

Оксид углерода(II)

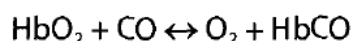
Физико-химические свойства. Оксид углерода(II) – монооксид углерода, угарный газ. Это газ без цвета и запаха, горит синим пламенем с образованием CO_2 . В смеси с воздухом взрывается при зажигании. Он образуется при неполном сгорании топлива, в процессе выплавки и переработки черных и цветных металлов. Оксид углерода(II) содержится в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания, образуется при взрывных работах, при пожарах.

Токсикологическое значение. Отравления оксидом углерода составляют более 17% среди общего числа отравлений. Основными их видами являются:

- Отравления оксидом углерода(II), содержащимся в выхлопных газах автомобилей и других транспортных средств. Наблюдаются у лиц, длительно находящихся в закрытых гаражах и автомобилях с работающим двигателем (чаще всего в зимнее время).
- Отравления от угорания в быту в помещениях с неисправным отоплением, в котельных бытовых и производственных зданий.
- Отравления при пожарах лиц, находящихся в задымленных зданиях и помещениях (закрытые комнаты, квартиры), в вагонах транспорта и в лифтах.

Чувствительность людей разных возрастных групп к оксиду углерода различна. Новорожденные более выносливы и переносят такие концентрации оксида углерода(II) в воздухе, которые являются смертельными для взрослых.

Действие оксида углерода(II) на организм выражается в угнетении кислородопереносящей функции крови. Механизм основан на взаимодействии оксида углерода(II) с железом(II) гемоглобина и образовании карбоксигемоглобина.



Сродство гемоглобина к оксиду углерода(II) в 250–300 раз выше, чем к кислороду. Даже небольшое количество оксида углерода(II) во вдыхаемом воздухе приводит к образованию больших количеств HbCO . Например, наличие в воздухе 0,1% угарного газа ведет к превращению в карбоксигемоглобин 50% гемоглобина крови. Обратная реакция диссоциации карбоксигемоглобина происходит в 3600 раз медленнее, чем диссоциация оксигемоглобина, что приводит к выраженной гипоксии тканей. Симптомы отравления при различных концентрациях карбоксигемоглобина (HbCO) в крови приведены в таблице 57.

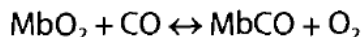
Таблица 57

Содержание карбоксигемоглобина в гемоглобине и основные симптомы отравления

Концентрация HbCO , %	Симптомы отравления
0–10	Симптомов не выявлено
10–20	Ощущаются сжатие лба, небольшая головная боль, покраснение кожных покровов
20–30	Легкая степень отравления: ощущение тяжести и давления в голове, пульсация в висках, туман в глазах, головокружение, сильная слабость, головная боль, тошнота, часто рвота, сонливость, сердцебиение, учащенное дыхание
30–40	Отравление средней тяжести: нарастающая слабость, одышка, кратковременная потеря сознания и памяти, заторможенность, судороги
40–50	К описанным симптомам добавляются учащение дыхания и пульса, часто наблюдается коллапс
50–60	Тяжелая форма отравления: длительная потеря сознания (часы, сутки), нарушение нервной и психической деятельности (галлюцинации, бред, клонические и тонические судороги, парезы, параличи). Резкое расстройство дыхания (частое, неправильного типа), кровообращения. Слизистые оболочки и цвет лица алые
60–70	К вышеописанным симптомам добавляются ослабление дыхательной и сердечной деятельности. Возможен смертельный исход
70–80	Замедление дыхания, ослабление пульса, остановка дыхания и смертельный исход

Сродство гемоглобина к окиду углерода(II) в 250–300 раз выше, чем к кислороду. Даже небольшое количество оксида углерода(II) во вдыхаемом воздухе приводит к образованию больших количеств HbCO. Например, наличие в воздухе 0,1% угарного газа ведет к превращению в карбоксигемоглобин 50% гемоглобина крови. Обратная реакция диссоциации карбоксигемоглобина происходит в 3600 раз медленнее, чем диссоциация оксигемоглобина, что приводит к выраженной гипоксии тканей. Симптомы отравления при различных концентрациях карбоксигемоглобина (HbCO) в крови приведены в таблице 57.

Оксид углерода(II) способен угнетать тканевое дыхание. Это происходит за счет его соединения с железосодержащим комплексом цитохромоксидазой, что снижает способность тканей утилизировать кислород. Оксид углерода(II) фиксируется и задерживается тканями достаточно длительное время (более 16 сут.). Это объясняется прочной связью с миоглобином, основным белком мышечной ткани.



На течение отравления оксидом углерода(II) оказывают влияние следующие факторы:

- Этиловый спирт сдерживает насыщение крови оксидом углерода(II), и чем больше спирта в крови, тем меньше процент образования HbCO.
- Синильная кислота способна усилить токсическое действие оксида углерода(II). Синильная кислота выделяется при сгорании шерсти, полимеров, синтетических материалов (на пожарах).
- Оксиды азота(II и IV) усиливают токсическое действие оксида углерода(II).

При отравлении наибольшие количества оксида углерода(II) обнаруживаются в синусах мозговых оболочек, сосудах бедра и плеча. Оксид углерода(II) выводится из организма через дыхательные пути за 1 ч на 60–70%, за 4 ч – на 90–96%.

Объекты исследования: кровь, мышцы (редко).

Обнаружение и определение оксида углерода(II) проводится непосредственно в крови. С этой целью используются газохроматографический, химический, спектроскопический и спектрофотометрический методы анализа.

Газохроматографический метод основан на определении оксида углерода(II) с помощью парофазного анализа. Обнаружение проводят непосредственно в газовой фазе или после восстановления до метана или окисления до оксида углерода(IV).

Химический метод основан на том, что оксид углерода(II) образует с гемоглобином довольно прочное химическое соединение, которое плохо реагирует с другими реактивами.

Обнаружение карбоксигемоглобина химическим методом при отравлениях проводят непосредственно в крови с использованием различных реактивов. Для сравнения используют кровь животных или доноров (контрольная проба), с которой проводят те же испытания (табл. 58).

Изменение окраски наблюдают путем сравнения контрольного и испытуемого образца после добавления различных реактивов. Кровь, содержащая карбоксигемоглобин, от прибавления химических реагентов не изменяет или незначительно изменяет окраску.

Заключение об обнаружении карбоксигемоглобина в крови дается, если с большинством реактивов будут получены указанные в таблице результаты.

Следует учитывать, что при легкой степени отравления и незначительном содержании карбоксигемоглобина возможно получение отрицательного результата.

Химические реакции для обнаружения в крови карбоксигемоглобина

Название пробы	Реактив	Окраска крови, содержащей НbCO	Окраска контрольного опыта крови
Гоппе–Зейлера	30% раствор NaOH	Ярко-красная	Бурая
Сальковского–Катаяма	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ + 30% раствор CH_3COOH	Малиново-красная	Серо-зеленая
Хорошкевича–Маркса	8% раствор хинина г/х $\rightarrow$ t° + $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Светло-красная	Красно-бурая
Бюркера	1% раствор $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Красная	Желтоватая
Сидорова	20% р-р $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и 0,01% раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Карминово-красная	Коричнево-зеленая
Ветцеля	20% р-р $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + ледяная CH_3COOH	Вишнево-красный осадок	Серовато-коричневый осадок
Линбермана	Формалин	Красная	Коричнево-черная
Рубнера	5% раствор основного ацетата свинца	Красная	Коричневая
Залесского	10% раствор CuSO_4	Пурпурно-красная	Зеленая

Спектроскопический метод используется для обнаружения в крови карбоксигемоглобина при отравлении оксидом углерода(II). В практике химико-токсикологического анализа для этих целей используют микроспектроскоп – это спектроскоп, соединенный с окуляром. В основе метода – способность гемоглобина и его производных поглощать световое излучение определенной длины волны. Если луч света проходит через раствор, содержащий гемоглобин и его производные, в спектре появляются темные полосы поглощения.

Разбавленная кровь, не содержащая карбоксигемоглобина, при наблюдении в спектроскопе обнаруживает две полосы поглощения. Они располагаются между линиями Фраунгофера Д и Е в желтой и зеленой частях спектра, которые соответствуют оксигемоглобину. Если к крови добавить восстановитель $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, оксигемоглобин восстанавливается в гемоглобин. При этом вместо 2 полос поглощения будет наблюдаться одна широкая полоса в той же области спектра. В разбавленной крови, направленной на химико-токсикологический анализ с подозрением на отравление оксидом углерода(II), также будут наблюдаться две темные полосы поглощения.

При добавлении к этой крови $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ восстановления не происходит. Две полосы поглощения не исчезают. Это говорит о высокой химической стойкости карбоксигемоглобина. Однако между этими четко выраженными полосами часто появляется небольшое затемнение за счет того, что несвязанный с оксидом углерода(II) оксигемоглобин восстанавливается до гемоглобина.

Спектрофотометрическое определение карбоксигемоглобина. По своей сущности этот метод можно отнести к дифференциальной фотометрии.

В крови людей и животных гемоглобин содержится в виде дезоксигемоглобина (Hb) и оксигемоглобина (HbO_2) – продукта взаимодействия гемоглобина с кислородом. В крови может содержаться также небольшое количество метгемоглобина (MtHb).

При поступлении в организм оксида углерода(II) происходит образование карбоксигемоглобина за счет оксигемоглобина и дезоксигемоглобина. Метгемоглобин с оксидом углерода(II) не связывается. Все указанные соединения имеют характерные спектры поглощения в области 450–620 нм.

Метод определения карбоксигемоглобина основан на том, что при взаимодействии с восстановителями (дитионатом натрия, сульфидом аммония) все соединения гемоглобина (MtHb, HbO_2) за исключением карбоксигемоглобина (COHb) восстанавливаются до дезоксигемоглобина.

Спектр поглощения дезоксигемоглобина имеет одну полосу поглощения с максимумом при 557 нм. Карбоксигемоглобин не восстанавливается, и его спектр поглощения сохраняется. Это видно из представленных спектров поглощения проб крови (см. рис. 101).

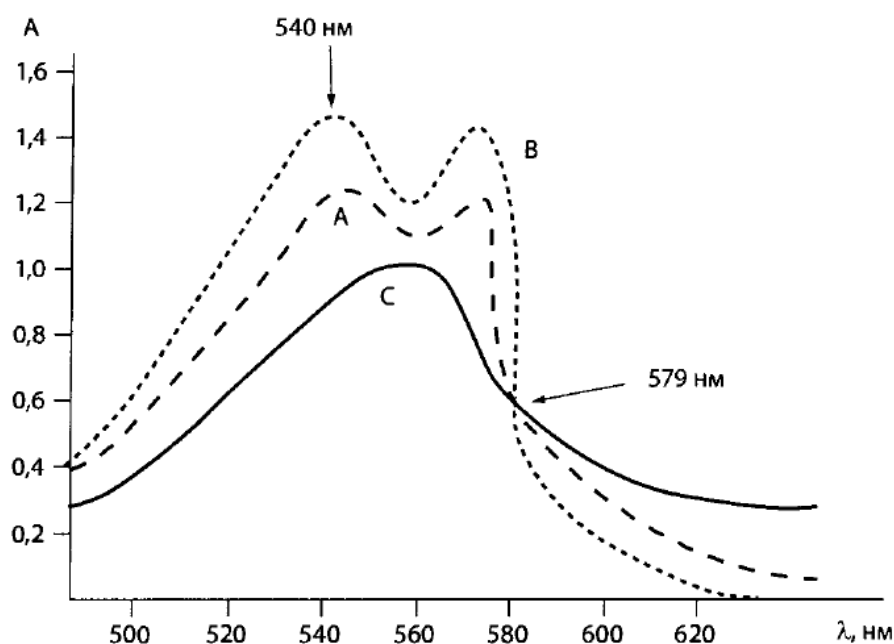


Рис. 101. Спектры поглощения проб крови: *A* – исследуемая кровь, содержащая дезокси- и карбоксигемоглобин; *B* – проба крови, содержащая 100% HbCO; *C* – проба крови, содержащая дезоксигемоглобин.

Методика определения карбоксигемоглобина (ВОЗ, Женева, 1998) заключается в следующем. Для анализа исследуемую кровь делят на 3 части. Одну часть (*A*) оставляют без изменения, вторую часть (*B*) насыщают оксидом углерода до 100% содержания COHb и используют в качестве стандарта, третью часть (*C*) насыщают кислородом до полного вытеснения CO , т.е. получают 100% оксигемоглобина.

К каждой из трех проб добавляют восстановитель дитионат натрия – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Регистрируют спектры поглощения всех трех растворов в области 500–620 нм и измеряют значение оптической плотности A при 540 и 579 нм (изобестическая точка).

Расчет содержания карбоксигемоглобина ведут по величине отношения оптической плотности A_{540}/A_{579} . Находят отношение A_{540}/A_{579} для растворов *A*, *B* и *C*. Эти отношения подставляют в формулу:

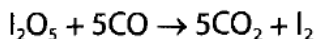
$$\text{HbCO (\%)} = \frac{A_{540}/A_{579} (\text{раствор A}) - A_{540}/A_{579} (\text{раствор C})}{A_{540}/A_{579} (\text{раствор B}) - A_{540}/A_{579} (\text{раствор C})} \cdot 100.$$

Этот метод эффективен при исследовании крови, содержащей более 10% карбоксигемоглобина. Физиологическая норма содержания карбоксигемоглобина в крови составляет от 1,5 до 3,1%, для курильщиков – <10%. Смертельная концентрация карбоксигемоглобина в крови составляет в среднем ~60% и может колебаться в зависимости от внешних условий и особенностей организма от 40 до 80%.

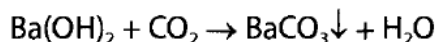
Определение оксида углерода(II) в воздухе

1-й способ. Для обнаружения оксида углерода(II) в воздухе используют его способность поглощаться кровью животного. С этой целью 20 л воздуха прокачивают при помощи аспиратора сначала через ряд склянок Тищенко с суспензией гидроксида железа(II) с целью связывания кислорода, а затем через 5 мл разведенной крови животного. Полученную кровь анализируют спектрофотометрическим методом.

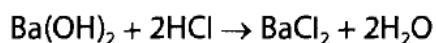
2-й способ. Метод основан на окислении оксида углерода(II) оксидом йода(V) до оксида углерода(IV). Исследуемый объем воздуха (20 л) прокачивают через раствор, содержащий оксид йода(V).



Образовавшийся оксид углерода(IV) пропускают через раствор гидроксида бария.



Избыток гидроксида бария оттитровывают (микротитрование) хлороводородной кислотой.



Симптомы отравления оксидом углерода(II) наблюдаются при его содержании в воздухе 0,20 мг/л. Смертельное отравление может наступить при 1,8–5,7 мг/л. При концентрации 5,7–14,8 г/л смерть наступает в течение нескольких минут, что соответствует 90% содержанию карбоксигемоглобина в крови.