

## Leserzuschrift

# Blausäure, cyanogene Glykoside und Blutströpfchen

Enno Logemann

79111 Freiburg/Brsg., Speckbacherweg 3

---

Die kürzlich in Toxichem Krimtech erschienene Übersicht von Goutam und Yadav [1] über Cyanidvergiftungen und deren forensisch-toxikologischen Nachweis durch die Bestimmung von Cyanidionen und/oder Metaboliten aus dem Cyanidstoffwechsel mit massenspektrometrischen Analysetechniken rief mir die folgende Episode aus einer Frankfurter Tageszeitung [2] in Erinnerung: Danach brachte am 26. März 2016 ein 86-jähriger Entomologe<sup>1</sup> in einem Behälter gut verpackt 1.350 Gramm Kaliumcyanid zu einem Frankfurter Polizeirevier und berichtete, er habe die hochgiftige Chemikalie, die ursprünglich einem inzwischen verstorbenen Kollegen gehört hatte, geerbt. Der Mann wies ausdrücklich darauf hin, dass nur fachkundige Personen mit diesem Gefahrstoff umgehen dürfen unter Anwendung besonderer Schutzmaßnahmen wie Atemschutz und Schutzkleidung [2].

Diese Nachricht wiederum regte mich an, die Leserschaft von Toxichem Krimtech auf einige, von Goutam und Yadav [1] nicht erwähnte, zusätzliche Aspekte im Zusammenhang mit Cyanidvergiftungen und Cyanidverbindungen aufmerksam zu machen.

Blausäure und ihre Alkalisalze sind hochtoxische Verbindungen [3]. Blausäure kann respiratorisch, transdermal und per os aufgenommen werden [4]. Aus oral aufgenommenen Cyaniden wird durch die Magensäure Blausäure freigesetzt, die sich dann auch in der Ausatemluft des Opfers finden lässt<sup>2</sup>. Blausäure besitzt einen charakteristischen, an Bittermandeln erinnernden Geruch. Dieser kann von manchen Menschen bis zu einer Luftkonzentration von 1 ppm erkannt werden [3]. Bis zu 50% der Menschen nehmen ihn jedoch, genetisch bedingt, nicht wahr [3].

Wie Goutam und Yadav [1] schon feststellen, können große Mengen an Blausäure bei Bränden freigesetzt werden, zum Beispiel, wenn stickstoffhaltige Verbindungen wie Polyacrylnitril, Polyurethane, eiweißhaltige Stoffe (Wolle) etc. beteiligt sind. Die damit verbundene potenzielle Gefährdung von Betroffenen und von Einsatzkräften erfordert Schnelltests vor Ort, die eine rasche Lagebeurteilung zulassen.

Ich möchte deshalb auf die von Goutam und Yadav [1] nicht erwähnten Schnelltests hinweisen, zum Beispiel das Cyantesmo-Indikatorpapier von Macherey-Nagel (Düren) [5], die Gasspürröhrchen von Dräger (Lübeck) [6] und den CyanoKit von CyanoGuard (Wädenswil, Schweiz) [7]. Ein quantitatives Analysenverfahren auf Cyanide, das sich insbesondere zur Analyse von Brandschuttproben und stark verkohlten Leichenproben eignet, beruht auf der Abtrennung der Blausäure im Stickstoffstrom nach Ansäuern der Proben und anschließender kolorimetrischer Bestimmung über einen Farbkomplex [8].

Es sei auch noch einmal darauf hingewiesen, dass bei der forensischen Beurteilung der Todesursache von Brandleichen neben dem CO-Hämoglobin zusätzlich Cyanid im Blut bestimmt werden sollte [9].

---

<sup>1</sup>Entomologe = Insektenforscher; die Tötung von Insekten für Sammlungszwecke mit Cyaniden war eine gängige Praxis zur schnellen Abtötung von gefangenen Belegexemplaren.

<sup>2</sup>Bei Verdacht auf eine Cyanidintoxikation sollte deshalb auf Mund-zu-Mund-Beatmung verzichtet werden.

Einen völlig anderen Aspekt beschreibt das Phänomen der Cyanogenese, das heißt, die Fähigkeit lebender Organismen, aus sog. cyanogenen Glykosiden Blausäure zu produzieren [10,11]. Diese Eigenschaft ist „von mehr als 2000 höheren Pflanzen und Farnen“ [10] bekannt. Bei Zellschädigung, zum Beispiel durch Verbiss, werden aus diesen Verbindungen enzymatisch Cyanide bzw. HCN freigesetzt [1], was Fressfeinde vom weiteren Konsum abhalten soll.

Aus toxikologischer Sicht sind sicher die cyanogene Glykoside enthaltenden (Teile von) Nahrungspflanzen besonders wichtig. Goutam und Yadav [1] weisen auf die Sorghumhirse hin. Weitere, auch in unserem Kulturkreis verbreitete, cyanidhaltige pflanzliche Nahrungsbestandteile sind zum Beispiel Bittermandeln, Kerne von Steinobst, Bambussprossen [12-14]. Die vor allem, aber nicht nur, aus Süd- und Mittelamerika bekannte Maniokwurzel (*Manihot esculenta*) dient etwa einer Milliarde Menschen als Nahrungsquelle. Weltweit wurden im Jahr 2019 mehr als 303 Millionen Tonnen Maniok (Cassava) geerntet [15]. In rohem Zustand sind die Wurzelknollen wegen ihres Linamarin-Gehaltes giftig. Zur Entgiftung werden die Knollen deshalb gemahlen, mit Wasser vermischt und dann in dünner Schicht ca. 5 bis 6 Stunden ausgebreitet, wobei sich die entstandene Blausäure weitgehend verflüchtigt [15].

Aus biologischer Sicht ist zudem interessant, dass nicht nur Pflanzen cyanogene Glykoside enthalten, sondern auch Tiere, wie zum Beispiel Schmetterlinge und deren Raupen, die sich hierdurch vor Fressfeinden schützen.

Wieviele von den mehr als 165.000 [16]<sup>3</sup> beschriebenen Schmetterlingsarten und deren Raupen cyanogene Glykoside speichern, ist nicht bekannt. Ein Auswahlkriterium für entsprechende Untersuchungen könnten die Nahrungspflanzen für die Raupen sein, da Letztere die in der Pflanze enthaltenen cyanogenen Verbindungen aufnehmen, akkumulieren und schließlich an das Imago (den Schmetterling) weiter geben. Dies geschieht auch in unseren Gefilden, so zum Beispiel bei Vertretern der zu den Nachtfaltern gehörenden Widderchen, auch Blutströpfchen oder Zygaenen (*Zygaenidae*) genannt [10,17].



Abb. 1. Sechsfleck-Widderchen (*Zygaena filipendulae* L.), links: Raupe, rechts: Imago in Paarung. Mit freundlicher Genehmigung von Walter Schön ([www.schmetterling-raupe.de](http://www.schmetterling-raupe.de)).

Zu ihnen gehört das auch bei uns beheimatete, im Sommer am Tag (!) an Rainen, Wiesen und Waldrändern zu beobachtende, Sechsfleck-Widderchen (*Zygaena filipendulae* L.; Abb. 1). Hier signalisieren schon die auffälligen Farben Giftigkeit - ein Phänomen, das man als Aposematismus bezeichnet [17]. Diese Zygaenidae sind für Fressfeinde ungenießbar, da sie die cyanogenen Glykoside Linamarin und Lotaustralin (Strukturformeln siehe [1]) enthalten.

<sup>3</sup>Die Angaben hierzu variieren in der von mir geprüften Literatur zwischen 120.000 und 200.000.

Beide Verbindungen sind in Futterpflanzen der Raupen enthalten, u. a. im Gewöhnlichen Hornklee (*Lotus corniculatus* L.). Sie können aber auch von den Widderchen aus den Aminosäuren Valin und Isoleucin synthetisiert werden [10,17]<sup>4</sup>.

Sechsfleck-Widderchen sind einerseits in der Lage, aus cyanogenen Glykosiden enzymatisch Blausäure freizusetzen, andererseits können sie mit Hilfe des Enzyms  $\beta$ -Cyanoalanin-Synthase (syn. L-3-cyanoalanine synthase; EC 4.4.1.9) Blausäure abbauen und somit unschädlich machen. Aus diesem Grunde sind offenbar einige Widderchen gegenüber Alkalicyaniden relativ resistent: „*Pyromorpha cuchumatana* z. B. zeigt erst nach bis zu 30 Minuten Blausäureeinwirkung eine Reaktion“ (Zitat aus [17]). Insektensammler müssten also andere Methoden der Tötung anwenden, um unbeschädigte Belegexemplare zu erhalten. Am besten ist es sicher, die Leidenschaft zum Sammeln von Schmetterlingen auf das Fotografieren zu beschränken, auf jegliche Naturentnahmen und Tötungen zu verzichten und deshalb alle zur Tötung von Belegexemplaren aus „Vorzeiten“ überkommenen Chemikalienbestände fachgerecht zu entsorgen - so getan von dem oben erwähnten Entomologen mit dem von einem Freund „geerbten“ Cyankali.

## Danksagung

Herrn Walter Schön in Kirchheim unter Teck ([www.schmetterling-raupe.de](http://www.schmetterling-raupe.de)) danke ich für die Druckgenehmigung zu den Fotos von Raupe und Schmetterlingen des Sechsfleck-Widderchens.

## Literatur

- [1] Goutam MP, Yadav P. Cyanide poisoning: mass spectrometric analysis of forensic evidences. *Toxichem Krimtech* 2020;87(3):103-116.
- [2] [fnp.de/frankfurt/extratipp/hochgiftig-rentner-bringt-kaliumcyanid-polizei-frankfurt-6432329.html](http://fnp.de/frankfurt/extratipp/hochgiftig-rentner-bringt-kaliumcyanid-polizei-frankfurt-6432329.html); abg. 21.06.2021
- [3] Baselt RC. Disposition of toxic drugs and chemicals in man. Twelfth edition, Biomedical Publication, Seal Beach, California 2020, 554-556.
- [4] IFA Institut für Arbeitssicherheit der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. Cyanwasserstoff. IFA Gestis Stoffdatenbank unter <https://gestis.dguv.de/data?name=012450>; abgerufen am 22.06.2021.
- [5] Fligner CL, Luthi R, Linkaityte-Weiss E, Raisys VA. Paper strip screening method for detection of cyanide in blood using Cyantesmo Test Paper. *Am J Forensic Med Pathol* 1992;13(1):81-84.
- [6] [https://www.draeger.com/de\\_de/Substances/104](https://www.draeger.com/de_de/Substances/104); abgerufen am 14.06.2021.
- [7] Arndt T, Stemmerich K, Herbold M. Nachweis einer Cyanidvergiftung - Zum Arvecon Ringversuch Qualitative Suchanalyse QSA 1/18. *Toxichem Krimtech* 2019;86(3):200-201.
- [8] Pohl KD. Forensische Toxikologie - Eine Einführung in die Laboratoriumspraxis der Giftanalyse. Kriminalistik Verlag, Heidelberg, 1984, 65-73.
- [9] Yoshida M, Adachi J, Watabiki T, Tatsuno Y, Ishida N. A study on house fire victims: age, carboxyhemoglobin, hydrogen cyanide and hemolysis. *Forensic Sci Int* 1991;52:13-20.
- [10] Nahrstedt A. Flachs, Hornklee, Widderchen und Blausäure - Cyanogenese in Schmetterlingen. *Biologie in unserer Zeit* 1988;18(4):105-109.
- [11] Hahlbrock K, Conn EE. The biosynthesis of cyanogenic glycosides in higher plants. *J Biol Chem* 1970;245(5):917-922.
- [12] Lindner E. Toxikologie der Nahrungsmittel. 4. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart 1990.
- [13] Daunderer M. Blausäure in Nahrungsmitteln, Klinische Toxikologie. 104. Erg.-Lfg. 3/96; Loseblattsammlung, ecomed, Landsberg am Lech.
- [14] Oke OL. The role of hydrocyanic acid in nutrition. *World Rev Nutr Diet* 1969;11:170-198.
- [15] <https://de.wikipedia.org/wiki/Maniok>; abgerufen am 14.06.2021.
- [16] Mebs D. Gifttiere - Ein Handbuch für Biologen, Toxikologen, Ärzte und Apotheker. 3. Aufl., Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 2010, 250.
- [17] <http://de.wikipedia.org/wiki/Widderchen>; abgerufen am 14.06.2021.
- [18] Zagobelný M, Bak S, Olsen CE, Lindberg-Møller B. Intimate roles for cyanogenic glucosides in the life cycle of *Zygaena filipendulae* (Lepidoptera, Zygaenidae). *Insect Biochem Molecular Biol* 2007;37(11):1189-1197.

---

<sup>4</sup>Die Cyanoglykoside Linamarin und Lotaustralin sollen auch eine Rolle bei der Paarung der Sechsfleck-Widderchen spielen: Männchen übertragen cyanogene Glykoside als „Hochzeitsgeschenk“ auf die Weibchen. Der durchschnittliche Blausäureausstoß der Weibchen ist zudem 19fach höher als die „Ausstoßwolke“ der Männchen. Dies deutet darauf hin, dass auf diese Weise die Weibchen ihre fliegenden Männchen anlocken [18].