

MURGUL BAKIR İŞLETMESİ BACALARINDAN ÇIKAN KÜKÜRT DİOKSİD GAZLARI İLE BULAŞMIŞ OTLARI YİYEN HAYVANLARDA SÜLFÜRİK ASİD İLE ZEHİRLENME OLAYLARI ÜZERİNDE ARAŞTIRMALAR.

Doçent Dr. Şahin AKMAN (x)

Evcil hayvanlarımızda zehirlenmelerin sebepleri pek çeşitlidir. En önemlilerinden aşağıda kısaca bahsedilecektir:

a) Ot yiyen hayvanların gıdaları ile birlikte zehirli bitkiler yemeleri; b) bozulmuş besinlerin yenmesi; c) Tedavi hataları; Eczacı, veteriner veya hayvan sahibi tarafından yanlış ilaç kullanılması; e) Muzır hayvanları öldürmek için kullanılan zehirlerin meydana bırakılması; f) Zehirli boyaların hayvanlar tarafından yalanması; g) Zehirli hayvanların sokması; h) Etrafta zehirli maddelerin hazırlandığı Fabrikaların bulunması; i) Harp gazları (Klor, Fosgen, Kükürt dioksit, Hardal gazı, Brom aseton v. s.). Bu grup içerisinde Atom enerjisinin tesirleri ile husule gelen zararları da ithal etmek icabeder (Bikinide ve Atollerde Amerikalıların tecrübeleri). (5, 7, 25).

Konumuz bakımından bunlar arasında Fabrikalardan çıkan Kükürt dioksit gazı ile zehirlenme büyük bir yer alır. Çünkü civardaki bitkilere tesebbütte zararlar tevhit etmesi çok önemlidir. Memleketimizde de mahdut mesuliyetli Murgul Bakır İşletmesi Müessesesi Müdürlüğü tarafından Fakültemiz Dekanlığına gönderilen ve Dekanlıktan da Kürsümüze havale olunan 27.6. 1952 gün ve 107/18 sayılı yazıda, İşletmenin izabehanesi bacalarından çıkan dumanlar içerisinde % 1-4,5 oranında Kükürt dioksit gazları bulunduğu ve bu gazların fabrika civarındaki bitkiler üzerinde biriktiği ve bu bitkileri yiyen sığırların zarar gördükleri ve hattâ bazılarının öldükleri bildirilmekte, sözü geçen sığırların yedikleri otlardan birer miktar bir sandık içerisinde gönderildiği yazılmakta, bu ot numuneleri ile mısır sap ve yapraklarının Kükürt bileşikleri bakımından Toksikolojik analizleri ile sığırlara zarar yapacak miktarda bulunup bulunmadık-

(x) Veteriner Fakültesi Farmakoloji ve Toksikoloji Kürsüsü — Ankara

larının beyanı istenmekte idi. Bu yazının hemen akabinde Çoruh İli Veteriner Müdürlüğünden doğruca Kürsümüze gönderilen 21.7.1952 gün ve 505-600 sayılı yazıda da; İlin Borçka İlçesine bağlı Murgul bucağındaki Etibank bakır fabrikası bacalarından çıkan kükürt dioksit gazlarının etraftaki köyler mer'a ve mezruatına bulaşarak ve bilhassa yağışlı, fazla rutubetli havalarda bitkiler üzerindeki su ile birleşerek Sülfürik asit teşekkül ettiği ve bu sülfürik asitli otları yiyen hayvanların kokulu ishale tutuldukları ve zamanla zayıflayarak öldükleri iddia edilmekte, otopside bazılarında gastro -enteritis- haemorrhagica tesbit edildiği bildirilmekte ve bunların sülfürik asit ile bulaşık otların yenilmesinden ileri geldiği sanılmakta, Fabrika civarındaki üç köyden ayrı alman ve ambalajı yapılan ot numunelerinin Toksikolojik analizleri ile sülfürik asidin mevcut olup olmadığı ve şayet mevcut ise bir kilo ottaki miktarının bildirilmesi talep olunmakta idi.

İşte bu önemli konuyu dikkat nazarına alan Kürsümüz gerekli araştırmayı yapmış, Sülfürik asidi tesbit etmiş, miktar tayinini yapmış ve istenilen mahallere gerekli raporları göndermek suretile sanı (zan) kanık haline sokmuştur.. Güdülen amaç memleketimizde ilk defa görülen sülfürik asit ile zehirlenme olayı üzerinde toplu bilgiyi vermek, Farmakolojik ve Toksikolojik etkilerini açıklamak ve zehirin nasıl aranacağını ve tesbit edileceğini meslektaşlara açıklamaktan ibarettir. Uğraştığımız ve yaptığımız bir çok kimyasal deneylerimizin ve Biyolojik tecrübelerimizin sonucunda istenilen gayeye varabildiğimizi saymıyoruz.

Kükürt'ün oksijenle bileşikleri

Kükürt oksijen ile bir çok bileşikler hasil eder. Bunlardan aşağıdaki dört tanesi önemlidir.

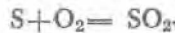
SO₂, Kükürt dioksit (anhidrit sülfüroz asit); SO₃ Kükürt trioksit (anhidrit sülfürik asit), H₂ S₂ O₃ Tiyosülfürik asit, bunun yalnız tuzları bulunur, ve sülfürik asit H₂ SO₄. (12,15)

Kükürt dioksit. SO₂.

Tabiatta bulunması : Kükürt dioksit volkanlardan çıkan Krater gazlarında bulunur.

Elde edilmesi : Kükürt dioksit aşağıda açıklayacağımız gibi elde edilir:

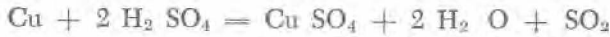
1 — Serbest Kükürt'ün oksidasyonu (yakılması) ile :



2 — Mağden sülfürlerin kavrulması yani havada ısıtılması ile meselâ: piritten,



3 — Değişik sülfürik asidi mağdenlerle meselâ bakırla indirgeyerek istihsal edilir:



Özellikleri : Kükürt dioksit renksiz, keskin ve muharriş kokulu, öksürücü ve boğucu gaz olup, suda kolay erir. — 10° de sıvı (mayı) haline geçer. Sudaki mahlûlü şiddetle kokusunu neşreder. Sudaki eriyiği asid reaksiyon gösterir, şu halde H+ iyonlarını havidir, SO₂ de H+ bulunmadığından asid, SO₂ nin su ile birleşmesinden ileri gelir: $\text{SO}_2 + \text{H}_2 \text{O} = \text{H}_2 \text{SO}_3$

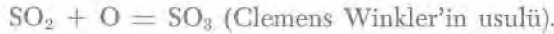
Arı halde mevcut olmayan ve fakat sudaki eriyik halinde mahlûm olan bu aside "Sülfüroz asid" denir. Formülünden ve tuzlarının halinden anlaşıldığı veçhile bu asid iki değerlidir.

Kükürt dioksidi sudaki eriyiğinde oksijen alır, şu halde indirgendir, organik boyaların rengini giderir, bu sebeple ipeğin, süngerlerin, hasır şapkaların ağartılması için kullanılır, şiddetli antiseptiktir, ve bundan ötürü fiçaların kükürtlenmesinde ve konservedilikte kullanılır.

SO₂, Oksidan maddeler vasıtası ile ve yüksek hararete havanın oksijeni ile kolaylıkla daha fazla oksidlenerek Kükürt triokside (SO₃) çevrilir. Sudaki eriyiği adi derecede bile oksijen ile birleşerek sülfürik asidine döner.

Kükürt trioksid SO₃.

Elde edilmesi : 1 — SO₂ yi oksijen ile birlikte ısıtılmış plâtin üzerinden geçirmekle :



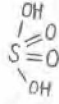
2 — Ferri sülfatı ısıtarak : $\text{Fe}_2 (\text{SO}_4)_3 = \text{Fe}_2 \text{O}_3 + \text{SO}_3$ elde edilir. (12).

Özellikleri : Renksiz, parlak iğnelerdir. Bunlar nem havadan hırsla su çekimlerler ve bu suretle sülfürik asid H₂ SO₄ haline geçerler.

İşte bahsımız konusu olan Murğul Bakır İşletmesi bacalarından çıkan SO₂ yağışlı ve rutubetli zamanlarda ve hattâ her zaman bitkiler üzerinde bulunan su ile temasa gelince suda erir ve sülfüroz asid tevellüt eder: $\text{SO}_2 + \text{H}_2 \text{O} = \text{H}_2 \text{SO}_3$. Bu formüle göre sülfüroz asid SO₂ nin sudaki eriyiğinde vardır, çünkü eriyik mavi turnsol kâğıdını kızartmakla asid reaksiyon gösterir, bu sebeple H- iyonlarını havi olması icabeder. Kolaylıkla oksijen alarak sülfürik asid haline döndüğü için şiddetli bir indirgendir; $\text{H}_2 \text{SO}_3 + \text{O} = \text{H}_2 \text{SO}_4$.

Eğer hava temasında bırakılacak olursa, ki fabrika civarındaki bitkilerde böyle olduğundan, yavaş yavaş havanın oksijeni ile birleşir ve sülfürik aside döner. Şu halde yukarıda verdiğimiz bilgilere göre fabrikanın bacalarından çıkan ve bitkiler üzerinde tesebbüt eden SO₂ bitkilerdeki nem ve su ile birleşerek sülfürik asid hasil oluyor.

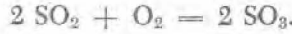
Sülfürik asid $H_2 SO_4$, Vitriol yağı- Zaç yağı, Acidum sulfuricum, Acide sulfurique.



Tabiatında bulunması : Bileşmiş olarak büyük miktarda gips ($Ca SO_4 + 2 H_2O$), ağır Spat ($Ba SO_4$), Sölestin ($Sr SO_4$), Kiserit veya acı tuz ($Mg SO_4$) halinde bulunur.

Elde edilmesi : Daima Kükürt dioksidi, katalizator karşısında havanın oksijeni ile oksitleyerek elde edilir.

1 — Knietşch'in modern kontakt usulü ile : Hava ve Kükürt dioksidi yüksek sıcaklıkta ($400^\circ C$) Vanadin üzerinden geçirilir. Vanadin oksidinin Kontakt etkisi SO_2 nin SO_3 e oksitlenmesini mucip olur.



Bu şekilde teşekkül eden SO_3 derişik sülfürik asid vasıtası ile yıkanarak kirlî gazlardan temizlenir. Bu suretle tüten sülfürik asid elde edilir. Bundan da sulandırmakla veya sulu asidle karıştırarak istenilen derecede kuvvetli sülfürik asid elde edilebilir.

2 — Kurşun odaları usulü : Bu usulde nitrik asid katalizatorlük işini görür.

Duvarlarda kurşun levhalarla örtülmüş olan odalara (piriti ve başka sülfürleri kavurarak elde edilen) SO_2 9 $H_2 O$ -buharı, hava ve HNO_3 sevk edilir.

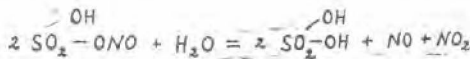
Piritin kavrulması ile SO_2 ile birlikte fazla havadan ibaret bir gaz karışımı hasıl olur:



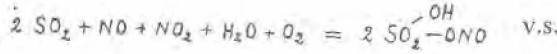
Bu gaz karışımı etrafı duvarla çevrilmiş odalarda; toz odalarında birlikte sürüklenen tozda kurtarılır ve sonra Glover -kulesine girer. Bu, aside karşı dayanıklı taşlarla örülmüş bir kule olup tepesinden nitrozo- asid denilen asid (azotoksitleri ile doyurulmuş sülfürik asid) akar. Sıcak kavurma gazları yukarıdan aşağı doğru akan asidden azotoksitlerini alırlar, bu esnada pek ziyade soğurlar ve sonra azotoksitleri ile birlikte kurşun odalara girerler, Odalara giren maddeler: SO_2 , azotoksitleri, nitrik asid, hava ve su buharı arasında esas itibarı ile aşağıdaki reaksiyonlar vukua gelir:

1 — Nitrik asid ve SO_2 nitrozil sülfürik asid (kurşun odalar billûrları) suretinde birleşirler: $SO_2 + HNO_3 = \begin{array}{c} \diagup OH \\ SO_2 - ONO \end{array}$

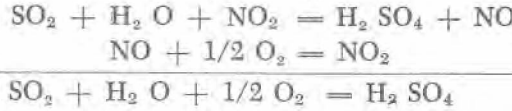
2 — Su, kurşun odalar billûrlarını $H_2 SO_4$ ile azot oksitlerine ayırılır:



No ve NO₂ azotoksitleri SO₂, havanın oksijeni ve su ile birlikte tekrar kurşun odalar billûrları verirler:



Şu halde kurşun odalar reaksiyonu aşağıdaki şema üzerine vukua gelir:



Yukardaki formüllere göre, azot oksitleri, prensip itibarile, sürekli bir devir yaprak reaksiyonda daima mevcut kalır ve kimyasal katalizatör ödevini görürler,

Kurşun odaların kalıntı gazları değerli azot oksitlerinden bir kısmını sürüklerler. Bunların kayıp olmasına meydan vermemek için kalıntı gazları Gay-Lussac- kulesinde sülfürik asitle yıkanılır, bu sonuncu azot oksitlerini nitrozil sülfürik asid teşkil ederek eritir. H₂ SO₄ içinde nitrozil sülfürik asid'in erimesi ile husule gelen bu eriyiğe nitroso-asit denir. Bunun içindeki azotoksitleri kurşun odalarının ön tarafında bulunan Glover -kulesinde aşağıdan gelen sıcak SO₂- gazı tarafından alınır (12, 15).

Özellikleri : -Saf sülfürik asid, renksiz kokusuz, koyu şurup (yağ) kıvamında bir sıvıdır; sudan daha ağır (yoğunluğu = 1, 830-1, 85), nem çeken, yakıcı (suyu almasından ötürü) bir maddedir. Sülfürik asidin su ile karıştırılmasında şiddetli bir sıcaklık- yayınması hasıl olur. Bir çok organik cisimler (kâğıt, odun, şeker, kumaşlar) sularının alınmasından ötürü kömürleşirler. Kurşun, Plâtin ve Altından başka hemen bütün mağdenler sülfürik asidde erirler. Bu esnada sulu sülfürik asid hidrojen, derişigi (kesifi) ise SO₂ hasıl eder. Derişik sülfürik asid çok nem kaptır ve hiç uçucu olmayan bir madde olduğu için desikatörlerde ve yıkama şişelerinde kurutucu olarak kullanılır. Sülfürik asid şiddetle ısıtılınca beyaz, kesif buharlar saçarak uçar. Sülfürik asid en kuvvetli asidlerden biridir, hemen bütün asidleri tuzlarından çıkarabilir ve kendisi onların yerine geçer. Kimya Endüstrisinin ekmeğidir. (Yıllık dünya istihali 15 milyon ton.)

Türk kodeksinde 1. Sülfürik asid, 2. -Ham sülfürik asid ve 3. Dilüe sülfürik asid olmak üzere üç şekli mevcuttur.

Sülfürik asidde iki H bulunduğundan iki bazlı bir asiddir ve iki bazlı olduğundan, hidrosülfatlar gibi asid ve sülfatlar gibi nötr tuzlar teşkil eder. Meselâ Patasyum hidrosülfat (K H SO₄) asid tuza ve potasyum sülfat (K₂ SO₄) ise nötr tuza iyi birer örnek teşkil eder.

Sülfürik asidin ağır mağdenlerle olan tuzlarına (ve hususile bunlar billür suyunu havi iseler) Vitriol denir, meselâ Fe SO₄ demir Vitriol, Cu SO₄ Baku vitriol v.s.

Sülfatların hemen hepsi suda erir, yalnız baryum sülfat ($Ba SO_4$) ve kurşun sülfat suda hiç erimez gibidir. Bundan baryum klorür analitik Kimyada sülfürik asidin yani SO_4 -iyonlarının aramasında kullanılır: $Ba Cl_2 + H_2 SO_4 = Ba SO_4$ (çökelek) + 2 HCl

Sülfüroz asid (Sülfidler) de $Ba Cl_2$ ile baryum sülfitten ibaret bir çökelek (rusup) verir, fakat bunlar sulu asidlerde meselâ H Cl de kolay eridikleri halde Baryum sülfat ($Ba SO_4$) çökeleği asidlerde ve alkalilerde erimez. Baryum sülfatı dahilinde kükürdün vücudu hepar deneyi ile belli olur.

Sülfürik asid patlayıcı maddeleri (nitrosellüloz, pamuk barutu), sun'i gübre (Amonyum sülfat) yapmak, boyalar ve sülfatlar elde etmek için kullanılır. (Baryum sülfat= Blanc fixe, sabit beyaz önemli yağlı beyaz boya).

Hekimlikte : -Sülfürik asid çok kerre vukua gelen zehirlenmelerden ötürü bir rol icra eder, bu suretle çok defa mide, bağırsak kanalı asid albumin teşekkülü ile dağlanır ve Katarrhal yangılanır(12). Sülfüroz asid evveleri sodyum tuzu halinde bilhassa besin maddelerinin muhafazası (Conserver) için kullanılırdı.

KÜKÜRT DİOKSİT — VE SÜLFÜRİK ASİDİN FARMAKOLOJİK — TOKSİKOLOJİK TESİRLERİ VE KULLANILMALARI

Kükürt dioksit, parazitler için çok kuvvetli bir zehirdir. O hususiyle uyuz böceklerini ve yumurtalarını uyuzlu hayvanlarda % 4 oranındaki bir gaz mahlutunun (karışımının) bir saat tesir icrasından sonra öldürür (Nöller'e göre gaz tedavisi) (4). Deride yaşayan diğer hayvansal parazitleri de, bilhassa bitleri, çabuk ve emin imha eder, Kükürt dioksidin antiseptik tesiri Antiparaziter olan tesiri yanında cüz'idir. Yaralar, Karahalar ve tırnak kanseri (Krapo) üzerinde Kükürt dioksidi kurutucu, takbis edici ve dağlayıcı (bir eskarın teşekkülü) tesir yapar (4,19), kezalik rutubetli deri üzerinde aynı suretle ($H_2 SO_4$ m teşekkülü) etkir.

Kaufmann (14); Kükürt dioksidin şimik action'ları çok kuvvetli olduğundan, o fevkalâde bir dezenfektandır. Kâfi dozlarda ve su buharı müvacehesinde, o bütün patojen mikropları öldürür ve diastasique fermentation,ları durdurur.

Kükürt dioksidin suda erimesi ile meydana gelen Sülfüroz asid antiseptik ve aynı zamanda kuvvetli yerel tahriş edici tesir yapar. (3).

Kükürt dioksit mukozalar için, bilhassa teneffüs yolu mukozası için çok muharriştir, 2, 4, 5, 7, 11. Kükürt dioksit teneffüs edildikçe, insanlar ve hayvanlar için tehlikeli bir zehirdir. O, Rhinitis, Laryngitis, Glottis Kramf, Pharyngitis, Trache'itis, Bronchitis, Bronchopneumonie, -Akciğer ödemi ve akciğer amfizemi hasil eder. Bundan maada göz Cornea tabakasında bir bulanıklık ve de-

ride bir dağlanma meydana gelebilir (dikkat gazlamada, gaz maskesi kullanınız).

Kükürt dioksit gazlama şeklinde (gaz hücreleri) Atlar, Sığırlar, Koyunlar ve köpekler için mükemmel bir uyuz ilâcıdır. %3,5-4 volum oranında SO_2 di havi gaz hücrelerinde birer saatlik üç defa bir gazlama uyuzu emin bir surette iyi der 4,19. Gaz konsantrasyonu kâfi değilse veya çok aşarsa o zaman noksan neticeler veya Kükürt dioksit ile zehirlenmeler husule gelir.

Atların kulları gazlamadan önce kırılmalıdır. Gazlama esnasında Atlar işememek ve pislememek için 24 saat evvel aç ve susuz bırakılmalı (gazlama esnasında oyalama ve sakinleştirme için yem verilmeli). Hayvanlar gaz hücrelerine kuru getirilmelidirler. Baş petrol yağı (lâmba yağı) veya diğer uyuz ilâçları ile tedavi edilmeli ve başın SO_2 ile temasına mani olunmalıdır (baş gaz nufuz etmeyecek şekilde iyice korunmalı). Gaz hücreleri gaz kaçırmıyacak surette kapalı ve kuru olmalıdır. Veteriner gazlama esnasında mevcut bulunmalıdır. ve bir gaz maskesi elinde olmalıdır. SO_2 kelliği de iyi eder, fakat gastrophylus larvlarını öldürmez. Deri, Anus ve Vagina vasıtası ile gazın emilmesi neticesi husule gelen SO_2 gaz zehirlenmeleri, hayvanları çabucak taze havaya götürmekle iyileştirilebilir. SO_2 nin teneffüsünden sonra ağır, çok defa öldürücü teneffüs yollarının yangılarına götürebilir. Toxité = zehirlilik - SO_2 İnsan, hayvanlar ve bitkiler için toksiktir. Kükürt dioksit 1 : 100.000 bir yoğunlukta bile olsa solunum aygıtı için elverişli değildir, 1 : 30.000 bir yoğunlukta boğucu ve öksürük refleksini uyarıcı tesir eder. Bir litre havada 3-5 miligram çabuk öldürücü tesir yaparlar, 1, 4-1, 7 miligram 1/2 -1 saat teneffüs edilirse derhal veya bir az sonra ölüm; 0,4 - 0,5 miligram aynı zaman zarfında hastalıklar hasıl ederler. 0, 06-0, 1 miligramı 6 saat müddetle teneffüs edilirse hiç bir önemli Symptom husule getirmez (Lehmann, Gefährlichkeit des Zylons. Münch. med. Wochenschr. 1920. bd. 67. S. 1517). 21, Starkenstein.

SO_2 nin toksik dozları

1000 Sm ³ havada	0,006 — 0,010	bulunursa: Salonum aygıtına muvafık değil,
" " "	0,010 — 0,015	Burun ve trakeada taharrüş.
" " "	0,020	dayanılabilir had.
" " "	0,030	Öksürük yapar ve tahammül edilmez.
" " "	0,050	İnsan için teneffüs olunamıyan.
" " "	0,060	6 saate fare için doz mortel.
" " "	0,080	20 dakikada fareyi öldüren miktardır.

Uyuzların tedavisinde Kükürt dioksidin kullanılması ile yapılan gazlamalarda derinin rutubetli ve yaralı olmasından, sülfüroz ve Sülfürik asidlerin şekkölü ve yaptıkları toksik etkilerden ve SO_2 nin teneffüs edilmesinden husule gelen zehirlenmelerin tedavisi için hastaları taze havaya nakil etmelidir. Bundan başka alkali mahlüller ve merhemler (magnezyum aksit, Sodyum bikarbo-

nat), keza ağrıları dindirmek için lokal anestetikler kullanılır. Akciğer ödemi hemen kan almakla ve deveranı düzenleyen ilaçları Kafein, Strofantin'i enjekte etmekle tedavi edilmelidir. Keza saf oksijen teneffüs ettirilmesi tavsiyeye şayan-
dır (15).

Tenefüs yollarının nezlelerinde SO_2 ile gazlama kontrendikedir.

Kükürt dioksit tırnak kanserinde (Krapoda) çok müessir bir dağlayıcı ilaçtır. Bundan başka SO_2 ile gazlama şap hastalığı virus'una karşı en iyi dezenfeksiyon ilacıdır. SO_2 nin sudaki mahlûlü sülfüroz asid, sülfidler veya hiposülfidler eriyikleri, uzun müddet muhafazası arzu edilen kadayraların çürüme ve kokuşmalarını durdurmak için toplar damara enjekte edilerek kullanılabilir. Kükürt dioksidi ratıp deride ve bitkiler üzerinde bulunan su ile birleşerek sülfüroz asit ve arkasından da sülfürik aside çevrilerek dağlanmalar ve zehirlemeler hasıl edebilir. Buna dair bir çok literatür mevcuttur. Buna dair daha fazla bilgi Fröhner'in 1927 senesinde neşir ettiği Toxikologie adlı eserinin 172,173 ve 174 inci sahifelerinde vardır.

Sülfürik asid : $H_2 SO_4$. Renksiz ve kokusuz, şiddetli ısıtılmakla buhar neşir eden, şurup kıvamında, % 94-98 saf asidi ihtiva eden, suda kolaylıkla eriyen bir mayidir. Ham sülfürik asid, berrak, renksiz veya esmerimsi renkli, yağlı en az % 94 sülfürik asidi havi bir mayidir. Dilüe sülfürik asid, Acide Sulfurique dilué, Acidum sulfuricum dilutum, berrak, renksiz, 5 kısım suya 1 kısım sülfürik asid dökerek ve karıştırarak meydana gelen, % 15, 6-16, 3 sülfürik asidi havi bir mayidir.

Sülfürik asid su çeken ve Albumini tahrir eden tesirinden dolayı en kuvvetli dağlayıcı ilaçlardan birsidir. 3, 4, 9, 10, 11, 14, 17, 18, 22, 23, 24, 26. Derişik sülfürik asid deri ve mukozalarla temasa gelince çok şiddetli bir ağrı hasıl ederek, dokuların tahribi ve kömürleşmesi neticesi esmer siyah ile siyah renkli birer dağ kabuğu (escarre) hasıl eder. Bu asidin tahripkâr tesiri, suya karşı büyük ilgisinden ve albumini koagule etmesinden ileri gelir. Bu asid organik maddelerle temasa gelince işbu maddelerde bulunan hidrojen ile oksijeni birleştirerek su halinde cezbeder ve maddeyi kömürleştirerek siyahımsı renkli bir (escarre) meydana gelir. Asid sülfürik ile dağlama (Cauterisation) daima çok ıstıraplı, derinlere ve mücavir kısımlara kadar yayılan unsur kayıpları bırakır. Dağ kabuğu kuru ve serttir (Koagulation nekrozu). Çok sulu, 1000 de 1-5 oranında sülfürik asid dağlayıcı değildir, fakat mukabbız (astrigent), Vaso constructeur, Hemostatique tesire maliktir. Saf ve derişik sülfürik asid dahilen sulandırılmış halde verildikte Diphteroidik olan gastroenteritis husule getirir. Bir asidin asid reaksiyonu, keza karakteristik olan asid özellikleri onun ihtiva ettiği hidrojen iyonları ile orantılıdır ve hidrojen iyonları ile tesir ederler 5, 9, 26. Bir asid suda ne kadar çok çözülmüşse, umumiyetle de o asidin tesiri o kadar

kuvvetlidir. Bundan maada burada suya ilgi derecesi, lipoid eritme (nüfuz kabiliyeti), yoğunluk, tesir derecesinin devamı v. s. esas tutulanlardır.

Asidler protoplazma zehirleridirler ve bundan ötürü antiseptik tesir yaparlar. 3,5. Asid ortamlar (vasatlar) içinde bakterilerin neşvüneması menedilir, bazı asidler vasıtası ile bakteriler imha edilirler. Sülfürik asid madensel asid olarak cüz'î antiseptik tesire sahiptir. Derişik olan sülfürik asidin dahilen verilmesinden sonra sindirim kanalı mukozasının dağlanması ve şiddetli gastroenteritis, midenin perforation'u ve peritonitis'in husule gelmesi ile, ölüm vukva gelebilir. Küçük dozlar halinde uzunca bir müddet verilirse iştihayı ve hazmı bozar, sürgün'e sebep olur, büyükçe miktarlar kolik ve ishal husule getirirler. Asidlerin emilmesinden sonra kan reaksiyonun asidleri tarafına doğru yerini değiştirmesi ve Acidose'in teşekkülü ile alkali ihtiyatının azalması vukua gelir. Asidler vasıtası ile ağır zehirlenmede oksijen sarfetme ve hararet produksiyonu düşer, ve dolaşım (deveran) ve teneffüs merkezleri felce uğrarlar. Kanın ve dokuların tampon mahlûlleri resorptiv olan asid tesirine karşı organizmayı çok uzun korur.

Sülfürik asid, nadiren de olsa, haricen dağlayıcı ilâç olarak yeni teşekküller, çatal kanseri (Krapo), fıtıklar ve dirsek iğromalarına karşı kullanılır, hasta olan kısımlara, % 1-2 mahlûlü, fırça ile sürülür (Hernie'lerde dikkat).

Dahilen sülfürik asid çok sulandırılmış şekilde, binde 1-5 oranındaki mahlûlü, fenol ile zehirlenmeğe (fenilsülfürüğin teşekkülü), kurşunla zehirlenmeye (Kurşun sülfatın teşekkülü) baryum klorürle zehirlenmeye (baryum sülfat teşekkülü) ve alkalilerle zehirlenmelere karşı antidot=panzehirdir. 4,17.

Dozları : Dahilen antidot olarak atlara 4 gr, Sığırlara 10 gr, Koyun, keçi ve Domuzlara 1-2 gr, Köpeklere 0,01-0,3 gr. veya 5-10 damla şekerli suda, Ada tavşanları ve kanatlara 0,05-0,1 gram verilir. 24.

Sülfürik asid teknikte diğer asidlerin (nitrik asidin.) bundan başka sodyum, mağnezium-, Çinko-, bakır-, ve demir sülfatlarının, klorürlerinin ve katran renkli maddelerin istihsali için kullanılır.

TOKSİKOLOJİSİ

Evcil hayvanlarda, asidlerle içerden zehirlenmeler insanların tersine olarak oldukça nadirdir. Ekseri vak'alarda, Atlarda ve Köpeklerde çokça görülen, dıştan olan deri dağlanmalarına ait olurlar. 25

Bu güne kadar sülfürik asid ile zehirlenmeler atlarda (Gerlach, Gerichtl. Tierheilk 1872) ve ineklerde (Bubendorf, Zündels Ber. 1883) Sülfürik asid şişelerinin sağlam paket yapılması için sarfedilen ve asidin içine kadar işlemiş olan, samanın ve otların hayvanlar tarafından yenilmesinden sonra ani olarak zuhur

ettiği bildirilmiştir. Bir vak'ada zehirlenme, Sülfürik asidin bira küsbesine ilâvesi ile husule gelmiş olduğu söylendi (Johne, Söchs. Ber. 1880). Atlarda ve Köpeklerde haricî dağlanmalar ve çatlamış sülfürik asid damacanları ile veya ev idaresinde sık sık kullanılan sülfürik asid (zaç yağı) ile çok defa husule gelirler. Atlarda sülfürik asid ile deride husule gelen dağlanma bazı defa da Ruam şüphesini uyandırarak insanı aldatabilir (Demmel, München Tierarztl. Wschr. 1912). 5 - (Fröhner-Völker).

Pathogenese (Pathogénie) : -Asidlerin tesiri bir taraftan onların Asiditesine (hidrojen iyonları konsantrasyonuna) ve diğer taraftan da Anion'un özel tesirine bağlıdır. 5. Sülfürik asid kuvvetli bir asiddir.

Sülfürik asidin Lokal—yerel, tahriş edici, yakıcı (dağlayıcı) ve doku tahrip edici tesiri ön plânda gelir 5, 7, 9. Asitler albümini, asit albüminatların teşekkülü ile tahrip ederler, lokal etkiler bu albümin rusubundan ile gelir. Bu da asidin tesir derecesine göre tahriş, dağlama ve yangı şeklinde olabilir. Hücre albümininin değişmesi (Asid albüminatların teşekkülü) ile nesiçlerin (dokuların) bir kısma tahribedilir, parşümene benzer bir görünüşte katı ve yanık kabuğu husule gelir, bu kabuk asiditet çok fazla değilse asidin daha ileri nufuzetmesine mani olur. Burada bir Keagulations nekrosu (Kuagulasyon nekrozu) mevzuu bahistir. Yanık kabuğu (eskar) çeşitli asidlerde muhtelif renklere maliktir, eskar, sülfürik asidin tesiri ile husule gelmiş ise ilkin beyazdır ve sonra kan damarlarının tahribi (kan renkli maddesinin dışarıya çıkması) ve onun Hematine çevrilmesi ile siyah olur 2, 3, 5, 7, 21. Kesif sülfürik asidin tesiri ile husule gelmiş ise, organların kömürleşmesi ile dağ kabuğu (eskar) önceden siyah olur. Buna mukabil nitrik asid eskarı sarıdır, hidroklorik asidinki ise beyazdır 5, 21.

Sülfürik asidin tesiri ile ölmüş olan nesiçlerin hududunda "hudutlanan yangı meydan gelir". Küçük damanlar (Kıl damarları) genişler, Arteriyel olan hiperemi ve nispi hararet yükselir; dolaşım rukûdete (Stase) kadar tedricen zayıflar, serum harice çıkması ve Leukositlerin muhacereti olur. Çıkan eksudat bağ dokusuna (nesci munzama) ait olan sür'atla çoğalma ile yanık kabuğunun atılmasına sebep olurlar. Unsur kayıplarına göre Granulation, epitelleşme ve nedbe teşekkülü meydana gelir. Vetireler ne kadar geniş olursa, şifa o kadar güç olur.

Lokal zehir tesir derecesi, Asiditetten maada asidin kalma müddetine ve bahis konusu olan mahallin hassasiyetine bağlıdır. Fizyolojik olarak asid reaksiyona ayarlanmış olan midenin ve Duodenum'un üst kısmından sarfı nazar edilirse, mukozalar haricî deriye nazaran asidlere karşı daha hassastırlar. Sülfürik asid zehirinin sindirim yolunda uzun müddet kalmasından dolayı bilhassa aşadaki organlar tehlikeye maruzdurlar: Ösophagus girişi, Kardia'nın üst yarı boşluğu, midede Pylorus, bağırsakta daralma mahalleri. O sathî olan madde ka-

yıplar, Erosion ve ulcus teşekkülleri ve Perforation'lar husule getirebilir. Nedbevî olan değışiklik vasıtası ile Stenos'lar, Dilatationlar ve Divertiküller geride kalabilirler.

Teneffüs (Solunum) yolu asid buharları ve sun'î sis yapan asidlerle veya gaz şeklinde anhidrid asid ile bilhassa tehlikeye maruz kalır; sonra asid, kükürt dioksidin ve SO₂ in ratıp olan teneffüs mokozasına teması ile teşekkül eder. Hattâ lokal dağlayıcı (kâvi) tesir, ilkin oldukça ciddi belirtilere götürmemiş ise bile, yangı hiperemisi vasıtası ile Akeiğer ödemi ve onun tali tezahüratı husule gelebilir. (Solunum yolu üzerinde asidlerin tesir icrasında hastalık şekli hakkında Kükürt dioksidi bakınız).

Bütün asid zehirlenmelerinde olduğu gibi sülfürik asid zehirlenmesinde de sekonder enfeksiyonun komplikasyonlarının tehlikesi küçümsenmemelidir. Bundan başka yangısel olan eksudat'ların tekrar emilmesi ile Autointoxication= otocentoksikasyon belirtileri teşekkül edebilirler.

Çok sulandırılmış ve kesafeti azaltılmış olan asidlerin büyükçe miktarları bazan da imtisalî (resorptiv) olan zehirlenmelere götürülebilirler. Şayet hayvanlara sulu olan asidlerin büyükçe miktarları dahilen bir defada verilirse, o zaman onlar kan alkaliliğinin kaybı neticesinde umumî asid zehirlenmeleri ile ölürler. Ölüm, kan açık surette asid reaksiyon göstermeden bile, vukua gelir. Kan alkali yedeğinin (ihtiyad) tam ve devamlı olan neutralisation'u (tadili), ölüme sevkedebilmek için, kâfi gelir. İnsanlarda kesif sülfürik asidin öldürücü dozu 4-5 gramdır. Asidlere karşı vücudun mukavemet kabiliyeti hayvan türlerine (cinslerine) göre farklıdır. Etçiller, ot yiyenlere nazaran daha büyük bir alkali ihtiyatına maliktirler ve binaenaleyh asidlerin daha büyük miktarını nötralize edebilirler. Geviş getirenlerde karn ve vücudun alkali ihtiyatı bilhassa cüz'î olduğundan ötürü, onların asidlere karşı mukavemet kabiliyeti azdır. 2, 5, 21.

Asidler ve keza sülfürik asid uzun müddet devamlı olarak verilirse, kronik zehirlenmeler de husule gelebilir; kuzularda bir çok aylardan sonra iskeletin ve etin kalsiyum tuzlarıncı fakirleşmesi meydana geliyor (Weiske). 5.

Hastalığın şekli (Symptomatologie) : -sülfürik asid sindirim kanalının bütün uzunluğunda şiddetli ağrı, muköz, ilkin beyazıntrak, sonra esmerimsi kanlı kusmalar yapar. İnsanlarda bir kaç saatta ölüm husule gelir, (2). Sülfürik asidle zehirlenme belirtileri derinin, keza dudakların ve ağzın mukozasının dağlanması ile birlikte sonradan husule gelen yangıdan, salya akmasından ve yutma güçlüğünden ibarettir. Aynı zamanda mide mukozasının dağlanmasından ötürü boğulma, kusma ve mide- bağırsak peristaltiğinin felci ile ağır kolik nöbetleri hasıl olur. Ölüm çok defa kalbin zayıflamasının ve derin koma belirtileri ile çok çabuk vukua gelir.

Sülfürik asid ile zehirlenmede otopsi âfet (Lesion)leri. -Dudakların, ağız boşluğunun, ösophagus'un ve mide mukozasının dağlanması neticesi ulseröz, Korrosiv Stomatitis, Pharingitis, Ösophagitis, Gastritis ve Enteritis mevcuttur. Midenin dahili cidarları siyahımsı ve kanlı bir mayi ile örtülüdürler.

Biz de sülfürik asidli gıdalar vermek suretile ölen tavşanlarımızın otopsi-sinde midede aym âfetleri gördük. Bazı defa da eskarlar, kırmızı plaklar, mide ve bağırsak perforationları tesbit olunabilir ve peritonitis bulunur. Hayvanlarda yem yolunun ve midenin tezayyüklere yani -Striktürleri daha nadir hasıl olur.

Tedavi : -Asidler vasıtası ile husule gelen her dağlanmada (yanmada), dağlayıcı ilâcın su ile veyahut daha iyisi Kolloid'ler vasıtası ile, süt ve muhat gibi tahriş dindirici mayilerle yoğunluğun azaltılması esash bir tedbirdir. Sülfürik asid deri ve mukoza üzerine dökülünce ilkin en iyi tedbir kuru bir bezle dökülen yerin silinmesi ve kurulanması lâzımdır. Ondan sonra haricî olan asid zehirlenmesinde, asidin su veya % 5 oranındaki sodyum bikarbonat mahlûlü ile esash bir yıkanması ve temizlenmesi yapılmalıdır. Sülfürik asidin uzaklaştırılması ve yoğunluğunun su ile azaltılması ve sulandırılması, bazı hallerde alkali ler (bazlar) ile yapılabilecek olan neutralisation'dan daha önemli ve daha kıymetlidir. Ondan sonraki tedavi nötr veya hafif alkali merhemler ile icabederse Pantocain'in ilâvesi yapılır. -Per oral olan asid zehirlenmesinde midenin yıkanması her zaman lâzım değildir. Çünkü çok defa tez kusmalar vukua gelir. Keza midenin yıkanması Perforation'un husule gelmesi ihtimalinden ötürü tehlikelidir. Sülfürik asidle içeriden vukua gelen zehirlenmelere karşı alkali karbonat tuzları ile nôtürleme tüşebbüsleri tehlikelidir, çünkü husule gelecek olan gazlar hucuma uğraran mide cidarının gerginliğini tehlikeli bir surette yükseltirler. Nötürlemek için yalnız ve yalnız magnezyum oksitten (Magnesia usta, magnesie hydratée) faydalanır ve sülfürik asid ve diğere asidleri nôtürlemek için en iyi nôtürleyici ve Antidot ilâc magnezyum oksittir.

Bundan başka muhatî, koruyucu ilâçlar, süt ve albumin verilir. -Ağrıları dindirmek için Afyon ve türevleri, morfin ve Scopolamin mahlûlü deri altına şırınga edilebilir. Sulu olan asidlerin büyükçe miktarlarının alınması ile husule gelen Acidose (Koma) belirtilerine karşı % 5 oranındaki sodyum bikarbonat mahlûlünden 1/2 saat zarfında at ve sığırların 1000-1500 cc; koyun ve keçilere 500-1000 cc; insanlara ve köpeklere 500 cc; kedilere 100-250 cc; toplar damar içine şırınga edilmesi uygundur. -Teneffüs yolu üzerinde asid tesir icralarının tedavisi kükürt dioksidle zehirlenme kısmında bahsedilmiştir. (o kısma bakılması).

Sülfürik asidin aranması : -Sülfürik asid, nitrik asid ve hidroklorik asid ile zehirlenmeler, her seyden evvel bu asidlerin husule getirmiş oldukları dağ kabukları (eskarları) nın karakteristik renkleri vasıtası ile ve eskarın kuvvetli re-

aksiyonu ve mide muhtevasından teşhis (ispat) olunabilir. Ondan sonra eskar, mide ve mutevasından asidler su ile maserasyonla çıkarılırlar ve Karakteristik reaksiyonları ile muayene edilirler.

1 — Sülfürik asid baryum klorür veya baryum nitrat eriyiği ile baryum sülfattan ibaret beyaz bir çökelek (rusup) verir, ki bu çökelek sulu hidroklorik-veya nitrik asidlerde erimez; bundan başka kurşun asetat mahlülü ile kurşun sülfattan ibaret beyaz bir çökelek hasil eder, ki bu rusup Amonyaklı şarap asid eriyiğinde kolay erir. 20.

Serbest Sülfürik asidin nitel (Kalitatif) araması bahis konusu olunca aşağıdaki reaksiyonlara baş vurulur :

1 — Bir çok organik cisimler derişik sülfürik asidle, su bırakarak ayrışır-lar ve bazan doğrudan doğruya bilinen bileşikler haline geçerler. Bazan da esmer ilâ siyah renkli kömür gibi cisimler hasil olur, ki bunların tabiatı tamamile bilinmiyor. Meselâ şeker ve odun sülfürik asidle kömürleşirler.

Serbest sülfürik asid ararken onun kömürleştirme tesirinden pek karakteristik bir özellik olarak faydalamlıdır. Derişik sülfürik asid şeker üzerine damlatılacak olursa şekerin adı ısıda bile siyahlandığı görülür. Sulu sülfürik asid bu reaksiyonu hasil etmez. Lâkin bir az şeker bir porselen kapsülceğizde (Lâşe kısımlarını veya elbise parçalarını veyahutta bitki aksamını su ile muamele ederek elde edilen) sulu sülfürik asidle su hamamında buharlaştırılacak olursa siyaha boyanma ve nihayet kömürleşme hasil olur. Pek az miktardaki serbest sülfürik asid le bile bu reaksiyon vasıtası ile meydana çıkarılabilir (1, 25).

2 — Bir kibrit çöpü ergimiş soda ile ıslatıldıktan sonra üzerine sülfürik asid veya sülfatlardan pek az bir miktar konularak büenzen lâmbası alevinde ısıtılırsa asid veya sülfatlar indirgenir ve sülfür teşekkül eder. Bu madde bir damla su ile ıslatılmış bir gümüş para veya levha ile temasa getirilirse gümüş sülfürden ibaret siyah bir leke hasil olur (Hepar reaksiyonu) 1, 20, 25.

Şüpheli madde sulu veya derişik sülfürik asid olduğu takdirde arama özel bir takım hazırlıklara lüzum kalmadan yapılır. Fakat asid elbise üzerinde, bitki kısımlarında, kumukta, lâşe kısımlarında ve bunlara benzer maddelerde bulunupta nitel ve nicel olarak tayin edilmek gerekiyorsa o zaman bazı hazırlıklara ihtiyaç hasil olur. Üzerinde şüpheli leke bulunan elbise ve bitki ve saire parçalarından değişik renk ile ve yenik manzaralarla dikkati çeken kısımlar kesilerek beher kadehinde damıtılmış su ile muamele edilir. Süzülen sıvıda doğrudan doğruya nitel ve nicel olarak sülfürik asid aranır. Kontrol maksadı ile maddenin lekesiz bir parçası da ayrıca muayene edilir. Bu muayenede serbest sülfürik asid reaksiyonları tabii görülmemelidir. Bu kontrol deneyinin yapılması pek lüzumludur. Çünkü kumaşları boyamak için asid reaksiyon gösterebilen sülfatlar mordant -müsebbit gibi kullanılır.

Bitkiler, laşe parçaları, kustumuklar, muhatı kütleler v. s. ilkin parçalanır. Üzerine damıtılmış su dökülür ve adi ısıda sık sık karıştırarak bir kaç saat kendi hallerine bırakılır; sonra bezden veya süzgeç kâğıdından süzülür. Suda erimemiş olan kısım su ile iyice yıkanır. Sülfürik asidin miktarının tayını isteniyorsa o zaman süzülen sıvı ile yıkanma suları belli bir hacme, meselâ bir litreye ulaştırılır ve bundan sonra 50-100 cm³ ü desi normal sut kostik ve sut kostik yoksa aynı orandaki potaskostik mahlülü ile titre edilir. Sıvının kalıntısı su hamamında buharlaştırılır ve soğutulduktan sonra üzerine iki katı mutlak alkol katılır. Bu suretle tuzların büyük bir kısmı, keza albumin maddeleri çökeler. Süzülen sıvı fazla su ile sulandırılır ve su hamamında alkolün hepsi uçuncaya kadar buharlaştırılır. Kalan sıvıya sülfürik asidin reaksiyonları tatbik edilir. I, 25.

1 — Mavi turnsolu şiddetli kırmızıya boyar, fakat mavi turnsol yalnız mağdensesel asidin hususi ile sülfürik asidin vücudu aşağıdaki reaksiyonlarla da mağdensesel asidin hususi ile sülfürik asidin vücudu aşağıdaki reaksiyonlarla da doğrulanmalıdır:

a) Metil violet'in sudaki eriyiği serbest sülfürik asid ile maviye boyandığı halde organik asidler veya asid tuzlarla bir renk hasil olmaz (8). İki damla asidi havi sıvıya I damla Metil violetten damlatılırsa maviye boyanır.

b) Ferri asetat ve çok cüz'î miktarda potasyum rodanür ikisi birlikte çok miktarda damıtılmış su ile muamele edilse ve eritse sarı renkli bir eriyik husule gelir. Bu eriyik bir madensesel asid (Sülfürik asid) ile muamele edildikte karakteristik kan kırmızı bir renk alır.

c) Ferri asetat, potasyum iyodür ve nişasta eriyiğini damıtılmış çokça su ile karıştırarak elde edilen eriyiğe bir mağdensesel asid sulu eriyiği katılrsa, iyodlu nişasta husule gelmesinden ötürü eriyiğin rengi mavi olur.

e) Sülfürik asidli sıvı Ba Cl₂ eriyiği ile Ba SO₄ den ibaret beyaz çökelek verir. Bu çökelek sulu hidroklorik -ve nitrik asidlerle erimez. Hepar reaksiyonu ile gümüş para üzerinde gümüş sülfürden ibaret karaciğer renginde bir leke hasil eder.

d) Kurşun asetat mahlülü ile Pb SO₄ den ibaret beyaz bir çökelek hasil eder ve bu çökelek amonyaklı şarap asidi eriyiği damlatılınca tamamen erir.

f) Bir az şeker bir porselen kapsülceğize sulu sülfürik asidle su hamamında buharlaştırılacak olursa siyaha boyanma ve nihayet kömürleştirme bakiyesi hasil olur ve pek az miktardaki H₂ SO₄ ancak bu reaksiyonla meydana çıkarılır.

11. -Sülfürik asidin nicel (Quantitatif) analizi ya gravimetrik olarak Baryum sülfat veyahut volumetrik $\frac{1}{10}$ n -potasyum hidroksit ile titration vasıtası ile ve indikator olarakta fenolftalein kullanmakla yapılır.

1000 Cm $\frac{1}{10}$ n -Potasyum hidroksit mahlülü $\frac{1}{10}$ Gram equivalent sülfürik asid = 4, 9 gr. H₂ SO₄ de tekabül eder. 1, 8, 25.

MATERİYAL VE METOD.

Sülfürik asidle zehirlenme, mahdud mesuliyetli Murğul Bakır İşletmesi izabehanelerinden çıkan dumanlar içerisinde bulunan % 1, - 4,5 SO₂ gazlarının civardaki otlara bulaşarak husule gelen sülfürik asidli otları yiyen sığırlarda 20.6.1952 günü görüldüğü 27.6.1952 günkü yazı ile bildirilmişti. Sözü geçen sığırların yedikleri otlardan birer miktar bir sandık içerisinde Analizi yapılmak üzere gönderildiği bildirilmekte ve bu otlar üzerinde Kükürt bileşikleri olup olmadığını, varsa sığırlara zarar verip vermiyeceğinin bildirilmesi istenmekte idi ve ilk esas çalışma materyalimizi bunlar teşkil etmekte idi.

Yukarıda adı geçen Murğul bakır işletmesi tarafından gönderilen, her tarafı tel çemberle sarılı büyük sandık açıldıkta: içerisinde fabrika civarından alınıp gönderilen ve sığırların ölümüne sebep olan, ayrı ambalaj kâğıtlarına sarılmış ot, mısır ve mısır sap ve yapraklar ile birlikte çıktı. Tartıldıkta mısır bitki numunesininin 4746 gram ve ot numunesininin ise 1375 gramdan ibaret oldukları anlaşıldı. Kükürt dioksit gazı havadan ağır olduğu için bacalardan çıkan



Sekil. 1. Mısır (Zea Mais) yaprakları üzerinde siyah sülfürik asit lekeleri (orijinal)

gaz rüzgârın estiği istikâmette fabrika civarındaki bitkilere tevazzu ederek; bükilerdeki su buharı rutubetli ve yağışlı zamanlarda su ile birleşerek Sülfüroz

asid ve buda havanın oksijeni ile zamanla sülfürik asid haline geçer. Mısır sap ve yaprakları üzerinde sülfürik asid siyah lekeler yapar. Şekil 1 de görüleceği üzere Mısır (*Zea Mais*) yaprakları üzerinde gayet tipik Sülfürik asidin dağlayıcı etkisi ile siyah lekeler husule gelmiştir. Bundan ötürü biz analiz metodlarımızı sülfürik asid aranması üzerine yönelttik.

Muayenesi istenilen mısır sap ve yapraklarının üzerinde siyah lekeleri ha-vi olan kısımlardan 100 gram almarak parçaladıktan sonra büyükçe geniş bir cam fanusa kondu. Üzerine 500 cc. damıtık su döküldü ve adı ısıda sık sık karıştırarak 24 saat kendi hallerine bırakıldı; sonra süzgeç kâğıdından süzüldü. Sıvının kalıntısı su hamamında buharlaştırıldı ve soğuduktan sonra üzerine iki katı mutlak alkol katıldı. Bu suretle tuzların büyük bir kısmı, keza albumin maddeleri çökelde. Süzülen sıvı 200 cc. su ile sulandırıldı ve su hamamında alkolün hepsi uçuncaya kadar buharlaştırıldı. 1, 25. Bu şekilde elde ettiğimiz sıvıya Sülfürik asidin reaksiyonları tatbik edildi ve sülfürik asid nitel arandı.

Analizi yapılması istenilen otlardan da 100 gram aldık ve mısırlarda yaptığımız metod'la kalan sıvıya sülfürik asidin reaksiyonları tatbik edilerek sülfürik asid nitel arandı. Bunlardan başka Çoruh İli Veteriner Müdürlüğünden doğruca Kürsümüze gönderilen 21.7.1952 gün ve 500-600 sayılı yazıda: Borçka ilçesine bağlı Murğuldaki Etibank bakır fabrikası bacalarından çıkan SO₂ gazının etraftaki köyler mer'a ve mezruatına bulaşarak bitkilere ve bitkileri yiyen hayvanların kokulu ishale tutulduğu ve zaman ile zayıflayarak öldükleri iddia edilmekte ve bunların Sülfürik asid ile bulaşmış otların yenilmesinden ileri geldiği sanılmakta; fabrika civarındaki üç köyden ayrı olarak alınan ot numunelerinin Toksikolojik analizleri ile Sülfürik asidin mevcut olup olmadığının, şayet mevcut ise bir kilo ottaki miktarının bildirilmesi istenmekte idi.

Üzerinde Çoruh kurşun mühürü olan ve ikinci muayene materyalimizi teşkil eden, tahta sandığı açtığımızda; derunundan ağızları sicimle bağlı, kartonlu, mühürlü ve kartonlarda Damar, Küre ve Petek isimleri yazılı, içerleri dolu üç bez torba, torbalarda açılınca içerlerinden otlar çıktı, Tarttığımızda Damar köyü ot numunesi 450 gr. Küre 670 gr; Petek köyünün ki ise 470 gramdan ibaret oldukları anlaşıldı. Toksikolojik analizlerine 5.8.1952 de başlandı.

a) Damar köyü ot numunesinden 100 gram alındı. İlk parçalandıktan sonra geniş ağızlı büyük bir cam kavanoza kondu. Üzerine 1 litre damıtılmış su döküldü ve adı ısıda sık sık karıştırarak 24 saat kendi hallerine bırakıldı; sonra süzgeç kâğıdından porselen kapsüle süzüldü. Suda erimemiş olan kısım su ile iyice yıkandı. Sülfürik asidin miktarının tayini de istendiği için süzülen sıvı ile yıkama suları bir litreye ulaştırıldı. Sıvı su hamamında 250 gram kalıncaya kadar buharlaştırıldı ve soğuduktan sonra üzerine iki kat mutlak alkol katıldı. Bu şekilde tuzların büyük bir kısmı ve keza albumin çökelde ve tek-

rar süzöldü. Süzülen sıvı damıtılmış su ile sulandırıldı ve su hamamında alkol'ün hepsi uçuncaya kadar buharlaştırıldı. Bu şekilde sülfürik asid reaksiyonları tatbik ve nicel analizi yapılacak sıvı elde edildi.

b) — Küre köyü ot numunesi de yukarıda Damar da açıkladığımız üsul de sülfürik asid reaksiyonları tatbik edilecek şekilde hazırlandı.

c) — Petek köyü ot numunesinden de 100 gram alındı ve Damar köyü ot numunesindeki metod'la Sülfürik asid reaksiyonları tatbik edilecek sıvı istihsal edildi.

DENEYLER VE ALINAN SONUÇLAR

A — şimik deneyler:

Muayenesi istenen mısır sap ve yapraklarının siyah lekeleri havi (şekil 1 de) kısımlardan maserasyon sonunda elde ettiğimiz sıvıya sülfürik asidin ayrıraçları tatbik edildi. şöyleki:

Mavi turnsol kağını batırđımızda, turnsol kağını şiddetli kırmızı renge çevirdi. Mavi turnsol kağı yalnız mağdensel asidlerle değil organik asidlerle de kırmızıya boyandığından sülfürik asidin vücudunu aşağıdaki reaksiyonlarla doğruladığ:

1 — Mavi turnsolu kırmızıya çeviren sıvımızdan 2 cc. alındı ve bir deney tüpüne kondu. Üzerine metil Violet'in sudaki eriyiğinden 5 damla damlattığımızda sülfürik aside has olan maviiye boyandı. Organik asidler veya tuzlarla bu renk husule gelmez.

2 — Sıvıdan 2 cc. bir deney tüpüne kondu. Üzerine ferri asetatın ve çok cüz'ı miktardaki potasyum rodanür karışımının çok sulu eriyiğinden 1 cc. ilâve ettiğimizde sülfürik asidle karakteristik kan kırmızı bir renk aldı.

3 — Sıvıdan 3 cc. üçüncü bir deney tüpüne kondu; üzerine Ba Cl₂ eriyiği damlattığımızda Ba SO₄ den ibaret beyaz bir çökelek verdi. Bu çökelek sulu hidroklorik ve Nitrik asidlerde erimedi.

4 — Baryum So₄ çökeleğinde Hepar deneyi ile gümüş para üzerinde gümüş sülfürden ibaret karaciğer renginde bir leke elde ettik.

5 — Sıvıdan 3 cc. başka bir deney tüpe alındı. Üzerine kurşun asetat mahlûlü ilâve ettiğimizde beyaz renkli kurşun sülfat çökeleği husule geldi. Bu çökelek üzerine amonyaklı şarap asidli mahlûlden damlattığımızda tamamen eridiği göröldü.

6 — Sıvıdan 10 cc. ve küçük bir parçacık çay şekeri bir porselen kap-sülceğizde su hamamında buharlařtırđımızda siyaha boyanma ve nihayet kömürleşme kalıntısı hasıl oldu ve pek az miktarı ki H₂ SO₄ ancak bu reaksiyon vasıtası ile saptanıldı.

7 — 100 gram mısır yaprak ve saplarının maserasyonu sonunda elde ettiğimiz sıvıda bulunan sülfürik asidin miktarını volumetrik metod'la tayin ettik ve bir kilo bitkide 2 gram ve 43 santigram sülfürik asid bulduk.

100 gram otun maserasyonu sonunda elde ettiğimiz sıvıya da sülfürik asidin reaksiyonları tatbik olundu. Adı geçen aside ait ayıraçlar ile hiç bir reaksiyon vermedi.

Yukarıdaki paragrafların tetkikinden de anlaşılacağı üzere gönderilen otta sülfürik aside rastlanılmamış; buna mukabil mısır yaprak ve saplarında sülfürik asid tesbit ettik. Bunu 19.8.1952 gün ve 186 sayılı raporumuzla adı geçen Murgul Bakır İşletmesi Müdürlüğüne bildirmiştik.

a) — Damar köyü ot numunesinin 100 gramının maserasyonu (1, 25) ile elde ettiğimiz sıvıya sülfürik asidin reaksiyonları tatbik edildi. Şöyleki:

1 — Sıvıdan 4 cc. tecrübe tüpüne kondu. Mavi turnsol kağıdını batırduğumuzda kırmızıya boyadı.

2 — Sıvıdan 3 cc. başka bir deney tüpüne kondu. Üzerine ferri asetat ve potasyum rodanürün çok sulu eriyiğinden 1 cc. ilâve ettiğimizde sülfürik asidle karakteristik kan kırmızı bir renk aldı.

3 — Sıvıdan 3 cc. üçüncü bir deney tüpüne kondu. Üzerine 3 damla metil violet eriyiği damlattığımızda sülfürik aside mahsus olan mavi renge boyandı.

4 — Sıvıdan 3 cc. başka bir deney tüpüne kondu üzerine $Ba Cl_2$ eriyiği damlattığımızda $Ba SO_4$ ten ibaret beyaz bir çökelek verdi. Hepar tecrübesi ile gümüş para üzerinde gümüş sülfürden ibaret karaciğer renginde bir leke husule geldi.

5 — Sıvıdan 2 cc. bir deney tüpüne kondu. Üzerine kurşun asetat mahlûlü damlattığımızda beyaz bir çökelek ($Pb SO_4$) husule geldi.

6 — Sıvıdan 15 cc. m^3 bir kapsülçeğize kondu ve içerisine yarım çay şekeri atıldı; su hamamı üzerinde buharlaştırdığımızda evvelâ siyaha boyanma ve sonrada kömürleşme husule geldi.

7 — Damar köyü otunun bir kilosundaki sülfürik asidin nicel analizi volumetrik metodla (1) tayin olundu. Otun bir kilosunda 2 gram 47 santigram sülfürik asid tesbit edildi.

b) — Küre köyünden alınan ve analizi için gönderilen otlardada damar köyündeki gibi analizler yapıldı. Nitel analizinde Küre köyü ot numunesinde de sülfürik asid bulundu. Küre köyü otunun nicel analizinde bir kilo otta 1,78 gram sülfürik asid saptandı.

C — Petek köyü ot numunesinde de diğer numunelerde olduğu gibi sülfürik asid bulundu ve bir kilo ot numunesindeki sülfürik asid miktarını 1,76 gram olarak tesbit ettik.

Hulâsâ: Yukarıdaki maddelerde yazılı analiz kısımlarının tetkikinden de anlaşılacağı gibi gönderilen 3 ot numunesi üzerinde yaptığımız toksikolojik analizlerde Damar, Küre ve Petek köyü otlarında sülfürik asid tesbit edilmiş ve Damar ot numunesinin kilosunda 2,47 gram; Küre numunesinde 1,78 gram; Peteğinkinde 1,76 gram miktarlarında sülfürik asid bulunmuştur.

Bu analiz sonuçlarımızı 9.10.1952 gün ve 222 sayılı raporumuzla adı geçen Çoruh İli Veteriner Müdürlüğüne bildirmiştik.

B — Biyolojik deneyler :

Çoruh Veteriner Müdürlüğünden gönderilen ve zehirlenmelere sebep olan; Damar, Küre ve Petek köyleri otlarından, çıkardığımız sülfürik asid ile 20 fare ve 4 tavşan üzerinde yaptığımız tecrübeler ve neticeleri aşağıda arz edilmiştir:

Fare deneyleri.

a) 14.10.1952 de elde ettiğimiz Damar numunesi sülfürik asidli sıvıya 100 gram buğday kondu ve buğdaylar açık havada 2 gün kurutuldu.

Deney 1. — Beyaz erkek fare. 2 aylık. 20 gram ağırlığında. Deneyin yapıldığı tarih 16.10.1952 Sabahleyin hayvana sülfürik asidi havi kurutulmuş buğdaylar verildi. İçecek suyuna 0,25 gr. Sülfürik asid kondu. Hayvan normal bir şekilde gıdasını yedi ve suyunu içti. 17.10.1952 de ishal gösterdi. 18.10.1952 sabahı saat 10,20 de Koma halinde idi ve saat 11,55 de öldü.

Otopside: ölüm sertliği teşekkül etmiş, deri altı damarları genişlemiş ve kanla dolu, kapillar kıl damarlarında kan oturmaları, Kan koyukırmızı renkte ve iyi pıhtılaşmamış idi. Ağız mukozası ve diğer mukozalarda yanık siyah lekeler, mide mukozası yangılı boş, mukozası üzerinde beyaz yanık renk ve yer yer kan oturmaları mevcut idi. Mezenterium damarları genişlemiş kanla dolu, Enteritis car. Acuta hemorrhagica, bağırsaklarda sulu ve kanlı mayi vardı. Karaciğer ziyadesi ile gevşek ve peteşiler mevcut, kalp pıhtılaşmamış kanla dolu; böbrekler hipertrofiye duçar olmuş ve böbreklerin Kortikal bölgesinde yer yer kan oturmaları mevcut idi. Ölüm sebebi: Autointoxication ve kalp durması.

Cedvel 1.

Deney	Hayvan cinsi	Yaşı	Ağırlığı	Deney tarihi	Ölüm tarihi
2	Erkek beyaz fare	1,5 aylık	15 gr.	16.10.1952	19.10.1952
3	Beyaz dişi fare	1,5 aylık	26 gr.	21.10.1952	23.10.1952
4	Beyaz dişi fare	3 aylık	23 gr.	21.10.1952	23.10.1952
5	Beyaz dişi fare	3 aylık	16 gr.	21.10.1952	23.10.1952

Yukarıdaki 1 numaralı cedveldeki farelere de birinci deneyde olduğu gibi Sülfürik asidli buğday ve su verildi. Birinci deneydeki fare gibi klinik belirtiler gösterdiler. Otopsilerinde de birinci denevdekiler görüldü.

Bu deneyler sonunda ölen farelerin mide, bağırsak ve muhtevisi, karaciğer ve böbrek parçalarından 20 gram alındı, iyice kıyıldıktan sonra 250 gramlık bir balona kondu ve üzerine 5 katı damıtılmış su ilâve olundu ve ara sıra çalkayarak 24 saat maserasyona terk edildi ve süzgeç kağıdından süzüldü. Süzülen sıvı 50 gram kalıncaya kadar su hamamında uçuruldu ve soğuduktan sonra üzerine mutlak alkol dökülerek tuzlar ve keza albumin maddeleri çöktürüldükten sonra tekrar süzüldü. Sonra alkolün hepsi uçuncaya kadar su hamamında buharlaştırıldı. Bu şekilde sülfürik asidin ayıraçlarını tatbik edeceğimiz bir sıvı elde olundu ve bu sıvıya sülfürik asidin ayıraçlarını tatbik ettiğimizde sülfürik aside has reaksiyonları verdi. Bu suretle laşe parçalarından sülfürik asidi tekrar meydana çıkarabildik.

b) Küre; c) Petek böyü numunelerinden elde ettiğimiz Sülfürik asitli sıvılar ile de buğdayları ıslatıp açık havada iki gün kuruttuktan sonra aşağıda cedvel 2 de işaret ettiğimiz gibi 10 fareye verdik. Fareler birinci deneyde açıkladığımız klinik belirtileri göstererek öldüler ve otopsi bulgularında birinci farede olduğu gibi idi.

Cedvel 2.

Deney No.	Hayvanın cinsi	Ağırlığı	Deney tarihi	Ölüm tarihi
1	Beyaz erkek fare	10 gr.	16.10.1952	18.10.1952
2	Beyaz dişi fare	20 gr.	"	"
3	" "	17 gr.	"	"
4	" "	20 gr.	21.10.1952	23.10.1952
5	" "	21 gr.	"	"
6	Beyaz erkek fare	15 gr.	16.10.1952	20. 10.1952
7	" "	20 gr.	"	"
8	" "	24 gr.	"	"
9	" "	20 gr.	21.10.1952	23.10.1952
10	" "	25 gr.	"	"

d) — Aynı zamanda 20.10.1952 de kontrol şahit tecrübelerde yaptık. Şöyleki:

Merck fabrikasının analiz için yaptığı 1,84 kesafetindeki Sülfürik asidden 3 gram, 100 gram damıtılmış suya ilâve edildi ve bu eriyiğe 100 gram buğday kondu, sonra açık havada ve güneşte iki gün kurutuldu. Bu buğdaylar 23.10.1952 günü aşağıda parantez içinde numaraları ve ağırlıkları yazılı olan (1.- beyaz erkek fare, 30 gram ağırlığında; 2.- beyaz dişi fare sırtı kılsız 20 gram ağırlığında; 3.- beyaz erkek fare 22 gram ağırlığında; 4.- beyaz dişi fare 25 gram ağırlığında; 5.- beyaz erkek fare kuyruğu kesik 27 gram ağırlığında) farelere yedirmeğe başladık. Fareler 26.10.1952 günü koma belirtileri içinde öldüler.

Otopsislerinde: evvelce numunelerden elde ettiğimiz, Sülfürik aside batırılmış buğdayları yiyen farelerin otopsislerindeki patolojik âfetler görüldü. Ölüm sebepleri: Autointoxication ve Kalp durması.

II. TAVŞANLARDAKİ TECRÜBELER

Tecrübe 1 — Beyaz dişi tavşan, 1,5 yaşında, 2350 gram ağırlığında. Tecrübenin yapıldığı tarih 26. Nisan. 1955. Sabahleyin hayvana üzerinden Kükürt dioksit geçirilmiş, sülfüroz ve sülfürik aside dönmüş % 3 Sülfürik asidi havi taze yonca otu yedirilmeğe başlandı. Hayvan 3 gün yoncaları iştiha ile yedi, 29.4.1955 iştihasızlıkla birlikte yutma güçlükleri mevcut idi. Bu ara şiddetli ishal de gösterdi ve 11 gün sonra büsbütün iştahı kesilmekle beraber, hayvan da şiddetli bir constipation vardı ve günler geçtikçe zayıflıyordu. Nihayet 14. 5.1955 cumartesi sabahı hayvanın derecesi 36,4 de düşmüştü ve hayvan koma halinde idi. ve aynı günü sabah saat 7,45 de ihtilâçlar gösterdikten sonra öldü. 14.5.1955 günü Patolojik-Anatomi Kürsüsünde yapılan otopside: ölüm sertliği Şekillenmiş, deri damarları genişlemiş ve kan ile dolu, kan koyu kırmızı renkte ve iyi pıhtılaşmamış.

Mezenterium damarları genişlemiş ve dolgun, ince ve kalın bağırsak serozaları kırmızı renkte, mide ve kalın bağırsaklar dolu, gergin görünüşte, midenin içinde fazla miktarda kılları da ihtiva eden oldukça kuru, fazla miktarda bir içerik, ince bağırsaklar içinde sarımsak renkte sümüksel bir içerik bulunmakta, mukozaları koyu kırmızı renkte ve kabarık manzarada, kalın bağırsaklar içinde kirli renkte, çok fazla miktarda ve gayet sert bir içerik bulunmakta idi.

Karaciğer ziyadesi ile gevşek ve sarımsak renkte, böbreklerin Kortikal bölgesinde yer yer kan oturmaları mevcut idi.

Patolojik-Anatomik teşhis: Dilatatio Ventriculi alimentaria secundaria, Constipatio Coli; Enteritis Cat. acuta; Degeneratio adiposa hepatis; Böbreklerin Kortikal bölgelerinde kan oturmaları.

Ölüm sebebi: Kalın barsak Konstipasyonu sonu Autointoxication ve kalp durması.

Tecrübe 2: Beyaz dişi tavşan. 1 yaşında, 2400 gram ağırlığında. Tecrübenin yapıldığı tarih. 26.5.1955 günü sabahı hayvana birinci tecrübeye olduğu gibi % 3 Sülfürik asidi havi taze yoncalar yedirilmeğe başlandı. Hayvan 4 gün yoncaları iştiha ile yedi ve % 1 Sülfürik asidli suyu da, su olarak içti. Diğer günlerde yemesi azaldı. 7.5.1955 de yavrusunu düşürdü ve yedi. 9.5.1955 günü kanlı ishal gösterdi. Günler geçtikçe zayıflamağa ve 13.5.1955 de hayvanda Konstipation başladı ve günler geçtikçe daha fazla zayıflayarak kaşektik bir

hale geldi. Nihayet 20.5.1955 cuma günü Fievrisi 36,1⁰ ye düştü ve koma halinde öldü. Otopsi âfetleri tecrübe birdeki gibi idi.

Ölüm sebebi: Autointoksikasyon ve kalp durması. Mide, barsak ve muhtevasında Sülfürik asid arandı ve Sülfürik asid tekrar bulundu.

Tecrübe 3 — Sırtı siyah karın altı beyaz renkli erkek Tavşan, 2,5 yaşında, 2237 gram ağırlığında. Tecrübenin yapıldığı tarih 20.5.1955 cuma günü, sabah saat 8,30 da hayvana ağızdan, 4 gram % 96 lık derişik Sülfürik asid 30 gram damıtılmış su ile karıştırarak, içirildi. Hayvanda 5 saat sonra ağız, yutak ve yem borusunun mukozalarının dağlanması neticesi olarak salya akması ve su içerken yutma güçlüğü ve daha sonraları, boğulma ve kusma alametleri görüldü. Mide ve barsak peristaltığının felci ile 21.5.1955 günü ağır kolik nöbetleri husule geldi ve hayvan derin koma alametleri, kalbin zayıflaması ve fievrinin 36⁰ ye düşmesi ile öldü.

21.5.1955 günü otopsisinde; Ulseroz Korrosiv Stomatitis, pharyngitis, Ösophagitis, mide yangısı mide mukozasının bazı yerlerinde beyaz yanık lekeleri ve pylor kısmında da siyah renkli yanık lekeleri görüldü. İnce bağırsaklar şiddetli hiperemik ve kanlı bir içerik ile dolu idi. Mezanter damarları kanla dolu ve kan pıhtılaşmış. Kalın bağırsaklardaki içerik sümüklü ve fena kokulu idi.

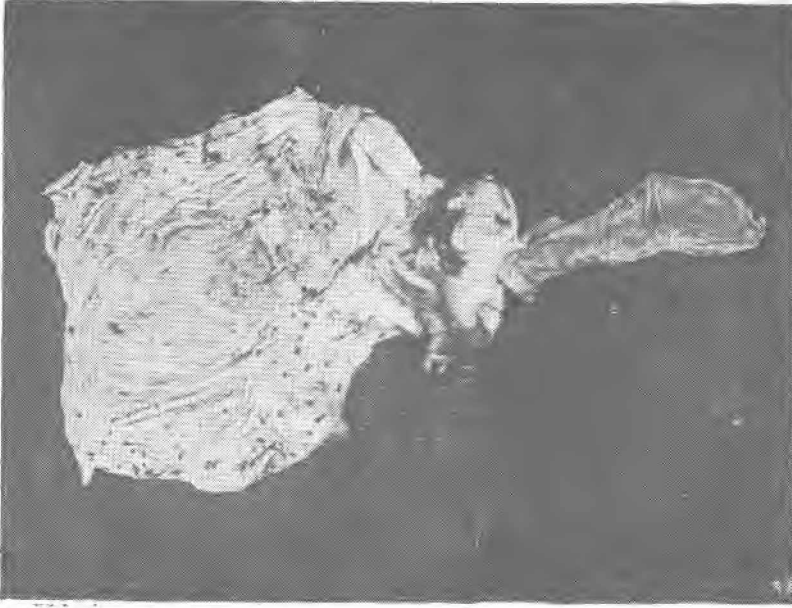
Karaciğer de yer yer peteşiler mevcut, kalpte kan pıhtılaşmamış idi.

Ölüm sebebi: Autointoxication ve kalp felci.

Tecrübe 4 — Siyah dişi Tavşan, 1 yaşında, 2600 gram ağırlığında. Tecrübenin yapıldığı tarih 26.4.1955. Sabahleyin hayvana içerisinde % 1 Sülfürik asidi havi yeşil yonca ve buğday yedirilmeğe başlandı. Hayvana aynı gıdalar müteakip günlerde de veriliyordu ve hayvan bunları iştiha ile yiyordu. 3.5.1955 günü hayvan iki yavru düşürdü ve yavrularını yedi. 20.5.1955 de ishal gösterdi ve 3 gün devam etti. 23.5.1955 günü Konstipasyon başladı ve hayvan günler geçtikçe zayıflıyordu. Hayvana % 1,5 Sülfürik asidi havi yeşil yonca, buğday ve suyu veriliyordu ve bu şekilde tecrübeye 10.6.1955 gününe kadar devam edildi. Hayvanda kaşeksi çok arttı. 12.6.1955 günü hiç bir gıda yiyemiyordu. 13.6.1955 de hayvan çok düşkün ve derin koma içinde öldü. Tartığımızda 1250 gram geldi, Hayvan 49 gün zarfında 1350 gram vücudundan kaybetti. 13.6.1955 te yapılan otopside:

Ölüm katılığı şekillenmiş deri altı kapillar damarları dolgun. Subseroz damarlar ve mezenterium damarları genişlemiş, Mide, ince, ve kalın barsak serozları kırmızı renkte, midenin içinde fazla miktarda esmer renkte hazmolanmamış kuru bir gıda kitlesi, midenin mukozası enine ve boyuna oldukça derin, kıvrıntılı olup üzeri koyu sümüksel bir madde ile örtülü, ve mukoza ötede be-

ride bir toplu iğne başı büyüklüğünü açacak şekilde şiddetli koyu kırmızı renkte olarak göze çarpmakta. (Şekil : 2)



(Şekil: 2) Sülfürük asidinden ileri gelen zehirlenme sonu ölen tavşanın midesi. Mukoza enine boyuna oldukça derin ve kıvrıntılı görünüşte, üzeri sümüksel koyu bir madde ile örtülü ve mukoza üzerinde ötede beride toplu iğne başı büyüklüğünde ve daha büyük kuagulasyon nekrozları ve kan oturmaları görülmekte (orijinal).

İnce barsaklar içinde sarımtırak renkte sümüksel bir madde mukozaların üzerine sıvanmış bir durumda idi ve mukozalar kırmızı renkte ve kabarık görünüşte ve duodenum mukozasında yer yer kan oturmaları mevcut idi. Kalın barsaklar içinde oldukça kuru katran manzarasında fazla miktarda bir içerik vardı ve mukozalar kırmızı renkte ve kabarık manzarada idi.

Karaciğerin kenarı kütleleşmiş, kesit yüzünden koyu kırmızı renkte bol bir kan sızmakta idi. Böbreklerin kortikal bölgesinde toplu iğne başı büyüklüğünde kan oturmaları mevcut idi.

Histolojik bakı.

Karaciğer: vena portakapillerleri ve kıldamarları genişlemiş ve kan ile dolu. Yer yer karaciğer dokusu içinde oldukça boyaları iyi almamış, şekilsiz kitleler ve bunlar arasında az sayıda leukosit'ler göze çarpmakta idi.

Böbrek: Böbrek dokusu içindeki kapillar damar ve diğer damarlar genişlemiş ve kan ile, dolu Kortikal bölgede yer yer oldukça geniş fuayeler halinde serbest eritrositler mevcut idi.

Böbrek üstü bezi: Kortikal bölgede ortalarında boyaları iyi almamış parçalı şekilsiz kitleler bulunan ve etrafında az sayıda leucosit'leri ihtiva eden fuayeler vardı.

Patolojik — Anatomik teşh's: Cachexie; Dilatatio ventriculi alimentaria Secundaria; Gastritis Cat. Chronica, Enteritis Cat. acuta; Mide ve ince bağırsak mukozalarında kan oturmaları. Constipatio Coli et Colitis Cat. acuta. Karaciğer de nekroz fuayeleri ve Hyperaemia hepatis passiva. Böbrek üstü bezinde nekroz fuayeleri.

Ölümlü sebebi: Konstipatio coli sonucu Autointoxication ve kaşeksi.

— DİSKÜSSİON VE NETİCE —

Murğul Bakır İşletmesi Müessesesi Müdürlüğü ve ayrıca Çoruh İli Veteriner Müdürlüğü tarafından gönderilen bitkilerde, hayvanların ölümlerine sebep olan sülfürik asidin mevcut olup olmadığının tesbiti ile, bir kilogram ottaki miktarının bildirilmesi istenmiştir. Mesainin evvelki kısımlarının tetkikinden de anlaşılacağı üzere hem bitkilere zarar veren ve hem de bu bitkileri yiyen hayvanlarda hastalık ve ölüm husule getiren sülfürik asid tesbit edilmiştir. Ve miktar tayını da titrasyon (1 — Autenrieth; 25 Yeğül) metodu ile yapılmış, Fabrikamın etrafında ve yarım saat doğu güneyinde bulunan (13); Damar köyünden alınan ve gönderilen bir kilogram otta, 2,47 gram, yarım saat batısında bulunan ve petek köyü civarından alınan bir kilo kuru otta 1,76 gram ve yine fabrikamın kuzeyinde olan ve yarım saat mesafede bulunan Küre köyü kuru otun bir kilogramında 1,78 gram sülfürik asid tesbit edilmiştir. Otlardan elde ettiğimiz saf Sülfürik asid ile muamele edip kurduğumuz buğdayları, Biyolojik tecrübeler kısmında da işaret ettiğim gibi farelere yedirdik ve fareler 2-4 gün içerisinde, Sülfürik aside has zehirlenme tablosu göstererek öldüler. Yanılmamak için de şahit fareler kullandığımız gibi 5 fareye de; Merck Fabrikasının sülfürik asidi ile muamele ettiğimiz ve kurduğumuz buğdayları yedirdik. Fabrika civarındaki otlardan tesbit ettiğimiz sülfürik asid gibi farelerde reaksiyon ve patolojik âfetler gösterdi ve ölen farelerin mide ve bağırsak muhtevi ve parçalarından tekrar H_2SO_4 çıkarılmıştır. Tavşanlara SO_2 gazı üzerinde tesebbüt etmiş ve sülfürik asid teşekkül etmiş otları ve buğdayları yedirmek suretile tecrübeler yapılmıştır. Biyolojik deneyler kısmında da işaret ettiğim gibi tavşanlarda hem sülfürik asidle acut ve hem de chronique zehirlenme hadisesi meydana getirilmiştir. Şu halde Kükürt dioksitle bulaşmış ve bilhassa yağışlı, fazla rutubetli havalarda otlar üzerindeki su ile birleşmiş ve sülfürik asid teşekkül etmiş otları yiyen hayvanlarda sülfürik asid ile zehirlenmeler ve ölüm husule gelir.

Analizlerimizden sonra verdiğimiz raporları tetkik eden Çoruh ili Veteriner Müdürlüğü adı geçen bakır fabrikası Müdürlüğüne 3 sığır ve 3 koyun aldı.

rarak tecrübeler yapmış ve bu mntkada yetişen otlar üzerinde Sülfürik asidin en fazla tesbit edildiği Damar köyünün otu bir sığra ve bir koyuna yedirilmiş koyun 11 inci günü ölmüştür; Sığrın ise 20 gün sonra zayıflamağa başladığı, 42 gün sonra Kaşektik ve yerinden kalkamayacak bir hale geldiği ve neticede etinden istifade için kesildiği bildirilmiştir (13- Karaoğlan H).

Çoruh Veteriner Müdürlüğü Sülfürik asitli otları yiyen hayvanlarda görülen araz ve otopside bulunan âfetler ile Sülfürik asid'le zehirlenme olayı husule geldiği mütalaâsında bulunmuş ve bunu da doğrulamak için Kimyasal Toksikolojik muayenemize baş vurmuştur. Bu kimyasal Toksikolojik muayenemizin kıymeti de buradadır. Bu muaynemizin vezifesi teyittir ve deliler üzerine kurulmuş olan Klinik semptomlar ve Anatomik değişiklikler diagnostik binasına son taşı koymuştur. Analizlerimizden sonra Sülfürik asid bulununca ve miktar tayini yapılnca Çoruh Veteriner Müdürlüğü ve Fabrika Müdürlüğü için ciddi-yetini anlıyarak gereğini yapmışlar ve hakikaten hayvanlarda ölümlerin sülfürik asidden ileri geldiğini tecrübeleri ile de teyit etmişler ve fabrika gerekli tazminatı hayvan sahiplerine vermiştir.

Ancak burada şunu da kayıt etmeği uygun görüyorum, ki normal halde, bütün hayvansal ve bitkisel organizmaların hepsinde sülfatlar ve bisülfatlar olduğundan ötürü, bitkilerin ve hayvansal maddelerin içerisinde serbest sülfürik asidin çıkarılması ve isbat edilmesi lâzımdır. (1). Organ kısımlarında, bitki kısımlarında bulunan sülfürik asidin nitel ve nicel olarak tayin edilmesi isteniyorsa o zaman bazı hazırlıklara ihtiyaç hasul olur, ki bu hazırlıklarda tarafımızdan yapılmıştır. Bitki kısımlarında gördüğümüz siyah ilâ esmer siyah lekeler kesilmiş bir fanusta damıtılmış su ile maserasyonu yapılmış ve süzmüş olduğumuz sıvıda doğrudan doğruya nitel ve nicel olarak sülfürik asid aranmış ve bulunmuştur. Kontrol maksadı ile de aynı bitkilerin lekesiz parçaları da ayrıca muayene edilmiştir ve lekesiz kısımlarda sülfürik aside rastlanılmamıştır. Bitki ve hayvansal kısımlarda organik ve inorganik asidler de mevcut olduğundan, sülfürik asidin teşhis ve tefrik etme reaksiyonları yapılmıştır. Elde ettiğimiz sülfürik asidle yeşil yoncalar ve buğdaylar muamele edilmiş, farelere ve tavşanlara yedirilmiş, klinik semptomlar ve patolojik Anatomik bulgulara incelenmiştir. Otopside bilhassa tavşanın bir tanesinin midesinde Koagülasyon nekrozları ve kan oturmaları görülmüştür. (Şekil 2.) yalnız hayvan türlerinde sülfürik asidin toksik dozlarının tesbiti imkânsız olduğundan toksik dozlar hakkında kesin rakamlar veremedim. Çünkü Sülfürik asidin asidlik derecesi ve konsantrasyonuna göre toksik ve letal dozlarında hayvan türlerine göre değişmektedir. (8).

Yurdumuzda hayvanlarda ilk defa sülfürik asidle zehirlenme olayları bu araştırmamız sonunda tesbit edilmiştir. Uzun zamandan beri üzerinde çalıştığı-

mız bu olayı neşir etmekle memlekete gerek ilim ve gerekse pratik bakımdan iyi bir hizmette bulunduğumuzu ümit ediyoruz. Her ne kadar Fabrika günde 40 tona yakın bakır istihsal ederek memleketimize büyük bir döviz kârı sağlıyorsa da, mahallen civarındaki bitkilere ve bitkileri yiyen canlılara da sıhhatleri bakımından zararlar vermekte ve fabrika bu zararları ödemektedir. Bacalardan çıkan SO_2 den istifade edilerek sun'î gübre yapılabilsen veyahutta Sülfürik asid elde edilebilse senede müesseseye milyonlar kazandırılır kanaatindeyiz.

Ö Z E T

Bu çalışma ile, Murğul Bakır İşletmesi bacalarından çıkan Kükürt dioksit gazları ile bulaşan, bitkilere zarar veren ve aynı zamanda bu bitkileri yiyen hayvanlarda, zehirlenmelere sebep olan, Sülfürik asidin Toksikolojik analizlerle (Kimyasal — Fiziksel ve Biyolojik yollarla) teşhis ve aranmaları araştırıldı.

Yukarda adı geçen Murğul Bakır Fabrikası Müdürlüğü tarafından, Fabrika civarından alınıp gönderilen ot, mısır sap yapraklarının Toksikolojik analizlerinde; Otta Sülfürik aside rastlanılamamış; buna mukâbil mısır sap ve yapraklarında Sülfürik asid tesbit edildi.

Çoruh İli Veteriner Müdürlüğü tarafından, Fabrika civarındaki üç köyden ayrı ayrı alınan ve gönderilen ot numunelerinin Toksikolojik tahlillerinde, Nitel olarak Sülfürik asid saptandı. Titrasyon ile yaptığımız nicel (Kantitatif) tahlillerde, metnin tetkikinden de anlaşılacağı üzere; petek köyü ot numunesinde 1,76 gram, Küre köyünde 1.78 gram ve Damar köyü otlarında ise 1 Kg. da 2,47 gram Sülfürik asid bulundu. Travayda bunlara ait etraflı izahat verildi.

Tecrübe hayvanlarına Kükürt dioksitli ve Sülfürik asidi gıdalar verilerek, görülen klinik belirtiler ile Patolojik — Anatomik bozukluklar da incelendi.

Memleketimizde Fabrika Sanayi gelişme yolunda iken, bu gelişmenin baltalanmaması ve aynı zamanda Fabrikanın daha ziyade kâr temin etmesi için, yapılacak küçük tesislerle. Kükürt dioksit gazından sun'î gübre veyahutta sülfürik asid elde edilme cihetine gidilmesini hatırlatmak çok faydalı olur kanaatindeyiz. Çünkü Fabrika halka senede bir milyon lira tazminat vermekten kurtulacak ve aynı zamanda bitki ve hayvan telefatinın önüne de geçilmiş olacaktır; ayrıca munakaşa konuları da ortadan kalkacaktır.

Murğul Bakır fabrikasının kuruluşu gününden beri, gazların etraftaki arazilere tesebbüt ederek bitkilere ve bu bitkileri yiyen hayvanların sağlıklarına zarar vermesi büyük bir problem idi. Kürsümüz yaptığı bu çalışması ve zamanında Fabrika Müdürlüğüne ve ilin Veteriner Müdürlüğüne gönderdiği analiz raporları ile bu meseleyi çözmekle çalışmadan beklenen amaca varmakla sağlığa büyük bir hizmette bulunduğu mütelâasındayız.

SUMMARY

We made toxicological examinations (physical, chemical and biological) for the detection of the sulfuric acid originating from the sulfure dioxide gas rising from the chimneys of Copper Factory in Murgul which contaminates the vegetations in that vicinity and causes the poisoning cases among the animal population grazing in that area.

These examinations which were carried out on the samples of hay and cern leaves and stems collected by the factory authorities from tahat area have indicated that the sulfuric acid was present only in corn leaves and stems but none in hay samples.

On the other hand, on the hay samples sent by the directory of the county veterinary service of Çoruh, we have been able to trace the presence of the sulfuric acid qualitatively. In the examinations which were carried out quantitatively by using the titration method, as described in detail in the text, indicated that the sulfuric acid contents were changing between 1.7 gr. in one sample (from Petek village), 1.78 gr. in the other (from Küre village), and 2.47 gr. in the third sample (from Damar village) pro kilogram of the material. In text full explanation is given.

Test animals were given feed -stuffs contaminated with sulfuric acid and sulfure dioxide and the clinical, pathologic-anatomical changes were studied.

It is suggested that, by setting up small installations it will be possible to convert this poisonous gas into artificial fertiliser or to work it out in the production of sulfuric acid will be highly economic and the development of the copper factories will not be hindered for the sake of health hazards. At the same time, the factory authorities will be saved of the indemnities payed to the people of that area which amount to million turkish liras annually and the conflicts between the factory and the people will come to an end.

Since the foundation of the Murgul Copper Factory, the detrimental effects of this gas both on the vegetations and the animal population were very serious. These problems were eliminated through the precautionary measures which were taken upon the results of our successful examinations and suggestions.

BİBLİOGRAFİE

- 1 — Autenrieth, W (1923): Die Auffindung der Gifte. 5 Auflage. Verlag J. C. B. Mohr/ Tübingen. S. 95-96; 273-274
- 2 — Douris, R. (1951): Toxicologie Moderne. Deuxième Editon. Vigot Frères, Editeurs. Paris. Pages 93-97; 249-251.
- 3 — Eicholtz, F. (1951): Lehrbuch der pharmakologie. 7 Auflage. Verlag/ Springen. Berlin. S. 417-421.
- 4 — Fröhner-Reinhardt (1950): Lehrbuch der Arzneimittellehre für Tierärzte. 18. Auflage. Stuttgart, Ferdinand Enke. S. 211-213; 327-329.
- 5 — Fröhner-Völke (1950): Lehrbuch der Toxikologie für Tierärzte. 6. Auflage Stuttgart, Ferdinand Enke, S. 47-50, 75.
- 6 — Fühner, H. (1943): Medizinische Toxilogie. Leipzig/ georg Thieme-S. 48-49.
- 7 — Fühner-Wirth-Hecht, G (1951): Medizinische Toxikologie. Dritte Auflage. Stuttgart/ George Thieme. S. 32-41-42.
- 8 — Gadamer, G. (1924): Lehrbuch der Chemischen Toxikologie. Zweite Auflage. Göttingen. S. 49-50, 80-83.
- 9 — Gebhardt, H. (1951): Grunriss der Pharmakologie Toxkologie und Arznei = Verordnungslehre. 15. Auflage. München. Müller/ Steinicke-verlag, S. 330-331.
- 10 — Heinz, R. (1907): Lehrbuch der Arzneimittellehre. Jena. Gustav Fischer-verlag. S. 35-39.
- 11 — Hesse, E. (1948): Angewandte Pharmakologie. 3 Auflage. Berlin. S. 10, 21-22.
- 12 — Hopff, H. (1949): Grundriss der Anorganischen Chemie. 11. Auflage- München Müller/ Steinicke — verlag. S. 71-77.
- 13 — Karaoğlan, H. G. (1953): Bakır Fabrikası dumanının Bitki ve Hayvan sağlığına tesiri. Ankara. Türk Veteriner Hekimleri Derneği Dergisi Yıl: 23. Sayı: 78-79. S. 657.
- 14 — Kaufmann, M. (1910): Traité de Therapeutique Vétérinaire. Asselinet Houzau. Paris. Pages, 335-338.
- 15 — Lespagnol, A. (1950): Pharmacie Chimique avec les preparations Industrielles des Medicaments. 3/me. Edition. Paris. Pages. 40-42.

- 16 — Loeper, M. Lesure, A. (1948): Formulaire de Therapeutique et de Pharmacologie. 36 e Edition. Paris. Page. 433.
- 17 — Meyer Und Gottlieb, (1936): Die experimentelle Pharmakologie. Berlin und Wien.
- 18 — Möller (1947): Pharmakologie. 3. Auflage. Basel. Benno schwabeverlag, S. 519-522.
- 19 — Nicolas-Brion, A. (1952): Vade-Mecum du vétérinaire. Formulaire Vétérinaire de Pharmacologie, de Thérapeutique et Hygiene 9 eme. Edition. Paris. Pages 370-371.
- 20 — Riesenfeld, E./H. (1940): Manuel pratique de chimie Mineral. Traduit de l'Allemand par Felahlim et Guéron. Paris. Parges 84-86.
- 21 — Starckenstein-Rost-Pohl, (1939): Toxikologie. Berlin und Wien. Urban/Schwarzenberg-verlag, S. 6; 29, 70, 86-87; 98.
- 22 — Steinmetzer, K. (1951): Pharmakologie für Tierärzte. 2 Auflage. Wien. urban Schwarzenberg-verlag, S. 240 und 260.
- 23 — Tiffeneau, M (1947): Abrégé de Pharmacologie. 6 e Edition. Vigot Frères-Editeur. Paris. Pages 151-152.
- 24 — Uebele (1954): Handlexikon der Tierärztlichen Praxis. Pharmakologie. Stuttgart. Medica-verlag; S. 106-107.
- 25 — Yegül, F. (1945): Toksikoloji. İkinci bası. Ankara. S. 103-104, 105, 106, 107.
- 26 — Zung, E. (1932): Eléments de Pharmocodynamie Spéciale. Paris. Masson et Cie, Editeurs. Pages. 372-373; 726, 741, 743, 811, 910, 959. 970, 1006, 1025 et 1028.