СИНИЛЬНАЯ КИСЛОТА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

Лесков В.А.

г. Чита, Забайкальский Краевой лицей-интернат, 7 класс

Научный руководитель: Лескова О.А., г. Чита, учитель химии, Забайкальский Краевой лицей-интернат, канд. биол. наук, доцент, Забайкальский государственный университет

В современном мире очень важным является вопрос о состоянии здоровья. Существует множество факторов отравлений живых организмов. Одним из таких факторов является отравление синильной кислотой и ее производными. К сожалению, встречаются случаи отравления животных и человека цианидами. Цианиды относятся к первому классу опасности и хранятся в особых условиях. Однако отравление этими веществами может произойти по разным причинам. Например, цианид-ион входит в состав витамина B_{12}, цианогенных гликозидов. Так же отравление цианидами может произойти на горно-обогатительном и гальваническом производстве. Синильная кислота и ее производные встречаются в составе косточек абрикосов, вишен, сливы.

Цель: на основе теоретического анализа и экспериментальной работы раскрыть особенности путей поступления и токсического действия синильной кислоты и ее производных.

Задачи:

1) раскрыть характеристики синильной кислоты и ее производных, пути поступления в организм человека и их токсическое действие;

2) провести экспериментальную работу по качественному выявлению производных синильной кислоты в некоторых растительных объектах;

Синильная кислота и ее производные

Синильная (цианистая) кислота – (HCN, цианистый водород, циановодород, нитрил муравьиной кислоты) – неорганическое соединение, представляющее собой бесцветную, очень летучую жидкость, кипящую при 26,7 °C и обладающую характерным запахом горького миндаля [3]. Синильную кислоту в виде водного раствора впервые получил шведский химик Карл Вильгельм Шееле в 1782 году из желтой кровяной соли ($K_4[Fe(CN)_6]$). Безводную синильную кислоту получил в 1811 году Жозеф Луи Гей-Люссак, он же и установил ее состав.

Цианид натрия, цианистый натрий, NaCN – натриевая соль синильной кислоты [2]. Бесцветные гигроскопичные кристаллы, хорошо растворимые в воде (32,4% при 10 °C). В водных растворах гидролизуется с образованием синильной кислоты:

$$NaCN + H_2O \leftrightarrow HCN + NaOH$$

Основными сферами применения цианида натрия является цианидная добыча золота (цианидное выщелачивание), а так же цинкование и золочение изделий из металлов.

Цианид калия, цианистый калий — калиевая соль синильной кислоты, химическая формула KCN [15]. Бесцветные кристаллы, по фактуре и размерам напоминающие сахарный песок. Хорошо растворим в воде (41,7% по массе при 25 °C, 55% при 100 °C). Применяется в процессе добычи золота и серебра из руд (цианирование), а также в гальванотехнике цинка, кадмия, меди, серебра и золота, в том числе для ювелирного дела.

Амигдалин. Амигдалин ($C_{20}H_{27}NO_{11}$) генцибиозид нитрила миндальной кислоты, цианогенный гликозид, содержащийся в косточках многих растений рода Слива, придавая им горький вкус [11]. Впервые выделен из горького миндаля *Prunus amygdalus*. Содержится в горьком миндале, косточках вишен, слив, персиков, абрикосов.

Линамарин. **Линамарин** ($C_{10}H_{17}NO_6$) цианогенный гликозид, обнаруженный в листьях и корнях растений (маниока, лимская фасоль, лен).

Пути поступления и механизм токсического действия

В промышленности синильная кислота может выделяться из ее солей (цианидов) при употреблении их в самых разнообразных технических процессах – в гальванотехнике для омеднения, латунирования, золочения и серебрения, в металлургии для извлечения золота и серебра, для флотации руд, закалки стальных изделий и т. д. [8; 14]. В качестве побочного продукта синильная кислота образуется при неполном сгорании органических азотсодержащих веществ (целлюлоида), в небольших количествах содержится в газе доменных печей, в светильном газе, в сточных водах текстильных фабрик, употребляющих красную кровяную соль для протравки и крашения, и, может встречаться в малых количествах во многих других производствах.

В производственных условиях отравления синильной кислотой чаще всего возни-

кают в результате вдыхания газообразного цианистого водорода, а также его солей, находящихся в состоянии аэрозоля [4]. В производственных условиях возможно также попадание синильной кислоты и ее соединений в организм через органы пищеварения. При поступлении в желудок цианиды под влиянием соляной кислоты желудочного сока разлагаются с выделением свободной синильной кислоты, которая быстро всасывается. При наличии больших концентраций цианистого водорода в воздухе возможно проникновение его в организм не только через дыхательные пути и желудочно-кишечный тракт, но и через кожу, что также может вызвать тяжелое отравление. Всасываемости синильной кислоты через кожу способствует высокая температура воздуха производственных помещений и тяжелое физическое напряжение, вызывающие гиперемию кожи и усиление выделения пота. При ферментативном или кислотном гидролизе цианогликозидов синильная кислота может отщепляться и оставаться в свободном состоянии [13]. Такое образование синильной кислоты может дать, например, гликозид амигдалин, гликозид линамарин, гликозид дуррин (образующийся в сорговых растениях), гликозид вицианин (находящийся в некоторых видах вики), гликозид пруляурозин (лавровишня). Для этого необходимо, чтобы под действием сопутствующих гликозидам и находящихся в тех же растениях ферментов (цианогенных гликозидаз) произошло их расщепление.

Гликозид и его расщепляющий фермент находятся в растениях в разобщенном состоянии. Например, амигдалин миндаля отлагается в семядолях, а фермент – в сосудисто-волокнистых пучках. В результате этого возможность их взаимного действия и образования свободной синильной кислоты в нормально развивающемся растении обычно не происходит. Тесное соприкосновение гликозида и фермента наблюдается при хорошем пережевывании растения. В случае лежания свежесобранных растений в кучках или даже при стоянии растений на корню нормальный ход их жизненных процессов нарушается. Процесс расщепления гликозидов происходит с поглощением воды. Поэтому в практических условиях образование синильной кислоты возможно только там, где имеются достаточные условия влажности. Процесс идет интенсивнее при определенной температуре; оптимальной является температура 35-50 °С. [1].

Расщепление гликозидов может быть обусловлено действием не только сопутствующих ферментов, но и пищеварительных ферментов, кислот, бактерий. Таким образом, во всех случаях кормовых отравлений синильной кислотой создаются условия, содействующие расщеплению находящихся в кормовых растениях цианогенных гликозидов. Условием, способствующим наиболее интенсивному проявлению отравления жвачных синильной кислотой, является нарушение руминации. При правильно протекающем процессе руминации часть образующейся синильной кислоты удаляется. Количество синильной кислоты, образующееся в цианогенных растениях, значительно колеблется. Химические исследования дикорастущих и культурных цианогенных растений на содержание синильной кислоты вскрывает определенную зависимость процессов цианогенеза от возраста растений и характера местных экологических условий, в частности почвы.

Наибольшее количество синильной кислоты образуется, например, в сорговых растениях в стадии кущения, при дальнейшем развитии (в стадии трубки и выметывания метелки) содержание ее постепенно падает, но остается еще в количествах, опасных для животных. В зернах находят наименьшие количества синильной кислоты. Цианогенные процессы могут протекать более интенсивно у растений на сухой почве, чем у растений, находящихся на почве умеренно сырой. В последнем случае цианогенные процессы могут совершенно отсутствовать. Примером зависимости цианообразования от условий почвы может служить случай отравления овец колоснякoм, выросшим на унавоженных старых стоянках овец (тырлах). Условиями, способствующими повышенному образованию в растении цианогенных глюкозидов или даже свободной синильной кислоты, являются: проливные дожди, наступление сильной жары после дождей, холод, засуха, заморозки, вытаптывание, внезапный быстрый рост живых растений, бурное отрастание растения после обрезки или скашивания, поражение растений патогенными грибками и др. При высушивании зараженные растения постепенно теряют синильную кислоту. Считают, что в одних случаях синильная кислота, будучи летучей, при высыхании растений постепенно испаряется; в других – химические процессы, происходящие при высыхании растений, разрушают способность фермента отщеплять синильную кислоту. Некоторые растения и при высушивании сохраняют способность давать значительные количества синильной кислоты. Это относится, прежде всего, к семенам льна, к косточкам миндалей, слив, вишен, персиков, абрикосов и др. В плохо просушенном сене мо-

гут создаваться условия, благоприятные для образования и накопления синильной кислоты. Синильная кислота является промежуточным продуктом при синтезе белковых тел из соединений азота, приносимых растению корнями из почвы (азотнокислого калия, азотнокислого натрия, азота клубеньков бобовых растений), и сложных органических соединений (углеводов), образующихся в зеленых частях растений в результате фотосинтеза. Сгорание (окисление) углеводов под влиянием вдыхаемого растениями кислорода является источником энергии, необходимой для правильного течения всех процессов создания белковых тел. Нарушение или выпадение одного или нескольких из указанных условий ведет к нарушению правильного течения этих процессов и соотношений между исходными веществами, промежуточными соединениями и конечными продуктами – белковыми телами. При нарушении внутриклеточных процессов дыхания и окисления углеводов (при увядании растений, задержке роста и др.), когда не все вещества, приносимые из почвы, переводятся в белковые соединения, может накапливаться большое количество промежуточных продуктов, среди них и синильной кислоты. В случае усиленного поступления веществ из почвы (при бурном росте молодых растений, ростков после скашивания, усилении всех процессов под воздействием солнца, особенно после резкой смены погоды, после холодного дождя, при усиленном притоке воды из почвы и пр.) также может происходить накопление большого количества промежуточных соединений, не используемых полностью для синтеза белков. Образование и накопление синильной кислоты, связанные с явлениями фотосинтеза, естественно, в большей мере протекают в зеленых, верхних частях растений. Это обстоятельство имеет огромное практическое значение, так как животные поедают как раз эти части растения, наиболее богатые синильной кислотой [7]. В зависимости от ослабления фотосинтеза образование синильной кислоты в цианогенных растениях ночью уменьшается, но не исчезает совершенно и может происходить в количествах, способных вызвать отравление. Следовательно, использование в корм растений, поврежденных при этих условиях, может вызвать отравление животных синильной кислотой. Отравление животных происходит преимущественно при поедании цианогенных растений в свежем состоянии. Отравления синильной кислотой могут протекать весьма быстро. Часто животные погибают в течение нескольких часов, даже минут.

В организме человека данные вещества блокируют активность ферментов, особенно клеточную цитохромоксидазу, что способствует развитию тканевой гипоксии (кислородному голоданию). Этим и обусловлено токсическое воздействие синильной кислоты на человека. Прежде всего страдает нервная система, особенно центральная. Яд действует на сердечно-сосудистую систему, и на функцию дыхания. Характерные изменения появляются в кровеносном русле. Многие любят раскалывать косточки абрикосов, и есть приятные на вкус ядра. Однако не все знают, какая опасность кроется в них, ведь там содержится синильная кислота.

Основные признаки отравления синильной кислотой следующие [12].

1. Ярко выраженный розовый цвет слизистых и кожи.

2. От пострадавшего исходит запах горького миндаля.

3. Во рту появляется привкус металла, горечь, обильно выделяется слюна, отмечается першение в горле.

4. Пищеварительная система: тошнота, частые позывы на дефекацию, рвота.

5. Сердечно-сосудистая система: частый пульс, боли давящего характера в грудной клетке. В более поздней стадии тахикардия сменяется редким пульсом.

В конце прошлого века было подмечено, что сахар способен обезвреживать цианиды [10]. Однако это явление не подвергалось химической оценке до 1915 г., когда немецкие химики Рупп и Гольце показали, что глюкоза, соединяясь с синильной кислотой и другими цианидами, образует нетоксичное соединение – циангидрин. Некоторые продукты окисления глюкозы, например диоксиацетон, также способны образовывать циангидрины. Особенно активно эта реакция протекает при профилактическом использовании сахаров. Неслучайно, при опасности контакта с цианидами с давних пор рекомендуется держать за щекой кусочек сахара. В этой связи нельзя не вспомнить совершенное в Петрограде в декабре 1916 г убийство Распутина, которого, как известно, вначале пытались отравить цианидом калия, примешанным к кремовым пирожным и портвейну [15]. Однако яд не подействовал, что в последующем с достаточным основанием связали с защитными свойствами сахара, содержавшегося в пирожных и вине.

Эффективность первой помощи при острых отравлениях цианидами зависит от быстроты и четкой последовательности проведения необходимых мероприятий [4]. Для прекращения дальнейшего поступления яда прежде всего следует вынести по-

страдавшего из зараженной атмосферы и снять с него одежду, которая может быть источником поступления яда в организм. Для освобождения дыхательного фермента (цитохромоксидазы) клеток от молекулы циана и предупреждения дальнейшего поступления этого яда из крови в ткани применяется соответствующая антидотная терапия. В первую очередь используются метгемоглобинообразователи, так как метгемоглобин содержит трехвалентное железо, к которому молекулы циана имеют большое сродство. Циркулирующий в крови метгемоглобин связывает цианистые соединения прежде чем они попадают из крови в ткани, а также способствует извлечению циана из цитохромоксидазы клеток. В результате в крови образуется цианметгемоглобин. В качестве метгемоглобинообразователей применяются вдыхание амилнитрита (по 2-3 капли с кусочка ваты, марли или с носового платка), внутривенное введение свежеприготовленного 1-2% раствора азотистокислого натрия (5-10 мл) или внутривенное вливание хромосмона (50 мл). К сожалению, цианметгемоглобин является нестойким соединением. Он легко распадается, причем циан довольно быстро отщепляется. Поэтому после введения метгемоглобинообразователей рекомендуется примерно через 5 минут вводить внутривенно 20 мл 30% раствора гипосульфита натрия, который обусловливает обезвреживание цианидов путем образования роданидов, выделяющихся из организма главным образом почками. Если в ближайшее время состояние больного не улучшается, необходимо указанные выше антидоты вводить повторно в том же порядке и в той же дозировке.

Определение синильной кислоты и ее производных в растительных объектах (экспериментальная работа)

Исследования проводятся на территории г. Чита (Забайкальский край) в 2016 г. на базе Забайкальского государственного университета и Забайкальского краевого лицея-интерната.

Для качественного определения производных синильной кислоты использовались пробы с бензидиновыми и пикратными бумажками [5]. Перед проведением эксперимента нами были приготовлены бензидиновые и пикратные бумажки (на базе ЗабГУ).

Объектами исследования служили: косточки вишни войлочной (*Prunus tomentosa*), черемухи уединенной (*Padus avium* Miller), абрикоса сибирского (*Armeniaca sibirica* L.(Lam.)). Следует отметить, что нами исследовались отдельно семя и эндокарпий данных растений (рис. 1, 2).

Рис. 1. Подготовка материала к исследованию – абрикос (фото авторов)

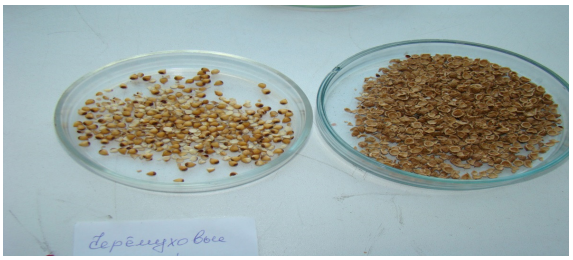

Рис. 2. Подготовка материала к исследованию – черемуха (фото авторов)

Измельченную и хорошо растертую в ступке пробу растительного материала, в количестве 10-15 г смочили водой и поместили в коническую колбу на 50 мл (рис. 3).

Рис. 3. Подготовка материала к исследованию (фото авторов)

Рис. 4. Окрашивание пикратных бумажек (фото авторов)

Слегка подкислили 1%-м раствором соляной кислоты (HCl). Колбу плотно закрыли пробкой с прикрепленной к ее нижнему концу полоской реактивной бумаги, с таким

расчетом, чтобы конец ее не касался внесенного в сосуд материала. Сосуд оставили стоять при температуре 30-35 °С на ночь в термостат. Согласно литературным данным, в присутствии синильной кислоты бензидиновая бумажка синеет, пикратная бумажка приобретает красновато-оранжевую окраску. По интенсивности окрашивания, особенно пикратной бумажки, можно судить о количестве синильной кислоты, содержащейся в пробе (рис. 4).

Через 48 часов нами получены были результаты, приведенные в таблице.

Результаты определения цианид-иона в растительных объектах

Объект исследования	Бинзидиновая бумажка	Пикратная бумажка
Черемуха (семя)	Синяя	Красная
Черемуха (эндокарпий)	Белая*	Желтая**
Вишня (семя)	Синяя	Красная
Вишня (эндокарпий)	Белая	Желтая
Абрикос (семя)	Синяя	Красная
Абрикос (эндокарпий)	Белая	Желтая

Примечание: *цвет бензидиновой бумажки; **цвет пикратной бумажки

Как видно из таблицы в результате работы цианиды были зафиксированы в семенах всех исследуемых растений. Следует отметить, что цианиды содержатся только в семени косточковых культур и не содержатся в эндокарпии. При поступлении семян исследуемых объектов с пищей возможно серьезное отравление. В литературе известны случаи отравления семенами абрикоса (10-12 косточек) [4, 6, 9]. Данные исследуемые объекты широко используются местным населением как в сыром виде, так и для приготовления компотов, мука и т. д. В высушенном состоянии семена также содержат значительное количество синильной кислоты, это касается семян вишен, абрикосов.

Таким образом, синильная кислота и ее производные были обнаружены во всех исследованных объектах. Что необходимо учитывать при употреблении их в пищу.

Заключение

Синильная кислота и ее производные широко представлены в природе. Человек, не имея информации о данных соединениях, может получить серьезное отравление, а также возможен летальный исход. Во многих съедобных растениях встречаются эти ядовитые вещества. Циансодержащие соединения могут быть обнаружены с использованием различных качественных реакций. Нами были обнаружены синильная кислота и ее производные в косточках абрикосов, сливы, вишни и черемухи. Необходимо учитывать данную информацию при употреблении данных продуктов в пищу.

Список литературы

1. Арбузов С.Я. Пробуждающее и антинаркотическое действие стимуляторов нервной системы – Ленинград: Медгиз. Ленингр. отд-ние, 1960. – 270 с.

2. Бобков С.С. Синильная кислота – М., 1970. – 174 с.

3. Глинка Н.Л. Общая химия – М.: Юрайт, 2011. – 886 с.

4. Голиков С.Н. Неотложная помощь при острых отравлениях (справочник по токсикологии) – М.: Медицина, 1978. – 312 с.

5. Гузеев В.В. Планирование результатов образования и образовательная технология – М.: Народное образование, 2000. – С. 195 – 198.

6. Колесецкая Г.И. Экологическая химия в вопросах и ответах – Красноярск: РИО КГПУ, 2004. – 116 с.

7. Куценко С.А. Военная токсикология, радиобиология и медицинская защита – СПб.: ООО «Издательство ФОЛИАНТ», 2004. – С. 92 – 101.

8. Лескова О.А. Цианиды и их влияние на живые системы // «Научная дискуссия: вопросы физики, химии, биологии»: материалы 6 международной заочной научно-практической конференции. – М.: Издание «Международный центр науки и образования», 2013. – С. 34 – 39.

9. Лесовская М. И. НОУ-ХАУ: Научное общество учащихся – химический арсенал учителя – Красноярск, 2006. – 228 с.

10. Оксенгендлер Г.И. Яды и противоядия – Л.: Наука, 1982. – 192 с.

11. Рогозкин В.Д. Радиозащитное действие цианистых соединений (амигдалин) – М.: Медгиз, 1963. – 132 с.

12. Роуз Стивен. Химия жизни – М.: Мир, 1969. – 303 с.: ил.

13. Сингур Н.А. Клиническая картина, вопросы терапии и профилактика отравлений ядрами абрикосовых косточек / Вопросы судебно-медицинской экспертизы // Под ред. М. И. Авдеева. – М.: Модгиз, 1954, с. 133–148.

14. Слесарев В.И. Химия: основы химии живого – СПб: Химиздат, 2000. – 768 с.

15. Стрельникова Е. Кое-что о цианистом калии // Химия и жизнь. – 2011. – № 3. – С.43 – 46.