

ZABÓJCZA ZIELEŃ

Historia
zielonego pigmentu
z arszenikiem

Wiktoria Król



Spis treści

<i>Wstęp</i>	7
<i>Rozdział I</i>	
Na plugastwo wszelakie, szczury i ludzi.	11
<i>Rozdział II</i>	
To cóż, że ze Szwecji. I Schweinfurtu.	33
<i>Rozdział III</i>	
Niebo w gębie.	65
<i>Rozdział IV</i>	
Cienie ze ścian zagłady.	97
<i>Rozdział V</i>	
Takie piękne, że zaraz padnę.	177
<i>Rozdział VI</i>	
Jakże kolorowo.	217
<i>Rozdział VII</i>	
Każda moda kiedyś się kończy.	265
<i>Zakończenia</i>	295
<i>Podziękowania</i>	297
<i>Dodatek 1. Nie próbujcie tego w domu! Czyli przepisy</i>	
na zielony pigment.	299
<i>Dodatek 2. XRF, EDX, Raman i FTIR – o co chodzi?</i>	
	305
<i>Przypisy</i>	310
<i>Bibliografia</i>	328
<i>Źródła ilustracji</i>	338

Wstęp

Dziewiętnasty wiek. Rewolucja przemysłowa. Zamknijcie oczy i pozwólcie, aby wyobraźnia stworzyła dla was obraz tego, z czym się te pojęcia kojarzą. Założę się, że macie szaroburą wizję: tysiące kominów domowych i fabrycznych wypływających kłęby duszącego dymu, brudne ulice, umazane dzieci, slumsy i pijaństwo. Ale równie dobrze wyobraźnia może podsunąć wam obraz



Typowe wiktoriańskie wnętrze. Mary Ellen Best, 1837–1840

eleganckich balów, kobiet ściśniętych gorsetami, sukni rozpiętych na krynolinach, bogactwa, królowej Wiktorii w żałobnym stroju, dandysów wspartych na laseczkach i noszących modne bokobrody.

Ale czy w wyobrażeniach pojawił się jakiś konkretny, być może wesoły, kolor?

Naturalne zielone barwniki, takie jak te pochodzące z liści paproci, pokrzywy, naparstnicy lub brzozy, czy też z kory olchy, dawały kolory stonowane i matowe, które pod wpływem słońca czy prania blakły, więc materiały barwione w ten sposób nie miały szczególnego powodzenia. Soczysta zieleń była kolorem trudnym do uzyskania, nie tylko na tkaninach, ale i na obrazach. Z pomocą sztuce z końcem XVIII w. przyszła chemia i tak powstała zieleń Scheelego, którą na początku XIX w. wyparła zieleń szwajfurcka – mineralne pigmenty idealnie naśladowujące odcienie występujące w naturze.

Zieleń z płócien malarzy przeniosła się na tapety (szczególnie popularne z wzorem kwiatowym), a potem na inne przedmioty. Ludzie w XIX w. kochali przepych, bibeloty, reprodukcje wiszące na ścianach, zasłony, kapy, dywany, stojące na półkach figurki, ubóstwiali zavalone nieprzydatnymi przedmiotami przestrzenie, a gdyby usłyszeli słowo „minimalizm”, uznaliby je za nonsens. Aby dopełnić mody, wszystko musiało być zabarwione jednym kolorem.

Nikt nie mógł się oprzeć urokowi zielonego pigmentu, a tania masowa produkcja pozwoliła wszystkim, nawet ludziom o najniższych dochodach, na urządzenie skromnych pokoi w kolorach natury.

„Cóż morderczego i złego jest w zieleni?” – spytacie. Nic, dopóki wśród składników nie ma arsenu.

CZUJĘ SIĘ PO PROSTU OKROPNIE, NIE MOGĘ
ZŁAPAĆ ODDECHU I TAK STRASZNIE MI SŁABO...



TO PRZEZ TEN ZIELONY POKÓJ PRZEPEŁNIONY
ARSENICZNYMI WAPORAMI. MUSISZ JAK NAJSZYBCIEJ WYJŚĆ!

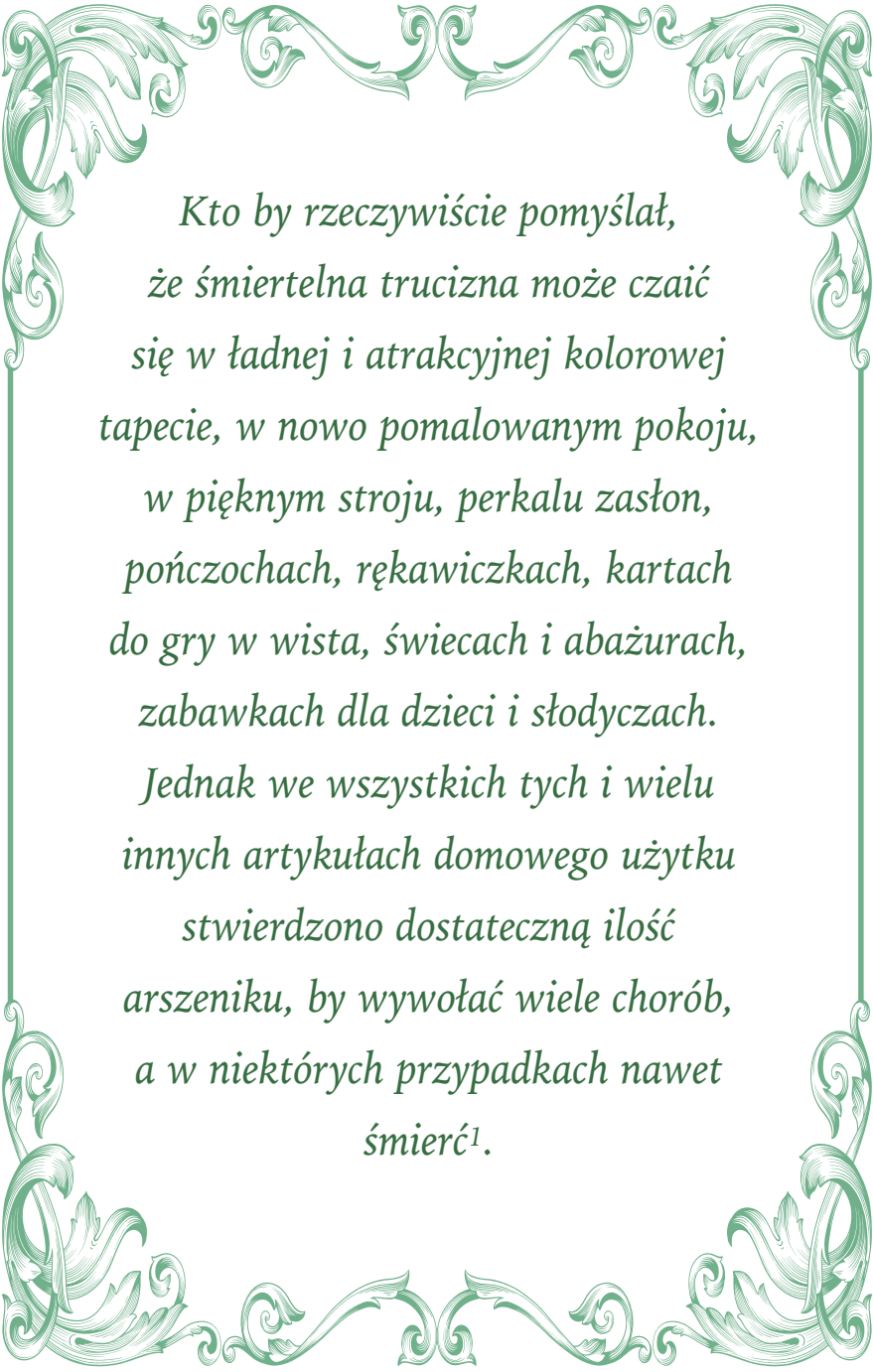
NA TAKI JAKBY SPACER?
NAPRAWDĘ ZNAKOMITY POMYSŁ!



NIECH TYLKO WYSTROJĘ SIĘ W COŚ ODPowiedNIEGO.



VEINITY FAIR



*Kto by rzeczywiście pomyślał,
że śmiertelna trucizna może czaić
się w ładnej i atrakcyjnej kolorowej
tapecie, w nowo pomalowanym pokoju,
w pięknym stroju, perkalu zasłon,
pończochach, rękawiczkach, kartach
do gry w wista, świecach i abażurach,
zabawkach dla dzieci i słodyczach.
Jednak we wszystkich tych i wielu
innych artykułach domowego użytku
stwierdzono dostateczną ilość
arszeniku, by wywołać wiele chorób,
a w niektórych przypadkach nawet
śmierć¹.*

Rozdział I

Na plugastwo wszelakie, szczury i ludzi

A gdybym was poprosiła: przypomnijcie sobie książkę, film lub serial, których fabuła toczy się w XIX w. w Anglii i ktoś kogoś truje. Jaką substancję zastosowano? Większa część z was pewnie krzyknie: „Arszenik!” i będziecie mieć rację. Katherine D. Watson przeanalizowała 535 procesów sądowych w sprawie otrucia, które miały miejsce w Anglii i Walii w latach 1750–1914². Nie jest to pełna lista wszystkich przestępstw związanych z otruciami, ale reprezentacyjna próbka, w której koronerzy, sędziowie i policjanci sklasyfikowali otrucia jako przestępstwa umyślne (nie uwzględnia więc samobójstw i przypadkowych zgonów). Najczęściej używaną substancją trującą był arsen (w postaci tlenku i siarczków), którego użyto w 237 przypadkach. Opium i laudanum, zajmujące drugie miejsce w raporcie, zastosowano tylko w 52 sprawach.

Dlaczego akurat arsenik? Odpowiedź jest prosta: w Anglii nie trzeba było mieć chemicznego czy farmaceutycznego wykształcenia, by sprzedawać leki i trucizny (przynajmniej do 1868 r.). Wszystko było dostępne w sklepach spożywczych, u sprzedawców świec, farb i oleju. Trutka na szczury na bazie arseniku była bardzo tania i nie-
źle się na niej zarabiano.

A jak to wyglądało we Francji? Doktor Janikowski podał statystyki: na 94 otrucia 54 spowodowane były kwasem arsenikowym. W 82 przypadkach trucizna znajdowała się w zupie³.

As

Czym jest arsen? Czym arszenik? Dlaczego jest trucizną? Gdzie go znaleźć? Jak go wykryć? Spieszę z odpowiedziami.

Arsen (As) jest pierwiastkiem chemicznym i może występować w czterech odmianach alotropowych jako: arsen szary, zwany też metalicznym (o charakterystycznym zapachu czosnku), oraz arsen żółty (miękki i woskowy), który przy ogrzaniu przekształca się w arsen szary, brązowy czy czarny. Pierwiastek ten występuje w skorupie ziemskiej, źródłach i wodzie morskiej, emisjach wulkanicznych, a także w meteorytach. W Układzie Słonecznym został wykryty w atmosferach Jowisza i Saturna oraz – w śladowych ilościach – w skałach księżycowych.

Arsen szczególnie powszechny jest w rudach metali, w których tworzy arsenopiryt (siarczek żelazowo-arsenowy FeAsS ; w Polsce występuje między innymi w Złotym Stoku na Dolnym Śląsku, polecam wycieczkę po tamtejszej kopalni), realgar (tetrasiarczek tetraarsenu As_4S_4 ; w Polsce występuje w okolicach Leska i Bytomia) oraz aury pigment (trisiarczek diarsenu As_2S_3 ; w Polsce został znaleziony koło Baligrodu w Bieszczadach). Ponadto znane są związki arsenu z żelazem (loellingit FeAs_2), niklem (chloantyt NiAs_2 , nikielin NiAs) i kobaltem (kobaltyn CoAsS).

Nazwa pierwiastka prawdopodobnie pochodzi od perskiego słowa *az-zarnikh*, które odnosiło się do żółtego lub złotego aury pigmentu. W starożytnej Syrii arsen znany był pod nazwą *zernika*, w Grecji określano żółte aury pigmenty mianami *arrenikos* lub *arsenikos*. Ostatecznie słowo przybrało formę *arsenikon*, po łacinie zaś *arsenicum*. Według *Oxford English Dictionary* słowa *arsenic* po raz pierwszy użyto w języku angielskim w 1310 r. O arszeniku po polsku pisał Andrzej Maksymilian Fredro: „Arszenik nie jest cukrem, chociaż obadwa bieli”⁴ i Jan Andrzej Morsztyn: „Wierz, że tam pod miodem. Arszenik, / y musk nadziewany smrodem”⁵.

Arsen metaliczny po podgrzaniu nie topi się, lecz zamienia w parę, a podczas reakcji z tlenem tworzy biały tritlenek diarsenu

(As_2O_3), zwany białym arsenikiem lub po prostu arsenikiem. Interesujące jest, że arsenik w małych ilościach działa na organizm pobudzająco i wzmacniająco, a w naszym organizmie arsen znajdziemy w ilości od 0,1 do 0,5 mg na 1 kg masy ciała. Dopiero w określonej dawce arsenik jest toksyczny dla wszystkich istot żywych. Dawka śmiertelna LD50⁶ arsenu podanego doustnie to 763 mg/kg dla szczura, a 145 mg/kg dla myszy. Dla arseniku to 26 mg/kg u myszy. Jeśli chodzi o zielone pigmenty, o których zaraz będzie mowa, to dla zieleni Scheelego LD50 wynosi 2147mg/kg⁷ (wciąż mówimy o szczurach!), dla zieleni szwajnfurckiej wygląda to znacznie gorzej – 5–50 mg/kg dla człowieka⁸.



Aptekarze sprzedawali arsenik i laudanum nawet dzieciom.
Drzeworyt Johna Leecha



Znikoma produkcja białego arszeniku rozpoczęła się w XV w. i był on produktem ubocznym przy wytopie żelaza. Dwieście lat później potrzeba było coraz więcej oczyszczonych metali, a arsen zanieczyszczał miedź i cynę. W czasie prażenia rudy udawało się pozbyć arsenu, ale tworzył się arszenik, który osadzał się w przewodach kominowych. Od czasu do czasu trzeba było taki komin wyczyścić, a nikomu niepotrzebny produkt łądował na stosie odpadów kopalnianych. Góry rosły i rosły, aż arszenik zaczęto sprzedawać jako trutkę na szczury.

Zatrucie

Biały arszenik nie ma smaku, jest bezbarwny i bezwonny, łatwo rozpuszcza się w cieczach, dlatego szybko stał się prostą trucizną. Można go wprowadzić do organizmu nie tylko przez przewód pokarmowy, ale również drogami oddechowymi, poprzez skórę lub błony śluzowe.

Andrzej Janikowski, nasz rodzimy lekarz sądowy, o otruciu za pomocą arszeniku pisał tak:

Otrucie arszenikiem i jego przetworami, nie tylko następuje wtenczas, gdy tenże wprowadzonym zostanie do żołądka, ale także po przyłożeniu go na świeżą ranę, wrzód lub wyrzut jaki skórny, po wciągnięciu dymu lub gazu arsenikalnego do płuc, po przyprowadzeniu arszeniku do zętknięcia z błoną śluzową nosa, kiszki odchodowej, pochwy macicznej, a niekiedy i nienadwyżęzonej skóry⁹.

Przez długi czas nie było żadnego miarodajnego testu do wykrywania arszeniku w tkankach ciała. Doktor Walter Fergus na łamach

czasopisma „The Lancet” pisał, że zatrucie arsenikiem to „najbardziej godny pożałowania stan zdrowia”¹⁰.

Wybitny toksykolog José Matteo Bonaventure Orfila tak opisywał objawy zatrucia:

Cuchnące usta, nadmierne wydzielanie śliny, ciągłe płucie, zwężenie gardła i przełyku, czkawka, nudności, wymioty materii czasem brązowej, a czasem krwawej; [...] stolec czarniawy i o okropnym fetorze; niski puls, częsty, skoncentrowany i nieregularny; czasami powolny i nierówny; kołatanie serca, omdlenia, nieugaszone pragnienie. Uczucie kłującego ciepła na całym ciele, uczucie ognia; czasami lodowaty chłód; trudności w oddychaniu; zimne poty, skąpy i krwawy mocz, zmiana cech oblicza; sine kręgi wokół oczu; obrzęk i swędzenie całego ciała, które jest pokryte sinymi plamami [...] ¹¹.

Pierwsze objawy zatrucia następują w ciągu 15–30 minut po dostaniu się arsenu do organizmu człowieka: są to uczucie ucisku i trudności w połykaniu spowodowane zapaleniem naczyń włosowatych. Następnie pojawiają się wymioty, a po około 12 godzinach zaczyna się biegunka, która staje się wodnista i trwa aż do wystąpienia stanu zwanego *tenesmus*: uczucia chęci wypróżniania jelit, nawet jeśli nie ma już czego wydalic. Po przyjęciu trucizny arsenik trafia do żołądka, przenika do krwiobiegu, a stamtąd do pozostałych organów, kości, włosów¹² i paznokci¹³.

W czasopismach medycznych znajdziemy wiele relacji lekarzy opisujących stan pacjentów zatrutych arsenikiem. Oto niektóre z nich:

Dama, która (przez pomyłkę) skosztowała tylko tak małą ilość białego arsenu, jaka przylgnęła do koniuszka palca, została w ciągu dwóch godzin powalona przez chorobę. Zasnęła, zemdlęła i utraciła czucie w kończynach, zanim położyła się do łóżka. Wezwano lekarza, przepisał środek, co sprawiło, że zwymiotowała dużą ilość zielonkawego płynu.

Po tym oddała w stolcu kilka kuleczek zielonkawego koagulatu o kolorze i konsystencji niemal marynowanych oliwek. Po wydalaniu podano środek przeciw zatruciom. Pociła się obficie i spała bardzo dobrze, a gdy się przebudziła, jej skóra była nakrapiana jasnymi i fioletowymi plamami. Po kilku dniach wyzdrowiała i poczuła się dobrze. Lekarz zauważył, że te zielonkawe koagule są zwykle wytwarzane przez arszenik, gdy jest podawany on wewnątrz¹⁴.



Po zbadaniu zawartości utensyliów, do których wymiotował, zauważono płyn o żółtawym i zielonkawym kolorze, a w dwóch z nich – materię litą. Puls zanikał, jego głos był osłabiony i drżący, [pacjent] z wielkim bólem wskazał na brzuch. Podczas badania odkryłem bardzo niezwykle nieregularność powierzchni, spowodowaną spazmatycznymi skurczami mięśni brzucha, a nawet wnętrzości; ta nierówność rozciągała się od nadbrzusza po podbrzusze i pod obydwa żebra. [...] Skarżył się na skrajną słabość i straszne mdłości. Pan R.T. został gwałtownie przeczyszczony; a po zbadaniu wydzielin jelitowych osobliwość ich wyglądu wywołała wielkie zaskoczenie; wszystkie miały jasny, jednorodny zielony kolor, podobnie jak farba¹⁵.



Była prawie martwa. Kończyny zimne, puls na nadgarstku lewo wyczuwalny, oczy szkliste, a naczynia rogówki nabrzmiały od krwi. Skarżyła się na intensywny ból głowy, potęgowany przez światło i hałas. Nie była w stanie podnieść się bez pomocy. Język suchy i chorobliwie czerwony, z brodawkami znacznie uniesionymi na jego czubku. Usta suche oraz pokryte opryszczką, błona śluzowa jamy ustnej nieznacznie starta. [...] Podano następnie siarczan cynku, który wywołał mdłości po upływie kilku minut, przy czym wymiotowana materia była ciemna i lepka, zmieszana ze skrzepami krwi, a po każdym wysiłku

przy kolejnych wymiotach pojawiało się około łyżki jasnej, niestrawionej, płynnej krwi¹⁶.

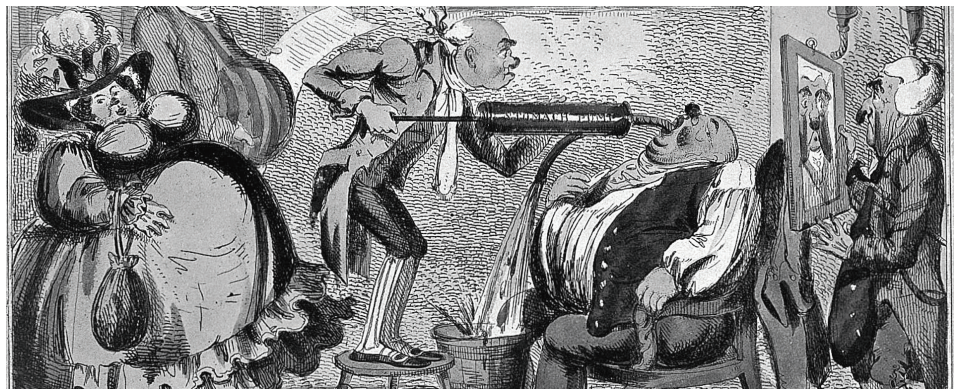


Nastąpiły silne bóle nóg i ramion, które opisał jako najbardziej rozdzierające. Porównał je do gryzienia szczurów lub wwiercania w kości świdra ręcznego. Pojawił się obrzęk nóg i stóp, ale [pacjent] nie odczuwał nie-naturalnego ciepła. Po kilku dniach bólu zaobserwowano częściowy paraliż kończyn¹⁷.



Kilkakrotnie dobrze zwymiotował, mimo to działanie środka trującego pozostawało jeszcze zawsze bardzo silnem. A mianowicie: straszne bóle brzucha, pomimo że takowy był mało napiętym; silne pragnienie, bezustanne rozwolnienie i wymioty; tętno małe, zaledwie wyczuwać się dające; tony serca słabe; twarz, wargi, oraz błona łączna oczu przy spokojnem oddychaniu mocno zasinione; skóra, zwłaszcza kończyn tak górnych, jak i dolnych, zimna; wreszcie drganie ścięgien i kurcze w łydkach dopełniały skreślonego dopiero co obrazu. W massach zwymiotowanych i stolcach znaczna ilość podanego, jako antidotum, żelaza, a oprócz tego, zwłaszcza w tych ostatnich, jeszcze białe bryłki arsenu¹⁸.

Skoro już o antidotum mowa, to w tamtym okresie ograniczało się do zastosowania środków wymiotnych, przykładania pijawek i upuszczania krwi. *Skorowidz środków zaradczych w wypadku otrucia*¹⁹ radził eter podany podskórnym i napoje wysokowe. Nie napisano wszakże, ile trzeba ich wypić w celu oczyszczenia organizmu. *Nowy chemik paryżki. Na różne słabości i różne sekreta, do użytku domowego. Wydany przez sławnego doktora medycyny i chemika pana Lion, aprobowany przez Akademię Francuską*²⁰ z 1836 r. rekomendował „na świeżym razie wypić szklanek masła rozpuszczonego lub kilka szklanek



Henry Heath, *Plukanie żołądka*, 1827

śmietany”. Wreszcie w *Zbiorze Ustaw Prowincjonalnych dla Królestwa Galicyi i Lodomeryi z roku 1836*²¹ dowiadujemy się, że truciznę „trzeba za pomocą leniej wody, takiegoż mleka, wody cukrem lub miodem osłodzonej, dekoktu z mąki siemienia lnianego, z korzenia ślazowego, z miecznika itp. z żołądka uprzątnąć, a w międzyczasie nawet aż do wszczynającego się upojenia wódkę popijać dawać”. Czyli jednak napoje wysokowe.

Tymczasem amerykański lekarz Nathaniel Potter pisał: „Żadne remedium nie może złagodzić tego melancholijnego preludium śmierci, chyba że z prędkością światła rozcieńczy truciznę lub usunie ją z żołądka”²².

Inny sposób radzenia sobie z arszenikiem zademonstrował lekarz Charles Alexandre Hippolyte Amable Bertrand²³ w czasie posiedzenia Francuskiej Akademii Nauk. Spożył 5g arszeniku wraz z węglem drzewnym i nie umarł, ba! nawet nie miał żadnych objawów zatrucia trucizną. Test dowodził, że węgiel w jakiś sposób zablokował działanie arszeniku. W rzeczywistości wcale nie dezaktywował trucizny, tylko zatrzymał ją w swoich mikroskopijnych porach i nie pozwolił na wchłonięcie przez organizm.

Orfila testy powtórzył i nie dał wiary tym rewelacjom. „Pan Bertrand uparcie uważa węgiel drzewny za antidotum na żrący

sublimat i kwas arsenowy. [...] Uważamy, że propagowanie tak poważnych błędów jest niezwykle niebezpieczne. Lekarze pełni wiary w takie wyniki mogą sięgnąć po te nieskuteczne środki i stracić cenny czas, gdy nie ma ani chwili do stracenia. To właśnie zobowiązuje nas do wykazania, że węgiel drzewny nie jest i nie może być antidotum jakiegokolwiek substancji metalicznej”²⁴. Węgiel drzewny może działał, ale tylko na proste zatrucia pokarmowe.



Isaac Cruikshank, Wymioty wywołane podaniem emetyku, 1800