

Konu 25. KİMYASAL ve BİYOLOJİK SİLAHLAR

Hasar yapıcı-yakıcı (vezikan) maddeler

Bu grupta **azotlu** (HN, nitrojen mustard) ve **kükürtlü** (HD, күкүrtlü mustard) **hardal gazları**, **arsenikli bileşikler** (MD, PD, ED, L), **oksim bileşikleri** (CX) ve **hardal ile arsenik bileşiklerinin karışımları** (HL, HT) bulunur. Bu maddelerden bazıları Tablo 25.1.1 ve yapısı Şekil 25.1.2’de verilmiştir.

Bu maddeler deri, göz, mukoz zarlar, akciğerler ve kan şekillendiren yapılara etkirler. Bazıları kokulu, bazıları da kokusuzdur. L ve CX temas ettiği yerlerde hemen ağrıya sebep olurlar. Hardal gazlarının etkileri birçok saat gecikmeyle ortaya çıkar. Genellikle hayati tehlike oluşturmazlar; ama, sağaltım yapılmadığında, yüksek sıklıkta ölüme yol açabilirler.

$S(CH_2CH_2Cl)_2$ Kükürtlü hardal gazı (Yperit)	$RR'N(CH_2CH_2Cl)_2$ Azotlu hardallar	$CHCl:CHAsCl_2$ Lewisit
$R \begin{array}{c} + \\ \diagup \\ N \\ \diagdown \\ R2 \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \\ \\ CH_2 \end{array}$ Etilenimonium iyonu (Episulfonium iyonu)	$CH_3N(CH_2CH_2Cl)_2$ Azotlu hardal	$N(CH_2CH_2Cl)_3$ HN-3
Şekil 25.1.2		

Bu maddeler genellikle sıvı halde kullanılırlar. Sıvılarla temas edildiğinde veya buharları deri, göz veya solunum yollarını etkilediğinde, bu kesimleri irkiltir-yakar ve içleri 1-1.5 L irinli-iltihap toplanmış yaralar oluşturur. Yaralar öldürücü değildir; ama, iyileşmesi zor ve zaman alır. Yaralara iyi bakılmadığında ikincil enfeksiyonlardan ölüm oluşur. Yakıcı maddeler kalıcı etkilidir ve rüzgar-altı mesafeleri 10 km dolayındadır.

Kontrol sınırları

Hasar yapıcı maddelerden bazılarının zehirsiz-zararsız miktarları Tablo 25.1.4’de verilmiştir.

Tablo 25.1.4. Bazı sinir zehirlerinin kontrol sınırları.

	Genel toplum, 72	İşçiler, 8
--	------------------	------------

Madde	saat mg/m ³	saat mg/m ³
H, HD, HT	1x10 ⁻⁴	3x10 ⁻³
L	3x10 ⁻³	3x10 ⁻³

Hardal bileşikleri

Bunlar **H** (hardal), **HD** (kükürtlü hardal, aynı zamanda, HS), **HN** (azotlu hardal) kısaltılmış isimleriyle bilinirler.

Bunlar ilk kez Birinci Dünya Savaşı esnasında kullanılmıştır. İtalyanlar 1930'lu yıllarda Ceza-yir'de, Mısır 1960'lı yıllarda Yemen'de, Irak 1980'li yıllarda İran ve Kürt gruplarına karşı kullanmışlardır. Bu maddeler, düşman birliklerinde hastalığa ve ölüme yol açma yanında, savaş-taki hareketlerini kısıtlamak için tam koruyucu elbiseler giymelerini sağlamak için de kullanılırlar.

Etki şekilleri

Hardal bileşikleri son derece irkiltici-yakıcı ve etkin alkileyici maddelerdir. Vücutta oluşan **episülfonium iyonu** hücrelerdeki amino, tiyol, hidroksil, birincil fosfat grupları ile kolayca tepkimeye girer; böylece, nükleik asitler ve hücre zarları ile proteinlerin yapısının bozulmasına ve hasara yol açarlar. Bu etkileri ile mutajenik ve karsinojenik etki (özellikle solunum sisteminde olmak üzere) de oluştururlar. DNA zincirinde yaptıkları çapraz bağlarla DNA çiftinin ayrılmasını engellerler; böylece, DNA sentezi ve hücre bölünmesini önlerler.

Kükürtlü hardal [2,2'-Di(klorodietil) sülfid, Yperit, HD]

Özellikleri

Bu damıtılmış hardaldır; D simgesi bunu ifade eder. HD berrak, renksiz, hardal veya sarımsak kokulu, suda az ama organik çözücüler ve yağda iyi çözünen irkiltici sıvıdır (Şekil 25.1.2). Er-

gime noktası 13-14°C, kaynama noktası 215-217°C (>149°C'de parçalanmaya başlar), buhar basıncı 0.11 mmHg'dir. Normal sıcaklıkta uçuculuğu azdır ve buharı havadan ağırdır; toprak ve katı yüzeylerde uzun süre kalır. H kısaltması ile bilinen kükürtlü hardal %20-30 arasında kirletici madde (özellikle kükürt) içerir. Tahta, lastik, boya, plastik gibi maddelere nüfuz edebilir. Soğuk iklimlerde uzun süre kalıcılık gösterir. Sağlam deriyi bile çabuk (1-4 µg/dk/sm²) geçer.

Zehirliliği

Havada 150 mg/m³ miktarda 10 dk içinde ölüme sebep olur. Sıvı halde deri yoluyla ÖD₅₀ 100 mg/kg dolayındadır. Ölüm oranı genellikle %2-3 dolayındadır; ölüm 5-10 gün içinde akciğer yetmezliğinden ileri gelir.

Etkisi

Sıvı veya gaz halinde maruz kalındığında bu madde deri, mukoz zarlar, göz, solunum yolları ve sindirim sisteminde hasara sebep olur. Deri, göz ve solunumla ilgili etkileri gecikerek (2-24 saat sonra) ortaya çıkar; bu sebeple, maddeye maruz kalan kişi hızla sağaltıcı tedbirleri alamaz. Hasarlı yerlerden kolayca ikincil enfeksiyonlar söz konusudur. Mutajenik ve karsinojenik etkilidir. Yüksek sıklıkta kronik bronşite ve bağışıklık sistemi hasarına sebep olur.

Solunum sistemiyle ilgili olarak, maruziyet durumuna göre 2-24 saat içinde irkilti, ödem, hasar, nekroz gibi etkiler oluşur; ölüm sebebi solunum yetmezliğidir.

HD'ye maruziyeti takiben, deriyle ilgili belirtiler (ödem, kızarıklık, şişme gibi) gecikmeli olarak (2-18 saat sonra) ortaya çıkar; deride kalıcı renk değişikliği oluşur; bu kesimler mekanik hasara çok duyarlıdır.

HD'ye en duyarlı organ gözdür; gözde önce herhangi bir belirtiyeye yol açmaz; ama, şiddetli maruziyeti izleyen 1-2 saat, orta derecede maruziyeti izleyen 3-6 saat, hafif maruziyeti izle-

yen 4-12 saat sonra irkilti, göz yaşı akıntısı, ışığa bakamama, gözde kuruma ve ağrı ile korneada ülser oluşabilir. Hafif göz yangısı halinde 1-2 haftada, şiddetli halde 2-5 haftada, korneal ülser halinde 2-3 ayda iyileşme oluşabilir. Gözdeki hasarın şiddetli olması halinde, görüşte kalıcı bozukluk oluşur. Maruziyeti takiben maddenin gözden hızla uzaklaştırılması hasarı önleyebilir.

HD'ye maruziyeti takiben, 24 saat sonra seste kısımla ve hatta tümüyle kaybolma oluşabilir. Özellikle geceleri olmak üzere, öksürük, ateş, solunum güçlüğü gibi belirtiler dikkat çeker; bunlar 1 yıl, hatta daha uzun süre kalabilir.

HD ile bulaşık gıda maddelerinin yenilmesi veya suyun içilmesini takiben bulantı, kusma, karın ağrısı, kanlı sürgün, su kaybı neticesi genel durgunluk ve yerden kalkamama oluşabilir.

Sistemik olarak genel huzursuzluk, durgunluk, kırgınlık ve anoreksi dikkat çeker. Solunumla ilgili bozukluklardan ölüm oluşur.

Sağaltım

Derideki eritem gibi bozuluklara karşı, kılların kesilmesini ve giysilerin uzaklaştırılmasını takiben, %0.5 sodyum hipoklorit, sabun ve su en iyi maddelerdir. Hasar vb durumlarda yaranın su veya tuzlu suyla temizlenmesini takiben, %10 mafenid veya gümüş sülfadiazinli krem veya merhemler faydalıdır. Gözle ilgili bozukluklarda %2 sodyum bikarbonatla yıkama ve steroidli-antibiyotikli damla veya merhemleri yararlıdır. Solunum yollarıyla ilgili bozukluklarda öksürük kesiciler, sıcak buğulama ve antibiyotikler kullanılabilir. Derideki yaraların iyileşmesi esnasında dikkati çeken şiddetli ağrı günde 3 kez 200 mg miktarda verilen karbamazepinle bastırılabilir.

HT karışımı

Özellikleri

Bu ağırlık esasına göre %60 HD ve %40 T'den "*bis*-(2-kloroetilsülfid)monoksit" oluşan bir karışımdır (Tablo 25.1.1). Toprakta son derece kalıcıdır; HD'den daha az uçucu ve daha dayanıklıdır.

Etkileri

Bu HD'den daha etkindir; deride kabarcık yapma ve solunumla öldürücü olma etkinliği HD'den daha güçlüdür. Gözler çok duyarlıdır; HT'ye maruziyet sürekli göz hasarıyla sonuçlanabilir. HD'den dolayı, muhtemel mutajen ve karsinojen bir maddedir. T son derece güçlü bir mutajendir.

Azotlu hardal bileşikler (Nitrojen mustard, HN)

Bunlar β -kloroetilaminler diye de bilinirler. Bu maddeler 1920'li yılların sonu ve 1930'lu yılların başında sentezlenmişlerdir. Azotlu hardal yağının bileşiminde çok sayıda madde vardır; bunlardan **2,2'-diklorotrietiamin** (HN-1), **2,2'-dikloro-N-metildietilamin** (HN-2), **2,2',2''-triklorotrietiamin** (HN-3) diye bilinen üç bileşik kimyasal savaş için hazırlanmıştır.

Bunlardan HN-1 önce siğilleri uzaklaştırmak için hazırlanmıştır; ama, sonradan güçlü bir kimyasal silah olduğu anlaşılmıştır. HN-2 önce askeri amaçla hazırlanmış fakat sonradan kimyasal sağaltımda kullanılmıştır. HN-3 askeri amaç için üretilmiştir.

Azotlu hardallar renksiz-sarı-renkte, bileşik çeşidine göre değişen kokulu, yağlı, buharları havadan ağır, yavaş yavaş uçucu sıvıdır; karbontetraklörür, dimetilformamid, karbonsülfür gibi çözücülerle karışabilir. Suyla tepkimeye girer ve beklemekle parçalanır.

HN-1

Bu bayıltıcı balık veya küf kokulu, renksiz-soluk sarı renkte, 170.08 molekül ağırlığında, yağlı sıvıdır. Suda çok az çözünür; ama, alkol ve diğer organik çözücülerle karışabilir. 194°C'de kaynayan (>194°C parçalanma noktası), -34°C'de donan, buhar Basıncı 0.25 mmHg (25°C) olan bir maddedir. 68°C'de demirde aşınmaya sebep olur.

HN-2

Bu soluk sarı renkte, yüksek yoğunluklarda meyvemsi, düşük yoğunluklarda sabun kokulu, 156.07 molekül ağırlığında, yağlı sıvıdır. Çözünme özellikleri bakımından HN-1'e benzer. Bileşiğin kaynama noktası 75°C, donma noktası -60 - 65°C, buhar basıncı 0.427 mmHg(25°C)'dir.

HN-3

Bu reksiz-soluk sarı renkte, kokusuz-hafif acıbadem kokulu, dayanıklı (>256°C'de parçalanır), 204.54 molekül ağırlığında, suda çözünmeyen, yağlı sıvıdır. Bileşiğin kaynama noktası 256°C, donma noktası -3.7°C, buhar basıncı 0.01 mmHg(25°C)'dir.

Zehirlilikleri

HN bileşikler son derece zehirlidir; fare, sıçan, köpek gibi hayvanlarda Di yolla ÖD₅₀ 1-2 mg/kg arasında değişir. Havada zamana göre ÖY₅₀ HN-1 ve HN-3 için 1500 mg/dk/m³, HN-2 için 3000 mg/dk/m³tür.

HN-3'ün sıçanlarda ÖD₅₀'si deri yoluyla 5 mg/kg, Di yolla 0.7 mg/kg dolayındadır. İnsanlarda 4-6 mg miktarlarda bulantı, kusma ve sürgüne yol açar.

Etkileri

HN buharları deri, göz ve mukozalar için son derece irkilticidir; deri ve mukozalardan emilerek sistemik bir zehirlenmeye de yol açabilir. Etkileri birkaç dk içinde başlar; ama, 6 saate kadar gecikebilir de. Tek sefer maruz kalınması bile gözler için irkilticidir; şiddetli yangı, korneal hasar, ışığa bakamama gibi etkiler görülür. Böyle bir durumda solunum ve deriyle ilgili olarak

pek belirti dikkat çekmez. Uzun veya kısa süreli maruziyet halinde deride 2nci ve 3üncü dereceli yanıklar oluşabilir.

Bu maddeye maruz kalanlarda birkaç saat içinde solunum yolları mukozasında hasar oluşur; kalıcı öksürük ve birkaç hafta süreli ateş görülür. İnsanlarda 2-6 mg azotlu hardal bulantı ve kusmaya yol açar; $ÖD_{50}$ 'ye yakın dozlarda, özellikle şiddetli kanlı sürgün vb belirtilere ve gecikmiş tipte ölüme sebep olur.

Azotlu hardal kemik iliğini ileri derecede baskı altına alır; tüm kan hücreleri azalır. Bağışıklık sistemini baskılar ve karsinojenik (IARC'de Grup 2A) ve mutajenik etkilidirler.

Sağaltım ve korunma

Azotlu hardal bileşiklerine maruz kalan deri, göz gibi yerler 1-2 dk içinde, 5-10 dk süreyle bol suyla yıkanmalıdır. Sıvı halde maddeye maruz kalan deri vb yerler ile giysiler bol sabunlu suyla veya %0.5 sodyum hipoklorit ile yıkanmalıdır.