



A CASE OF INTOXICATION WITH ZINC PHOSPHIDE

Józefa Krystyna SADLIK

Institute of Forensic Research, Kraków, Poland

Abstract

This paper presents a case of poisoning of a male whose death occurred about 3 hours after onset of pain in his abdomen. The autopsy revealed semi-liquid contents in the stomach “with a distinct odour of carbide”. Post-mortem material together with a public prosecutor’s decision (request) for an expert opinion on the presence of carbide (calcium carbide, CaC_2) or any other poisons in the stomach contents were sent to the Institute of Forensic Research. This material (stomach contents) and also blood and urine specimens were analysed using appropriate chemical tests, flame atomic absorption spectrometry (FAAS) and optical emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP OES). As a result of these studies, a large amount of PH_3 , zinc (Zn) and phosphorus (P) were detected in the stomach contents. The calcium concentration was relatively low, and aluminium (Al) was not detected. It was estimated that the stomach contents sample sent for the testing contained 5 g Zn_3P_2 , which could constitute a lethal dose. The concentration of Zn in the blood and urine samples was 11.4 and 0.44 $\mu\text{g/ml}$, respectively, being slightly above the upper range limit and within the normally found range, respectively. Application of FAAS and ICP OES in this study to determination of Zn and Ca allowed the detection of Zn_3P_2 and estimation of the dose and also ruled out the presence of CaC_2 . ICP OES enabled quantification of P and Al, and therefore confirmation of poisoning by Zn_3P_2 and exclusion of AIP poisoning.

Key words

Zinc phosphide; Poisoning; Carbide; FAAS; ICP OES.

Received 12 July 2011; accepted 3 November 2011

1. Introduction

Nowadays, cases of poisonings with inorganic compounds are rare despite the fact that some of them, such as cyanides and nitrates (III), are potent, fast-acting poisons. Zinc phosphide is also a highly toxic inorganic compound. It is a grey substance which, under the influence of moisture and, especially, acids, releases volatile and highly toxic phosphine (PH_3) with a characteristic, unpleasant odour, described as the smell of garlic, carbide or decaying fish. Zn_3P_2 poisoning is associated with the action of PH_3 , which, penetrating into the body, causes inhibition of cellular respiration [18]. In the case of Zn_3P_2 ingestion, poisoning symptoms appear after a short time, and rapid death

often ensues. Aluminium phosphide (AIP), calcium phosphide (Ca_3P_2) and magnesium phosphide (Mg_3P_2) have similar action to Zn_3P_2 . Treatment of PH_3 (phosphides) poisoning is symptomatic; there are no specific antidotes or methods of treatment [13, 18, 22].

Phosphides of metals, particularly AIP and Zn_3P_2 , are used as rodenticides and insecticides (fumigants) and therefore, may be a cause of accidental and intentional (suicide) poisoning in humans. Accidental poisonings are usually associated with inhalation exposure to PH_3 , whilst deliberate poisoning – with ingestion of AIP or Zn_3P_2 . Symptoms and effects of PH_3 action on the human body may vary, depending on the route of exposure. Most frequently, they include headaches, fatigue, pain or tightness in the chest, dif-

difficulty in breathing, abdominal pain, nausea, vomiting, convulsions, hypotension and coma [2, 11, 13, 21, 22, 25, 26]. As mentioned above, oral ingestion of a phosphide is often fatal. Acute poisonings – and in particular, fatal ones – with these compounds are very common in Eastern countries (e.g. India, Iran) [14, 21, 24, 25]; however, in Western countries they are very rare. For example, in Great Britain, during a five year period, 93 cases of AIP exposure were reported to the National Poisons Information Centre in London, the vast majority of which were accidental. Low level exposures were associated with the use of this compound in agriculture. In 17 out of the 93 reported cases, no symptoms or effects of exposure were observed; one case ended in a fatal outcome [4].

In some cases, accidental poisoning by phosphides in people can happen in unusual circumstances. These include: a case of fatal poisoning in the manufacture of amphetamine [26], poisoning of several people in an office located near a tobacco store [16], and exposure of a doctor performing an autopsy on a person poisoned with AIP [9]. Wild animals, pets and farm animals may also be exposed to phosphide poisoning [8, 17, 20, 23].

2. Case report

This paper presents a case of poisoning of a male whose death occurred about 3 hours after the onset of pain in his abdomen. During the autopsy, as described in the autopsy report, a significant amount of semi-solid, slightly lumpy grey colour contents “with a distinct smell of carbide” were revealed in the stomach of the deceased. Gastric mucosa showed softening and reddening with scattered small bloody haemorrhages. Non-specific symptoms of acute respiratory and circulatory failure, sub-pleural petechiae, pulmonary oedema and congestion (hyperaemia) of internal organs were noted. In the blood and urine of the deceased, the presence of ethyl alcohol was revealed at a concentration of 3.21‰ and 4.08‰, respectively.

Post-mortem material together with the prosecution decision to appoint an expert were sent to the Institute of Forensic Research. In the prosecutor’s decision, among other questions, was a request to determine the content of carbide in the gastric contents, and that of acetylene or other toxic substances in the blood.

3. Materials and methods

The sample of gastric contents, and blood and urine specimens were sent for analysis. The gastric contents had the form of cloudy, greyish fluid with lots of dark grey residue and showed a neutral reaction (pH 6–7) and a strong, characteristic smell of PH_3 , which is sometimes referred to as the smell of carbide. This material was analysed qualitatively and quantitatively using:

- a specific chemical test to detect PH_3 ;
- flame atomic absorption spectrometry (F AAS) applied to the determination of Zn, Ca, and Mg;
- inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) for determination of Zn, Ca and Mg, and also Al and P.

Prior to the F AAS and ICP OES analysis, the samples were digested with microwave energy.

To detect PH_3 , we used (universally applied) test strips of filter paper saturated with silver nitrate (AgNO_3), which under its influence turns into silver phosphide (Ag_3P), which is black [5, 10, 25]. A few strips of paper with dark residues were heated for a few minutes in diluted nitric acid (HNO_3) until discoloration of the paper occurred, in order to convert Ag_3P into soluble phosphates, and the resulting solution was analyzed by the ICP OES technique for the presence of P.

Determination was carried out using an SP-9 800 Pye Unicam AAS spectrometer and iCAP 6300 ICP OES spectrometer from Thermo, while digestion was performed by a mixture of HNO_3 and hydrogen peroxide (H_2O_2) in an Ethos 1 Milestone apparatus.

Three samples were collected for the digestion of each tested material: the gastric contents – 0.50 ml of fluid from above the dark grey precipitate and 0.05 g of the isolated then washed clean and dried dark grey precipitate, blood – about 1.0 g, urine – 2.5 ml. After digestion, the samples were filled up to a volume of 10 ml and appropriately diluted before analysis.

The conditions for determination of P, Zn, Ca and Al are shown in Table I.

4. Results and discussion

The results of the analyses are summarized in Table II and III. Large quantities of PH_3 , Zn and P were found in gastric contents, Al was not detected, and the concentration of Ca was relatively low. These results indicated the presence of Zn_3P_2 in the stomach contents, but not CaC_2 .

TABLE I. P, Zn, Ca AND Al DETERMINATION BY ICP OES AND F AAS: APPARATUS CONDITIONS AND LIMITS OF DETECTION (LOD)*

ICP OES	Thermo Electron spectrometer: iCAP 6300 DUO, CID detector							
	Plasma view: axial							
	Integration time: 30 s, repeats: 3							
	RF generator power: 1150 W							
	Nebuliser argon flow: 0.5 l/min							
λ (nm)	P:	178.284	185.942	213.618	LOD:	0.027	0.60	0.021
	Zn:	202.548	206.200	213.856		0.003	0.006	0.003
	Ca:	393.366	396.847	422.673		0.003	0.009	0.003
	Al:	396.152				0.040		
F AAS	Pye Unicam spectrometer:		SP-9 800, deuterium background correction, air-acetylene flame					
λ (nm)	Zn:	213.9	LOD:	0.02				
	Ca:	422.7		0.20				

*LOD – expressed as $\mu\text{g/ml}$ of analysed solutions.

TABLE II. RESULTS OF PH_3 , P, Zn, Ca AND Al DETERMINATION IN GASTRIC CONTENTS (GREY SUSPENDED MATTER AND DARK GREY PRECIPITATE)

Sample	PH_3 , P, Zn, and Ca content [%]			
Suspended matter from above dark grey precipitate	PH_3 (a great deal)			
	P 0.03	Zn 0.1	Ca 0.003	Al n.d.
Isolated precipitate (washed clean, dried)	P 8.5	Zn 26.8	Ca 0.024	Al n.d.

n.d. – not detected.

TABLE III. RESULTS OF Zn DETERMINATION IN BLOOD AND URINE BY F AAS AND ICP OES

Material	Concentration [$\mu\text{g/ml}$ or $\mu\text{g/g}$]				
	In this case		Normal (mean \pm SD, range) [12]		
	F AAS ($n = 3$)	ICP OES ($n = 3$)			
Blood	11.43	11.02	6.81 ± 1.21	4.02–8.68	($n = 50$)
Urine	0.44	0.46	0.69 ± 1.70	0.39–1.00	($n = 5$)

Zn_3P_2 content in the whole sample of gastric contents submitted for testing, calculated on the basis of the concentration of Zn and P, was 5.37 g and 5.18 g, respectively (average 5.28 g). Fatalities have been recorded after ingestion of 3–5 g Zn_3P_2 , so the calculated dose could be a lethal dose.

Zn concentrations in blood and urine were 11.4 and 0.44 $\mu\text{g/ml}$, respectively. Thus the blood concentration was slightly higher than the highest concentrations found in unexposed people, but the urine level did not deviate from normally encountered concentrations [12].

Based on the results of the performed analysis, a final conclusion was drawn that the man had ingested highly toxic zinc phosphide before death, and the dose taken could have been a lethal dose.

In the prosecutor's decision (request), as mentioned above, in connection with the appearance and smell of the stomach contents, there were questions about the carbide and acetylene content in the blood. These questions were asked due to the properties of carbide. Carbide is otherwise known as calcium carbide or calcium acetylide, CaC_2 . Chemically pure CaC_2 is odourless, whilst technical grade CaC_2 is contaminated with carbon, calcium oxide and calcium phosphide (Ca_3P_2),

TABLE IV. ANALYTICAL RESULTS OF PH₃, P, Al AND Zn DETERMINATION IN HUMAN AUTOPSY MATERIALS, ACCORDING TO OTHER AUTHORS [1, 6, 15, 19]

Author	Poisoning circumstances	Analysis (analyte, method, material, concentration [µg/g])		
[15] 2008	Suicide, AIP M found dead about two hrs after going to sleep in room: strong smell of rodenticides in bed: pills and pill-residues with AIP	PH ₃ :	HS GC/NPD, Stomach content Nose smear Small intestine Urine, blood, liver, kidney, bile, brain: n.d.	Sample acidification, LOQ 0.002 0.20 0.56 0.28
[6] 1983	Suicide, AIP	PH ₃ :	HS GC/NPD, Blood Liver Stomach content GC/MS: n.d.	Sample acidification 0.0005 0.003 3.00
[1] 2000	Suicide, AIP M found dead in his car, eight days after leaving home, in the car: garlic odour and remnants of AIP (57%) pills, body in a state of advanced decay	PH ₃ : PH ₃ :	HS GC/MS, Brain Liver Kidney Heart Urine, blood: n.d.	Al, P: ICP MS 94 ml/g* 24 41 0.9
		P:	Blood 76 300, brain 4 300: slightly > normal Urine, kidney, heart: normal	
		Al:	Blood 1.54: about 100-times > normal Brain 36.0, liver 75.0, heart 4.6: slightly > normal Urine, kidney: normal	
[19] 1988	Suicide, Zn ₃ P ₂ M – poisoned by unknown substance, vomited “unpleasant smelling” vomit, treated in a hospital, survival time: two days	Zn: F AAS	Stomach 344: about 100-times > normal Small intestine 84: several times > normal Blood, liver, kidney, lungs, brain: normal	

M – male; n.d. – not detected; LOQ – limit of quantification.

* PH₃ in brain, liver, kidney and heart – expressed in uncommon units, probably mg/g (?)

and has a grey colour and specific odour. In contact with water, carbide releases volatile acetylene, and alkaline calcium hydroxide, whereas Ca₃P₂, which is present in it in certain amounts, emits PH₃. The specific odour of carbide is associated with the release of PH₃, therefore the odour of PH₃ is often referred to as the smell of carbide.

Conclusions about the cause of poisoning in cases involving phosphides or PH₃ are usually based on detection of PH₃ in ambient air, gastric contents or suspicious substances using appropriate tests (tissue paper with AgNO₃, Dräger tubes). Sometimes, the circumstances of the incident alone or negative test results for the presence of other poisons must suffice [11, 15, 22]. Analysis of autopsy material, including the determination of PH₃, P, Zn or Al, and interpretation of results is difficult because of the rapid elimination of PH₃ from biological material due to its volatility and chemical

transformations, and also the natural occurrence of P, Zn and Al in biological tissues, as well as wide ranges of their natural concentrations.

The circumstances of the incident may affect analysis results and their interpretation. In the literature, only a few papers have described the use of instrumental analytical techniques for the determination of PH₃, or P, Zn and Al in material collected from lethally poisoned patients [1, 3, 6, 7, 15, 19].

Musshoff et al. [15], in a case of suicidal poisoning with AIP, used the head space technique in gas chromatography with a nitrogen-phosphate detector (HS GC/NPD) for the determination of PH₃. The presence of PH₃ was detected in stomach contents, small intestine and nose smear, and its concentration was several tenths of a µg/g, whereas in urine, blood, liver, kidney, bile and brain, PH₃ was not detected. The authors of the discussed paper state that to their best

knowledge, this work is only the third publication (after Chan et al. [6] and Anger et al. [1]) which gives results of the analysis of biological materials for PH_3 content in a fatal poisoning with phosphides.

Chan et al. [6], using the technique of HS GC/NPD in a case of poisoning with AIP, found PH_3 in stomach contents, liver and blood. However, the paper did not provide validation parameters, including limits of detection and quantification (*LOD* and *LOQ*), furthermore, PH_3 was not detected in any of the tested materials by using gas chromatography – mass spectrometry (GC/MS).

Anger et al. [1], in a case of AIP poisoning in rather unusual circumstances, detected the presence of PH_3 in the brain, liver, kidney and heart, whereas PH_3 was not detected in the urine and blood. P and Al were also quantified using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS). According to the authors, the concentrations of P in the blood, brain and liver were somewhat elevated compared to the concentrations usually reported as normally found, while in the urine, kidney and liver they were within the normal ranges of concentrations. Al concentration in blood was about one hundred times higher than normal, in the brain and liver it was several times higher than normal, and in the urine and kidney it was within the range of normal values. The unusual circumstances of the event – lay of the body for several days in an atmosphere saturated with PH_3 – could have affected the results obtained for PH_3 and P determination.

In a case of an unknown substance intoxication [19], in which survival time was two days, the application of F AAS to the determination of Zn in the post-mortem material enabled ascertainment of the cause of poisoning.

In the stomach and intestines, Zn concentrations were more than a hundred and several times higher, respectively, than the highest concentrations normally encountered [12]. Further details on the results of analysis of PH_3 and P, Al and Zn in biological material, in cases of poisoning in humans, according to the above-mentioned authors, are given in Table IV.

5. Summary

Laboratory confirmation of fatal poisoning with phosphides, due to their properties and those of PH_3 itself, can be difficult and requires comprehensive analysis using various analytical techniques for the detection or determination of PH_3 and Al or Zn.

In the presented case, GC analysis of the submitted material for the presence of PH_3 was not performed,

however ICP OES was used to detect P in Ag_3P precipitate dissolved in HNO_3 from the AgNO_3 test, which allowed us to confirm the presence of PH_3 . F AAS and ICP OES techniques were used in the quantification of Zn and Ca, which enabled confirmation of Zn_3P_2 and assessment of the ingested dose and the exclusion of intoxication with CaC_2 . What is more, ICP OES analysis for P and Al allowed confirmation of poisoning with Zn_3P_2 and the exclusion of AIP intoxication.

References

1. Anger F., Paysant F., Brousse F. [et al.], Fatal aluminium phosphide poisoning, *Journal of Analytical Toxicology* 2000, 24, 9–92.
2. ATSDR, Medical management guidelines for phosphine (PH_3), atsdr.cdc.gov/mhmi/mmg177.html.
3. Bhadkambekar C. A., Swain K. K., Mukherjee T. [et al.], Zinc as a marker in viscera of suspected metal phosphide poisoning: a study by neutron activation analysis, *Journal of Analytical Toxicology* 2008, 32, 760–762.
4. Bogle R. G., Theron P., Brooks P., Aluminium phosphide poisoning, *Emergency Medicine Journal* 2006, 23:e1, doi:10.1136/emj.2004.015941.
5. Braithwaite R., Metals and anions, [in:] Clarke's analysis of drugs and poisons, Moffat A. C., Osselton M. D. Widdop B. [eds.], Pharmaceutical Press, London 2004.
6. Chan L. T. F., Crowley R. J., Delliou D., Geyer R., Phosphine analysis in post mortem specimens following ingestion of aluminium phosphide, *Journal of Analytical Toxicology* 1983, 7, 165–167.
7. Garry F. V., Good P. F., Manivel J. C., Perl D. P., Investigation of a fatality from nonoccupational aluminium phosphide exposure: Measurement of aluminium in tissue and body fluids as a marker of exposure, *Journal of Laboratory and Clinical Medicine* 1993, 122, 739–747.
8. Gualé F. G., Stair E. L., Johnson B. W. [et al.], Laboratory diagnosis of zinc phosphide poisoning, *Veterinary & Human Toxicology* 1994, 36, 517–519.
9. Jayaraman K. S., Death pills from pesticide, *Nature* 1991, 353–377.
10. Kała M., Pesticides, [in:] Clarke's analysis of drugs and poisons, Moffat A. C., Osselton M. D. Widdop B. [eds.], Pharmaceutical Press, London 2004.
11. Lauterbach M., Solak E., Kaes J. [et al.], Epidemiology of hydrogen phosphide exposures in humans reported to the poison center in Maintz, Germany, 1983–2003, *Clinical Toxicology* 2005, 43, 575–581.
12. Lech T., Sadlik J. K., Zinc in postmortem body tissues and fluids, *Biological Trace Elements Research* 2011, 142, 11–17, doi: 10.1007/s12011-0108747-5.
13. Louriz M., Dendane K., Abidi K. [et al.], Prognostic factors of acute aluminium phosphide poisoning, *Indian Journal of Medical Sciences*, 2009, 63, 227.

14. Mathai A., Bhanu M. S., Acute aluminium phosphide poisoning: can we predict mortality?, *Indian Journal of Anaesthesia* 2010, 54, 302–307, doi: 10.4103/0019-5049.68372.
15. Musshoff F., Preuss J., Lignitz E. [et al.], A gas chromatographic analysis of phosphine in biological material in a case of suicide, *Forensic Science International* 2008, 177, e35–e37.
16. Popp W., Mentfchwitz J., Götz R. [et al.], Phosphine poisoning in a German office, *Lancet* 2002, 359, 1574.
17. Poppenga R. H., Ziegler A. F., Habecker P. L. [et al.], Zinc phosphide intoxication of wild turkeys (*meleagris gallopavo*), *Journal of Wildlife Diseases* 2005, 41, 218–223.
18. Prodfoot A., Aluminium and zinc phosphide poisoning, *Clinical Toxicology* 2009, 47, 89–100.
19. Sadlik J. K., O znaczeniu materiału aktowego w badaniach toksykologicznych, *Z Zagadnień Kryminalistyki* 1988, 20, 43–46.
20. Schnitker A., Marks S. L., Toxicology Brief: A case of zinc phosphide toxicosis, 2010, <http://veterinary-medicine.dvm360.com/vetmed/article/articleDetail.jsp?id=663350&pageID=2>.
21. Shah V., Baxi S., Vyas T., Severe myocardial depression in a patient with aluminium phosphide poisoning: a clinical, electrocardiographical and histopathological correlation, *Indian Journal of Critical Care Medicine* 2009, 13, 41–43.
22. Sudakin D. L., Occupational exposure to aluminium phosphide and phosphine gas? A suspected case report and review of the literature, *Human & Experimental Toxicology* 2005, 24, 27–33.
23. Tiwary A. K., Puschner B., Charlton B. R. [et al.], Diagnosis of zinc phosphide poisoning in chickens using a new analytical approach, *Avian Diseases* 2005, 49, 288–291.
24. Verma V. K., Gupta S. K., Parihar A., Aluminium phosphide poisoning: a challenge for the physician, *JK Science* 2001, 3, 13–20.
25. Wahab A., Zaheer S., Wahab S. [et al.], Acute aluminium phosphide poisoning: an update, *Hong Kong Journal of Emergency Medicine* 2008, 15, 152–155.
26. Willers-Russo L. J., Three fatalities involving phosphine gas, produced as a result of methamphetamine manufacturing, *Journal of Forensic Sciences* 1999, 44, 647–652.

Corresponding author

Dr Józefa Krystyna Sadlik
Instytut Ekspertyz Sądowych
ul. Westerplatte 9
PL 31-033 Kraków
e-mail: jsadlik@ies.krakow.pl

PRZYPADEK ZATRUCIA FOSFORKIEM CYNKU

1. Wprowadzenie

Przypadki zatruc związkami nieorganicznymi zdarzają się obecnie rzadko, pomimo że niektóre z nich są silnymi, szybko działającymi truciznami, jak np. cyjanki czy azotany(III). Do silnie toksycznych związków nieorganicznych należy też fosforek cynku. Jest to szara substancja wydzielająca pod wpływem wilgoci, a zwłaszcza kwasów, lotny i bardzo toksyczny fosforowodór (PH_3) o charakterystycznej, nieprzyjemnej woni, określanej jako woń czosnku, karbidu czy gnijących ryb. Zatrucie Zn_3P_2 utożsamiane jest z działaniem PH_3 , który, przenikając do organizmu, powoduje m.in. zahamowanie oddychania komórkowego [18]. W przypadku spożycia Zn_3P_2 objawy zatrucia pojawiają się w krótkim czasie, często też następuje szybki zgon. Podobne działanie do Zn_3P_2 wykazuje fosforek glinu (AIP) oraz fosforek wapnia (Ca_3P_2) i magnezu (Mg_3P_2). Leczenie w przypadkach zatrucia PH_3 (fosforkami) jest objawowe; nie istnieją specyficzne odtrutki ani sposoby leczenia [13, 18, 22].

Fosforki metali, zwłaszcza AIP i Zn_3P_2 , mają zastosowanie jako rodentycydy i insektycydy (fumiganty), w związku z tym mogą być przyczyną zatruc przypadkowych oraz umyślnych (samobójczych) u ludzi. Przypadkowe zatrucia związane są najczęściej z narażeniem wziewnym na PH_3 , natomiast zatrucia umyślne – z doustnym przyjęciem AIP lub Zn_3P_2 . Objawy i skutki działania PH_3 na organizm człowieka mogą być różne w zależności od drogi narażenia. Najczęściej obejmują one bóle głowy, uczucie zmęczenia, ból lub ucisk w klatce piersiowej, trudności w oddychaniu, bóle brzucha, nudności, wymioty, konwulsje, spadek ciśnienia krwi, śpiączkę [2, 11, 13, 21, 22, 25, 26]. Jak wspomniano wyżej, doustne przyjęcie fosforku nierzadko kończy się zgonem. Ostre, a zwłaszcza śmiertelne zatrucia tymi związkami, występują bardzo często w krajach Wschodu (np. Indie, Iran) [14, 21, 24, 25]; w krajach zachodnich są one bardzo rzadkie. Przykładowo w Wielkiej Brytanii do Narodowego Centrum Informacji o Truciznach (National Poisons Information Center) w Londynie w ciągu pięciu lat zgłoszono 93 przypadki narażenia na AIP; zdecydowana większość z nich to przypadkowe, niewielkie narażenie związane z zastosowaniem tego związku w rolnictwie. W 17 zgłoszonych przypadkach nie stwierdzono żadnych objawów ani skutków narażenia, jeden przypadek zakończył się zgonem [4].

Niekiedy może dojść do zatrucia fosforkami przypadkowych osób w nietypowych okolicznościach. Zano-towano przypadek śmiertelnego zatrucia przy produkcji amfetaminy [26], zatrucia kilku osób w biurze znajdującym się w pobliżu magazynu tytoniu [16], narażenie

lekarza wykonującego sekcję zwłok osoby zatrutej AIP [9].

Na zatrucie fosforkami mogą być narażone także dzikie zwierzęta oraz zwierzęta domowe i hodowlane [8, 17, 20, 23].

2. Opis przypadku

W niniejszej pracy przedstawiono przypadek zatrucia mężczyzny, którego zgon nastąpił w nieco ponad 3 godziny od pojawienia się u niego dolegliwości bólowych brzucha. Podczas sekcji zwłok stwierdzono w żołądku denata, jak to opisano w protokole sekcji, znaczną ilość półpłynnej, lekko grudkowatej treści szarej barwy „o wyraźnej woni karbidu”. Błona śluzowa żołądka wykazywała rozpulchnienie i zaczerwienienie z rozsianymi drobnymi krwawymi wybroczynami. Stwierdzono również niespecyficzne objawy ostrej niewydolności oddechowo-krażeniowej: wybroczyny podopłucnowe, obrzęk płuc, przekrwienie narządów wewnętrznych. W krwi i moczu denata wykazano obecność alkoholu etylowego, odpowiednio 3,21‰ i 4,08‰.

Materiał sekcyjny wraz z postanowieniem prokuratury o powołaniu biegłego nadesłano do Instytutu Ekspertyz Sądowych. W postanowieniu zadano m.in. pytania o zawartość w treści żołądka – karbidu, a we krwi – acetyleny lub też innych substancji toksycznych.

3. Materiał i metody

Do badań nadesłano próbkę treści żołądkowej oraz próbki krwi i moczu. Treść miała postać mętnego, szarego płynu z dużą ilością ciemno-szarego osadu i wykazywała odczyn obojętny (pH 6–7) oraz silną, charakterystyczną dla PH_3 woń, która niekiedy określana jest jako woń karbidu. Materiał ten poddano analizie jakościowej i ilościowej przy zastosowaniu:

- charakterystycznego testu chemicznego celem wykrycia PH_3 ;
- płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej (F AAS), która posłużyła do oznaczeń Zn, Ca, Mg;
- optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP OES) do oznaczeń Zn, Ca, Mg, a ponadto oznaczeń Al i P.

Próbki przed analizą F AAS i ICP OES mineralizowano z wykorzystaniem energii mikrofalowej.

Do wykrycia PH_3 zastosowano powszechnie używany charakterystyczny test z paskami bibuły nasączonej azotanem srebra (AgNO_3), który pod jego wpły-

wem przechodzi w fosforek srebra (Ag_3P) o czarnym zabarwieniu [5, 10, 25]. Kilka zebranych pasków bibuły z czarnym osadem ogrzewano kilka minut w rozcieńczonym kwasie azotowym (HNO_3) aż do odbarwienia bibuły w celu przeprowadzenia Ag_3P w rozpuszczalne fosforany, a otrzymany roztwór poddano analizie za pomocą techniki ICP OES na obecność P.

Oznaczenia przeprowadzono przy zastosowaniu spektrometru AAS SP-9 800 firmy Pye Unicam oraz spektrometru ICP OES iCAP 6300 firmy Thermo, a mineralizację w mineralizatorze Ethos 1 firmy Milestone mieszaniną HNO_3 i nadtlenku wodoru (H_2O_2). Do mineralizacji z każdego badanego materiału pobierano po trzy próbki: z treści żołądkowej – 0,50 ml płynu nad ciemnoszarym osadu oraz 0,05 g przemytego wodą i wysuszonego ciemnoszarym osadu, krwi – około 1,0 g, moczu – 2,5 ml. Po mineralizacji próbki uzupełniano do objętości 10 ml i odpowiednio rozcieńczano przed wykonaniem analizy. Warunki oznaczania P, Zn, Ca, Al przedstawiono w tabeli I.

4. Wyniki i dyskusja

Wyniki badań zestawiono w tabeli II i III. W treści żołądkowej stwierdzono obecność dużych ilości PH_3 oraz Zn i P; Al nie wykryto, a stężenie Ca było stosunkowo niskie. Wyniki te wskazywały, że w treści żołądka znajdował się Zn_3P_2 i że nie zawierała ona CaC_2 .

Oszacowana w oparciu o wyznaczone stężenia Zn i P zawartość Zn_3P_2 w całej nadesłanej do badań próbce treści żołądka wynosiła odpowiednio 5,37 g i 5,18 g (średnio 5,28 g). Przypadki zgonów notowane były po spożyciu 3–5 g Zn_3P_2 , toteż obliczona dawka mogła stanowić dawkę śmiertelną. Stężenie Zn we krwi i w moczu wynosiło odpowiednio 11,4 i 0,44 $\mu\text{g}/\text{ml}$, we krwi było zatem nieco wyższe niż najwyższe stężenia spotykane u ludzi nienarażonych, a w moczu nie odbiegało od stężeń spotykanych normalnie [12].

Na podstawie wyników przeprowadzonych analiz postawiono końcowy wniosek, że mężczyzna spożył przed zgonem silnie toksyczny fosforek cynku, a przyjęta dawka mogła stanowić dawkę śmiertelną.

W postanowieniu, jak wspomniano wyżej, w związku z wyglądem i wonią treści żołądka zadano pytania o zawartość w niej karbidu, a także acetyleny we krwi. Pytania te miały swoje uzasadnienie we właściwościach karbidu. Karbid to inaczej węgiel wapnia lub acetylenek wapnia, CaC_2 . Chemicznie czysty CaC_2 jest bezwonny, natomiast techniczny CaC_2 jest zanieczyszczony węglem, tlenkiem wapnia oraz fosforem wapnia (Ca_3P_2), posiada szarą barwę oraz charakterystyczną woń. W kontakcie z wodą wydziela lotny acetylen i wodorotlenek wapnia o odczynie zasadowym, a zawarty w nim w pewnych ilościach Ca_3P_2 uwalnia PH_3 . Charakterystyczna woń

karbidu związana jest z wytwarzającym się PH_3 , dlatego też woń PH_3 jest określana często jako woń karbidu.

Wnioskowanie o przyczynie zatrucia fosforkami lub PH_3 zazwyczaj opiera się na wykryciu PH_3 w powietrzu bądź treści żołądkowej lub podejrzanej substancji za pomocą odpowiednich testów (bibuła z AgNO_3 , rurki Dräger). Niekiedy muszą wystarczyć same okoliczności wydarzenia bądź ujemne wyniki badań na obecność innych trucizn [11, 15, 22]. Analiza materiału sekcyjnego, w tym oznaczanie PH_3 , P, Zn lub Al oraz interpretacja wyników jest trudna ze względu na szybki zanik PH_3 z materiału biologicznego na skutek jego lotności i przemian chemicznych oraz naturalne występowanie P, Zn i Al w materiale biologicznym, a także na szerokie zakresy tych naturalnych stężeń.

Okoliczności zdarzenia mogą mieć wpływ na wyniki analizy oraz ich interpretację. W literaturze jedynie w pojedynczych pracach opisano wykorzystanie technik analizy instrumentalnej do oznaczeń PH_3 , bądź P, Zn czy też Al w materiale pobranym od śmiertelnie zatrutych osób [1, 3, 6, 7, 15, 19].

Musshoff i współpracownicy [15] w przypadku samobójczego zatrucia AIP zastosowali analizę fazy nadpowierzchniowej techniką chromatografii gazowej z detektorem azotowo-fosforanowym (HS GC/NPD) do oznaczania PH_3 . W treści żołądka, jelicie cienkim i wydzielinie z nosa stwierdzono obecność PH_3 , a jego stężenie wynosiło kilka dziesiątych $\mu\text{g}/\text{g}$, natomiast w moczu, krwi, wątrobie, nerce, żółci, mózgu PH_3 nie stwierdzono. Zgodnie z wiedzą autorów tej pracy, jest ona dopiero trzecią publikacją (po Chan i in. [6] oraz Anger i in. [1]), w której podano wyniki analizy materiałów biologicznych na zawartość PH_3 przy śmiertelnym zatruciu fosforkami.

Chan i in. [6], stosując również technikę HS GC/NPD w przypadku zatrucia AIP, stwierdzili PH_3 w treści żołądka, wątrobie i krwi. W pracy nie podano danych na temat walidacji metody, w tym granic wykrywalności i oznaczalności (*LOD* i *LOQ*); ponadto przy zastosowaniu chromatografii gazowej ze spektrometrią mas (GC/MS) w żadnym z badanych materiałów nie wykryto PH_3 .

Anger i in. [1] przy zatruciu AIP w dość nietypowych okolicznościach, wykryli obecność PH_3 w mózgu, wątrobie, nerce i sercu, natomiast w moczu i krwi PH_3 nie wykryto. Oznaczono też P oraz Al przy zastosowaniu spektrometrii mas z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP MS). Stężenie P w krwi, mózgu i wątrobie było, według autorów, nieco podwyższone w stosunku do stężeń zwykle podawanych jako normalnie występujące, natomiast w moczu, nerce i wątrobie mieściło się w zakresie stężeń normalnych. Stężenie Al we krwi było około stukrotnie wyższe niż normalne, w mózgu i wątrobie – kilka, kilkunastokrotnie wyższe niż normalne, w moczu i w nerce znajdowało się w zakresie wartości normalnych. Nietypowe okoliczności zdarzenia – przebywanie ciała przez

kilka dni w atmosferze przesyconej PH_3 – mogło mieć wpływ na otrzymane wyniki oznaczeń PH_3 oraz P.

W przypadku zatrucia nieznaną substancją [19], w którym czas przeżycia wynosił dwa dni, zastosowanie F AAS do oznaczenia Zn w materiale sekcyjnym umożliwiło ustalenie przyczyny zatrucia. W wycinkach żołądka i jelita stężenie Zn było odpowiednio ponad sturotnie i kilkakrotnie wyższe niż najwyższe normalnie spotykane stężenia [12]. Bliższe dane na temat wyników analizy PH_3 oraz P, Al i Zn w materiale biologicznym w przypadkach zatruc u ludzi, według wyżej wspomnianych autorów, podano w tabeli IV.

5. Podsumowanie

Laboratoryjne potwierdzenie śmiertelnego zatrucia fosforem ze względu na ich właściwości oraz właściwości samego PH_3 może być trudne i wymaga kompleksowej analizy z zastosowaniem różnych technik analitycznych w celu wykrycia lub oznaczenia PH_3 oraz Al bądź Zn. W niniejszym przypadku nie przeprowadzono analizy nadesłanych materiałów techniką GC na obecność PH_3 , natomiast zastosowano ICP OES do wykrycia P w osadzie Ag_3P rozpuszczonym w HNO_3 z testu z AgNO_3 , co pozwoliło na potwierdzenie obecności PH_3 , a także wykorzystano technikę F AAS oraz ICP OES do oznaczeń Zn i Ca, co umożliwiło stwierdzenie zatrucia Zn_3P_2 i ocenę przyjętej dawki oraz wykluczenie zatrucia CaC_2 . Dodatkowe potwierdzenie zatrucia Zn_3P_2 i wykluczenie zatrucia AIP umożliwiła analiza ICP OES na zawartość P i Al.