

ŚMIERTELNE PRZYPADKI ZATRUCIA METASYSTOKSEM BADANE W ZAKŁADZIE MEDYCYNY SĄDOWEJ

R. DYNAKOWSKI, T. TURKOWSKA

Zakład Medycyny Sądowej Akademii Medycznej w Warszawie

Od czasu wprowadzenia do powszechnego stosowania w rolnictwie insektycydów, w literaturze światowej można już było spotkać doniesienia o zatruciach tymi związkami.

W 1953 Kohn-Abrecht (5) opisał śmiertelny przypadek zatrucia Parathionem. Van Hecke, Berteau i inni (9) opisali w 1955 r. 12 przypadków zatruc Parathionem, z czego 9 było śmiertelnych. Ci sami autorzy (8) w następnym roku opisali powtórnie 15 śmiertelnych przypadków zatruc tym związkiem. Machata (6) podał, że w Wiedniu w 1955 r. zanotowano aż 30 przypadków zatruc związkami fosforoorganicznymi. Bakuniak i Kalinkiewicz (1) podali, że w Finlandii w okresie od 1952 do 1957 r. było 286 śmiertelnych zatruc wywołanych Parathionem, w tym 237 wypadków samobójczych, 7 zatruc podstępnych a pozostałe — przypadkowe.

W NRF w latach 1951—1956 miały miejsce przypadki zatruc w liczbie 45 wyłącznie wśród robotników zatrudnionych przy produkcji związków fosforoorganicznych. Fiori i Marigo (2) opisali 6 zabójstw dokonanych na nieletnich za pomocą Parathionu.

Przedmiotem naszego doniesienia są śmiertelne zatrucia insektycydem dwumetylo-tiofosforanem etylo-merkaptetylu, który jest znany w handlu pod nazwą Metasystox.

Śmiertelne przypadki zatruc Metasystoxem zaczęły napływać do naszego Zakładu dopiero od ubiegłego roku. Dotyczyły one przeważnie zatruc samobójczych bądź przypadkowych wśród ludzi, którzy wiedzieli o dużej toksyczności tego preparatu i stosowali go do zwalczania szkodników roślinnych.

Przypadek 1

Mężczyzna lat około 20 w miesiącu czerwcu miał opryskiwać drzewa owocowe płynem o nazwie „Metasystox“. Osobnik ten będąc pod wpływem alkoholu prawdopodobnie przez pomyłkę wypił Metasystox lub jego roz-

twór wodny, który przygotowywał do opryskiwania. Natychmiast po wypiciu źle się poczuł i wzywał pomocy. Matka podała mu mleko a następnie przewieziono go do szpitala, jednakże w czasie transportu chory zmarł. Od momentu wypicia trucizny do momentu zgonu upłynęło około 1 $\frac{1}{2}$ godziny.

Przypadek 2

Mężczyzna lat około 57, z zawodu rolnik używał płynu o nazwie Metasystox do opryskiwania buraków. Osobnik ten wiedział, że jest to silna trucizna, dlatego resztę pozostałego płynu zakopał na polu. W miesiącu listopadzie osobnik ten wypił Metasystox w celach samobójczych i zmarł w około 1 $\frac{1}{2}$ godziny.

Przypadek 3

Mężczyzna lat około 43, z zawodu ogrodnik wypił płyn o nazwie Metasystox w celach samobójczych i zmarł przed przybyciem lekarza w niecałą godzinę od chwili wypicia trucizny.

Przypadek 4

Mężczyzna lat około 25 po powrocie z wesela będąc lekko pod wpływem alkoholu wypił łyk Metasystoxu. Denat wiedział, że jest to silna trucizna, bowiem używał tego środka do opryskiwania drzew w ogrodzie. Metasystox był w oryginalnym, fabrycznym opakowaniu i możliwość pomyłki była wykluczona. Od chwili wypicia do chwili zgonu nie upłynęło więcej niż 1 $\frac{1}{2}$ godziny.

We wszystkich wyżej wymienionych przypadkach, z narządów pobranych od ofiar w czasie sekcji zwłok był wyraźnie wyczuwalny ostry, specyficzny zapach, co dla doświadczonego analityka sądowego było cenną wskazówką w jakim kierunku należało prowadzić badanie.

Według piśmiennictwa fachowego najodpowiedniejszym materiałem do badań chemicznych w przypadku zatruc związkami fosforoorganicznymi są: treść żołądka, treść jelita, krew i mocz.

Sposoby wydzielania związków fosforoorganicznych z tkanki są różne, a za najlepsze są uważane:

- a) destylacja z parą wodną ze środowiska lekko kwaśnego,
- b) maceracja na zimno alkoholem o różnym stężeniu.

Ponieważ trwałość związków fosforoorganicznych w ustroju przez wielu autorów (3) jest kwestionowana, dlatego zalecają oni hydrolizować te związki w czasie ekstrakcji i poszukiwać poszczególnych produktów rozpadu.

W badanym przez nas materiale sekcyjnym obecność Metasystoxu wykazano przez stwierdzenie w czasie hydrolizy lotnych składników tioeterów na bibule wysyczonej jodkiem azydku, a część nielotną z pozostałego materiału wyekstrahowano eterem.

W wyciągu eterowym poszukiwaliśmy połączenia fosfor-siarka przy pomocy chromatografii bibułowej, stosując jako wywoływacz również roztwór jodku azydku. Wynik pozytywny tych prób stanowił niewątpliwie dowód obecności w badanym materiale estru kwasu tiofosforowego, ale nie dawał on bezwzględnej odpowiedzi co do pochodnej tego kwasu.

Matsunga, Murakami i inni (7) opracowali metodę ustalania tożsamości preparatów fosforoorganicznych. Wykazali oni badaniami chromatograficznymi, że Metasystox daje na bibule kilka plam na różnej wysokości i o różnym zabarwieniu zależnie od wywoływacza. Przy użyciu wywoływacza DCQ (dwubromochinochlorimidu), który służy do wykrycia wiązania P-S (fosfor-siarka) otrzymywali 6 plam o wartościach Rf 0,91; 0,73; 0,57; 0,39; 0,28; 0,11.

Nasze badania przypadków zatruc metasystoksem, które prowadzono w oparciu o badania Matsunga dały następujące wyniki:

W tkance mózgowej, treści żołądka stwierdzono obecność związku, który dawał na bibule z odczynnikiem DCQ — sześć plam o wartości Rf 0,91; 0,72; 0,59; 0,35; 0,25; 0,13.

W wątrobie, nerce i krwi stwierdzono obecność związku, który dawał z wymienionym odczynnikiem tylko dwie plamy o wartości Rf: dla nerki 0,66 i 0,84, dla wątroby — 0,65 i 0,96, dla krwi 0,23 i 0,31.

Część otrzymanych przez nas wartości Rf dla substancji uzyskanej z mózgu i treści żołądka jest niemal identyczna z wartościami Rf wzorcowego Metasystoxu. Wartości Rf związków z wątroby, nerki i krwi nie pokrywały się z żadnymi wartościami dla wzorcowego Metasystoxu.

Jakkolwiek według pracy Matsunga, Murakami (7) można było odróżnić poszczególne związki fosforoorganiczne na zasadzie ilości plam i ich wartości Rf, to jednak ten sam związek np. Metasystox po wyodrębnieniu go z poszczególnych narządów wewnętrznych, nie daje tych samych wartości Rf. Stanowi to dużą trudność przy identyfikacji tego związku w materiale sekcyjnym.

W przypadku zatruc Metasystoksem wyniki badań chemicznych opierające się na zapachu, wykryciu lotnych tioeterów, wykryciu wiązania fosfor-siarka metodą chromatografii bibułowej, a nawet dodatkowo badanie biologiczne (pomiar zahamowania esterazy cholinowej) nie mogą być przypisane ściśle określonemu związkowi ze względu na brak dostatecznie specyficznych metod i reakcji.

Również Fischer i Specht (4) wyrazili pogląd, że za pomocą reakcji chemicznych i absorpcji w świetle ultrafioletowym nie udaje się wykryć zdecydowanie Metasystoxu.

Badanie w świetle ultrafioletowym może być tylko warunkowo przyjęte jako dowód stwierdzenia tej trucizny. Za najpewniejszy sposób wykrycia Metasystoxu uważają oni badanie widma w podczerwieni pod warunkiem,

że badana substancja będzie odpowiedniej czystości. Ponieważ w czasie badania biologicznego praktycznie nie otrzymuje się czystej substancji, wobec tego należałoby poszukać trwałych metabolitów powstałych w ustroju i na nich oprzeć badania analityczne.

LITERATURA

1. Bakuniak E., Kalinkiewicz H.: Biul. Inform. Inst. Przem. Organicznego, 1963, 1,15.
2. Fiori A., Marigo M.: Minerva med. leg., 1961, 81, 54.
3. Fischer R., Klingethoeller W.: Arch. Toxikol., 1961, 19, 119.
4. Fischer K., Specht W.: Arch. Toxikol., 1957, 16, 278.
5. Kohn Abrest E.: Ann. med. leg. 1953, 33, 236.
6. Machata G.: Arch. Toxikol., 1956, 16, 119.
7. Matsunga, Murakami, Sato, Jamashita, Joshimori, Sinagava: Kumamoto med. J., 1959, 12,3.
8. Thomas F., Heyndrickx A., Van Hecke W.: Ann. mad. leg., 1956, 2.
9. Van Hecke W., Hans-Berteau M. I., Heyndrickx A., Thomas F.: Ann. med. leg., 1956, 6, 291.

DYSKUSJA

Dr B. Szucki zwraca uwagę na dużą różnicę pomiędzy substancją czystą i preparatem handlowym, który jest zawsze mieszaniną różnych produktów syntezy oraz emulgatorów, rozpuszczalników, zanieczyszczeń chemicznych itp. Dlatego z wielką ostrożnością należy podchodzić do identyfikacji preparatów handlowych przy pomocy metod chromatograficznych opierając się na wartościach R_f czy ilości występujących plam.

Doc. dr J. Brzozowski podkreśla wielkie różnice jakie istnieją w składzie pomiędzy oficjalnie zgłoszonym preparatem a tym, który znajduje się w handlu. Dotyczy to z reguły każdej serii produkcyjnej. Popierając tezy referatu p. doc. Bojanowskiej — doc. Brzozowski uważa za konieczne stworzenie z punktu widzenia ochrony zdrowia — specjalnego ośrodka, w którym kontrolowano by wszystkie serie wypuszczanych preparatów, szczególnie silnie toksycznych. Obecnie bowiem przemysł nie panuje nad jednolitym składem produkowanych preparatów.

Dr M. Henneberg nawiązując do wypowiedzi doc. J. Brzozowskiego podkreśla konieczność ustalenia jednolitych metod analitycznych do wykrywania i oznaczania pestycydów w materiale biologicznym, oraz stworzenia kolekcji wzorców czystych substancji. Zmienność składu poszczególnych serii produkcyjnych nasuwa przypuszczenie różnej zawartości substancji czynnych, prawdopodobnie także niezgodnych z deklaracją. Wzorce są niezbędne do poszukiwania pestycydów w materiale biologicznym oraz do identyfikacji chromatograficznej i spektrofotometrycznej.