

Metallerin Çevresel Etkileri -III

Aybars GÜVEN, Özgenur KAHVECİOĞLU, Güldem KARTAL, Servet TİMUR

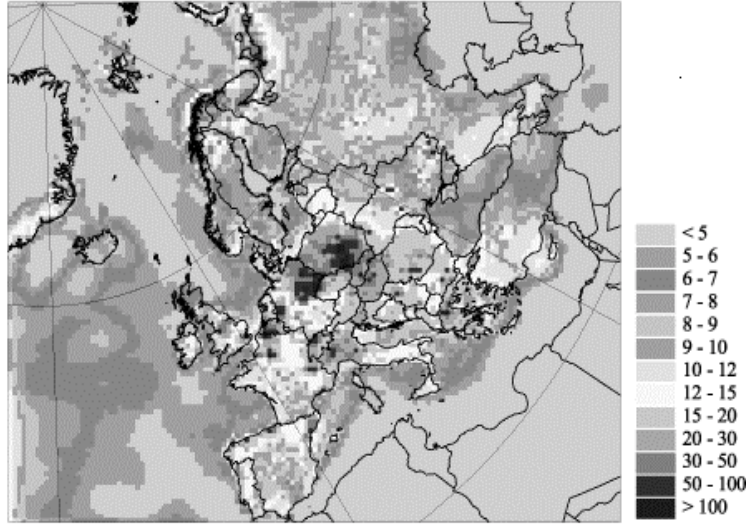
İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

Metallerin çevresel etkilerinin ele alındığı bu makale serisinin üçüncü ve son bölümünde ağır metallere civa, arsenik, antimon, berilyum, selenyum, tellür ve talyumun toksikolojik etkileri ele alınmıştır. Bu makale serisinin sonunda okuyucuların ülkemizde de şimdilik büyük bir sorun olan çevre kirliliği ve ortamlardaki ağır metal kontaminasyonlarının flora ve fauna için ne kadar tehlikeli oldukları hakkında genel fikir sahibi olduklarına inanıyoruz. Geri kazanımın, uygun atık depo sahalarının oluşturulmasının, her türlü sanayi kolları için arıtım tesislerinin kurulmasının, en basit örnekle kullanılmış pillerin doğaya atılmamasının; en az üretim yapmak, sanayileşmek kadar önemli olduğu bu çalışmanın ortaya çıkmasındaki temel düşünceyi teşkil etmiştir. Anlatımlarda tıbbi terimler kullanılmaktan özellikle sakınılarak, mümkün olduğunca genel bilgi seviyesinde ve anlaşılır kalıplarla bu metallerin ve bileşiklerinin negatif etkileri, vücutta nerede akümüle oldukları ve verdikleri zararlar genel hatlarıyla ele alınmıştır.

Civa (Hg)

Çok eski çağlardan beri insanlığın bildiği bir metal olan civa oda sıcaklığında sıvı durumda ($T_{erg.} = -38.89\text{ }^{\circ}\text{C}$) bulunan metallere bir tanesidir. 14.06 g/cm^3 yoğunluğu ile ağır metaller grubunun bir üyesi olan civa periyodik cetvelin 2B grubunda bulunan bir geçiş elementidir. Yerkabuğunda ortalama 0.08 ppm oranında bulunan civa deniz suyunda $3 \times 10^{-5}\text{ ppm}$ civarında bulunmaktadır. Doğal civa içeriği havada $0.005 - 0.06\text{ ng/m}^3$; bitkilerde $0.001 - 0.3\text{ }\mu\text{g/g}$ (genelde $< 0.01\text{ }\mu\text{g/g}$) seviyelerindedir. Şekil 1’de atmosferik civa dağılımı gösterilmiştir [1-3].

Civa endüstride gerek metalik olarak gerekse organik ve inorganik civa bileşikleri olarak termometrelerde, bazı metallere üretim proseslerinde, ilaç sanayiinde, diş tedavilerinde dolgu malzemesi olarak, laboratuvar uygulamalarında, boya sanayiinde ve kağıt sanayiinde kullanılmaktadır. Ancak günümüzde civa



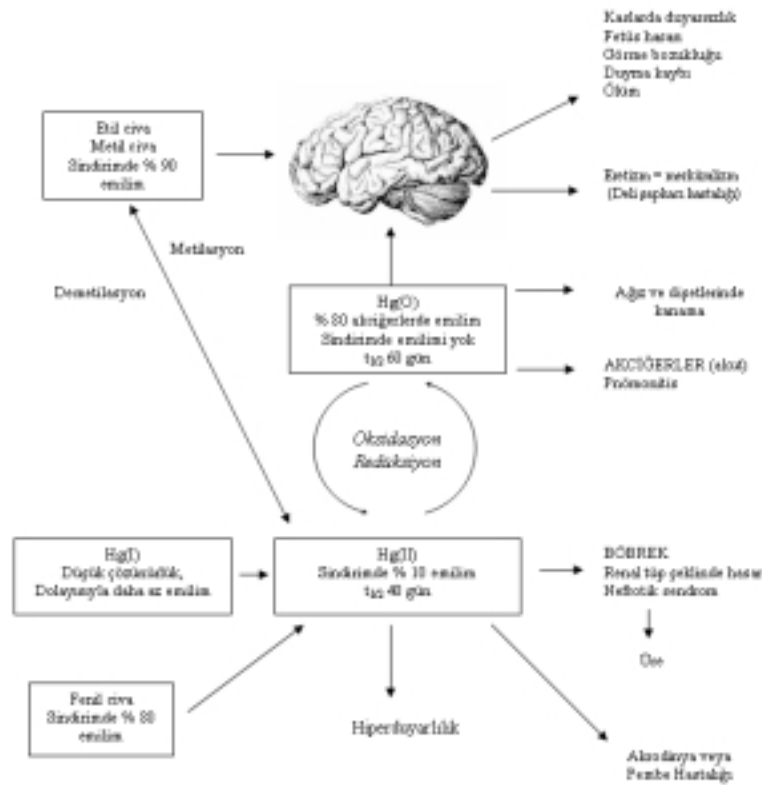
Şekil 1: Atmosferik Civa Dağılımı[$\text{kg}/\text{km}^2/\text{m}^3$]

kullanımı gerek metalik formunun ve gerekse bileşiklerinin flora ve fauna için çok zehirli olmasından dolayı azaltılmaktadır ve bazı endüstri kollarında kullanımı yasaklanmıştır [1-6].

Civa yüksek buhar basıncı nedeni ile oda sıcaklığında bile kısmen buharlaşabilen bir metaldir. Fosil yakıtların yanması, madencilik sektöründe civa içeren kayaların kırılması, civa üretimi esnasında ve katı atık depo sahalarının sızma, atık pillerin rastgele atılması, diş hekimliğinde kullanılan amalgam dolgular ve evde kullanılan civa içeren aletlerin kırılması sonucunda içerdikleri civanın ortalığa yayılması civanın insan faaliyetleri sonucunda havada ve suda ki oranlarının yükselmesine neden olmaktadır. Bir diğer önemli kirletici kaynak metilcivadır. Suya karışan civanın bakteriler ve organizmalar tarafından metilcivaya çevirilmesi ile meydana gelir. Planktonlar, onları yiyen küçük balıklar ve midyeler ve küçük balıklarla beslenen büyük balıklar ve deniz memelileri ile besin zincirine karışır. Civa ile ilgili endüstri kollarında, civa içeren atıkların bulunduğu sahalarda, termik santrallerde çalışanlar ve bu tür tesislerin yakınlarında oturanlar ile *civa konsantrasyonu yüksek sulara yaşayan deniz canlılarını sıklıkla tüketen* (Deniz canlıların vücudundaki civa konsantrasyonu 1 ppm'den yüksek ise yenmesi sakınca yaratmaktadır.) kişilerin bünyesindeki civa miktarları tehlikeli sınırlar üzerine çıkabilir. Bunların dışında bireysel olaylar ile vücuda civa alınma evde kırılan termometre-barometre türü aletlerden yayılan civanın gerek soluma yolu ve gerekse vücutta bulunan açık yaralar ya da oral yollarla alınması ile diş tedavisi için yaptırılan amalgam dolgular (hastalar hassasiyet sınırlarına gelmemişler ise amalgam dolguların kullanılmasında sağlık açısından bir tehlike bulunmamaktadır) neden olabilir[3,4,6].

Sinir sisteminin civa bileşiklerine karşı çok yüksek hassasiyeti vardır. Bunun yanında vücuda alınan civanın beyin ve böbrekler üzerinde de ağır tahribatlar yarattığı yapılan çalışmalar ile tespit edilmiştir. Farklı civa bileşiklerinin sinir sistemi, böbrekler ve beyin üzerinde farklı

etkileri vardır ki bunların nedeni vücuda alınan civanın metalik, organik veya inorganik bileşik olmasına göre vücut içerisinde izleyeceği yol farklılık göstermektedir. Metalik ve metil civa vücuda alındığında kana karışarak beyine kadar gider ve beyinde akümüle olur. Buna karşın inorganik civa bileşiklerinin alınması durumunda bu bileşikler beyine gidemezler ancak bunlarda böbreklerde akümüle olarak böbreklerin çalışmasını engellerler. Kısa süre yüksek dozlarda maruz kalınması durumunda civanın ciğerler, ağız ve boğaz ile solunum yollarında hasar yarattığı tespit edilmiştir. Bunun yanında civa konsantrasyonunun vücutta yükselmesi, tansiyon yükselmesine, kalp krizine, derilerde kızarıklık ve yaraların oluşması ile gözlerin zarar görmesine neden olabilir Şekil 2’de civanın vücut içindeki etki ve etkileşimleri gösterilmiştir. Örneğin, 1950’lerde Japonya’daki Minamata Körfezinin, endüstriyel civa atıklarıyla zehirlenmesiyle, bu sularda 5 ila 15 ppm arasında Hg değerleri ölçülmüş olup bu değerlerin olması gereken değerlerin 20 katı civarında olduğu tespit edilmiştir. Bölgedeki kirlenme tespit edilene kadar civarda yaşayan pek çok kişide ciddi sinir sistemi rahatsızlıkları, koma hali hatta ölümler dahi gözlemlenmiştir. Günümüzde ise pek çok balık zehirli olacak veya problem teşkil edecek seviyelerde Hg içermemektedir. Irak’ta tarım alanlarında metilciva içerikli ilaç kullanılması ve tohumların besin maddesi olarak tüketilmesiyle pek çok ölüm vakası olmuştur [6,7].



Şekil 2: Civa: vücuttaki farklı kimyasal türlerinin etkileri ve etkileşimleri

Civa ve bileşiklerinin insan sağlığına etkileri amaçla yapılan çalışmalarda civa ve bileşiklerinin soluma, oral yollarla ve deri teması ile vücuda alınması durumunda insanlar üzerinde meydana gelen tahribatlar tespit edilmiştir.

Solunum yoluyla vücuda alınan civanın ilk etkileri yukarıda da belirtildiği gib sinir sisteminde görülür. Metalik ve organik civa bileşiklerinin buharının 1-1.5 mg/kg miktarında 3-4 ay solunması durumunda etkinin ani kalp durması, kalp krizi ve kan basıncının ani yükselmesine bağlı ölümlerle sonuçlandığı tespit edilmiştir. Hayvanlar üzerinde yapılan deneylerde genellikle kısa sürelerde hayvanların ölümü ile sonuçlanmıştır. Kaza sonucu ortama yayılan 30-40 mg/m³ gibi yüksek konsantrasyonların yarım günlük çalışma süresinde solunması durumunda göğüs ağrısı, nefes almada güçlük, solunum yollarında kasılma gibi etkiler ortaya çıkar. Keza civa buharının solunması insanların kas yapılarında, sindirim sisteminde, böbreklerde, deride ağrıların ve hastalıkların ortaya çıkmasını tetikler. Oral yolla civa alınması durumunda (civa, civaklorür ve metilciva) 10-60 mg/kg oranlar insanlar için ölümcül olmaktadır. Civa kontaminasyonu yüksek yiyeceklerin aşırı tüketimi durumunda tansiyon problemleri, kalp krizi ve taşikardi gibi kalp ile ilgili rahatsızlıklara rastlanmaktadır. Civa içeren ilaçların yada insanlar üzerinde olumlu etkisi olduğu düşünölen civa içeren kimyasalların deriye sürekli sürölmesi durumunda birkaç ay içerisinde ölümlerle sonuçlanacak etkiler ortaya çıkabilir. Elbetteki deriden civa alınması durumunda ağır deri ve cilt hastalıkları meydana gelmektedir[3,4,8].

Tipik TLV/TWA (eşik limit değeri/zaman ağırlıklı ortalama) değeri 0.05 mg/m³'dür. İnsanlarda soluma yoluyla alındığında en düşük bildirilen toksik konsantrasyonu (TCL) 150 µg/m³'dür [1,3].

Arsenik (As)

Arsenik, yerkabuğunda geniş bir alana yayılmış ve yerkabuğundaki ortalama konsantrasyonu 2 ppm olan, 5.78 g/cm^3 yoğunluğa sahip olan bir metaloiddir. Arsenik 200'den fazla mineral türünde bulunmakla beraber doğada jeolojik olarak geniş bir alana yayılmış trivalent ve pentavalent formlarda yiyecek ve yeraltı sularında mevcut olup en çok bilinen minerali arsenopirittir (FeAsS) [4,7,9]**Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı..**

Endüstride arseniğin en bilinen uygulamaları yarı iletken teknolojilerinde ve laser üretimindedir. Bunun yanında antik çağlardan beri bilinen bir kullanım alanı daha vardır: Zehir. İnorganik arsenik bileşikleri 60 ppm üzerindeki konsantrasyonlarda oral yolla vücuda alındığında insanlar için sonuç ölümdür [1,2,10]. Arseniğin metalik formda kullanılmasının herhangi bir faydası olmadığı için bu tür çalışmalar genellikle yapılmamaktadır. Elementel arsenik suda çözünmezken inorganik arsenik tuzları, pH ve iyonik ortama bağlı olarak geniş aralıklı çözünürlükler gösterir. Madencilik, demir-dışı metallerin ergitilmesi ve fosil yakıtların yanması gibi büyük endüstriyel prosesler arseniğin hava, su ve toprağa yayılarak kirlenmesine sebep olmaktadır. Arsenik içeren tarımsal ilaçların kullanılması ve kereste muhafazasında arsenik kullanılması çevre kirliliğine neden olmaktadır [4,9,10].

Kırsal bölgelerde havadaki ortalama toplam arsenik konsantrasyonu 0.02 ile 4 ng/m^3 arasında değişirken bu miktarlar kentsel bölgelerde 3 ile 200 ng/m^3 arasındadır. Okyanusa açık deniz suyunda arsenik konsantrasyonu $1-2 \text{ } \mu\text{g/litre}$ civarındadır. Arsenik, yeryüzü sularına geniş oranda yayılmış olup nehir ve göllerdeki konsantrasyonu genelde $10 \text{ } \mu\text{g/litre}$ 'nin altındadır. Yeraltı sularındaki arsenik seviyesi, volkanik kayalar ve sülfürlü minerallerin depolandığı yerler hariç, ortalama $1-2 \text{ } \mu\text{g/litre}$ 'dir. Ortalama sediment konsantrasyonu $5-3000 \text{ mg/kg}$ arasında değişirken kirliliğin fazla olduğu yerlerde bu değer yükselmektedir. Topraktaki zemin konsantrasyonu $1-40 \text{ mg/kg}$ arasında olup ortalama değerler 5 mg/kg civarındadır [4,10].

Arseniğin kronik olarak artışı kromozom ve genler üzerinde negatif değişimlere neden olmaktadır. Aslında düşük miktarlardaki arsenik (yetişkinler için $20 \text{ } \mu\text{g/gün}$ [9]) insan vücudu için gerekli bir mineraldir [7]. Doğal olarak yeryüzünde ve yiyeceklerde bulunan arsenatlar şeklindeki organik arsenik bileşikleri çok zehirli değildir. Vücut tarafından böbreklerde kolaylıkla giderilirler. Arseniktrioksitler gibi, inorganik arsenik bileşikleri endüstriyel olarak kullanılırlar ve toprağı, dolayısıyla yiyecek maddelerini kirlenerek esas problemi teşkil ederler. Bunlar vücutta, saçta, ciltte, tırnaklarda ve iç organlarda birikirler. Ortalama olarak insan vücudunda $10-20 \text{ mg}$ 'ın üzerindeki oranlarda bulunan arsenik problem yaratır. Böbrek fonksiyonlarındaki azalma da arsenik birikimini artırır. Arsenik absorpsiyonu en fazla %5

gibi düşük oranlarda gerçekleşir ve büyük kısmı dışkı ve idrar yoluyla vücuttan atılır [7]. Tavsiye edilen güvenlik limiti yetişkinlerde 15 µg/kg (vücut ağırlığı/hafta) dır [9,10].

Çözünebilen inorganik arsenik bileşikleri kuvvetli zehir olduklarından yüksek dozlarda emilimi, sindirim sistemi semptomlarına, kardiyovasküler ve sinir sistemi fonksiyonlarında bozukluklara ve sonuçta ölüme sebebiyet vermektedir. İçme suyundaki arseniğin (≤ 50 µg As/l) uzun süreli etkileşimi sonucunda deri, akciğer ve böbrek kanserine yakalanma riski çok yüksek olup aynı zamanda deri görüntüsünün değişimi görülmektedir. Mesleki arsenik alınımları büyük oranda solunum yoluyla olup genelde akciğer kanseri ile sonuçlanmaktadır [1,8,10].

Besin maddelerinden alınan günlük toplam arsenik, çoğunlukla 20 ile 300 µg/gün'dür. Besinlerin içindeki arseniğin yaklaşık % 25'i inorganik olup, bu durum besinin emilim şekline yüksek oranla bağlıdır. Arseniğin akciğerlere etkisi sigara içenlerde yaklaşık 10 µg/gün iken, sigara kullanmayanlarda 1 µg/gün'dür [4].

Arsenik bileşiklerinin insanlarda acı veren tümörlere sebep olmasından dolayı, oksit, asit veya tuzlarının MAK değerleri saptanamamıştır. Arsinin (AsH_3) MAK değeri 0.2 mg/m^3 (0.05 ppm)'dir. Arsin hariç diğer tüm arsenik bileşiklerinin TRK değeri 0.2 mg/m^3 'dür (As olarak). Amerika Birleşik Devletleri'nde izin verilen limit değerler; kalsiyum arsenat için 0.2 mg/m^3 , arsin için 0.2 mg/m^3 , tüm inorganik arsenik bileşikleri için 0.01 mg/m^3 ve organik arsenik bileşikleri için ise 0.5 mg/m^3 'dür. Japonya'da arseniktrioksitin havada izin verilen maksimum konsantrasyonu 0.5 mg/m^3 ve arsinin 0.2 mg/m^3 'dür. İsveç'te bu değer tüm arsenik bileşikleri için 0.05 mg/m^3 olarak belirlenmiştir [1,10].

Antimon (Sb)

Eski çağlardan beri bilinen antimonu ilk kez Mısır'lılar Sb_2O_3 (Stibnit) formunda makyaj malzemesi olarak kullanmışlardır. 1707 senesinde metalik olarak elde edilen antimon, $6,68 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğa sahip, gümüş renginde bir metaldir. Antimonun Yunancadaki anlamı "yalnız başına bulunmayan metal"dir [1,2].

Kurşun alaşımlarında, ilaç sanayiinde, pil endüstrisinde ve elektronik sanayiinde yoğun kullanılan antimon insan vücudu için gerekli bir metal değildir. Bulunabildiği iki oksidasyon kademesine ($3+$, $5+$) ait bileşikleridir. Vücutta bıraktığı temel hasarlar; bağışıklık sisteminde çökme, sinir sisteminde, solunum ve sindirim sistemlerinde ve vücudun diğer sistemlerindeki negatif etkileri olarak tanımlanabilir. Antimon ve bileşiklerine ait çalışmalar hayvanlar üzerinde yoğunlaştırılmış ve her türlü etki hemen hemen tespit edilmiştir. Buna karşılık antimonun insan sağlığı üzerindeki etkilerini içeren çalışmalar oldukça sınırlıdır. Yapılan çalışmalarda antimon ve bileşiklerinin kanserojen etki göstermedikleri tespit

edilmiştir. Vücuda hangi yolla girmiş olursa olsun özellikle ciğerler, mide ve bağırsak bölgesinde toplanan antimonun, akut veya kronik etkileri temel olarak mide kasılmaları, mide ağrıları, kusma, deride kızarıklık ve açılan yaralardır. Uzun süreli alınmaları durumunda ciğerlerde ve bronşitler üzerinde negatif etkileri görülmektedir. Ancak antimon bileşiklerine ait en çarpıcı etki kalp ritmini bozması ve sinir sistemi üzerinde düzeltilemez tahribatlara yolaçmasıdır. Bunun yanında sürekli maruz kalındığında kilo kaybına, metabolizmanın hızlanmasına ve kan şekerinin düşmesine yola açar [1,2,4,11].

Antimon; madenlerinin işletilmesi, antimon ve antimon bileşiklerinin üretilmesi ve bunun yanında antimon içerikli diğer alaşım ya da bileşiklerin üretimi / ergitilmesi ve termik santrallerin baca tozu ile çevreye yayılır [4,11].

Canlılar için zehirli etkileri olan inorganik antimon bileşikleri; SbH_3 , SbF_3 , $SbCl_3$, $SbCl_5$, Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 ve metalik antimondur (Sb). Canlı bünyesine solunma, (antimon bileşikleri içeren hava / toz) yeme, içme ile ve deri teması ile geçer. Antimon bileşiklerinin insanlar üzerindeki etkilerini içeren çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bunlardan bazıları aşağıda verilmiştir [4,8,11].

Antimontrihidrür gazı, (SbH_3) en zehirli antimon bileşiğidir. Ağır ve çok kötü kokulu bir gazdır ve solunması durumunda başağrısı, mide bulantısı, kusma gibi etkileri vardır. Hayvanlar üzerinde yapılan deneyler sonucunda 1 saat süreyle solunan 92 ppm gazın öldürücü olduğu tespit edilmiştir. Antimon ve bileşiklerinin insanlar üzerinde öldürücü etkileri olduğu tahmin edilmekle beraber yetişkin insanların sadece antimon ve bileşiklerine bağlı ölümü gözlenmemiştir [4,11].

Solunma ile temas sonucunda hayvanlarda ölüm, insanlarda ise solunum sistemi, sinir sistemi ve sindirim sisteminde negatif etkiler yaratmaktadır. Çeşitli yıllarda yapılan çalışmalar sonunda; $8-9 \text{ g/m}^3$ üzeri antimonoksit solunması durumunda kısa sürede bronşlarda kasılma, üst solunum yollarında kasılmalar ve enfeksiyon ile akciğer rahatsızlıkları meydana gelmektedir. 2.5 g/m^3 antimonoksit/klorür içeren ortamlarda 8 ay ve daha yukarı sürelerde çalışılması durumunda kan basıncında aşırı yükselme, kalp atış ritminin bozulması, ve ritimde düzensizlikler meydana gelmektedir. $2 \text{ mg/m}^3 - 70 \text{ g/m}^3$ antimonoksit veya antimon-sülfür solunması durumunda kısa sürede bile sindirim sisteminde ani ağrılar ve kasılmalar, kusma ve kronik ülser vakaları ile karşılaşmıştır. 10 mg/m^3 antimonklorür, antimon-sülfür ve antimonoksitin solunum ile vücuda alınması durumunda sinir sisteminde aşırı zayıflama ve beyinde çınlama hissi gibi problemler ortaya çıkmaktadır. Antimon kaynaklı insan ölümü sadece küçük bebeklerde görülmektedir. Özellikle antimonoksit ve antimonhidrür PVC türü plastiklerde malzemenin alev almasını geciktirmek için kullanılmaktadır. Ancak bu uygulamanın bazı mantar türlerinin malzeme içerisinde oluşmasına neden olduğu ve bu

malzemelerden üretilmiş bebek yatakları/ beşiklerinin bebekler üzerinde öldürücü etkisi olduğu tespit edilmiştir. Ani bebek ölümü sendromu; soğukalgınlığı, doğuştan gelen bozukluklar gibi bir çok etkene bağlıdır. Ancak yapılan bir araştırma sonucu bebeklerin aniden ölmesi sonrasında kanlarında yapılan antimon analizi sonucunda; ani ölüm ile hayatını kaybeden bebeklerin çoğunda normalden daha yüksek antimon bulunmuştur [5,11].

Antimonun insanlar üzerindeki negatif etkileri en fazla bu metal ve bileşiklerinin üretildiği bölgelerde ve termik santraller yakınlarında yaşayanlarda görülmektedir. Bir çok farklı sağlık kuruluşunun deneysel çalışmaları sonucunda elde ettiği verilerden yola çıkarak çalışma ortamlarında antimon oranının 0.5 mg/m^3 üzerine çıkmasına izin verilmemektedir [1,11].

Berilyum (Be)

1828 yılında birbirinden bağımsız çalışan iki bilimadamı tarafından metalik halde elde edilen berilyum, periyodik cetvelin 2A grubunda bulunur ve 1.86 g/cm^3 yoğunluğa sahiptir. 1916 yılından itibaren çeşitli ülkelerde endüstriyel üretimine geçilen berilyuma esas ilgi 1950’li senelerde nükleer reaktörlerin gelişmesi ile beraber artmıştır [1,2,12-15].

Berilyumun günümüzde, bakır alaşımlarında ve bazı metalurji uygulamalarında, nükleer reaktörler ve silahlarda, havacılık ve uzay sanayiinde, petrol endüstrisinde, bilgisayar sistemlerinde ve X-ışınları tüplerinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Bu kadar çok kullanım alanı olmasına rağmen berilyum tek alternatif değildir ve kendisini ikame edecek başka metaller bulunabilir çünkü *metalik berilyum* insanlığın bildiği en zehirli maddelerden bir tanesidir [12-15]. Keza berilyum bileşikleri de gerek canlılar gerekse ekosistem için tehlikeli ve zehirli etkileri olan kimyasallardır. Berilyumun canlılarda yarattığı en büyük tahribat “Beril Hastalığı” olarak tabir edilen akciğer hastalığıdır. Berilyum ve bileşikleri kanserojen etki gösterebilen kimyasallardır ve vücuttaki toplanma bölgesi temel olarak üst solunum yolu ve ciğerlerdir. Bunun yanında berilyuma maruz kalmış kişilerde göğüs ve eklem ağrıları sık olarak görülür ve insanlar için bir diğer negatif etkisi ise vücut ısısını düşürmesidir ki tüm belirtilere bağlı olarak aşırı kilo kaybı meydana gelmektedir. Dünyada berilyumun yarattığı olumsuz etkilerin araştırılması için çok ciddi araştırmalar yapılmış ve dernekler kurulmuştur. Temel olarak berilyum ve berilyum kimyasalları canlıların vücuduna soluma, oral yolla ve deri teması olmak üzere üç yolla girmektedir. Berilyum madenleri, berilyum ve berilyum alaşımları üretilen bölgeler, termik santraller ve endüstrinin berilyum kullanan diğer kollarının bulunduğu bölgelerden havaya ve suya karışan ve taşınan partiküller berilyum ve bileşiklerinin genelde soluma ile vücuda alınması sonucunu doğurmuştur ve çalışmalar genelde havadaki partiküllerin, tozların etkileri üzerine yoğunlaştırılmıştır. Her ne kadar hayvanlar üzerinde deneyler yapıldıysa da oral yol ve deri teması ile berilyum ve bileşiklerinin insan vücudaki etkilerini görmeye yönelik çalışmalar sonuçlarının ölümcül olabileceği düşünülerek gerçekleştirilmemiştir. Kobay hayvanları üzerinde soluma, ağız yoluyla vücuda alma ve deri teması vücuda giren berilyum ve bileşiklerinin etkileri üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Fareler üzerinde yapılan deneylerde; buldukları atmosfere 31 mg/m^3 berilyumoksit verildiğinde kobaylardan bazıları ölmüştür. Aynı şekilde 0.8 mg/m^3 Be aerosol halinde ortama verilmiş ve kobay hayvanlarının büyük çoğunluğu ölmüştür aynı şekilde berilyumsülfat ile gerçekleştirilen deneylerde hayvanların ölümü ile sonuçlanmıştır. Berilyum ile çalışan endüstri kollarının olduğu bölgelerde ve buralarda çalışan kişilerin

soluma ile alacakları miktar $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ değerini ve ayrıca 30 dakikalık süre için bile $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ değerini aşmamalıdır [1,12-15].

Berilyum ve bileşikleri bu kadar tehlikeli olmalarına rağmen vücuttan atılmaları kolaydır. Ancak bu ifade yukarıda verilen sınır değerler aşılmadığı sürece geçerlidir. Ek olarak bilinmesi gereken bir diğer önemli husus Berilyumun tıpkı nikelde olduğu gibi hassasiyet yaratan bir element olmasıdır. Özellikle berilyum üretimi ve madenciliğinde çalışanlar için yukarıda verilen sınır değerler onlarca kat daha aşağılara düşmektedir.

Berilyum kendisi zehirli olan birelin parmaklarını geçmeyecek metallere bir tanesidir ve negatif etkileri 1950'li yıllardan bu yana dikkatle izlenmektedir [13,14].

Selenyum (Se)

1817 yılında İsveçli kimyacı Berzelius tarafından bakır piritlerden sülfürik asit üretimi esnasında kurşun odalarında tortulaşmasıyla keşfedilmiş olan selenyumun ismi yunanca ($\sigma\epsilon\lambda\eta\nu\eta$) “ay” kelimesinden türetilmiştir ve yine yunanca “dünya” anlamına gelen tellür ile yakın benzerliğini temsil etmektedir [1,6]. Doğada 66. nadir element olan selenyumun yer kabuğunda ortalama konsantrasyonu $0,05 \text{ ppm}$ ' dir. Periyodik cetvelde ametal kükürt ile metalloid tellür arasında yer alır ve ametal özelliğini taşır. Selenyumun üç tane alotropik formundan gri hegzagonal yapısı foto-iletkenlik ve yarı iletkenlik özelliğine sahiptir.

Selenyum, bakır, çinko ve kurşun gibi metallerin üretimi sırasında yan ürün olarak 16 ton/yıl kapasite ile üretilir. Selenyum ana üretim kaynağını ise, bakır anot çamurlarıdır ve bu çamurların soda veya sülfürik asit ile kavrulması ile geri kazanılır. Kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı, başta fotoelektrik hücreler olmak üzere, elektronik, cam, metalurji, tarımsal ve biyolojik alanlarda endüstriyel uygulamaya sahiptir. [1,6,17].

Selenyum kirliliğinin en önemli nedeni selenyum içeren katı atık depo sahaları ve bu tür sahaların bulunduğu bölgelerde yetişen tarım ürünleri ile de besin zincirine girer ve insan vücuduna kadar ulaşır. Selenyum düşük konsantrasyonda vücut için önemli bir iz elementi olmakla beraber, yüksek konsantrasyonda zehirlidir. Selenyum, pek çok vitamin ve sülfür içeren amino asitler ile etkileşim halindedir. Aynı zamanda civa, kadmiyum, kurşun, gümüş, bakır ve arsenik gibi bir çok metallerin toksikolojik etkisini azaltır. Kanda düşük selenyum konsantrasyonu kalp hastalıklarına yol açar. Örneğin, Çin'de günlük alınan selenyum eksikliğine bağlı olarak özellikle çocuklarda Keshan hastalığı (bir çeşit kalp rahatsızlığı) nedeniyle yüksek oranda ölüme neden olmuştur. Kandaki selenyum konsantrasyonu $60-100 \mu\text{g}/\text{l}$ olmalıdır. Ayrıca selenyum tiroit hormonu olan triiodothyronine (T3) üretiminde

kullanılan enzimin bir parçasıdır, dolayısıyla selenyum eksikliğine bağlı tiroit hormonun fonksiyonunda bozukluklar gözlenmektedir [1,6,7,9].

Kronik yüksek selenyum alımını 5mg/gün'den yüksek olduğunda, saç kaybı, tırnak morfolojisinde değişim, ishal, merkezi sinir siteminde bozukluklar (felç, parestezi ve hemiflegi), böbrek ve karaciğer hasarları, iştahsızlık gibi belirtiler gözükmemektedir. Çalışma ortamında yüksek selenyum konsantrasyonunda çalışanlar üzerinde baş ağrısı ve "selenyum nezlesine" neden olmaktadır [1,7,9,17].

Hayvanlar üzerinde yapılan araştırma sonucunda uygun miktarda selenyumun canlıları kansere neden olan kimyasallara ve ultraviyole ışınlarla karşı koruduğunu göstermiştir. Epidemiyolojik çalışmalar neticesinde insanlarda selenyumun eksikliğinden kaynaklanan kalp rahatsızlıkları riski selenyum fazlalığından kaynaklanana oranla 2-3 kat daha fazla olduğu saptanmıştır. Çok az sayıdaki selenyum bileşiği ani ölümlere neden olmaktadır. Sindirim sistemindeki mukos membranlarında tahrişe, karaciğer hasarına ve akciğerde toksik ödemlere neden olduğu gözlenmiştir[7,17].

Değişik yiyeceklerde selenyum içeriği bölgedeki doğal selenyum içeriğine, insansal aktivitelere bağlı olarak çok geniş oranda değişmektedir. Sınırlı analitik verilere göre tipik selenyum içeren yiyecekler (ıslak ağırlıklar baz alınmıştır): karaciğer, böbrek ve deniz mahsullerinde 0.4 - 1.5 mg/kg; ette 0.1 - 0.4 mg/kg; tahıl ve tahıl ürünlerinde < 0.1 - 0.8 mg/kg ve üzeri; süt ürünlerinde < 0.1 - 0.3 mg/kg ve pek çok sebze ve meyvede < 0.1 mg/kg'dır. Ancak düşük selenyum içeren topraklarda bu oranlar değişmektedir. Selenyumun havadaki ve sudaki konsantrasyonu genelde düşüktür; örneğin, havada 10 ng/m³ den azdır, ve suda µg/litre'den daha da azdır [4,9,17].

Selenyumun en zehirleyici bileşiği, MAK değeri 0,05 ppm olan hidrojen selenürdür. Diğer selenyum bileşiklerinin MAK değeri 0,1ppm'dir. Amerika' daki TLV değeri 0,2mg/m³'dir. Almanya'da içme suyundaki limit değeri 0,008mg/l olup EPA maksimum sınır seviyesini (MCL) 0,01 mg/l olarak önermektedir [4,17].

Tellür (Te)

Parlak gümüşü-beyaz renkte olan ve kolay kırılabilen Tellür oldukça yumuşak bir element olup metalik özellikler göstermesine karşın ametal ve metalloid grubuna girer. 1782 yılında Müller von Reichenstein tarafından bulunmuş ve Klaproth 1798 yılında Latince dünya anlamına gelen *tellus* olarak isimlendirilmiştir. Atom numarası 52 olup periyodik cetvelde 16. grupta yer alır. Doğada nadir olarak (10 µg/kg) kükürt veya selenyum ile birlikte bulunmaktadır [18,2,6].

Tellür; kurşun, bakır, bizmut, değerli metaller ve nikel cevherlerinin işlenmesi sırasında ve sülfürik asit fabrikalarından yan ürün olarak kazanılır. Ana kaynağını ise, bakır anot çamurlarıdır. Tellür genelde gümüş, bakır ve bazen altın ile intermetalik bileşikler halinde [Ag₂Te, Cu₂Te ve (Ag, Au)Te₂] anot çamurlarında ortalama olarak % 0,5-10 bulunur ve selenyum ile birlikte bu anot çamurlarından ayrılır [6,18,19]. Yarı iletkenlerde selenyum ile beraber; paslanmaz çelik, bakır, dökme demirde alaşım elementi olarak; kurşunu korozyona karşı korumak amaçlı katkı olarak; kimyasal maddelerde; gün ışığı (daylight lamps) lambalarında buhar halinde; elektronik malzemelerde, seramiklerde ve camlarda renk verici olarak ve kauçuğu vulkarize etmede kullanılmaktadır [2,6,18].

Elementel tellür selenyuma göre daha az toksikolojiktir, ancak organik bileşikleri ve reaktif tellüridler (telluride) sağlığa zararlı olabilmektedirler. Özellikler hidrojen tellürid (H₂Te) ve tellür hekzafloridler (TeF₆) çok toksikolojik renksiz gazlardır. Bazı tellür bileşiklerinin emiliminde LD₅₀ değerleri Tablo 1’de verilmiştir [18].

Tablo 1. Farklı tellür bileşiklerinin LD₅₀ değerleri [18]

| Bileşik | Hayvan | Alınım Yolu | LD ₅₀ , mg/kg |
|----------------------------------|------------|-------------|--------------------------|
| Te | Fare | Ağız | >5000 |
| TeO ₂ | Genel | Ağız | >3000 |
| Na ₂ TeO ₃ | Beyaz fare | Ağız | 20 |
| Na ₂ TeO ₄ | Beyaz fare | Ağız | 165 |

Şimdiye kadar akut tellür zehirlenmesi rapor edilmemiş olup, çalışma ortamında solunum yoluyla emilen tellürün toksikolojik olmadığı ayrıca deriye ve göze her hangi bir tahriş etkisi olmadığı rapor edilmiştir. Tellür tozu ve dumanı sarımsak kokusu hissi yaratır ve ağızda kuruluk ve metalik tat bırakır, genelde mide bulantısına sebep olur. Tellür karaciğerde, böbrekte, kemiklerde ve sinir sisteminde birikmektedir ve solunun, ter, idrar ve dışkı yoluyla atılımı son derece yavaştır [1,4]. Çocuk doğurma yaşında olan kadınların üreme organlarına olası etkisinde ötürü uyarılmalıdır. Tellür selenyum gibi insanlar ve hayvanlar için temel bir iz

element değildir, ancak plazma proteinler ile kompleks yaparak az miktarda kırmızı kan hücrelerinde bulunur [6,18].

Tellür konsantrasyonu havada $< 0,01 \text{ mg/m}^3$ ve idrarda $< 1\mu\text{g/l}$ olana kadar her hangi bir zararlı etkisi yoktur. Tellür ve bileşikleri için TLV değeri $0,1 \text{ mg/m}^3$ 'dür. Bu sınır değerinin 10 katında nefeste sarımsak kokusu hissi yaratır ve eldiven ve maske gibi koruyucu ekipmanların kullanılması gereklidir [18].

Talyum (Tl)

Talyum 1861'de Sir William Crookes adlı bir İngiliz [7,18] ve 1862'de Lamy adlı bir Fransız [1] tarafından, keşfedilmiştir. Çok reaktif bir metal olan talyum [4,5,7,18,20,21], 20°C de havada yavaş yavaş oksitlenerek talyum(I) oksit ve talyum(III) oksite dönüşürken ısıtma esnasında bu durum daha hızlı gerçekleşir. Bu nedenle talyum benzin, kerosen ve gliserin içerisinde saklanır [18].

Yerkabuğunda talyum konsantrasyonu 1-3 ppm civarında olup en sık rastlanan 58. element olarak bilinmektedir [7,18]. Talyum doğada sülfürlü ve alkali metallerin yer aldığı cevherlerde ve deniz suyunda da bulunmaktadır [4,5,18,20]. Talyum ile kirlenmiş bölgelerde konsantrasyonlar; havada $<1 \text{ ng/m}^3$, suda $<1 \mu\text{g/litre}$, sudaki çökeltilerde $<1 \text{ mg/kg}$ 'dır. Bitki ve hayvan kaynaklı besinler, $<1 \text{ mg/kg}$ (kuru ağırlık) talyum içermektedirler, dolayısıyla, insanlar tarafından alınan besinlerde talyumun ortalama $5 \mu\text{g/gün}$ 'den az olduğu görülmektedir. Solunum sistemiyle alınımı ise $<0.005 \mu\text{g Tl/gün}$ 'dür [4].

Saf talyumun kendisi kötü mekanik özellikleri ve oksitlenme eğiliminin yüksek olması sebebiyle doğrudan kullanıma uygun değildir [18]. Talyum iyi bilinen yüksek zehirleyici etkiye sahip metallerden biridir. Eskiden birçok hastalıkta (zührevi, dizanteri ve tüberküloz gibi) tıbbi ilaç olarak kullanılmasıyla zehirleyici etkisi ortaya çıkmıştır. Bunların yerinde bir diğer önemli kullanım alanı tarım ilaçlarıdır. Talyum özellikle mantarda akümüle olabilmektedir. İnsan aktivitelerine bağlı olarak yerkabuğunda ve atmosferde eser miktarlarda Talyum bulunmaktadır. Talyum biyo-akümülatif olduğundan besin zincirinden geçebilmekte ve bitki ile hayvanlarda olduğu gibi balık ve kabuklu deniz hayvanlarında da akümüle olabilmektedir [20].

Talyumun endüstriyel olarak çeşitli kullanım alanları bulunmaktadır: optik camların üretiminde, yarı iletkenlerde, bazı alaşımlarda, düşük-sıcaklık termometrelerinde, devre anahtarlarında (şalter), kimya endüstrisinde, katalitik proseslerde ve yeşil havai fişeklerde [20].

Ancak, mesleki maruz kalmanın taşıdığı sağlık riskleri sebebiyle kullanımı düzenlenmiştir. Dünyada bazı bölgelerde talyum, kemirgen hayvan öldürücü ilaçlarda kullanıldığı gibi sigara dumanında da bulunmuştur [4,5,7,18,20,21]. Ayrıca klinik fotoğraflamada talyum izotopları kullanılmaktadır [20].

Talyumun toksikolojik önemi, bazı inorganik ve organik tuzlar ($TlCl$, Tl_2SO_4 ve talyum asetat gibi) için sınırlandırılmıştır. Elementel talyumun toksikolojik etkisi bu tuzlarla karşılaştırıldığında daha nadiren gözlenir. Civaya benzer olan bir durumu vardır: Tl^{3+} doğada mikrobiyal faaliyet ile metil-bileşikler haline dönüşerek potansiyel tehlike yaratır.

Tl^+ iyonları kolaylıkla sindirim bölgesinden emilir ve buradan çeşitli dokulara dağılarak böbrekler, miyokart, testis, tükürük bezleri, bağırsak, iskelet kasları, tiroid bezleri ve böbreküstü bezlerinde yüksek konsantrasyonlarda birikirler. Solunum yoluyla talyum tozları içeren tozların alınımı toksikolojik etkiyi artırır. Deri yoluyla emilimi özellikle talyum içeren merhem kullanımından sonra mümkün olmaktadır. Kuvvetli akut zehirlenmeden sonra Tl^+ iyonları dışkı yoluyla boşaltılır. Bildirilen bağırsak-karaciğer sirkülasyonu boşaltımın yarılama ömrü 1.7 ile 30 gün arasında değişmektedir [4,5,18,22]. Bütün vücut ağırlığının yalnız % 3'ü üreden ifraz edilir.

Tablo 1 de laboratuvar araştırmalarında kan ve ürede ölçülen talyum değerleri ve tercih edilen değerler verilmiştir.

Tablo 1. Talyum referans değerleri [5].

| | Referans Aralığı | Toksik Aralığı |
|------------------------|--|--|
| Kan* | < 5 nmol/l (<1 µg/l) | > 500 nmol/l (>100 µg/l) |
| Üre (tercih edilen) | < 5 nmol/l (<1 µg/l) veya < 1 mmol/mol keratinin (<1 µg/g) | > 1000 nmol/l (>200 µg/l) veya > 100 nmol/mol keratinin (> 100 µg/g) |

* Heparinize (polisakarit asit) örnek, plastik tüpte 10 ml.

Yetişkinler için talyum tuzlarının ortalama öldürücü dozu 1 gr (10-15 mg/kg vücut ağırlığı)dır [4,18,21]. Terapi görülmediğinde, bu ortalama doz, 10-12 gün içinde ölüme sebebiyet verir [2]. Kanda düşük seviyelerde talyumun bulunması maruz kalındığının belirtisidir, fakat bundan zehirlenme derecesi hakkında sonuç çıkarılamaz. Ancak, 300 µg/L kan veya 100 µg/L üre (etki altında kalmamış bir insan üresindeki ortalama değer 0.3 µg/L'dir.) üzerindeki seviyelerde şiddetli zehirlenme görünür [18,22].

Toplam toz olarak ölçülen MAK değeri 0.1 mg/m³ çözünebilen talyum bileşikleridir [1]. Amerika Birleşik Devletleri ve İngiltere'de TLV-TWA 0.1 mg/m³'dir [18,21,22].

Referanslar

1. Fathi Habashi, "Handbook of Extractive Metallurgy", Volume II, WILEY-VCH, Germany, 1997
2. www.webelements.com
3. ATSDR, "Toxicological Profiles for Mercury", Mart 1999,
4. www.inchem.org
5. Baldwin DR, Marshall WJ. "Heavy Metal Poisoning and Its Laboratory Investigation" (Review Article), Annals of Clinical Biochemistry 1999; 36: 267-300
6. Bingham, Eula; Cochrane, Barbara.; Powell, Charles H., "Patty's Toxicology (5th Edition) Toxicological Issues Related to Metals: Neurotoxicology and Radiation Metals and Metal Compounds", Vol II, ISBN: 0-471-31943-0, John Wiley & Sons, 2001
7. www.healthy.net
8. www.epa.gov
9. World Health Organization, "Trace Elements in Human Nutrition and Health", , Geneva, 1996
10. ATSDR, "Toxicological Profile for Arsenic", Eylül 2000
11. ATSDR, "Toxicological Profile for Antimony and Compounds", Eylül 1992
12. www.ead.anl.gov
13. ATSDR, "Toxicological Profile for Beryllium", Eylül 2002
14. EPA, "Toxicological Review of Beryllium and Compounds", Nisan 1998
15. EPA Chronic Toxicity Summary, "Beryllium and Beryllium Compounds", Aralık 2001
16. www.campusprogram.com
17. ATSDR, "Toxicological Profile for Selenium", Eylül 2003
18. Fathi Habashi, "Handbook of Extractive Metallurgy", Volume III, WILEY-VCH, Germany, 1997
19. <http://minerals.er.usgs.gov>
20. www.portfolio.mvm.ed.ac.uk
21. <http://physchem.ox.ac.uk>
22. ATSDR, "Toxicological Profile for Thallium" Haziran 1992