során tehát nem kell számolnunk.

Ha nem szükséges a roncsolást azonnal elvégezni, akkor a következőképpen lehet eljárni:

20 – 25 g szárazanyagnak megfelelő mennyiségű mintát 3/4 – 1 literes Kjeldahl-lombikban kb. 100 ml salétromsavval (1,40 – 1,41) öntünk le s 10 ml kénsav (1,84) hozzáadása után a reakcióelegyet egy éjszakán át állni hagyjuk. Kezdetben heves reakció indul meg a lombik tartalmának erős felmelegedése közben. A szerves anyagok lebontásának első folyamatai, melyek a forráskörüli hőmérsékleten erős habképződéssel járnak, a reakcióelegy állása közben (a lombik hevítése nélkül) a kihabzás veszélye nélkül mennek végbe. Másnap a reakcióelegyet kis láng felett forraljuk s a szervesanyagot salétromsav hozzácepegetésével az előzőek szerint ismertetett módon oxidáljuk.

A kénsav-salétromsavas roncsolás nálunk szintén gyakorolt változata, mely az előzőekben ismertetett munkameneteknél alkalmazható, abban áll, hogy a szerves anyag elégetését nem salétromsavval, hanem 30%-os hidrogénperoxidal fejezzük be. A forrásban tartott folyadékhoz, mely betöményedéskor barnulni, illetőleg feketedni kezd, hidrogénperoxidot csepegtetünk a folyadék sötét színének eltűnéséig s ezt addig folytatjuk, míg a kénsavgőzök távozásáig hevített folyadék sem barnul már meg újra. A kénsavas folyadék lehűlése után még adunk hozzá néhány ml hidrogénperoxidot s a folyadékot a kénsavgőzök távozásáig újból hevítjük, hogy biztosak legyünk afelől, hogy a szerves anyag maradék nélkül elégett.

*Arzénvesztesség a kénsav-salétromsavas roncsolásnál nincsen.* – Sokszor lehet azzal az aggálllyal találkozni, hogy a nedves roncsolás arzénvesztességgel jár együtt. Különösképpen sok klorid jelenlétében volna nagy az arzénvesztesség, az illékony arzénpentaklorid keletkezése miatt. Ez a megállapítás téves, mert arzénpentaklorid nem létezik az elroncsolt anyag savas oldatában az arzén mint nem illó arzénsav van jelen, vesztesség nélkül.

Hogy arzénvesztesség a roncsolásnál nincsen, azt az alábbi kísérletekkel igazoltuk:

I. Elroncsolt anyag 20 g disznósajt; mellette: 0,3974 g  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  = 0,0954 g As és 2 g NaCl. Arzénmeghatározás: desztilláció és a párlat Győry szerinti bromometriás titrálása útján.

Talált As: 0,0966 g

Eltérés a számított értéktől: +0,0012 g.

II. Elroncsolt anyag 20 g tejcukor; mellette: 0,1002 g 99,9%-os  $\text{As}_2\text{O}_3$  = 0,0758 g As és 2 g NaCl. Arzénmeghatározás úgy mint fent.

Talált As: 0,0753 g

Eltérés a számított értéktől: –0,0005 g.

A felhasznált arzénvegyületek Merck féle analitikai tisztaságú készítmények voltak.

## A vizsgálati eredmények elbírálása

A vizsgálati eredményeket rendszeren magyarázó szöveg kíséretében közöljük, a megkereső fél közelebbi tájékoztatása végett. A szakvéleményezésnél általános irányvonalként az alábbi szempontok nyújtanak tájékoztatást.

Határozott alapokra támaszkodhatunk szakvéleményünkben, ha a mérgező alkotórész legalább annyira erősen pozitív reakcióval mutatható ki, hogy jelenlétének jelentőséget lehet tulajdonítani. Megnehezíti azonban a szakvéleményezést, ha a kimutatott mérgező fém mennyisége annyira kevés, hogy nem lehet eldönteni, van-e előfordulásának toxikológiai jelentősége. Feltehető esetleg, hogy a csekély mennyiségű fémi alkotórész, szennyeződés, mely pl. csomagolás, szállítás, raktározás, vagy egyéb helytelen bánásmód útján került az anyagba. – Arra is gondolhatunk, hogy a kézhezvett minta egyenlőtlen eloszlás, (helytelen mintavétel) következtében tartalmazza csupán igen kis mennyiségben a mérgező fémi alkotórészt, míg az anyag többi részében (pl. a készletben) esetleg olyan mennyiségben található meg, mely ártalom okozója lehet. – Felmerülhet az a kérdés is, hogy a kis mennyiségben kimutatott mérgező fémi alkotórész nem tartozik-e a vizsgált anyag természetes ásványi alkotórészei közé. A különböző növényi és állati eredetű élelmiszerekben természetesen előforduló mérgező fémek (As, Sb, Hg, Cd, Se, Cu, Pb, Zn, Ba) mennyisége újabban széleskörű kutatás tárgya. Főképpen francia kutatók idevágó eredményei számottevők. [1] Táblázatban kimutatásban közlik egyes élelmiszerek természetes fémtartalmát (mg/kg) azzal a megjegyzéssel, hogy a természetes fémtartalmat meg nem haladó mennyiségű alkotórész még nem tekinthető az élelmiszerbe került idegen anyagnak. A talált fémmennyiségek egyes élelmiszereknél nem tekinthetők nyommennyiségeknek, mert azoknál jelentősebbek; egyeseknél pedig egyenesen fel-tűnően nagyok. Pl. As\*: 1 mg/kg a zöldség- és főzelékfélékben és a sütőipari termékekben – Cd: 5 mg/kg a sajtokban, cukorban és édesipari készítményekben – Zn: 40 mg/kg a sütőipari termékekben; 20 mg/kg a zöldségfélékben; 200 mg/kg a puhatestűekben\*\*, – Pb: 2,5 mg/kg a tojásban; 8,8 mg/kg a sütőipari termékekben, zöldség és főzelékfélékben és a gyümölcsökben.

Ezekhez hasonló tapasztalatokat már régebben intézetünkben is szereztünk amennyiben sorozatban vizsgált kukoricamintákban határozottan kimutatható arzént, búzamintákban pedig cinket találtunk.

Teljesen negatív, vagy legalább is határozatlan vizsgálati eredményeknél a megkereső felek néha utólagos kérdéseket tesznek fel, mivel nem nyertek magyarázatot arra nézve, hogy az állatállományban beállott kárt mi okozta; tekintettel arra, hogy az állatorvosi szakvélemény szerint megbetegedés esete nem forog fenn. Úgy gondolják, hogy a vegyvizsgáló szerv valamiféle műhiba folytán nem állapította meg a mérgezés okát. Ilyenkor felkell hívni a figyelmet arra, hogy a mérgezést nem mindig vegyi anyag okozza, hanem az állatmegbetegedés, vagy elhullás oka esetleg különböző mérgező növények leelégelésére vezethető vissza. A belső részekben, úm. begyben, gyomorban, található növényi elemekből a botanikus szakértő esetleg még meg tudja állapítani a mérgezés okát. Az állategészségi károsodásnak nem mérgezési okai is lehetnek, mint pl. egyoldalú táplálkozás okozta hiánybetegség túlságosan fehérjedús táplálék tavasszal és ősszel igen sok hüvelyeshéj feletetése mechanikailag belső sérülést okozó növényi részek mint pl. egyes éles, vagy érdes, avagy erősen szőrözött felületű

\* Az arzén egyes puhatestűekben és páncélos testűekben egészen szokatlanul nagy mennyiségben fordul elő. 5–20 mg As/kg a kimutatott mennyiségek. Ennek a természetes arzéntartalomnak mérgező hatása nincsen, mivel szerves kötésben van jelen az arzén, mely sósav és az emészthető enzimek hatására nem válik szabaddá.

\*\* Osztrigát kivéve.

füvek, nehezen emészthető kukoricacsutkák, fa- és fakéreg részecskék stb. Mindezek sok esetben elhullást okoznak.

Külföldön ennek a kutatási területnek már jelentős irodalma és múltja van. A legújabb idők legjelentősebb kutatási eredményei A. *Stahlin*-től [2] származnak.

#### IRODALOM

- [1] „Comission d'etude des substances étrangères dans les aliments. (Az élelmiszerekben előforduló idegen anyagok tanulmányozására alakult bizottság ülése) Páris 1950. május 10. — 1. még: referáló szöveget: Z. U. L. 93, 232, 1951.
- [2] *Stahlin, A.*: Beiträge zur Feststellung der Todesurhache von Haustieren und Wild. — Arb. Thür. Landesanstalt f. Pflanzenbau und Pflanzenschutz. G. Fischer, Jena 1944. H. 3. Továbbá: P. H. E. Malkomessius, K. Nehring, G. Klaus, H. Kummer: Die Untersuchung von Futtermitteln. Methodenbuch III. 204. old. Radebeul u. Berlin. 1951.

### ÜBER TOXIKOLOGISCHE UNTERSUCHUNGEN

#### I. Sarudi

Der Verfasser berichtet über die Erfahrungen seiner langjährigen Praxis auf dem Gebiete des Nachweises metallischer Gifte (Fremdstoffe) in Lebensmitteln, Futtermitteln und tierischen Organen. Eine zweckmässige Ausführung der Zerstörung der organischen Substanz mittels Schwefel-Salpetersäure wird beschrieben. Durch quantitative Versuche wurde festgestellt, dass bei der nassen Verbrennung der organischen Substanz keine Arsenverluste zu befürchten sind, selbst nicht bei Gegenwart von grösserer Mengen von Kochsalz. Richtlinien zur Beurteilung der Analysenbefunde werden mitgeteilt. Auf andere Ursachen der Nutztierschäden wird hingewiesen.