

## DENEYSEL OLARAK ZEHİRLENEN YERLİ TAVUK VE YABAN GÜVERCİNLERİMİZDE ÇİNKO FOSFÜR (ZİNC PHOSPHİDE) ÜN KİMYASAL TESBİTİ ÜZERİNDE ARAŞTIRMA

Mustafa GÜLEY

Fare ve ratlar'la savaşta çeşitli kimyasal maddeler denenmiştir. İkinci Dünya savaşından sonra çok eski zamandanberi kullanılan fosfor yerine daha çok çinko fosfür (Zinc phosphide) ( $Zn_3P_2$ ) kullanılmağa başlanıldığından fare zehirlemek için hazırlanan yemlerin hayvanlar tarafından yenilmesiyle ve daha fazla olarak evcil kanatlı hayvanlar arasında zehirlenmeler görülmüştür (1,3,5,7,8).

Son senelerde, toksikolojik analizleri yapılmak üzere kürsümüze gönderilen ölü hayvan materyalinden çinko fosfür aranması sık sık istenilmektedir. Bu maksatla, lâboratuvar imkânlarımıza uygun bir metodun denenmesine ve marazi maddelerdeki zehirin ölümden ne kadar sonra tesbit edilebileceğinin araştırılmasına lüzum hasıl olmuştur.

Çinko fosfür siyah renkte ve ağır bir tozdur. Suda az erir, sarımsak veya karpit'e benzer bir koku neşreder. Karpit'in kokusu da içindeki çinko fosfür'den ileri gelmektedir. Bu koku ayrışma sonu husule gelen fosfor'lu hidrojen ( $PH_3$ ) (phosphine) gazının kokusudur. İnsan ve evcil hayvanların hoşuna gitmez fakat fareleri kendine çektiği bildirilmektedir (2).

Fare zehirlenmelerde kullanılan yemler, % 2,5—5 nispetinde çinko fosfür ihtiva eden ıslanmış ekmek, haşlanmış taneler ve sosisle hazırlanırlar.

Çinko fosfür'le zehirlenme, bu maddenin sindirim kanalında veya rutubet etkisi ile parçalanması neticesi husule gelen fosforlu hidrojen ile olur. Ticarettteki çinko fosfür biri çabuk diğeri yavaş parçalanarak fosforlu hidrojen veren iki fraksiyon ihtiva eder. Yavaş parçalanan fraksiyon toksikolojik analizi mümkün kılmaktadır (8).

Çinko fosfür'ün; insan, sığır, koyun, keçi, domuz, köpek ve kedi için per os öldürücü dozunu McGirr (6) 20—40 mg/Kg (her kilo canlı

ağırlık için 20—40 mg.), Garner (3) Blaxland ve Gordon'a atfen evcil kanatlılar için 20—30 mg/Kg olarak bildirmektedir.

#### **Zehirlenme gösterileri :**

Çinko fosfür'le husule gelen zehirlenmelerde görülen semptom'lar özel değildir. Belirli iştahsızlık ölüme kadar devam eder. Karın ağrısı, ruminantlarda timpani, bazan sulu pisleme, lethargy ve coma sonu ölüm husule gelir. Bizim zehirlediğimiz tavukların ekserisinde coma'dan önce başlar arkaya doğru sırt üzerine büküldü. İnsan ve memeli hayvanlarda görülen asfeksi hali kuşlarda husule gelmemektedir. Convulsion'da görülmez. Ölüm memelilerde 48—72, kuşlarda 24 saatta meydana gelir (6).

#### **Otopsi :**

Otopsi'deki patolojik değişikliklerin görünüşü de özel değildir. Kadavra'da strikni, zehirlenmesinde görülen gerginlik hali mevcuttur (7). Seksiyon'da genel olarak akut bir toxaemia tablosu görünür. Organlarda; venöz konjestiyon, kapillar yırtılmalar, kalbin sulcus coronarium'unda peteşiler, intra lobüler akciğer ödemi, karaciğerde büyüme ve yağ dejenerasyonu ve gastro-enteritis (bazan hemorajik) göze çarpar. Böbrekler şişkin ve konjestiyone'dir. Sidik kesesinde peteşiyal hemorajiler mevcuttur. Enteritis daha ziyade ince bağırsakların ön kısımlarında, çinko fosfür'ün ölüme kadar ulaşabildiği kısımlarda görülmektedir. İnflamasyon'un şiddeti zehir alındıktan sonraki yaşama müddetine bağlıdır. Midenin açılmasıyla ve bilhassa kuşlarda kursak ve taşlğın açılmasıyla fosforlu hidrojen'in karpite benzer karakteristik kokusu derhal fark edilir. Bazan zehir miktarının azlığında bu koku fark edilmez.

Fitzpatrick ve McGirr (2) evcil hayvan nevilerindeki özel olmayan bu post mortal bulguları tafsilâtıyla bildirmişlerdirdir.

#### **Diagnosis :**

Çinko fosfür zehirlenmesinin teşhisi, zehirlenme gösterilerinin ve anatomo-patolojik bulguların özel olmaması yüzünden, ancak kimyasal olarak ve fosforlu hidrojen'in tesbiti ile mümkün olabilmektedir. Bu gaz, mide ve bağırsakların açılmasıyla uçacağı için analizin otopsi-den sonra hemen yapılması veya muhteviyatların hava almayan kaplar içinde, kuşların hiç açılmadan ve acele olarak lâboratuvara gönderilmesi icap etmektedir (3,5,6,8).

#### **Tedavi :**

Akut çinko fosfür zehirlenmesinin tedavisi yoktur. Hastalığın sebebi bulununcaya kadar ölüm husule gelmektedir.

## MATERYAL VE METOD

### Materyal :

Analiz materyali olarak Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Kürsüsünden temin edilen saf çinko fosfür'le öldürülen 10 tavuk (30 mg/kg), 10 yaban güvercini (40 mg/kg) nin taşlık, kursak ve bağırsak muhteviyatları kullanılmıştır.

Çinko fosfür tavuk ve güvercinlere ıslanmış ekmeğe içine konarak verilmiştir.

### Âletler :

250—300 cc Erlenmeyer balonu ve ağzına lâstik mantarla oturtulmuş çift baloncuklu emniyet hunisi, 1—2 cc lik pipetler.

### Analitik maddeler :

- 1 — % 1 Permanganate de potassium mahlülü.
- 2 — Acide chlorhydrique concentrée.
- 3 — 5/N acide sulfurique'le hazırlanmış % 2,5 ammonium molybdate eriyiği.
- 4 — % 15 sodium bisulphite ile hazırlanmış % 0,25 aminonaphthosulphonique acide reaktifi. Reaktifin erimesi için karışıma yeter miktar % 20 sodium sulphite ilâve edilmiştir.

### Metod :

Metod, çinko fosfür ihtiva eden materyalin sulu hidroklorik asid ile ısıtılması sonu çıkan fosforlu hidrojenin potasyum permanganat tarafından absorbe edilmesi ve böylece teşekkül eden fosfat'ın redükte edilmiş phosphomolybdique bileşiği haline çevrilmesi ve fazla potasyum permanganat'ın redükten madde ile dekolorize edilmesi esasına istinat eder. Neticede teşekkül eden mavi rengin yoğunluğu fosfat ve dolayısıyla çinko fosfür'ün miktarıyla orantılıdır (8).

### Deneyler :

10—20 gram kursak, taşlık veya bağırsak muhteviyatı erlenmeyer balonuna konduktan, 100 cc distile su ilâve edilip güzelce karıştırıldıktan sonra üzerine 20 cc derişik hidroklorik asid ilâve edildi. Erlenmeyer'in ağzı, daha önce içine 2 cc % 1 potasyum permanganat mahlülü konmuş emniyet hunisi ile kapatıldıktan sonra balon aspest üzerine oturtularak kaynama noktasına kadar ısıtıldı ve bu andan itibaren 1—2 dakika kaynatıldı. Emniyet hunisi balondan ayrılarak içindeki permanganat küçük bir cam huni yardımı ile bir deney tüpüne alındı ve iki

defa 2 cc distile su ile çalkanarak bu yıkama mahsülü de deney tüpüne kondu. Üzerine 1 cc ammonium molybdate, 1 cc aminonaphthosulphonique acide reaktifinden ilâve edildikten sonra tüp eller arasında çevrilerek karıştırıldı. Materyalin içindeki çinko fosfür'ün miktarına bağlı olmak üzere değişik tonda ve haftalarca devam eden mavi renk teşekkül etti. En koyu renk kursak muhteviyatları ile, en açık renk bağırsak muhteviyatlarıyla elde edildi.

Her deneyde analitik maddelerden müteşekkil bir tüp kontrol olarak kullanılmıştır.

Kursak ve taşlık muhteviyatları otopsi'yi müteakip cam kapaklı şişeye konmak suretiyle, ayrıca tavuk ve güvercinler hiç açılmadan bir ay hatta bir buçuk ay müddetle oda derecesinde saklanarak muayeneye arzedildi. Bu müddet sonunda da materyalde çinko fosfür'ün tesbiti mümkün olmuştur. Analiz maddesi konulmuş balona arseniyoz asid ve bakır rendesi koymakla Reinsch deneyi (4) de aynı zamanda yapılabilmektedir.

### TARTIŞMA VE SONUÇ

Fosfor'la husule gelen zehirlenmelerde fosfor Mitscherlich metoduyle aranır. Mitscherlich deneyi çinko fosfür'le negatif sonuç vermektedir (5). Arsenikli hidrojen elde etmekte kullanılan Marsch aygıtında, çinko fosfürden elde edilen fosforlu hidrojenin alevi yeşile boyaması da özel olarak kabul edilemez.

Açılarak muhteviyatların sıkı cam kapaklı şişelerde muhafaza edilmesiyle veya hiç açılmadan oda derecesinde saklanmış kuşların birinci derecede kursak olmak üzere kursak, taşlık ve daha az olarak bağırsak muhteviyatında çinko fosfür'ün mevcudiyeti bir buçuk ay sonra bile Salt (8) metoduyla belirli bir şekilde tesbit edilmiştir.

Analizin selâmeti bakımından kuşların açılmadan veya kursak, taşlık ve bağırsakların iki uçtan ligatüre edilerek ağzı iyi kapalı kaplarda ve mümkünse serinde saklayarak lâboratuvara acele olarak gönderilmesi doğru olur.

Metod, Erlenmeyer balonu içine bakır rendesi koymak suretiyle Reinsch deneyinin (4) de aynı zamanda yapılmasına, dolayısıyla arsenik aranmasına da imkân vermektedir. 1—2 mg miktarındaki çinko fosfür'ün mevcudiyetini açığa çıkaracak kadar hassas ve fosforlu hidrojen için özel olması dolayısıyla de ayrıca kıymeti haizdir. Husule gelen mavi rengin dayanıklılığı, belirli ve değişik miktarda saf çinko fosfür'le elde edilen ve ağzı kapatılan tüplerin renkleriyle meçhul maddeden elde edilen rengin kıyaslanması sonu miktar tayini yapmak da mümkündür.

## Ö Z E T

Çinko fosfür'le deneysel olarak zehirlenmiş tavuk ve güvercin kursak, taşlık ve bağırsak muhteviyatındaki zehir Salt (8) metodu ile kolay ve kesin olarak meydana çıkarılmıştır. Oda derecesinde muhafaza edilmiş cam kapaklı şişe içindeki kursak ve taşlık muhteviyatı ile açılmamış tavuk ve güvercinlerin kursak ve taşlık muhteviyatlarının bir buçuk ay sonunda yapılan muayenelerinde de çinko fosfür'ün mevcudiyeti tesbit edilebilmiştir. Metod Reinsch deneyinin (4) de aynı zamanda yürütülmesine elverişlidir. Belirli miktardaki çinko fosfür'le elde edilen mavi rengin zehirlenerek ölen hayvan materyalinden husule gelen renkle mukayese edilmek suretiyle miktar tayini de yapılabilir.

## S U M M A R Y

Zinc phosphide from crop and gizzard contents of experimentally poisoned (pigeons 40 mg/Kg, fowls 30 mg/Kg body weights) animals is detectable by the method of Salt (8) even more than a month later (45 days), kept (in an airtight container or all bird unopened) in the room temperature.

Method also allow to carry out Reinsch test for arsenic detection at the same time.

The method consists of heating the material containing Zinc phosphide with dilute hydrochloric acid and absorbing the liberated phosphine in potassium permanganate. The phosphate thus formed is then converted into a reduced phosphomolybdic compound and the excess potassium permanganate is decolorised by the reducing agent.

Procedure : 2 ml of 1 per cent. Potassium permanganate solution is introduced into the twobalbs of safety funnel. 10—20 g of crop or gizzard contents are put in 300 ml of Erlenmayer flask, 100 ml of distilled water, 20 ml of concent. Hydrochloric acid are added and the flask is stoppered with safety funnel, and the contents mixed by shaking. Then brought to boiling point over a moderate bunsen flame. After boiling 1—2 minutes the funnel is removed and the permanganate transferred to a test-tube. The funnel is rinsed out twice with 2 ml. of distilled water and the washings are added to the permanganate in the tube. 1 ml. of 2,5 per cent. ammonium molybdate in 5 N sulphuric acid, then 1 ml. of aminonaphthosulphonic acid reagent (0,25 per cent. 1,2,4-aminonaphthosulphonic acid in 15 per cent. Sodium bisulphite with sufficient 20 per cent. sodium sulphite added to effect solution) added and the contents of the tube mixed by inversion. The colour

obtained indicates approximately the amount of phosphide present in the quantity of sample taken.

The blue colour obtained from the unknown material can be compared with the known ones (prepared previously) for rough quantitative analysis.

#### L I T E R A T Ü R

- 1 — **Becker, K.:** Über Haustiervergiftungen durch Rattengiftköder und die Frage, ob Wildratten erbrechen. *Berliener und Münchener Tierärztliche Wochenschrift*, 8.101 (1949).
- 2 — **Fitzpatrick, R.J. and McGirr, J.L.:** The toxicity of rodenticides. II Red squill and Zinc phosphide. *Vet. Rec.* 67, 142 (1955).
- 3 — **Garner, R.J.:** *Veterinary Toxicology*. I Ed. London: Baillière Tindall and Cox. 124, 125 (1957).
- 4 — **Güley, M.:** Reinsch deneyi ve Veteriner toksikolojik analizlerde değeri. *Veteriner Fakültesi Derg.* VII. 4. 237 (1960).
- 5 — **Kühn, W.:** Toxikologische phosphoranalysen. *Monatshefte für Veterinermedizin*. 9/7. 168 (1954).
- 6 — **McGirr, J.L.:** Zinc phosphide. *XVth International Veterinary Congress Proceedings*. P.I. Vol. 1. 479 (1953).
- 7 — **Orr, A.B.:** Poinsoning in domestic animals and birds. *Vet. Rec.* 64. 339 (1952).
- 8 — **Salt, F.J.:** Detection of zinc phosphide. *The Veterinary journal* Vol. 101. 111 (1945).