

ROBBANÓANYAGOK TOXIKOLÓGIÁJA II. – RDX, PETN

Dr. Hernád Mária o. fhdgy

Magyar Honvédség 1. Honvéd Tűzszerész és Hadihajós Zászlóalj

Javaslom cikkem második részét mindazoknak, akik érdeklődnek a robbanóanyagok iránt, tűzszerészeknek, műszaki alakulatok katonáinak és az egészségügyi szakállománynak, hogy időben felismerjék a mérgezés tüneteit és megfelelően alkalmazzák a védőeszközöket. Mind a polgári, mind a katonai felhasználása jelentős a Semtex és a C-4 típusú készítményeknek, legjelentősebb összetevőjük a hexogén és a nitropenta, melyek szervezetre gyakorolt hatásait az alábbiakban részletezem.

A **semtex**nek két fajtája létezik:

- **A** típus, melyet a bontáshoz, romboláshoz használnak
- **H** vagy **SE** típus, melyet a fémiparban használnak fémek erősítésére, rögzítésére

Összetevők	Semtex A	Semtex H
PETN (nitropenta)	49,8%	94,3%
RDX (hexogén)	50,2%	5,7%
Színezék	Szudán I (vöröses-narancssárga)	Szudán IV (vörösbarna)
Antioxidáns	N-fenil-2-naftilamin	N-fenil-2-naftilamin
Plasztifikáló anyag	di-n-oktil ftalát, tributil citrát	di-n-oktil ftalát, tributil citrát
Kötőanyag	sztirén-butadién, gumi	sztirén-butadién, gumi

A **Composition-4** összetevői: 91% RDX, 2.1% poli-isobutilén, 1.6% motorolaj és 5.3% 2-etilhexil-acetát.

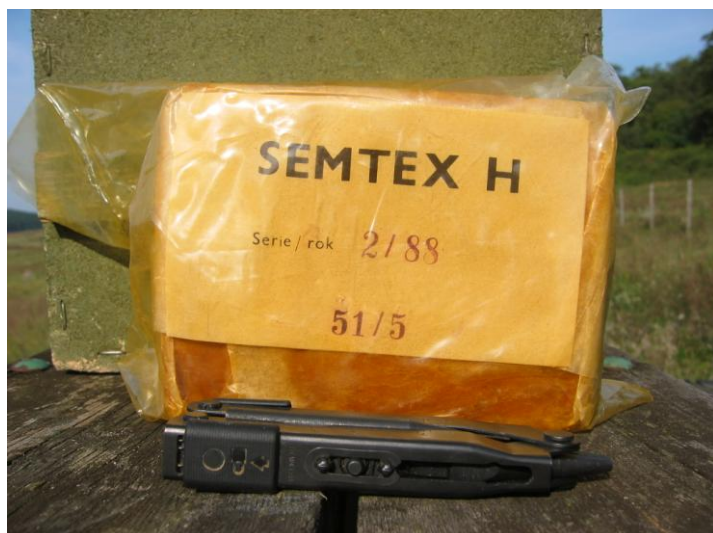
Hexogén (syn.: RDX, cyclonite, 1,3,5-trinitro-1,3,5-triaza-ciklohexán, ciklotrimetilén-trinitramin, CAS: 121-82-4)

1899-ben a német Hans Henning találta fel gyógyászati célokra. Az 1920-as években fedezték fel, hogy robbanóanyagként viselkedik, a második világháborúban már széles körben alkalmazták és ma is az egyik legelterjedtebb mind katonai, mind az ipari felhasználás területén.

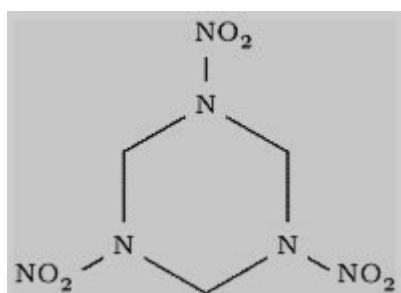
Nagyerejű robbanószer, a plastic típusú készítmények (kb. 75 termék) pl. C4, Semtex alapanyaga. Apró kristályos, fehér, íztelen, szagtalan, vízben nem oldódó. Fehér lánggal ég, égése átmehet detonációba. Fémekkel nem reagál. Mechanikai behatásokkal szemben érzékenyebb, mint a TNT. Olvadáspontja 203,5 °C. Jól préselhető. Alkoholban, éterben nem, acetonban, salétromsavban jól oldódik. Elpuffanásponjtja 230°C. Detonáció sebessége 8380 m/s. Erősen mérgező, már kis mennyiségben is halálos patkányméreg. Hexamin, ammónium-nitrát, jégecet és salétromsav felhasználásával gyártják, szűrik, kristályosítják (Bachmann-technológia). Nem fordul elő a természetben.

Alkalmazzák: tüzérségi gránátokban, kumulatív töltetekben, tiszta állapotban gyutacsokban. Fűtőanyagként is felhasználható, de patkányirtó szerként is bevetésre kerül.

Mérgeződés lehetséges gyártás, csomagolás, raktározás, felhasználás során. Kipárolgása során részecskéi a levegőbe, talajba, felszíni és felszín alatti vizekbe kerülnek, ahonnan könnyen a szervezetbe jutnak. Robbantás során mérgező égéstermékek (nitrozus gázok) keletkeznek, ezért a területet csak a robbantási technológiában előírt szellőztetési idő után szabad megközelíteni.



1. ábra Semtex H



2. ábra Hexogén molekulaképe



3. ábra Semtex 1A

Talajt, kőzeteket és a vizeket kontaminálja és hosszú ideig megmaradhat, koncentráódik a növényekben, a talajban élő gerinctelenekben és a vízi élőlényekben, a táplálékláncba kerül, de közvetlenül is belélegezhető a szálló porral. Természetes vizekben, talajban anaerob és fotoszintetizáló baktériumok metabolizálják, lebomlásakor MNX (hexahydro-1-nitroso-5-nitro-1,3,5-triazin, CAS:5755-27-2), DNX (hexahydro-1-nitroso-3,5-dinitro-1,3,5-triazin, 80251-29-2) és TNX (hexahydro-1-nitroso-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin, 13980-04-6) keletkezik. Végül metanol, hidrazin, formaldehid, nitroaminok, nitrózus gázok és szén-dioxid keletkeznek, melyek mérgezik a környezetet. Szennyezett környezet lehetséges a robbanóanyag gyártó üzemek, gyárak területén, környékén, gyakorlótereken. Aktív szénszűrős víztisztító eljárásokkal eltávolítható az ivóvízből. Vízben felezési ideje 9-13 óra, levegőben 1,5 óra, fotokémiai reakció révén bomlik.

Az emberi szervezetbe felszívódása por, gőz formájában a tüdőn, bőrön keresztül történik, de orális bejutás is lehetséges szándékos lenyelés vagy munkahelyen kontaminált kézzel történő evés, dohányzás közben. Ép bőrön nagyon lassan adszorbeálódik, munka utáni alapos kézmosás csökkenti az expozíciót. Nagyobb jelentősége a sérült bőrön keresztüli felszívódásnak van, ezért nagyon fontos a robbanóanyagokkal való munka közbeni sérülés alapos tisztítása és ellátása. Leggyorsabban a tüdőn keresztül kerül be a szervezetbe, foglalkozási mérgezés, neurotoxicitás általában így alakul ki. Kiválasztása a vizelettel és a légréssel változatlan formában történik. Pár nap alatt kiürül a szervezetből. Vérből és vizeletből kimutatható, de szintje nem korrelál a felszívódott mennyiséggel, viszont szoros az összefüggés a klinikai tünetekkel és a laboratóriumi eltérésekkel.

Állatkísérletek során megállapították, hogy a vegyület biokémiai célpontjai a kataláz, glutation-reduktáz, glutation-peroxidáz, glutamil-ciszteinszintáz és a kolinészteráz enzimek.

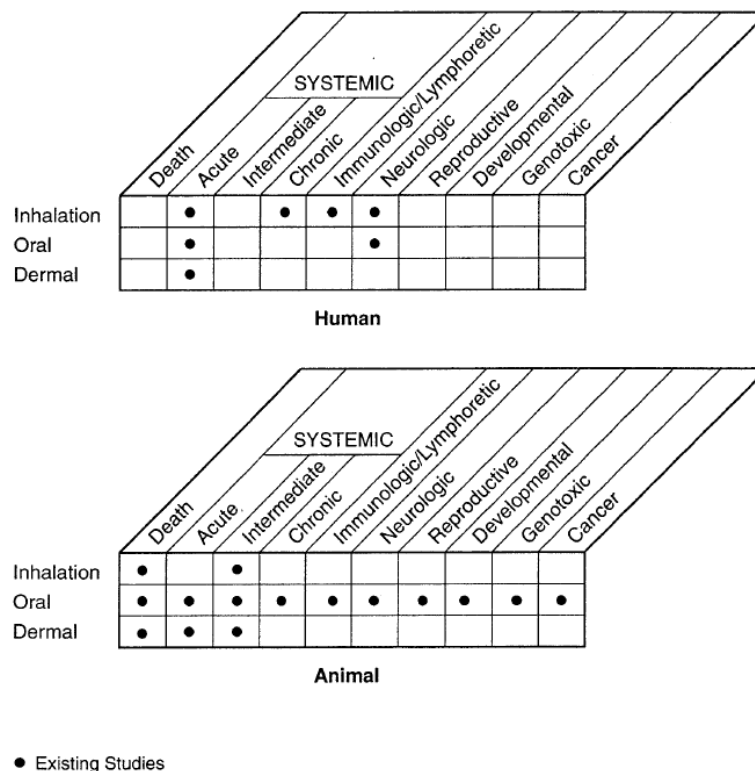
Hatásai:

1. általános tünetek: gyengeség, általános rossz közérzet, hányás, fogyás.
2. idegrendszer: nagy dózisú akut mérgezés esetén hányás, szédülés, fejfájás, repetitív, generalizált tónusos-clonusos görcsrohamok, tremor, myoclonus, izgatottság, irritabilitás jelentkezik, később tompultság, eszméletvesztés alakulhat ki, a beteg később a történetekre nem emlékszik. Nem észleltek neurotoxikus hatásokat alacsony dózisú, hosszú távú exponálódás esetén. Pár nap, hét alatt gyógyul, maradandó elváltozás nem marad vissza. A liquorban a felszívódást követő 24 óra múlva a legmagasabb a szintje, 72 óra múlva már nem mutatható ki, nem akkumulálódik. A kivizsgálás során, EEG, CT, MRI eltérést nem találtak. Roham után melkedett CK-t, LDH-t mértek, a vizeletben myoglobin volt, amely eltérések az izomsérüléseknek tulajdoníthatók.
3. légutak: hiperszenzitivitás, foglalkozási asthma, krónikus bronchitis, ritkán tüdőgyulladás, tüdőoedema is kialakulhat.
4. vérképzőrendszeri hatások: inhalációs mérgezés esetén hematológiai eltérést nem észleltek, per os felszívódásnál átmeneti anaemia, leucocytosis jelentkezett, exponált májokban degenerált megakaryocytákat találtak következményes thrombocytopeniával. Lépben extramedullaris haemopoesist észleltek.
5. gastrointestinalis hatások: hányinger, hányás, hasi diszkomfort jelentkezett, hisztopathológiai eltérést nem találtak.
6. májkárosodás: egyes esetekben kissé emelkedett enzimértékeket (SGOT) mértek, de szerkezeti elváltozást nem mutattak ki, különösen nagy dózis esetén zsíros elfajulás alakult ki.
7. szív-érrendszeri hatások: szívizom elfajulást, szívizom-hypertrophiát észleltek állatkísérletekben. Nagy dózisú mérgezés esetén ritmuszavarok, sinustachycardia, ventricularis extrasystole fordult elő.

8. vese: lehetséges vesekárosodás, papillanecrosis, és következményes fehérjevizelés, vérvizelés, azotaemia főleg C-4 mérgezés esetén jelentkezett.
9. szem: könnyezés, égő érzés a szemben, szemvörösség, cataracta.
10. genitáliák: egerekben here degeneráció, csökkent fertilitás, patkányokban prostata granuloma jött létre.
11. bőr: dermatitis, erythema jöhet létre közvetlen kontaktus hatására, de feltehetőleg nem a hexogén, hanem az adalékanyagok okozzák.
12. késői toxikus hatások: az IARC monográfiája szerint nem rákkeltő, állatkísérletek során egerekben hepatocelluláris adenoma és carcinoma fordult elő.
13. fejlődési rendellenesség: emberben nem észleltek elváltozást, patkányokban csont és belső szervek eltéréseit mutatták ki, kis születési súly viszonylag gyakran fordult elő, feltehetőleg az anya mérgezési állapota miatt.

A mellékelt ábra mutatja mely hatásokat észlelték emberben és melyeket csak állatkísérletek során. Halálos mérgezést az irodalomban még nem írtak le. Expozícióból való kiemeléskor a spontán regenerálódási készség és gyógyulás esélye nagy.

A diagnózist a klinikai tünetek, a laboratóriumi elváltozások és a hexogén expozíció bizonyítottsága alapján állítjuk fel. Első teendő az expozícióból való kiemelés, további mérgezés lehetőségének megakadályozása, szükség esetén dekontaminálás, tüneti kezelés a kialakult kórképnek megfelelően, specifikus antidotum, terápia nincs.



4. ábra Az eddigi irodalomban megjelent esetek és kísérletek során észlelt hatások emberben és állatokban

Zárt térben való alkalmazáskor fontos a környezeti monitorozás, a munkahelyi átlagos és csúcskoncentráció mértéke. A NIOSH (National Institute of Occupational Safety and Health, USA) szerint az átlagos koncentráció 8 órás munkanapra, vagy 40 órás munkahétre vonatkoztatva $1,5 \text{ mg/m}^3$, melyet a légtér-koncentráció egy műszakban maximum négyszer negyed órára, legalább 45 perces szünetekkel meghaladhat $3,0 \text{ mg/m}^3$ -ig. Magyarországon erre vonatkozó jogi szabályozás nincs. Ezen értékek felett mindenképpen szükséges megfelelő szellőztetés, elszívó berendezés és légzésvédő használata.

Mivel a bőrön át is felszívódhat rendkívül fontos a megfelelő védőruházat, védőkesztyű, védőszemüveg, műszak utáni fürdés és az esetleges sérülések minél korábbi szakszerű ellátása. Munkahelyeken a dohányzás és az étkezés tilos, csak a megfelelően kialakított szociális helyiségekben lehet étkezni és a

kijelölt dohányzóhelyen lehet dohányozni alapos kézmosás után. A robbanóanyag felhasználásához, darabolásához alkalmazott eszközöket más célra használni tilos.

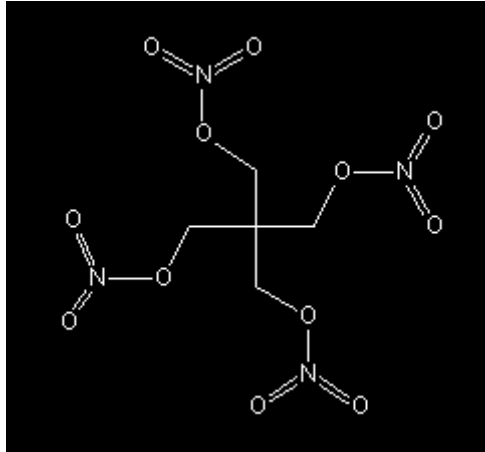
Pentaeritrol-tetranitrát (syn.: nitropenta, PETN, pentrit CAS:78-11-5)

A nitropentát elsőként Tollens és Wiegand állították elő pentaeritrit nitrálásával, 1891-ben. 1912-ben, miután szabadalmaztatták, Németországban megkezdték nagyüzemi gyártását. A gyógyszerként és robbanóanyagként is igen hatásos vegyületet azóta is alkalmazzák mindkét területen.

Ez egy robbanó salétromsavészter, amelyet széles körben használnak az iparban és a hadászatban. Tiszta állapotban fehér, kristályos, viszonylag könnyen tárolható ugyanakkor ez az egyik legbrizánsabb használatban lévő robbanóanyag. Előállítását két úton történhet pentaeritritből. Vagy kénsavval észterezik és második lépésben salétromsavval átészterezik, vagy tömény salétromsav és tömény kénsav elegyével (nitráló-elegy) közvetlenül képezik. A végtermék stabil, ha teljesen savmentesített, de ha savnyomok maradnak benne instabillá válik. Ez esetben bomlása robbanásig is fajulhat.

Tulajdonságai: fehér színű, kristályos, jól préselhető. A heves robbanóanyagok között a legérzékenyebb a mechanikai behatásokkal szemben. Fehér lánggal, korom nélkül ég, közben irritáló, mérgező füstök keletkeznek. Égése átmehet detonációba. Fémekkel nem reagál. Acetonban jól oldódik. Olvadáspontja 138-140°C. Elpuffanásponjtja 215°C. Detonáció sebessége 8400 m/s.

Alkalmazzák: tiszta állapotban gyutacsokban, flegmatizált állapotban detonátorokban (szekunder töltet), plasztifikált robbanószerekben (pl.: Semtex), kis kaliberű lőszerekben és robbant zsinórokban. A nitroglicerinhoz hasonlóan, a nitropenta is hatékony értágító gyógyszer, amelyet Nitropenton néven iszkémiás szívbetegségekben használnak.



5. ábra A PETN molekulaszerkezete

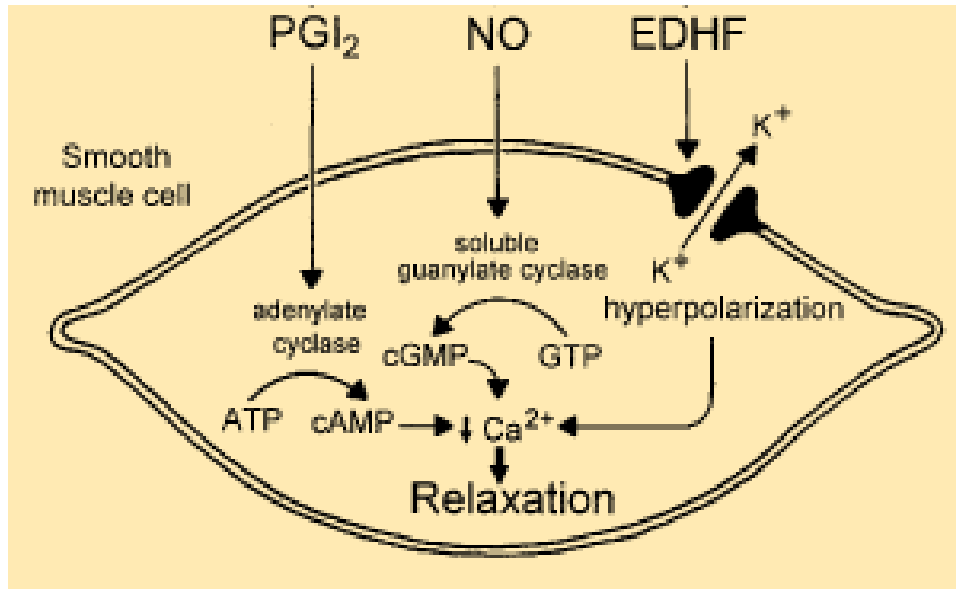


6. ábra NONEL gyutacs

Felszívódik bőrön, nyálkahártyákon, emésztőrendszerből, légutakon. Májban metabolizálódik, közttermékei is biológiailag aktív vegyületek pl. a pentaeritrol-trinitrát, mely hatásosabb értágító, mint az eredeti molekula. Vesén keresztül választódik ki.

Hatását a vegyületből felszabaduló nitrogén-monoxid (NO) révén fejt ki, amely a szervezetben előforduló simaizmokra fejt ki hatást. Legérzékenyebb a vénák falában lévő simaizom, amely már alacsony dózis hatására is elernyed, nagyobb adag felszívódásakor az artériák, arteriolák fala is relaxálódik. A

hatásmechanizmus lényege, hogy az izomsejtben gátolja a guanilát-cikláz, ennek hatására a cGMP-szint megnő a sejtplazmában és csökken az intracelluláris kalcium-szint, a simaizom relaxálódik.



7. ábra A nitrogén-monoxid hatásmechanizmusa

Tünetei: fejfájás, szédülés, flush, ortosztatikus hypotensio, tachycardia, álmoság, letargia, az érzékenyebb egyéneknél hirtelen ájulás is előfordulhat. Lokális hatása is van, bőrirritáció, szemvörösség fordulhat elő. Vérben methemoglobinaemiát okoz.

Krónikus mérgezés esetén (robbanóanyag gyártás) nitrát-tolerancia alakulhat ki, a tartós vasodilatáció és következményes vérnyomásesés kompenzációs mechanizmusokat indít be, tartósan aktiválja a renin-angiotensin-aldoszteron rendszert, nitrát megvonás hatására (hétvége, szabadság) angina pectoris és hypertonia jelentkezhet. Hátterében nem organikus eltérés, hanem az értónus szabályozásának kisiklása áll, de hosszú időtartamú expozíció esetén a panasz, betegség állandósul. Kezelése tüneti. Munkakörből való kiemelés általában gyógyítja a beteget.

A megelőzésre ugyanazok a szabályok vonatkoznak, mint amelyek a TNT, vagy az RDX esetében már tárgyalásra kerültek.

A fentiek ismeretében belátható, hogy mennyire fontos a megfelelő védelem, műszaki intézkedések és egyéni védőeszközök használata. Jelentőségüket és alkalmazásuk szabályait, módját a munkavállalóknak, katonáknak oktatni kell, ellenőrizni, és ha szükséges szankcionálni a hiányosságokat a saját egészségük védelmében. A biztonságos, egészséget nem veszélyeztető munkakörülmények biztosítása elsődleges fontosságú kell legyen.

Irodalom:

- [1.] Smith-Simon, Goldhaber: Toxicological profile for RDX, US Dep. of Health and Human Services, 1995.
- [2.] Lakatos Sándor: Robbanóanyagok, lőporok, MH 1. Honvéd Tűzszerész és Hadihajós Zászlóalj, oktatási segédanyag.
- [3.] Zhang: Toxicity and bioavailability of explosive metabolites to invertebrates, Dissertation in Environmental Toxicology, 2006.
- [4.] Tetud, Glanclaude, Descotes: Acute hexogen poisoning after occupational exposure, J Toxicol Clin Toxicol, 1996;34(1):109-11.
- [5.] Küçükardali, Acar, Ozkan, Nalbant, Yazgan, Atasovu, Keskin, Naz, Akvatan, Gökben, Danaci: Accidental oral poisoning caused by RDX (cyclonite): a report of 5 cases, J Intensive Care Med, 2003 Jan-Feb;18(1):42-6.
- [6.] Nitropenton alkalmazási előirat, Pharmindex CD-ROM, Országos Gyógyszerészeti Intézet hivatalos gyógyszeradatbázisa, 2007.
- [7.] Paul M. Vanhoutte: Endothelial function and dysfunction, Heart and metabolism, Vol. 22, 2004.