

CIANID MÉREGTELENÍTÉS HATÁSÁNAK MÉRÉSE HALAKON

GÁCSI MARIANN ÉS BÁNFALVI GÁSPÁR*

Állatanatómiai és Élettani Tanszék, Természettudományi Kar, Debreceni Egyetem Debrecen
H-4010**SUMMARY****CYANIDE DETOXIFICATION BASED ON THE SURVIVAL OF FISHES**

Last February catastrophic amount of cyanide pollution swept through the rivers of Samos, Tisa then the Danube. Nothing was done against it except for the debates of chemists [1-6]. We are in the process of testing our idea how to detoxicate cyane.. According to our experiments the most effective and environmental friendly way to remove cyanide and to save the life of fishes upon 200x lethal dose of cyanide is to use carbogen gas containing 5% carbon dioxide and 95% oxygen followed by aeration with air.

BEVEZETÉS

Legfőbb érv élő vizeink kémiai kezelése ellen az, hogy a kémiai kezelés másodlagos, harmadlagos biológiai hatása is káros lehet, következményei pedig nehezen jósolhatók meg. Újabb nem várt, de bekövetkezhető cian katasztrófa esetén bármilyen kémiai beavatkozás biológiai következménye a szomszédos országok rosszallását váltaná ki.

Miért nem használható klór?

A kémiai kezelések közül példaként a klórozást és a vas(II) ionok alkalmazásának lehetőségét hozzuk fel. A klór a vízzel reagálva sósavat és hipoklórossavat szabadít fel. A keletkező sósav, mint erős sav felszabadítja sóiból a ciánhidrogént (kéksav). A HCN még a víznél is gyengébb sav ($K_s = 4 \times 10^{-10}$). A ciánhidrogént oldott sóiból kis mennyiségben már a levegőben lévő széndioxid is felszabadítja. Tavaly a levonuló ciánszennyezés idején a Tiszában organoleptikusan érezhető (szagolható) mennyiségben szabadult fel a HCN. A HCN felszabadítás önmagában nem elegendő eltávolításához, mert jól oldódik vízben. Gyors felszabadítása erős savval és eltávolítása kilevegőztetéssel elkerülendő, mert nagy mennyiségű igen mérgező hidrogéncianidot juttatna a légkörbe. Ami a hipoklórossavat illeti, két molekula hipoklórossavból további sósav és naszcens oxigén keletkezik. Utóbbi erőlyes oxidálószerként a vízben lévő szerves és szervetlen vegyületeket egyaránt oxidálja, az élő szervezeteket pedig roncsolja. A klór és más naszcens (atomos állapotban lévő) oxigént felszabadító vegyület (pl. KMnO_4) használata élővizeink cianmentesítésre nem javasolt.

Miért nem alkalmazható ferro-vas?

A cianidion alapvető toxicitása a hem proteinek, így a citokróm oxidáz és a hemoglobin élettani funkciójának megszüntetésében rejlik. A cianid reverzibilisen kötődik a ferri-vasat tartalmazó enzimekhez, elsősorban a citokróm oxidázhoz, bénítja a mitokondriális légzést, citotoxikus anoxiát okoz. A cianidion az ép bőr kivételével a szervezet bármely kapuján bejutva felszívódik.

*Corresponding author. Tel.: 36-52-316-666/2337; Fax: 36-52-512-925
E-mail address: bgaspar@delfin.klte.hu

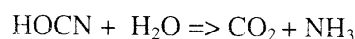
A szervezetben a cian nagyobbik része rodaniddá alakulva méregtelenítődik, kisebb része a tüdőn át távozik. A mérgezés a keserűmandula szagú leheletről felismerhető. Vas(II) sók használata azért jelent dilemmát, mert a cianid a szervezetben nem a ferro ionnal, hanem a fehérjék ferri ionjaival reagál. Ezt példázza a cianid mérgezés kezelése. A terápia elsődleges célja a ferri-citokróom oxidáz tehermentesítése, methemoglobinémia előidézésével, vagyis a cian átcsalogatása a viszonylag kis mennyiségű citokróom oxidázzal a nagy volumenű vér (emberben 5 liter) hemoglobinjába. A hemoglobinban a vas ferro ion formájában van jelen, de ilyen formában nem köti meg a cianidot, ezért előbb ferri-hemoglobinná kell alakítani. A ferrihemoglobin (methemoglobinémia) jelenléte az oxigén kötés szempontjából nem kívánatos, de a beteg túléli és cianmérgezés után vércserével a normális vérkép helyreállítható.

A szervezetben elsősorban a citokróomot tehermentesítő háromértékű ferri ionoknak van életmentő szerepe, ezért a ferro-sókkal, így a vas(II)szulfáttal történő cianmentesítés hatékonysága eleve kérdéses. Mivel kísérleti adatok alapján [3] a cianid ionok kvantitatív megkötése nem történik meg, a környezetben lévő vas(II)sók használata akkor sem jelentene tökéletes biológiai védelmet, ha történetesen sikerülne megoldani a ferro ionok homogén koncentráció eloszlását a cianiddal szennyezett folyószakaszon.

A vas(II) ionok alkalmazása az oxidatív hatások elkerülése és a fém ionok által indukált rákképződés elkerülése miatt is kerülendő. Élettani hatása miatt kiemelendő a Haber-Weiss és a Fenton reakció. Ezekben a reakciókban a fémionok, köztük a vas (II) ionok reaktív oxigén gyökök képződését katalizálják [7]. Az oxidatív stressz végső soron fémionok által indukált daganatos elváltozásokhoz vezethet [8].

CIANID MÉREGTELENÍTÉS: ELMÉLET

A cianiddal szennyezett vizek méregtelenítésének természetes módja az, ha csak olyan kémiai vegyületeket használnánk, melyek a víznek és a levegőnek természetes komponensei. A HCN felszabadításához a víznél több mint százszor és disszociációs állandója alapján a hidrogén-cianidnál közel százezerszer erősebb szénsav ($K_s = 1,8 \times 10^{-5}$) használata javasolt. Szénsav a széndioxid oldásakor képződik. A szénsav hatására fokozatosan felszabaduló HCN egy része elpárolog (forráspontja 26 °C), kevésbé mérgező ciánsavvá (HOCN) oxidálódik, vagy ammóniává és széndioxiddá hidrolizál.



Vízben két ammónia és egy széndioxid ammóniumkarbonátot képez. A feleslegben lévő CO₂ újra oldódik és újabb HCN-t szabadít fel. Ezért széndioxid befúvatása cianidos vízbe a HCN felszabadítás szempontjából öngerjesztő lehet. A cianid eltávolítása elméletileg akkor működik optimálisan, ha a széndioxid és oxigén is jelen van. Mindkét komponens megtalálható a levegőben, de a széndioxid mennyisége alacsony (0,034 v/v%). Feltételezhető, hogy a hidrogén-cianid felszabadítás a levegő széndioxid tartalmának növelésével fokozható.

CIANID MÉREGTELENÍTÉS: GYAKORLAT

Kérdés, vajon az elmélet a gyakorlatban működik-e? Hím guppi halakon (*Poecilia reticulata*) folytattunk kísérleteket annak megállapítására, hogy széndioxidot, oxigént és/vagy levegőt használva mi lenne a cianid méregtelenítésének leghatékonyabb módja. A CN⁻ maximálisan megengedett koncentrációja 0,05 mg/liter. Halaknál a letális dózis 0,05-0,2 mg/liter. Embernél a halálos adag 200- 250 mg/liter.

Kísérleteink szerint 50 mg/l KCN-os kezeléstől a halak 10 perc múlva pusztulnak el. Ha CO₂ és oxigén átbuborékolatást (karbogén palackból, mely 5 % CO₂-t és 95 % O₂-t

tartalmaz) alkalmaztunk és ezt kilevegőztetés (akvárium szellőztetővel) követte, a halak túlélése a levegőztetés mértékétől függően növekedett. Széndioxidos kezelés és ezt követő kilevegőztetés bizonyult a leghatékonyabbnak. Az már nyilvánvaló, hogy a HCN fokozatos felszabadítása laboratóriumi körülmények között karbogén gázzal és azt követő kilevegőztetéssel lehetséges és a halak élete megmenthető 200x halálos cianid dózistól is. Az eljárás alkalmazhatóságát folyóvizek cianmentesítésére még korai lenne deklarálni, de biztató kísérleteink alapján ez a gyakorlatban is megoldást jelenthet.

ÖSSZEFOGLALÁS

Tavaly februárban katasztrófális mennyiségű cianid szennyezés árasztotta el a Szamost, a Tiszát majd a Dunát. A cianid kémiai méregtelenítésének lehetősége lázasan foglalkoztatta a kémikusokat, a vita még nem zárult le [1-6]. A detoxikáció lehetőségének kísérletes ellenőrzését halakon folytatjuk. Kísérletes adataink szerint a cianid szennyezés elhárításának lehetséges és a környezetet legkevésbé veszélyeztető módja a széndioxidos kezelés majd azt követő kilevegőztetés.

IRODALOM

- [1] Kótai L.: Magyar Kémikusok Lapja, 55, 453, (2000).
- [2] Papp S.: Magyar Kémikusok Lapja, 56, 151, (2001).
- [3] Sóvágó I., Farkas E., Fábán I., Tóth I.: Magyar Kémikusok Lapja, 56,101,(2001).
- [4] Bánfalvi G.: Gyógyszerészet, 44, 220, (2000).
- [5] Bánfalvi G.: Chemical Innovation, 30, 53, (2000)
- [6] Bánfalvi G.: Magyar Kémikusok Lapja, 56, 291-292, (2000).
- [7] Ernster L.: Chemica Scripta, 26, 525, (1986).
- [8] Kasprzak, K.S.: Cancer Investigation, 13, 411 (1995).