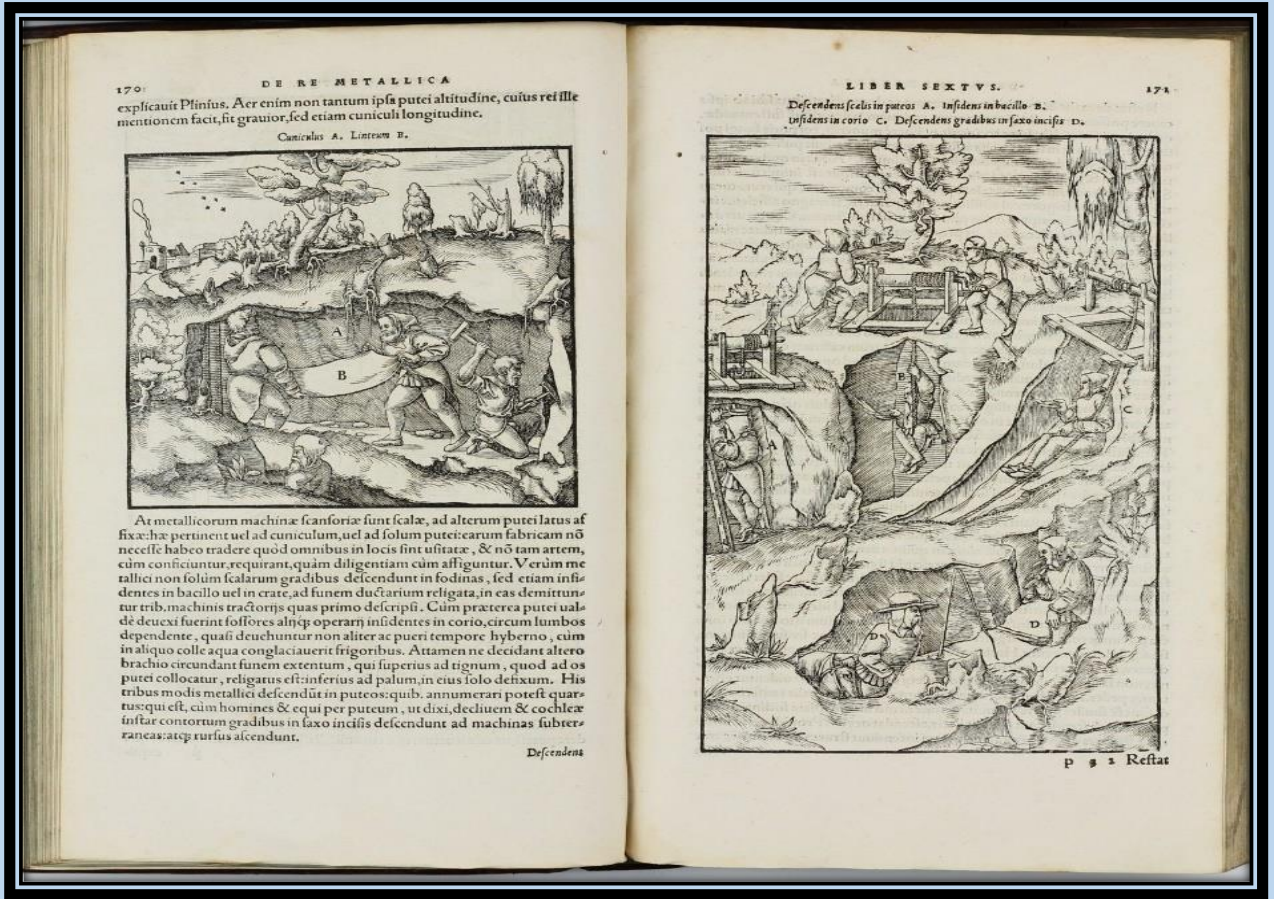


ÇEVRE VE İŞ SAĞLIĞINDA ÖZEL KONULAR: METALLER-2

EDİTÖR

FERRUH NİYAZİ AYOĞLU



De Re Metallica, Georgius Agricola, 1556

HALK SAĞLIĞI UZMANLARI DERNEĞİ-2023

**ÇEVRE ve İŞ SAĞLIĞINDA ÖZEL KONULAR:
METALLER-2**

Editör

Ferruh Niyazi Ayoğlu

Halk Sağlığı Uzmanları Derneği, 2023



© Ekim 2023

ÇEVRE VE İŞ SAğLIğINDA ÖZEL KONULAR: METALLER-2

Sertifika No : 49624

Yayın No : 2023/4

ISBN : 978-605-72861-4-7

Tüm hakları saklıdır. 5846 ve 2936 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri yasası gereği; bu kitabın basım, yayın ve satıő hakları HASUDER'e aittir. Kaynak gösterilerek eğitim amacıyla alıntı yapılabilir. Anılan kuruluşun izni alınmadan kitabın tümü ya da bölümleri mekanik, elektronik, fotokopi, manyetik kağıt ve/veya başka yöntemlerle çoğaltılamaz, basılamaz, dağıtılamaz. Tablo, Şekil ve grafikler izin alınmadan, ticari amaçlı kullanılamaz.

Kitap içerisindeki görüşlerin sorumluluğu yazara aittir.

Yayıncı

Halk Sağlığı Uzmanları Derneği (HASUDER)

Adres: Korkut Reis Mah. İlkiz Sok. 17/2 Çankaya/Ankara

<http://www.hasuder.org.tr>

Cumhuriyetimizin 100. yılına

EDİTÖR ve YAZARLAR

Prof.Dr. Ahmet Altın

*Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü*

Prof.Dr. Süreyya Altın

*Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü*

Prof.Dr. Ferruh Niyazi Ayoğlu

*Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi
Tıp Fakültesi Halk Sağlığı Anabilim Dalı*

Doç.Dr. Derya Çamur

*Sağlık Bilimleri Üniversitesi
Gülhane Tıp Fakültesi Halk Sağlığı Anabilim Dalı*

Doç.Dr. Serol Deveci

Manisa Şehzadeler İlçe Sağlık Müdürlüğü

Prof.Dr. Gülen Güllü

*Hacettepe Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü*

Dr. Murat Can Ocaktan

*Metalurji Yüksek Mühendisi, A Sınıfı İş Güvenliği
Uzmanı, TMMOB Metalurji ve Malzeme
Mühendisleri Odası*

Doç.Dr. Ahmet Önder Porsuk

Kırklareli Lüleburgaz İlçe Sağlık Müdürlüğü

Prof.Dr. Ferdi Tanır

*Çukurova Üniversitesi
Tıp Fakültesi Halk Sağlığı Anabilim Dalı*

Prof.Dr. Murat Topbaş

*Karadeniz Teknik Üniversitesi
Tıp Fakültesi Halk Sağlığı Anabilim Dalı*

Prof.Dr. Alpaslan Türkkkan

*Uludağ Üniversitesi
Tıp Fakültesi Halk Sağlığı Anabilim Dalı*

İçindekiler

Sunuş	1
Giriş	3
Bölüm-1: Bakır	18
1.1. Genel Özellikler	18
1.2. Maruz Kalım	19
1.3. Sağlık Etkileri	25
1.4. Sağlık ve Güvenlik Uygulamaları	32
Bölüm-2: Çinko	40
2.1. Genel Özellikler	40
2.2. Maruz Kalım	41
2.3. Sağlık Etkileri	42
2.4. Sağlık ve Güvenlik Uygulamaları	44
Bölüm-3: Gümüş	47
3.1. Genel Özellikler	47
3.2. Maruz Kalım	48
3.3. Sağlık Etkileri	49
3.4. Sağlık ve Güvenlik Uygulamaları	52
Bölüm-4: Kadmiyum	55
4.1. Genel Özellikler	55
4.2. Maruz Kalım	57
4.3. Sağlık Etkileri	61
4.4. Sağlık ve Güvenlik Uygulamaları	72
Bölüm-5: Kalay	79
5.1. Genel Özellikler	79
5.2. Maruz Kalım	80
5.3. Sağlık Etkileri	81
5.3.1. Kalayın Formuna Göre Sağlık Etkileri	82
5.3.2. Kalayın Sistemler Üzerine Etkileri	83
5.3.3. Kalayın Etkilenim Yoluna Göre Etkileri	84
5.4. Sağlık ve Güvenlik Uygulamaları	85
Bölüm-6: Kobalt	89
6.1. Genel Bilgiler	89
6.1.1. Kobalt Çeşitleri	90
6.2. Maruz Kalım	91
6.3. Sağlık Etkileri	92
6.3.1. Oral Maruz Kalım Sonucu Sağlık Etkileri	92
6.3.2. Tıp Alanında Kullanıma Bağlı Sağlık Etkileri	93
6.3.3. Solunum Yolu/İnhalasyon Maruz Kalımına Bağlı Sağlık Etkileri	93
6.3.4. Dermal Maruz Kalım Sonucu Sağlık Etkileri	94
6.3.5. Kobaltın Genotoksik Etkileri	94
6.3.6. Kobaltın ototoksik Etkileri	95
6.4. Sağlık ve Güvenlik Uygulamaları	95
6.4.1. Kobalt Toksisitesi	95
6.4.2. Tedavi Yöntemleri	96
6.4.3. Kobalt Maruz Kalımında Korunma Uygulamaları	96

6.4.3.1. İşveren Sorumlulukları	97
6.4.3.2. Çalışanların Korunma Sorumlulukları	97
6.4.3.3. Kobalt ve Bileşiklerine Maruz Kalan Kişilerin Sağlık Gözetimi İlkeleri	98
Bölüm-7: Metaller ve Hava Kirliliği	102
7.1. Giriş	102
7.2. Örnekleme Yöntemleri	113
7.3. İzleme Yöntemleri	116
7.4. Analiz Yöntemleri	118
7.5. Sonuçların Yorumlanması	119
Bölüm-8: Metaller ve Su Kirliliği	126
8.1. Giriş	126
8.1.1. Doğal Sularda Ağır Metaller	130
8.1.2. Ağır Metallerin Sudaki Formları	132
8.1.3. Metallerin Çökme ve Çözünme Süreçleri	135
8.2. Örnekleme Yöntemleri	135
8.3. İzleme Yöntemleri	141
8.4. Analiz Yöntemleri	142
8.5. Sonuçların Yorumlanması	149
Bölüm-9: Metaller ve Toprak Kirliliği	157
9.1. Giriş	157
9.2. Örnekleme Yöntemleri	160
9.3. İzleme Yöntemleri	162
9.4. Analiz Yöntemleri	166
9.5. Sonuçların Yorumlanması	168
Bölüm-10: Metaller ve İş Güvenliği	176
10.1. Giriş	176
10.2. Metal Üretim süreçleri	177
10.2.1. Ön Metalürjik İşlemler	178
10.2.2. Metalürjik Süreçler	179
10.2.2.1. Pirometalürjik İşlemler	179
10.2.2.2. Hidrometalürjik İşlemler	184
10.2.2.3. Elektrometalürjik İşlemler	186
10.3. Yarı Mamül Üretim/İmalat Süreçleri	187
10.3.1. Dövme Süreci	188
10.3.2. Döküm Süreci	188
10.4. Mamül Üretim Süreçleri	190
10.4.1. Talaşlı İmalat	190
10.4.2. Kaynaklı İmalat	193

Kisaltmalar

AAS: Atomic Absorption Spectrometry
ACGIH: American Conference of Governmental and Industrial Hygienists
AES: Atomic Emission Spectrometry
AFS: Atomic Fluorescence Spectrometry
ATSDR: Agency for Toxic Substances and Disease Registry
C: Ceiling
CAS: Chemical Abstracts Service
CDC: Centers for Disease Control and Prevention
CVAAS: Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry
DCP-MAES: Direct Current Plasma-Multielement Atomic Emission Spectrometry
DMT: Divalent Metal Transporter
EDXRF: Energy Dispersive – X-ray Fluorescence
EPA: Environmental Protection Agency
ETAAS: Electro Thermal Atomic Absorption Spectrometry
GFAA: Graphite Furnace Atomic Absorption
GFAAS: Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry
HEC: Human Equivalent Concentration
HEI: Ağır metal değerlendirme indeksi
HPI: Ağır metal kirlilik indeksi
HRICP-MS: High Resolution Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry
IARC: International Agency for Research on Cancer
IC: Ion Chromatography
IC-ICP-MS: Ion Chromatography-Inductive Coupled Plasma-Mass Spectrometry
ICP: Inductive Coupled Plasma
ICP-AES: Inductive Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry
ICP-MS: Inductive Coupled Plasma-Mass Spectrometry
ICP-OES: Inductive Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy
IDLH: immediately Dangerous to Life and Health
IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry
LC-ICP-MS: Liquid Chromatography-Inductive Coupled Plasma-Mass Spectrometry
LLE: Sıvı-sıvı ekstraksiyonu
LOAEL: Lowest Observed Adverse Effect Level
MAK: Müsaade Edilen Azami Konsantrasyon
MEL: Maximum Exposure Limit
MRL: Minimal Risk Level
NIOSH: National Institute of Occupational Safety and Health
NOAEL: No Observed Adverse Effect Level
OES: Occupational Exposure Limit
OSHA: Occupational Safety and Health Administration
PEL: Permissible Exposure Limit
REL: Recommended Exposure Limit
SEM-EDX: Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray
SMAH: Sert Metal Akciğer Hastalığı
SPE: Katı faz ekstraksiyonu

STEL: Short Time Exposure Limit
TLV: Treshold Limit Value
TWA: Time Weighted Avarage
WEL: Workplace Exposure Limit
WHO: World Health Organization
XRF: X-ray Fluorescence

SUNUŞ

Toplum sağlığının korunmasına yönelik abalara katkı sunulması amacıyla, Cumhuriyetimizin 100. yılına atfedilerek 2023 yılı içerisinde yayınlanması planlanan “evre ve İş Sağlığında zel Konular: Metaller” başlıklı kitap çalışmasının ilk bölümü “evre ve İş Sağlığında zel Konular: Metaller-1” bu yılın Ocak ayında Halk Sağlığı Uzmanları Derneği tarafından yayınlandı. Őimdi, yine Halk Sağlığı Uzmanları Derneği’nin katkı ve desteği ile çalışmanın ikinci bölümü, “evre ve İş Sağlığında zel Konular: Metaller-2” okuyucusu ile buluşuyor. Bu bağlamda, Prof.Dr. Bülent Kılıç nezdinde, kitabın yayınlanmasını destekleyen ve çalışmayı ekonomik bir kayđı gütmeksizin elektronik ortamda yayınlayarak okuyucuların erişime açan Halk Sağlığı Uzmanları Derneği’ne teşekkür ederim.

Aslında bu ikinci bölümünün ilk bölümden kısa bir süre sonra yayınlanarak okuyucu ile buluşması planlanmıştı. Ancak, Şubat ayında yaşadığımız ve 11 ilden başlayarak tüm ülkeyi etkileyen deprem başta olmak üzere, güncele dair bir dizi gelişme planlarda bazı aksamalara neden oldu. Bu arada, çalışmanın ilk bölümünde editörlük görevini birlikte üstlendiğimiz sevgili dostum Prof.Dr. Ahmet ner Kurt, 33 yıllık meslek hayatının son 23 yılını geçirdiği Mersin Üniversitesi Tıp Fakültesi Halk Sağlığı Anabilim Dalı’ndaki görevinden emekli olarak ayrıldı. Bu çalışmada görev stlenmeyip bir parça dinlenebilmek ve ailesine zaman ayırmak yönündeki talebini haklı bulmamak olası değildi. Buna karşın, zaman zaman yönelttiğim sorularıma yanıt üretmeyi reddetmedi; ismi yer almasa da çalışmadaki varlığı devam ediyor. Kendisine teşekkür ediyorum. Bir teşekkürüm de ilk bölümün yayınlanmasından sonra, arayarak algılanan yorgunlukları unutturan, görüş ve önerilerini paylaşanlara; unutkanlığın neden olabileceği haksızlıklara yol açmasını diyerek tek tek isimlerini yazmıyorum.

evre ve İş Sağlığında zel Konular: Metaller-2, daha önce yayınlanan ilk çalışmayla kurgusal benzerlikler ve bazı farklılıklar içeriyor. Öncelikle belirtmeliyim ki, ilk çalışmada olduğu gibi, bu çalışmada da yazarlardan, kaynak ve sayfa sayısına yönelik bir sınırlama getirilmeden, sorumluluğunu üstlendikleri bölümleri bilimsel ilkelere uygun biçimde hazırlamaları istendi. Bu alışma da ilkinde olduğu gibi, editörün yazar olarak sorumluluk üstlendiği bir “Giriş” bölümü ile başlıyor. Giriş bölümünü takip eden altı bölümde Halk Sağlığı profesyonelleri tarafından ele alınarak incelenen metallere yönelik bilgiler “Genel Bilgi”, “Maruz Kalım”, “Sağlık Etkileri” ve “Sağlık ve Güvenlik Uygulamaları” alt başlıklarında kurgulanarak paylaşılıyor. Çalışmaya sundukları katkı ve emekleri için Halk Sağlığı savunuculuğundaki adımlarını bildiğim Doç.Dr. Derya amur, Doç.Dr. Serol Deveci, Doç.Dr. Ahmet nder Porsuk, Prof.Dr. Ferdi Tanır, Prof.Dr. Murat Topbaş ve Prof.Dr. Alpaslan Türkkân’a teşekkür ediyorum.

Seçilmiş metalleri içeren bu altı bölümün ardından, ilk çalışmadan farklı olarak, evre Mühendisliği alanından  yazar, metallere bağlı hava, toprak ve su kirliliğini farklı bir bakış açısıyla ele alıyor, konuya yönelik bilgilerimizi zenginleştirirken, sahada gerçekleştirilecek

bilimsel araştırmalarda dikkat edilmesi gereken hususlara değiniyor ve farklı disiplinlerdeki profesyonellerin birbirlerini anlamalarına ve ortak bir dile ulaşmalarına katkı sağlıyorlar. Bu bölümler “Giriş”, “Örneklemeye Yöntemleri”, “İzleme Yöntemleri”, “Analiz Yöntemleri” ve “Sonuçların Yorumlanması” alt başlıkları ile kurgulanmış durumda. Bir kitap çalışmasında farklı alanlardan profesyonellerle birlikte yer almak kimi zaman çekincelere yol açabilirse de çalışmada yer almalarına yönelik talebe tereddütsüz biçimde olumlu yanıt veren, çok disiplinli ortaklaşa çalışmalara yönelik bir örnek oluşturulmasına katkı sunan Halk Sağlığı dostu Çevre Mühendisi yazarlarımız Prof.Dr. Ahmet Altın, Prof.Dr. Süreyya Altın ve Prof.Dr. Gülen Güllü’ye teşekkür ediyorum.

Çalışmanın, özellikle işyerlerinde sağlığın korunmasına yönelik tıbbi uygulamaların bütünleştirilmesi gereken iş güvenliği uygulamalarını genel hatlarıyla tanımlayan son bölümünün yazarı, A Sınıfı İş Güvenliği Uzmanı ve Metalürji Mühendisi Dr. Murat Can Ocaktan. Elli yılı aşan dostluğumuzun her anında olduğu gibi, bu çalışmada da yardım talebimi olumlu karşılayan Dr. Murat Can Ocaktan’a teşekkür ediyorum.

Umuyorum ki, “Çevre ve İş Sağlığında Özel Konular: Metaller-2”, toplum sağlığının korunmasına yönelik bilimsel çalışmalarda ve uygulamalarda bulunacaklara olumlu katkılar sağlar ve gelecek benzer çalışmalar için bir kıvılcım olur.

Prof.Dr. Ferruh Niyazi Ayoğlu

GİRİŞ

Ferruh Niyazi Ayoğlu^a

Sağlık ve sağlıksızlık söz konusu olduğunda eğitlik ve eğitsizlik kavramları da matematiksel anlamından uzaklaşıyor. şimşek ve Kılıç¹ sağlıkta eğitsizliği “sağlığa etki eden sosyal etmenlerin ve/veya sağlık sistemindeki yetersizliklerin etkisiyle bireylerin ve/veya toplumun sağlığında önlenebilir ve kabul edilemez bozulmaların oluşması” olarak tanımlıyorlar. Karmaşık bir etkileşimin sonucunda ortaya çıkan sağlık ve sağlıksızlığın temel belirleyicisi bireyin ister yaşam alanlarında ister çalışma ortamında, deyim yerindeyse “zorunlu” bir biçimde “içinde” yer aldığı “çevre”. Bireyi kendisinin dışında kalarak sarmalayan çevreyi tanımlamak görece kolay olsa da çevrenin sağlık üzerindeki etkilerini tanımlamak kolay değil. Sağlığın savunuculuğunu yapan tüm bilimlerin önünde duran zor bir soru; kim, hangi nedenlerle o çevrede yaşar? Marmot², editörlerinden biri olduğu, ölkemizde de INSEV tarafından 2009 yılında “Sağlığın Sosyal Belirleyicileri” başlığıyla Türkçe olarak yayınlanan İngiliz Tabipler Birliği’nden Halk Sağlığı kategorisinde ödüllü *Social Determinants of Health* başlıklı çalışmanın yazarı olduğu giriş bölümünde bir ara başlık kullanıyor: Nedenlerin nedenleri. Marmot’un ara başlığı tüm karmaşayı büyük bir sadelik ile anlatıyor.

Dünden Bugüne

Güzeller güzeli Ege Denizi’nin Anadolu’ya yakın adalarından biri olan Kos’taki evinden çıkıp taş döşeli dar sokaklarda ağır adımlarla yürüyen yaşlı adam, yıllanmış ağacın gölgesine ulaştığında öğrencileri kendisini bekliyordu. Bir bardak su istedi. Yaşlılığına ve yorgunluğuna karşın, her zaman olduğu gibi ayakta duruyordu. Eliyle işaret ederek öğrencilerinin oturmasını istedi. Yaşlı adam elini beyazlaşmış sakalında dolaştırdı, meltemin tatlı esintisi sahilden kalkıp dar sokakların arasında kıvrılarak kırışmış alnına değdi. “Haydi, başlayalım” diyerek girdi söze. Dün tedavisine başladığı hastayı anlattı uzun uzun. Pür dikkat ustalarını dinleyen öğrenciler gözlerini ondan ayırmadan çevresinde oturuyorlardı. Durup soluklandı, derin bir nefes aldı, bu anı iyi bilirdi öğrencileri, “şimdi iyi dinleyin söyleyeceğimi” dedi, “hastalarınızı yaşadıkları çevre ve günlük yaşamları ile birlikte değerlendirin”.^b

Rom³, çevresel ve mesleksi tıbbın tarihsel öyküsünü Hipokrat ile başlatır ve köşe taşı niteliğindeki bazı isimlere değinir. MÖ 460-370 yılları arasında yaşadığı ön görülen, yaygın biçimde “tıbbın babası” olarak nitelendirilen ve tıbbı gökyüzünden yeryüzüne indiren Hipokrat hekimlere hastalarını yaşadıkları çevre ve günlük yaşamları ile birlikte değerlendirmelerini öğütlüyordu. Yaşlı Pliny, MS 1. yüzyılda, Roma İmparatorluğu’nun gemilerini boyayan kölelerde izlenen kurşuna bağlı sağlık etkilerini tanımladı. Tıp tarihinin sıkça değinilen

^a Prof.Dr., Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Tıp Fakóltesi Halk Sağlığı Anabilim Dalı.

^b Yazar tarafından öyküleştirilmiştir.

isimlerinden Paracelsus (1493-1541), başarılı bir hekim olabilmek için klasik olarak kabul edilmiş kitaplardan uzaklaşmalarını, halkın ve yaşamın içine karışarak gözlemler yapmaları gerektiğini öğütlediği öğrencilerine her maddenin zehir özelliğinde olabileceğini, zehirle ilacı ayırmanın doz olduğunu öğretirken, Agricola, 1556 yılında yayınlanan *De Re Metallica*'da Erz Dağındaki maden işçilerine yönelik gözlemlerine dayanan bilgiler paylaşıyor ve bu işçilerde izlenen “madenci hastalığı” adını verdiği sağlık sorunlarına değiniyordu.

Fransız Sosyolog Annie Thebaud-Mony'nin “Travailler Peut Nuire Gravement à Votre Sante”yi^a yazmasına daha çok zaman olsa da çalışanlarda izlenen sağlık sorunlarının varlığı uzun zamandır bilinmekteydi. Yaygın olarak olgunun “sistematik” bir biçimde ele alınmasını başlatan kişinin, “iş sağlığının babası” olarak nitelendirilen Bernardino Ramazzini olduğu vurgulanır. Ramazzini, 1713 yılında yayınlanan *De Morbis Artificum Diatriba*'da yapılan işin yaşamın önemli bir parçası olarak sağlık üzerindeki belirleyici rolüne dikkat çekerken, işçi sınıfından birisinin evine giden bir hekimin hastasını muayene etmesini ve Hipokrat'ın öğrettiği sorulara bir yenisini ekleyerek hastasının ne iş yaptığını sorgulamasını öğütlüyordu. Süreç içerisinde haklılıkları kerelerce doğrulan Hipokrat ve Ramazzini'nin öğütleri günümüz modern tıp pratiğinin temel bileşenlerinden olan anamnez alma uygulamasının da temel unsurları konumunda.

Tarihsel öykü, şüphesiz ki sadece anılan isimlerle sınırlı değil ve bir giriş bölümünün çok ötesinde içeriğe sahip. Yine de anımsanması gereken, en azından birkaç isim daha bulunuyor. Sanayi Devrimi, yarattığı yeni üretim ilişkileri ve toplumsal düzen ile işçileri ve işçilerin sağlık sorunlarını arttırıp görünür hale getirirken, konuya yönelik ilgiyi de çözüm arayışlarını da tetikledi. 1899 yılına gelindiğinde, İngiltere'de ilk kez bir tıp adamı iş müfettişi oluyordu; Thomas Morison Ledge. Ledge, Dr. K.W. Goadby ile birlikte 1912'de *Lead Posisioning and Lead Absorption; The Symptoms, Pathology and Prevention* başlıklı çalışmasını yayınladı. Antraks, cam işçilerinde görülen katarakt, toksik sarılık, fosfor, arsenik ve civa zehirlenmesi üzerine çalışmalar yaptı. Tıp eğitiminde iş sağlığının önemini savunan Ledge çeşitli hastanelerde tıp öğrencilerine dersler verdi, 1925'te “Sir” unvanı aldı.

Tarihsel sürecin sıkça değinilen bir diğer ismi, neredeyse tüm yaşamını iş sağlığına adayan, 1919'da Harvard Tıp Okulu'na “assistant professor of industrial medicine” olarak kabul edilen ilk kadın olan Alice Hamilton. Bir tıp doktorunun iş sağlığına yönelik çalışmalarıyla dikkat çekmesi ve İngiltere'de sir unvanı alması oldukça önemli olmakla birlikte, o günlerin toplumsal dinamikleri göz önüne alındığında 1919'da bir kadın olarak Harvard'a “kabul edilmek” de ondan aşağı kalır nitelikte değil. Ledge'in sir unvanı aldığı yıl, 1925'te, Hamilton'ın *Industrial Poisons in the United States* başlıklı çalışması yayınlandı. Görünen o ki, farklı zamanlarda ve farklı hızlarda yaşansa da “sanayileşme” denilen olgu girdiği her toplumda benzer bir tabloya yol açıyor. Ledge'in kurşun zehirlenmesine dikkat çeken çalışması gibi, Hamilton da kurşun endüstrisinde yaptığı çalışmalarda Chicago'da banyo küveti imalatı işçilerinde görülen kurşun zehirlenmesini ve bu olguların tedavisini tanımladı. Engels, 1842-

^a Kitap “Çalışmak Sağlığa Zararlıdır” başlığı ile Türkçeye çevrilerek yayınlanmıştır.

1844 yılları arasında İngiltere’de gerçekleştirdiği gözlemlerine dayanan ve 1845 yılında Almanca olarak yayınlanan, ülkemizde de *İngiltere’de Emekçi Sınıfın Durumu* başlığıyla Türkçeye çevrilen kitabı *Die Lage der arbeitenden Klasse in England*’da İngiltere’de işçi sınıfının deyim yerindeyse fotoğrafını çekerken kibrit ve şapka yapımında çalışan işçilerin olumsuz çalışma ve yaşam koşullarına değinmişti. Hamilton da kibrit yapımında sarı ve beyaz fosfor kullanan işçilerde görülen “fosforlu çene” olgularını, Connecticut Danbury’de şapka üreticilerinde cıva maruz kalımına bağlı gözlenen semptomları yazdı. Çelik işçilerinde karbon monoksitin etkileri, 1. Dünya Savaşı sırasında harp levazımı işçilerinde görülen nitrogliserin toksisitesi, basınçlı havayla çalışan matkapla kayaları delen işçilerde görülen “dead finger” sendromu, benzenin hematolojik etkileri, viskos rayon üretiminde çalışan işçilerde karbon disülfid maruz kalımına bağlı nörolojik ve fizyolojik anormallikler de Hamilton’ın gündeme taşıdığı konular arasındaydı.

Dr. Alice Hamilton’ın çalışmalarının önemi ve tarihsel süreçteki konumu bugünden bakılarak yeterince algılanamayabilir. Ne var ki, Hamilton’ın 1943’te yayınlanan ve otobiyografisi niteliğinde kabul edilen *Exploring the Dangerous Trades* başlıklı çalışmasından Rom’un³ günümüze taşıdığı satırları bu anlamda ipucu sağlayabilir. “*Avrupa literatürü endüstriyel zehirlenme çalışmalarıyla dolarken, Amerikan tıp otoriteleri endüstriyel hastalıkları ciddiye almadı, American Medical Association bu konuda bir toplantı düzenlemedi, 1910’a gelene kadar Amerikan dergilerinde yayınlanan çalışmaların sayısı bir elin parmakları kadardı*” diyen Hamilton o günlerin çalışma ortamına yönelik saptamasını da şöyle paylaşıyor; “*İşçiler, çalışma yaşamındaki riskleri yoksul olmalarının ödenmesi gereken bir bedeli olarak kadercı bir teslimiyetçilikle kabul ederken, işverenler, eğer isterlerse, işçilerinin yüz yüze geldiği ve kimsenin onları sorumlu tutmadığı tehlikelere gözlerini kapatabilirdi.*”

Bugün, giderek yaygınlaşmış bir biçimde, iş sağlığı ve çevre sağlığı çalışma alanlarının birlikte, “çevre ve iş sağlığı”, “iş ve çevre sağlığı” veya “çevresel ve mesleki tıp”, “mesleki ve çevresel tıp” gibi isimlendirmelerle anıldığını izliyoruz. Aslında temel düşünme/yaklaşım mekanizmalarının önemli oranda örtüştüğü iki alanın birlikte, tek bir disiplin olarak gündeme gelmesi bir anlamda güncel gereksinmelere yanıt verebilmenin de bir gerekliliği gibi. İş sağlığında yaşanan gelişmelerin günümüzün çevresel ve mesleki tıp disiplini için öncü, tetikleyici rol oynadığı söylenebilir. Ancak, aslan payına sahip olsa da öncüler sadece iş sağlığına özgü katkı sunanlarla sınırlı değil. Landrigan⁴, etkisi bilinmeyen, test edilmemiş kimyasallara maruz kalmış hastalarına hekimlik hizmeti sunan, ortaya çıkan epidemileri ve yeni hastalıkları tanımlayan “akıllı ve dirayetli” hekimlerin, kişisel gözlemlerine dayanan tanımlamaları ile tıbbın ilerlemesine temel katkılar sağladıklarını⁵ ve çevresel ve mesleki tıp disiplininin kahramanları ve kurucuları olduğunu vurguluyor. Landrigan’ın bu kapsamda değindiği isimler arasında Percival Pott, Richard Doll, David Rutstein ve Irvin Selikoff gibi isimler bulunuyor. İş sağlığı çalışmalarından başlayıp günümüzün çevresel ve mesleki tıp yaklaşımına ulaşan yolculukta çok sayıda etkileşimin rolü olduğu açık. Landrigan⁴, bu anlamda 19. yüzyılın sanitasyon reformu hareketi ile 1930’lardan başlayıp günümüze uzanan çevre hareketini vurguluyor.

Sağlık bilimlerinin tüm alanlarında olduğu gibi, çevresel ve mesleki tıbbın da temel amacı bireyin ve toplumun sağlığının korunması olarak tanımlanabilir. Farklı basamaklarla tanımlanan koruma eyleminin en etkin yol olduğu bilinmektedir. Hastalık oluşumunun önlenmesini hedefleyen birincil koruma, hastalıkların erken dönemde saptanmasına ve tedaviye başlanmasına dayanan ikincil korumadan ve hastalığın tedavi edilmesi ve erken ölümlerin önlenmesine dayanan üçüncül korumadan daha etkin, daha maliyet-etkin ve daha insalıdır⁴. Landrigan⁴, akılda kalıcı bir benzetmeyle, birincil korumayı “Holy Grail”^e benzetiyor.

Çevresel ve mesleki tıbbın gelişiminde önemli rol oynayan Sanayi Devrimi ve onu izleyen süreçte hızlı ve kontrolsüz bir sanayileşme ve çevre kirliliği yaşanmaya başlamıştı. Sağlığa etkileri bilinmeyen, bilinmeyen maddeler hızla üretim süreçlerine katılıyordu. Üretim teknolojisi genel anlamda bugüne göre daha az gelişmiş ve güvensiz olduğu gibi, iş sağlığı ve güvenliği uygulamaları da gelişmemişti. Çevresel hastalıklar tanımlanmamıştı, çevre kirliliği önemsenmiyordu ve hekimlerin tıbbi bilgi ve olanakları da günümüze oranla oldukça sınırlıydı. Sağlığın korunmasını amaçlayan yasal düzenlemeler “sınırlılıklar” ve “eksiklikler” içeriyordu. Halk Sağlığı, epidemiyoloji ve toksikoloji gibi çevresel ve mesleki tıbbın temel yapı taşlarını oluşturan bilim alanları emekleme aşamasındaydı. Giderek artan iş kazaları ve çalışma yaşamı kökenli hastalıklar bu tablonun sonuçlarıydı. Yine de böyle bir ortamda çalışanların sağlık sorunlarına yönelik saptamalar, tanımlamalar yapıldı, sağlığın korunmasına yönelik önlemler geliştirildi; o günlerin koşulları düşünülüğünde gösterilen çaba ve emek oldukça değerli. Ne var ki, aradan geçen 200 yıldan fazla zaman sonrasında aynı tablonun günümüze ulaşan bazı yansımaları oldukça düşündürücü bir içeriğe sahip.

- Sanayileşme hala çok sayıda toplumun öncelikli hedefleri arasında. Zaman zaman belli çevrelerce geçmişe göre vahşiliğini yitirdiği söylene de yaşam alanlarını çevrelemeye, varlığı ve tükenmeyen atıkları ile tarım alanlarını, su havzalarını, hava kalitesini olumsuz etkileyerek çevre kirliliği yaratmaya, çalışanlardan başlayarak tüm toplumun sağlığını tehdit etmeye devam ediyor.
- Üretim teknolojileri geçmişe oranla oldukça gelişmiş ve daha güvenli durumda, iş sağlığı ve güvenliği uygulamalarına geçmişe oranla daha fazla önem veriliyor ve bu kapsamda geliştirilen uygulamalar da geçmişe göre daha etkin ve gelişmiş durumda, üretim süreçlerinde kullanılan maddelerin sağlığa olası olumsuz etkilerini değerlendirebilecek bilgi ve olanaklar da geçmişe oranla daha iyi durumda. Ancak, bu olumlu gelişmeleri tüme yaymak olası değil. Bir örnek olarak, dünya genelinde kullanılan yaklaşık 80 bin kimyasala ve 10 milyon karışım ve formüle her yıl yüzlerce yenisinin eklendiği, dahası bu yeni kimyasalların iş ve çevre öğelerine girişinin potansiyel toksik etkileri değerlendirilmeden gerçekleştirildiği vurgulanıyor⁶⁻⁸.
- Çevre kirliliğine yönelik farkındalık geçmişe oranla daha yüksek düzeyde, çevre kirliliğinin önlenmesi gerekliliği daha yoğun vurgulanıyor ve çevresel nedenli hastalıklara yönelik

^a Hz. İsa'nın son akşam yemeğinde kullandığı kabul edilen sahan/kâse; kutsal kâse.

bilgilerimiz daha gelişmiş düzeyde. Buna karşın, çevrenin korunmasına yönelik politik kararlılık halen istenilen düzeyin oldukça gerisinde.

- Hekimlerin bilgi düzeyi de tanı ve tedavi olanakları da geçmişe oranla daha gelişmiş durumda. Çevresel ve mesleki tıp açısından kritik öneme sahip olduğu vurgulanan halk sağlığı, epidemiyoloji ve toksikoloji bilim alanları geçmişe oranla daha gelişmiş durumda olduğu gibi, durmaksızın gelişmeye devam ediyor. Hatta tıbbın diğer alanlarında yaygınlaşan “üst uzmanlaşma” halk sağlığı ve toksikolojide de duyumsanmaya başlanmış durumda. Buna karşın, yaygın tıp eğitimi örüntüsü sağlığın korunmasına yönelik sınırlı içeriğiyle hala tedavi odaklı olmaya devam ediyor.
- Çevrenin, doğal kaynakların ve sağlığın korunmasını amaçlayan yasal düzenlemeler geçmişe oranla daha gelişmiş bir düzeye ulaşmış olmakla birlikte, hala giderilemeyen “sınırlılıklar” ve “eksiklikler” içeriyor. Mutlaka düşünülmesi ve tartışılması gereken bir olgu olarak, günümüzün çevre koruma amaçlı yasalarının çoğu “atık kontrolü” üzerinden şekilleniyor. Bu yaklaşımla, çevreyi kirletici atıklara yol açan bir fabrikaya atık içerisindeki zararlı etken için, örneğin 1 mg’lık bir sınır değeri tanımlanıyor ve fabrikalar bu miktarın aşılıp aşılmadığı yönünden denetleniyor. Oysa aynı akarsuya atıklarını boşaltan, yasal sınırları aşmadığı için üretimine devam eden çok sayıda fabrika, birlikte, o akarsuyun aşamayacağı bir yük oluşturuyor. “Atık kontrolü” üzerinden düzenlenmiş yasaların “alıcı ortamı koruma” odaklı yasal düzenlemelere dönüştürülmesi için gereken zamansa akıp gitmeye devam ediyor.

Görünen o ki, dünden bugüne yaşanan değişimin olumlu ya da olumsuz yönde olduğuna yönelik tartışmalar “çok su götürür” nitelikte. Ancak en azından şunu söylemek olası; iş kazaları, çalışma yaşamı kaynaklı hastalıklar ve çevre sağlığı sorunları hala gündemde; üstelik de üst sıralardaki yerini korumaya devam ediyor. Her yıl mesleki maruz kalımların 50-70 bin ölüme ve 350 bin yeni hastaya neden olduğu belirtilen ABD’nde, CDC en az 400 bin çocuğun kurşun zehirlenmesinden mustarip olduğunu tahmin etmekte ve milyonlarca kişi hava kirliliğinin yol açtığı astıma yakalanmış durumda^{9,10}. Tarihsel süreçle birlikte, bir yandan yeni iş kolları ve yeni üretim süreçleriyle birlikte çalışma yaşamı giderek karmaşık hale gelirken, diğer yandan da toplumsal yaşam örüntüsü değişmiş durumda. Bu durumun gözlenen sonuçlarından biri de çevresel ve mesleki etkileşimlerin karmaşıklaşmasıyla birlikte, soruların da karmaşık bir hal alması. Bu bağlamda, çevresel ve mesleki tıbbın güncel ilgi alanı da çok farklı boyutlara ulaşmış durumda. Örneğin, çevresel tıbbın öncelikli ilgi odaklarından olan hava ve su kirliliğinin insan sağlığına etkisi, küresel ısınma, ozon tabakasının incilmesi, toprakların ve ormanların tükenmesi, okyanus kirliliği, biyoçeşitliliğin azalması gibi oldukça geniş bir içeriğe sahip¹¹. Güncel ait Rom’un¹¹ paylaştığı bazı saptamalar nedenlerin nedenlerini düşünmemiz gerektiği yönünde ipuçları içeriyor.

- ABD’nde 1970’den sonra kömür madenlerindeki ölümcül kazalar %75’ten fazla azalmış ve kömür işçisi pnömokonyozu prevalansı azalma eğilimine girmiştir, buna karşılık özellikle dökümhaneler ve madenlerde silikozis ve kurşun zehirlenmeleri rapor edilmeye devam etmektedir.
- ABD’nde her yıl yaklaşık 1.3 milyon Amerikalıya kanser tanısı koyulmakta, her yıl 0.5 milyon kişi kanser nedeniyle ölmektedir ve NIOSH kanser olgularının %4’ünün işyerleri ile ilişkili olduğunu tahmin etmektedir.

- Toksik etkenlerin coğrafi taşınımı kapsamında, göller ekosisteminde, kömür yakılması ve altın madenciliğinden kaynaklanan cıvanın biyotransformasyon konsantrasyonu balıklarda suyun 225 bin katına ulaşıyor.

Sağlığın Korunması İçin Güç Birliği

Dünden bugüne uzanan tarihsel yolculukta vardığımız noktada, bu çalışmanın ana ilgi odağını oluşturan metaller, birey ve toplum sağlığını olumsuz etkileyen etkenlerin sadece küçük bir bölümünü oluşturmaktadır. Söz konusu etkenler içinde görece küçük bir bölümü oluştursa da metaller, gerek doğal yaşamdan kaynaklanan varlıkları, gerekse de yaygın kullanımlarıyla önemli bir çalışma alanı oluşturmaktadır.

Metallerin olumsuz sağlık etkileri doğal olarak hekimlerin ilgi alanında olmakla birlikte, “metallerin olumsuz sağlık etkileri tıbbın hangi branşının ilgi ve uzmanlık alanıdır?” sorusuna açık, net, tek bir yanıt vermek olanak dışıdır. Üretim sürecini oluşturan parçaları, bu süreçten kaynaklanabilecek tehlikeleri ve riskleri inceleyen, değerlendiren ve izleyen işyeri hekimleri, özellikle mesleksi maruz kalımlara bağlı sağlık sorunlarına yol açan neden-sonuç etkileşimine en yakın konumları ile metallerin neden olabileceği olumsuz sağlık etkilerine yönelik farkındalık düzeylerinin en yüksek olması beklenen gruplardan birisi olarak düşünülebilir. Benzer biçimde, sayıları son dönemde giderek artan iş ve meslek hastalıkları uzmanları da çalışma yaşamı kökenli sağlık sorunlarına odaklanan özgün eğitimleri ile farkındalığı yüksek bir diğer grup olarak tanımlanabilir. Bu gruplara çevre sağlığı ve iş sağlığının uzun zamandır ana çalışma konuları arasında yer aldığı halk sağlığı uzmanları da eklenebilir. Bu yaklaşım/düşünce belirgin oranda doğruluk içermekle birlikte, metallerin neden olabileceği olumsuz sağlık etkilerinin çeşitliliği dikkate alındığında, nörolojiden dermatolojiye, göğüs hastalıklarından radyolojiye, tıbbi genetikten endokrinolojiye, radyolojiden anesteziyolojiye kadar neredeyse tüm uzmanlık alanlarında görev yapan hekimler de metallerin neden olabileceği sağlık sorunlarıyla karşılaşabilirler. Kaldı ki, çarpık kentleşmenin sanayi alanları ile iç içe geçmiş yaşam alanlarında, doğal kaynakları kullanarak/tüketerek yaşamını sürdüren günümüz insanı ve maruz kaldığı çevresel etkileşimler göz önüne alındığında, metallerin neden olabileceği sağlık sorunları birinci basamakta görev yapan pratisyen hekimlerin de karşılaşabileceği olgulardır. Dolayısıyla, şunu söylemek daha doğru olacaktır; birinci basamak sağlık kuruluşlarından günümüzün fabrikalara benzeyen hastanelerine kadar, sağlık hizmetlerinin her aşamasında görev yapan hekimler metallerin olumsuz sağlık etkilerinin yol açtığı klinik tablolar ile karşılaşabilirler. Dahası, söz konusu klinik tablolar çoğu zaman birden fazla uzmanlık alanının birlikte müdahalesine ihtiyaç duyan “çok disiplinli” bir çalışmayı gerektirecek nitelikte olabilir.

Buraya dek değindiğimiz olumsuz sağlık etkisi, genel anlamda, etkenin ortaya çıkarttığı ve hekimlerin çalışma alanına giren bir “sonuç” niteliğindedir. Bununla birlikte, günümüzün çağdaş tıp yaklaşımı, daha önce de değindiğimiz gibi, gerek bireysel, gerekse de toplumsal ölçekte “sağlığın korunması”nı amaçlayan uygulamaları önceleyen bir bakış açısını savunur. Sağlığın korunması temel olarak üç ana süreçten/uygulamadan oluşan bir bütün olarak düşünülebilir. Bunlardan ilki olan primer/birincil koruma, genel anlamıyla etkenin bireyi etkilemesinin önlenmesidir. Bu bağlamda, etken-konak ilişkisinin/temasının önlenmesi ya da konağın etkenle temasa dirençli hale getirilmesi gibi, farklı etkenlere yönelik farklı yöntemler kullanılır. Birincil korumanın alt bileşeni olan premordial koruma, zararlı etkenin ortadan

kaldırılması veya ortaya çıkışının önlenmesine yönelik uygulamaları içerir. Ancak bu her zaman ve her koşulda gerçekleştirilemeyebilir. Örneğin, bu çalışmanın ana ilgi odağını oluşturan metaller düşünüldüğünde, çevresel ögelerde “doğal” olarak bulunabilen metallerin çevresel ögelerdeki varlığı tümüyle engellenebilir nitelikte olmayabilir. Sağlığın korunmasındaki bir sonraki aşamayı oluşturan sekonder/ikincil koruma, etken-konak teması sonucu ortaya çıkan olumsuz sağlık etkisinin olası olduğunca erken dönemde saptanarak tedaviye başlamanın sağlanmasına yönelik uygulamalarını kapsar. Son aşamayı oluşturan tersiyer/üçüncül koruma, olumsuz sağlık etkisine yönelik tedavi uygulamaları ve giderilemeyen kalıcı etkinin rehabilitasyonu ile bireyin olası olan en yüksek işlevsel kapasite ile yaşamını sürdürebilmesini amaçlar.

Sağlığın korunmasına yönelik süreçte iki olguya dikkat edilmelidir. Bunlardan ilki, sağlığın korunmasına yönelik uygulamaların, mesleki pratikleri genellikle ve yaygın olarak “tedavi” ile özdeşleştirilen hekimlerin bilgi ve becerilerinin ötesinde bir içeriğe sahip oluşudur. Buna bağlı olarak da sağlığın korunması amaçlı uygulamaların başarıya ulaşması, bir diğer “çok disiplinli çalışma” boyutuyla, hekimleri de içeren farklı alanlardan profesyonellerin birlikte çalışmasını, güç birliğini gerektirir.

Sorunlar da Çözümler de Karmaşık Olabilir

Bireyi kaçınılmaz biçimde sarmalayan çevresel ögelerin toksik etki yaratma olasılığı bulunan çok sayıda etkeni barındırdığı, barındırabildiği uzun zamandır bilinmektedir ve gerçekte bu oldukça ürkütücü bir durumdur. Neyse ki, bilinen bir diğer gerçeklik de çevresel ögelerde bulunan toksik etkenlerin her an olumsuz sağlık etkilerine yol açmadığıdır. Başka bir ifade ile toksik etkisi bulunduğu bilinen bir etkene maruz kalmak belirgin bir risk yaratmakla birlikte, etkene maruz kalanların tümü aynı şekilde hastalığa yakalanmaz. Örneğin sigara içmenin akciğer, benzinin mesane kanseri için belirgin risk oluşturduğu güçlü kanıtlarla ortaya koyulmuş olmakla birlikte sigara içenlerin veya benzidine maruz kalanların tümünde kanser oluşmaz. Herhangi bir etkenin olumsuz sağlık etkisi oluşturabilmesi, etkenin fiziksel durumu, kimyasal yapısı, boyutu, bulunduğu ortam, hareket mekanizması, hasar yeri, etkinin başlangıç biçimi, oluşan etkinin tersinirliği, maruz kalma yolu, maruz kalma sıklığı, maruz kalma süresi, maruz kalma miktarı, bireyin duyarlılığı ve yatkınlığı gibi çok sayıda değişkenin rol oynadığı karmaşık bir etkileşim sonucu ortaya çıkar¹². Söz konusu karmaşık etkileşimin saptanması, izlenmesi gibi kontrolü de aynı şekilde karmaşıklıklar içermektedir.

Bireyin ve toplumun sağlığını korumaya yönelik uygulamaların ilk aşaması çevresel ögelerin toksik etkenlerden arındırılması olmakla birlikte, bu, hele de metaller gibi doğal süreçlerden kaynaklanan etkenler söz konusu olduğunda, her zaman uygulanabilir, gerçekleştirilebilir olmayabilir. Böyle bir durumda yapılması gereken, etkenin çevresel ögelerdeki varlığının olumsuz sağlık etkilerine neden olmayacak “zararsız” bir düzeyde kalmasının sağlanması olacaktır. Bu bağlamda, farklı kurum ve kuruluşlar tarafından toksik etkenlerin sağlığı olumsuz etkilemeyeceği seviyeleri tanımlamaya yönelik ölçütler geliştirilmiştir.

Mesleksi maruz kalımlara yönelik geliştirilen ölçütlerden görece yaygın olarak kullanılan üçü TLV (Threshold Limit Value), REL (Recommended Exposure Limit) ve PEL

(Permissible Exposure Limit) değerleridir. ABD’nde ACGIH (American Conference of Governmental and Industrial Hygienists) tarafından belirlenen TLV değerleri, çalışma ortamı havasında bulunan bir etkenin, yinelenen maruz kalımlarda çalışanların tamamına yakınında olumsuz sağlık etkisi oluşturmadan bulunabileceği konsantrasyonu tanımlar¹³. ACGIH, 70 yılı aşkın süredir, oluşturduğu uzmanlar komitesi aracılığıyla endüstride kullanılan kimyasallara yönelik TLV değerleri belirlemekte, bunları her yıl kontrol ederek yayınlamaktadır¹⁴. Yasal bir sınır tanımlaması olmayan TLV değerleri bu anlamda bir “öneri” niteliğindedir ve ACGIH, TLV değerlerinin en son yayınlanan listeden kontrol edilerek kullanılması gerektiğine dikkat çekmektedir. REL, ABD’nde NIOSH (National Institute of Occupational Safety and Health) tarafından belirlenen bir değerdir ve belirli bir çalışma süresi boyunca çalışma ortamı havasında bulunan bir etken için aşılmaması gereken seviyeyi tanımlar¹⁵. REL değeri de TLV gibi öneri niteliğindedir ve yasal sınır tanımlaması olarak kullanılmaz. ABD’nde OSHA (Occupational Safety and Health Administration) tarafından belirlenen PEL değeri ise çalışanların olumsuz sağlık etkisi oluşturmadan maruz kalabileceği “yasal” sınırı tanımlar¹⁵.

Açıkça görülebileceği gibi, her üç ölçüt de büyük oranda örtüşen, benzer bir tanımlamaya sahiptir. TLV, REL ve PEL değerleri TWA (Time Weighted Average), STEL (Short Time Exposure Limit) ve C (Ceiling) alt grupları ile birlikte ifade edilmektedir. TWA çalışanın çalışma günü içerisinde maruz kalabileceği zaman ağırlıklı ortalama konsantrasyon değerini tanımlarken, STEL çalışma günü içerisinde aşılmaması gereken 15 dakikalık zaman ağırlıklı ortalama değeri, C ise çalışma gününün herhangi bir anında aşılmaması gereken düzeyi tanımlar¹⁵. TWA değeri genellikle günde 8, haftada 40 saatlik bir çalışma kurgusu dikkate alınarak belirlenirken, NIOSH tarafından bildirilen REL-TWA değerleri günde 10, haftada 40 saati aşmayan çalışma kurgusu için belirtilmektedir¹⁶. TLV, REL ve PEL değerleri dışında, yine mesleki maruz kalımlara yönelik olarak kullanılan başka ölçütler de bulunmaktadır. Bu ölçütlerden bazıları şunlardır¹⁶:

- LOAEL (Lowest Observed Adverse Effect Level): Sıklıkla EPA (Environmental Protection Agency) tarafından kullanılan bu değer, bir kimyasal etkene maruz kalındığında maruz kalan grup ile uygun kontrol grubu arasında olumsuz sağlık etkisinin sıklığı veya ağırlığı yönünden istatistiksel veya biyolojik olarak anlamlı farklılığa yol açan en düşük maruz kalım düzeyini tanımlar.
- HEC (Human Equivalent Concentration): Sıklıkla EPA tarafından kullanılan bu değer, solunum yoluyla maruz kalınan bir etkenin deney hayvanlarında yarattığı toksik etkiyi insanlarda yaratabilmesi için gerekli maruz kalım konsantrasyonunu ifade eder. Bu değer hesaplanmasında toksikokinetik bilgilerden ve/veya varsayılan prosedürlerden yararlanır.
- NOAEL (No Observed Adverse Effect Level): Sıklıkla NIOSH tarafından kullanılan bu değer, bir kimyasal etkene maruz kalınması halinde, çalışan grupta, uygun kontrol grubuyla karşılaştırıldığında olumsuz sağlık etkisinin sıklığı veya ağırlığı yönünden istatistiksel veya biyolojik olarak anlamlı fark oluşturmayan en yüksek maruz kalım seviyesini tanımlar.
- IDLH (Immediately Dangerous to Life and Health): Sıklıkla NIOSH tarafından kullanılan bu değer, solunum yolu aracılığıyla maruz kalınan bir etkene yönelik olarak, herhangi bir beklenmedik durumda, üst düzey solunum koruyucu donanımı bulunmayan bir çalışanın, yaşamını yitirmeden veya geri dönüşümsüz bir sağlık etkisi oluşmadan, göz veya solunum

yolu irritasyonu, oryantasyon bozukluğu, koordinasyon bozukluğu oluşmadan kendisini çalışma ortamından uzaklaşabileceği düzeyi tanımlar.

Buraya kadar değinilen ölçütler ABD kökenli ve mesleksi maruz kalımlara yönelik ölçütlerdir. Belirlenen değerler arasında gözlenen farklılıklar sadece kurumsal farklılıklarla sınırlı olmayıp, ülkeler arasında da farklılıklar izlenebilir. İngiltere’de aynı yaklaşımla belirlenen ölçütler WEL (Workplace Exposure Limit), OES (Occupational Exposure Standarts) veya MEL (Maximum Exposure Limit) şeklindedir. Yaygın olarak kullanılan WEL, TWA’da olduğu gibi zaman ağırlıklı bir ortalama değeri yansıtır ve genellikle uzun süreli (8 saatlik TWA referans periyodu) ve kısa süreli (15 dakikalık referans periyodu) maruz kalım sınırı olarak iki zaman periyodu için kullanılır¹⁷. Ayrıca, etkene kısa süreli maruz kalım sonrası ortaya çıkan etkileri önlemek amacıyla STEL de kullanılabilir¹⁷. İngiltere’de kullanılan uzun zaman periyodu ABD’ndeki TWA ile kısa zaman periyodu da ABD’ndeki STEL ile örtüşmektedir.

Ülkemizde bu anlamda mesleksi maruz kalımlara yönelik olarak kullanılan ölçüt MAK (Müsaade Edilen Azami Konsantrasyon) olarak izlenmektedir. 12/08/2013 tarih ve 28733 sayılı Resmi Gazete’de yayınlanan Kimyasal Maddelerle Çalışmalarda Sağlık ve Güvenlik Önlemleri Hakkında Yönetmelik’te “mesleki maruziyet sınır değeri”^a “başka şekilde belirtilmedikçe, 8 saatlik sürede, çalışanların solunum bölgesindeki havada bulunan kimyasal madde konsantrasyonunun zaman ağırlıklı ortalamasının üst sınırı” şeklinde tanımlanmaktadır. Aynı yönetmeliğin Ek-1’inde “mesleki maruziyet sınır değerleri” başlığıyla yer alan tabloda “TWA” ve “STEL”^b olarak tanımlanan değerlere yer verilmiştir. Düzenlemede TWA “8 saatlik belirlenen referans süresi için ölçülen veya hesaplanan zaman ağırlıklı ortalama”, STEL “başka bir süre belirtilmedikçe, 15 dakikalık bir süre için aşılması gereken maruziyet üst sınır değeri” olarak tanımlanmıştır.

Bu aşamada mesleksi maruz kalım değerleri ile ilgili bazı noktalara dikkat edilmesi gerekmektedir. Bunları şu şekilde özetleyebiliriz:

- İş sağlığı bakış açısıyla önemli olan, çalışanın, zararlı etkisi olabilecek bir etkene, çalışma süresi içinde maruz kaldığı düzeyin izlenebilmesidir. Bu anlamda etkenin ve çalışanın eş zamanlı olarak çalışma ortamında bulunması gereklidir, dolayısıyla, çalışma ortamında bulunan bir etkene yönelik ölçüm/değerlendirme, etkenin bulunduğu ortamda çalışan kişinin “kişisel olarak maruz kaldığı” değerleri yansıtır.
- Tüm etkenler için tanımlanmış sınır değerler bulunmayabilir. Bu durum, endüstriyel üretim süreçlerine katılan ve sayıları hızla artan, sağlık etkileri yeterince gözlenmemiş “yeni” etkenler için daha belirgin olabilir.
- Sınır değerlerine yönelik saptamalar yapılmış toksik etkenlerin bazıları için, TWA, STEL ve C ana eksenleri ile tanımlanabilecek değerlerin tümü saptanmamış olabilir. Farklı bir ifade ile bunlardan biri ya da birkaçı tanımlanmış olabilir.
- Yapılacak değerlendirmelerde tanımlanmış sınır değerlerin “öneri” ya da “yasal sınır” niteliğinde olabileceğine dikkat edilmelidir.

^a Söz konusu yasal düzenlemede bu şekilde ifade edilmektedir.

^b Söz konusu yasal düzenlemede de TWA ve STEL olarak kullanılmaktadır.

- Tanımlanmış değerlerin zaman içerisinde değişmiş/değiştirilmiş olabileceği dikkate alınarak, değerlendirmeler esnasında “güncel” bilgiye ulaşılmalıdır.
- Tanımlanmış sınır değerler ülkeler arasında farklılık gösterebilir. Bu bağlamda iş sağlığı ve güvenliği çalışmalarında “bağlayıcı” olanın ulusal mevzuat olduğu dikkate alınmalıdır.
- Aynı ülkenin farklı kurumlarınca farklı sınır değerler tanımlanmış olabilir. Bu tür farklılıkların değerlendirilmesinde hangi kurum tarafından belirlenen değerlerin “bağlayıcı” olduğu dikkate alınmalıdır. Ülkemizde bu anlamda yetkili olan kurumsal yapı İSGÜM “İş Sağlığı ve Güvenliği Araştırma ve Geliştirme Enstitüsü) olarak tanımlanmıştır.

Tüm bu farklılıklar, gerek bilimsel araştırmalarda referans değerlerin belirlenmesinde, gerekse de yasal düzenlemeler oluşturulmasına yönelik politika belirleme süreçlerinde belirgin bir karışıklığa yol açmaktadır. Söz konusu farklılıkları, bu çalışmanın temel alanı olan metaller ile örtüşmemesi için farklı bir etken üzerinden, karbon monoksit için örneklemek yararlı olabilir.

Tablo-1: ABD’nde karbon monoksit için belirlenmiş TLV, REL ve PEL Değerleri (ppm).

Karbon monoksit	TLV	REL	PEL
TWA	50	35	50
STEL	400	-	-
C	-	200	-

ABD’nde ACGIH, NIOSH ve OSHA tarafından belirlenen sınır değerler Tablo-1’de paylaşılmıştır. Görüldüğü gibi, ACGIH karbon monoksit için TLV-TWA ve TLV-STEL, NIOSH ise REL-TWA ve REL-C değerleri tanımlanmıştır ve her iki kurum tarafından tanımlanmış olan TWA değerleri de farklıdır. Dahası, NIOSH REL-C değeri ile çalışma süresinin herhangi bir anında 200 ppm’in aşılmamasını önerirken, ACGIH 15 dakikalık kısa süreli maruz kalım sınırını 400 ppm olarak önermektedir. ACGIH ve NIOSH tarafından belirlenen değerler öneri niteliğindeyken, OSHA’nın yasal düzenleme niteliği taşıyan değeri sadece PEL-TWA olarak, ACGIH değeri ile aynı, NIOSH değerinden yüksek tanımlanmıştır. Karmaşayı biraz daha derinleştirmek pahasına ABD verilerine bir ekleme daha yapalım. ABD’nde OSHA tarafından belirlenen yasal değerler ulusal nitelikte olmakla birlikte, eyaletler bu değerlerde kendi iç hukukları ile o eyalet için yasal sınırı tanımlayan değişiklikler yapabilmektedir. Bu anlamda görece sık başvuru alan kaynaklardan biri, ulusal ölçekten daha geniş kapsamlı değerlendirmeleriyle bilinen OSHA-California tarafından yapılan düzenlemelerdir. Anımsanacak olursa, OSHA’nın ulusal ölçekli yasal sınır değeri PEL-TWA olarak 50 ppm olarak tanımlanmıştı. OSHA-California tarafından tanımlanmış yasal sınır değeri ise PEL-TWA olarak 25 ppm’dir¹⁸; sadece OSHA’nın yasal sınırından değil, NIOSH’un önerisinden de düşük bir değer. Dahası, OSHA-California, NIOSH tarafından önerilen 200 ppm REL-C değerini PEL-C olarak da kabul etmiştir. Örneğimize devam edecek ve daha önce İngiltere için değindiğimiz değerlere bakacak olursak, ABD’ndeki TWA ile örtüşen uzun süreli WEL değeri 20 ppm, ABD’ndeki STEL ile örtüşen kısa süreli WEL değeri 100 ppm’dir¹⁷. Ülkemizde, daha önce değindiğimiz Kimyasal Maddelerle Çalışmalarda Sağlık ve

Güvenlik Önlemleri Hakkında Yönetmelik'te ise karbon monoksit için tanımlanmış bir MAK değeri bulunmamaktadır.

Söz konusu farklılıkların bilimsel literatüre yansımaları çözümlenmek görece kolaydır; bilimsel araştırma ekiplerinin, çalışmalarında hangi ülkeye/kuruma ait hangi değeri değerlendirmelerinde referans olarak kabul ettiklerini belirtmeleri beklenecektir. Ne var ki, "hangi değer?" sorusuna yanıt bulmak, yasal düzenlemelere yönelik karar verecek olanlar için farklı anlamlar içermektedir ve daha önce değindiğimiz karışıklığı derinleştirecek niteliktedir. Böyle bir süreçte çözümlenmesi gereken ilk temel sorun, tanımlanacak sınır değerlerin TWA, STEL, C veya IDLH değerlerinden hangisi ya da hangileri ile tanımlanacağına karar verileceğidir. Bunu sınır değerlerin belirlenmesi izleyecektir. Temel amacı çalışanların sağlığını korumak olan iş sağlığı ve güvenliği düzenlemelerinde yer alacak değer/değerlerin seçimi farklı etkileşimlere yol açacak niteliktedir. Belirlenecek sınır değer/değerler çalışanlar için farklı koruma düzeyleri sağlarken, güvenlik uygulamalarının niteliğinden maliyetine kadar farklı boyutlarda da belirleyici olacaktır. Unutulmaması gereken nokta, iş sağlığı ve güvenliği düzenlemelerinin temel amacının, işverenin teknik ve/veya ekonomik yükünü azaltmak değil, çalışanın sağlığına yönelik en yüksek koruma düzeyinin sağlanması olduğudur, olması gerektiğidir.

Tablo-2: Kimyasal Maddelerle Çalışmalarda Sağlık ve Güvenlik Önlemleri Hakkında Yönetmelik'te belirtilen sınır değerler.

Etken	TWA (8 Saat)		STEL (15 Dakika)	
	mg/m ³	ppm	mg/m ³	ppm
Civa oksit ve civa klorid dahil olmak üzere civa ve iki değerlikli inorganik civa bileşikleri (civa olarak ölçülen)*	0,02	-	-	-
Gümüş (Ag olarak çözünür bileşikleri)	0,01	-	-	-
Gümüş (metallik)	0,1	-	-	-
İnorganik kurşun ve bileşikleri	0,15	-	-	-
Kalay (Kalay olarak inorganik bileşikleri)**	2	-	-	-
Metallik Krom, İnorganik Krom (II) Bileşikleri ve inorganik Krom (III) bileşikleri (çözünmez)	2	-	-	-

*: Civa ve iki değerlikli inorganik bileşiklerine maruziyetin izlenmesinde (belirlenmesinde), mesleki maruziyet sınır değerlerini tamamlayıcı ilgili biyolojik izleme teknikleri de dikkate alınacaktır.

** : Sağlığa etkileri konusunda, sınırlı bilimsel veri bulunan maddeler.

Daha önce yayınlanan "Çevre ve İş Sağlığında Özel Konular: Metaller-1" başlıklı çalışmada ve bu çalışmada incelenen metallere yönelik olarak, ülkemizde, Kimyasal Maddelerle Çalışmalarda Sağlık ve Güvenlik Önlemleri Hakkında Yönetmelik'te yer alan Ek-1 Mesleki Maruziyet Sınır Değerleri kapsamında belirtilen değerler Tablo-2'de paylaşılmıştır. Dikkat edilecek olursa, tabloda bu kapsamda tanımlanan bir STEL değeri bulunmamaktadır. Yönetmelikte bu tablonun başlığında iki açıklama yer alıyor. Bunlardan biri "1998/24/EC,

2000/39/EC, 1991/322/EC, 2006/15/EC ve 2009/161/EU sayılı Direktiflerin ekledir” şeklinde, diğeri “6331 sayılı Kanun uyarınca çıkarılan mevzuatın uygulanmasında uluslararası kuruluşlarca yayımlanmış sınır değerler de dikkate alınabilir” şeklindedir. Aynı kapsamda OSHA ve NIOSH tarafından belirlenen sınır değerler Tablo-3’te paylaşılmıştır. Gerek Tablo-2, gerekse de Tablo-3’te paylaşılan değerler incelendiğinde de daha önce değinildiği gibi, bazı etkenlere yönelik sınır değerlerin bazı kurumların listesinde bulunmadığı ya da aynı etkenin farklı kurumların listesinde farklı sınır değerler ile tanımlanabildiği görülmektedir.

Tablo-3: ABD’nde metaller için tanımlanmış PEL, REL ve IDLH değerleri (mg/m³)^{18,19}.

	OSHA		California-OSHA			NIOSH			
	TWA	C	TWA	STEL	C	TWA	STEL	C	IDLH
Al (metal)	15 ^{TD} 5 ^{RF}		10 ^{TD} 5 ^{RF}			10 ^{TD} 5 ^{RF}			
Sb ve bileşikleri	0,5		0,5			0,5			50
As (İB)			0,01					0,002	5
As (OB)	0,5		0,2						
Cu (duman)	0,1		0,1			0,1			100
Cu (toz ve sis)	1		1			1			100
Hg		0,1	0,025		0,1	0,05		0,1	10
Zn klorid (duman)	1		1	2		1	2		50
Zn oksit	15 ^{TD} 5 ^{RF}		10 ^{TD} 5 ^{RF}			5		15	
Zn oksit (duman)	5		5	10		5	10		500
Zn stearate	15 ^{TD} 5 ^{RF}		10 ^{TD}			10 ^{TD} 5 ^{RF}			
Ag (metal, toz, SC)	0,01		0,01			0,01			10
Cd			0,005						9
Sn (oksitler hariç İB)	2		2			2			100
Sn (org.bil.)	0,1		0,1	0,2		0,1 ^{EC}			25
Co (metal, toz, duman)	0,1		0,02			0,05			20
Cr (II) bileşikleri	0,5		0,5			0,5			250
Cr(III) bileşikleri	0,5		0,5			0,5			25
Cr(VI) bileşikleri			0,005		0,1	0,0002			
Cr (metal ve IC)	1		0,5			0,5			250
Pb (inorganik)			0,05			0,05			100
Mn (bileşikleri ve duman)		5	0,2			1	3		500
Mo (SC)	5		0,5						5000
Mo (IC, TD)	15		10						
Ni (metal ve IC)	1		0,5 0,1			0,015			10
Ni (SC)	1		0,5			0,015			
Ti dioksit	15					2,4 ^{FP} 0,3 ^{UP}			5000
Va pentoksit (RD)		0,5	0,5					0,05	35
Va pentoksit (duman)		0,1	0,5					0,5	35

TD: Total dust. RF: Respirable fraction. EC: Except chyexatin. FP: Fine particles. UP: Ultrafine psticles. RD: Respirable dust. IC: Insoluble compounds. SC: Soluble compounds. İB: İnorganik bileşikler. OB: Organik bileşikler.

Bireyi sarmalayan çevresel ögelerde bulunan ve olumsuz sağlık etkisine yol açabilen etkenlere maruz kalımda, çoğu zaman daha düşük düzeylerde ancak daha uzun süreli olarak gerçekleşen çevresel maruz kalımlar için benzer sınır değerler tanımlamak, benzer bir yaklaşım gerektirmekle birlikte, mesleki maruz kalımlar ile karşılaştırıldığında daha fazla zorluk içermektedir. Bu anlamda görece en yaygın kullanılan ölçüt ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) tarafından belirlenen MRL (Minimal Risk Level) değerleridir. Bireyin, olumsuz sağlık etkileri ortaya çıkmadan maruz kalabileceği seviyeyi tanımlayan MRL değeri, ATSDR tarafından solunum sistemi ve sindirim sistemi aracılığıyla maruz kalımlara yönelik olarak kısa (14 gün ve altı), orta (15-364 gün) ve uzun (1 yıl ve üzeri) zaman periyodu alt gruplarında ifade edilmektedir. MRL değerlerinin incelenmesinde dikkat edilmesi gereken önemli nokta, sözü edilen olumsuz sağlık etkilerinin kanser oluşumunu içermemesidir. MRL değerleri de tüm etkenler için, tüm alt gruplarda tanımlanmış değildir. Daha önce yayınlanan “Çevre ve İş Sağlığında Özel Konular: Metaller-1” başlıklı çalışmada ve bu çalışmada incelenen metallerle yönelik olarak ATSDR tarafından belirlenen sınır değerler Tablo-4’te paylaşılmıştır. ATSDR gümüş, molibden ve titanyum için MRL değeri önermezken, kurşun için MRL değeri vermemekte ancak kan kurşun seviyesinin <5µg/dL olmasını önermektedir.

Tablo-4: ATSDR tarafından belirlenen MRL değerleri.

	Solunum sistemi yoluyla maruz kalım (mg/m ³)			Sindirim sistemi yoluyla maruz kalım (mg/kg/gün)		
	Kısa ≤14 gün	Orta 15-364 gün	Uzun ≥1 yıl	Kısa ≤14 gün	Orta 15-364 gün	Uzun ≥1 yıl
Alüminyum					1	1
Antimon	0,001	0,001	0,0003	1	0,0006	
Arsenik				0,005		0,0003
Bakır				0,02	0,02	
Cıva			0,3 ^E	0,002	0,00001	
Çinko					0,3	0,3
Kadmiyum	0,00003		0,00001		0,00005	0,0001
Kalay					0,3	
Kobalt			0,0001	0,03	0,03	
Krom(III)		0,005 ^{IP} 0,0001 ^{SP}				
Krom(VI)		0,000005 ^{A,M} 0,0003 ^P	0,000005 ^{A,M}		0,005	0,0009
Manganez			0,0003			
Nikel		0,0002	0,00009			
Titanyum						
Vanadyum	0,0008		0,0001		0,01	

IP: Insoluble particulates. SP: Soluble particulates. A: Aerosols. M: Mists. P: Particulates. E: Elemental.

Mesleksel maruz kalımlara yönelik sınır değerlerde olduğu gibi, çevresel maruz kalımlara yönelik sınır değerler de kurumlar ve/veya ülkeler arasında farklılık gösterebilir, farklılığa bağlı benzer karışıklıklar çevresel maruz kalımlara yönelik olarak da söz konusu olabilir. Mesleksel maruz kalımların önlenmesi işverenlerin sorumluluğunda olduğundan işyerlerinde buna yönelik uygulamalar gerçekleştirilmesi de aynı şekilde işverenlerin sorumluluğundadır. Bu sorumluluk, çalışma ortamında bulunan ya da bulunması olası etkenlerin izlenmesini ve kontrolünü gerektirir. Buna karşılık, bireyin ve toplumun çevresel maruz kalımlardan korunması daha büyük ölçekli planlamalar gerektiren kamusal bir sorumluluğu ortaya çıkartmaktadır. Bu uygulamalar, hava, su, toprak gibi çevresel öğelerde bulunabilecek ve sağlığa zararlı etkisi olabilecek etkenlerin bilimsel yöntemlere uygun olarak sistematik bir biçimde sürekli izlenmesini, değerlendirilmesini ve “zararsız” düzeyde bulunmalarının sağlanmasını içerecektir. Şüphesiz ki, çevresel maruz kalımlara bağlı olumsuz sağlık etkilerinin izlenmesi de bu girişimlerin bir bileşeni olarak değerlendirilebilir. Ancak, ortaya çıkmış olumsuz bir sağlık etkisi, çevresel maruz kalımın gerçekleştiğini gösteren bir uyarı olarak değerlendirilebilirse de daha önce de değinildiği gibi, bir “sonuç” niteliğindedir ve bu etkinin “geri dönüşümsüz” olabileceği unutulmamalıdır.

Bir kez daha vurgulamak gerekirse, gerek mesleksel gerekse de çevresel maruz kalımları önleyerek birey ve toplum sağlığının korunması farklı alanlardan profesyonellerin katılımını gerektiren çok disiplinli bir çalışma alanıdır.

Kaynaklar:

1. Şimşek H, Kılıç B. Sağlıkta eşitsizliklerle ilgili temel kavramlar. Türkiye Halk Sağlığı Dergisi, 2012;10(2):116-127.
2. Marmot M. Introduction. (In) Social Determinants of Health, 2nd Ed. (Eds) Marmot M, Wilkinson RG. Oxford University Press, Great Britain, 2006:1-5.
3. Rom WN. The Discipline of Environmental and Occupational Medicine. (In) Environmental and Occupational Medicine. (Ed) Rom WN. Little, Brown and Company, Boston, 1983:3-6.
4. Landrigan PJ. Foreward. (In) Environmental and Occupational Medicine, 4th Ed. (Eds) Rom WN, Markowitz S. Lippincott Williams & Wilkins, USA, 2007:XXV-XXVII.
5. Rutstein DD, Mullan RJ, Frazier TM, Halperin WE, Melius JM, Sestito JP. Sentinel health events (occupational): a bias for physician recognition in public health surveillance. American Journal of Public Health, 1983;73:1054-1062.
6. National Academy of Science. Pesticides in the Diets of Infants and Children. National Academy Press, Washington DC, USA, 1993.
7. Environmental Protection Agency Office of Pollution Prevention and Toxic Substances. Chemical Hazard Data Availability Study. Environmental Protection Agency, Washington DC, USA, 2006.
8. Black II. GAO sounds off on chemical regulation. Environmental Health Perspective, 2005;113:A829-A830.
9. Meyer PA, Privetz T, Dignam TA, Homa DV, Schoonover J, Brody D; Centers for Disease Control and Prevention. Surveillance for elevated blood lead levels among children-United States, 1997-2001. Morbidity and Mortality Weekly Report Surveillance Summaries, 2003 September 12;52:1-23.
10. Mannino DM, Homa DM, Pertowski CA, Ashizawa A, Nixon LL, Johnson CA, Ball LB, Jack E, Kang DS. Surveillance for asthma-United States, 1960-1995. Morbidity and Mortality Weekly Report Surveillance Summaries, 1998 April 24;47:1-27.
11. Rom WN. The Discipline of Environmental and Occupational Medicine, 4th Ed. (In) Environmental and Occupational Medicine. (Ed) Rom WN, Markowitz S. Lippincott Williams & Wilkins, USA, 2007:3-8.
12. Durrani TS, Olson KR. Tıbbi Toksikoloji. (Çev) Kara E. (In) Current Tanı ve Tedavi İş ve Çevre Hekimliği. (Eds) Ladou J, Harrison RJ. (Çev.Ed.) Güler Ç. Palme Yayınevi, Ankara, 2022:197-207.
13. ACGIH. Introduction to the chemical substances TLVs. <https://www.acgih.org/science/tlv-bei-guidelines/tlv-chemical-substances-introduction/>
14. Smith CJ, Perfetti TA. 142 ACGIH Threshold Limit Values (TLVs) established from 2008-2018 lack consistency and transparency. Toxicology Research and Application, 2019;3:1-9.
15. OSHA. What is the difference between a PEL, TLV and REL? <https://osha.gov>
16. EPA. Glossary of terms and definitions of acronyms. (In) Health Effects Notebook Glossary. (<https://www.epa.gov/haps/health-effects-notebook-glossary>)
17. Health and Safety Executive. EH40/2005 Workplace Exposure Limits, 4th edition. The Stationary Office, United Kingdom, 2020.
18. NIOSH. NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute of Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No 2005-149, USA, 2007.
19. OSHA. Permissible Exposure Limits-Annotated Tables. (<https://www.osha.gov/annotated-pels/table-z-1>)

BÖLÜM-1: BAKIR

Serol Deveci^a

1.1 Genel Özellikler

Bakır (Cu), bir geçiş metali ve periyodik tabloda 4. periyodun 11. grubunda, 29 atom numarası ile yer alan ve doğal olarak elemental formda bulunabilen bir elementtir. Bakır, dövülebilir, yüksek termal ve elektrik iletkenliğine, düşük aşınırılığa ve alaşımlama yeteneğine sahip katı bir metaldir. Dövülebilirliği, dış kabuğundaki görece düşük elektron sayısına bağlıdır. Bakırın özellikleri tipik olarak saflığına göre değişir. Metalik bakır doğal olarak kırmızımsı bir renktedir ve havadaki oksijene maruz kaldığında siyah olan bakır oksiti oluşturur. Bakır havadaki karbondioksit ile reaksiyona girdiğinde, genellikle yeşil olan bakır karbonatlar oluşur. Bakırın, su ile etkileşimi düşüktür. Oksitleyici bir maddenin varlığında seyreltik asitte ve amonyak içinde çözünür. Bakır, diğer metallerle temas ettiğinde galvanik korozyona uğrar. Bakır sülfat tipik olarak sıcak bakırın sülfürik asitle işlenmesiyle üretilir. Ortaya çıkan malzeme, susuz olduğunda beyaz-yeşil bir katıdır ve hidratlandığında mavi kristal görünümündedir ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve suyu kolayca emer¹. Bakır klorür, metalik bakırın klor ile reaksiyonuyla üretilir. Susuz formda sarı-kahverengi bir tozdur. Bakır dört oksidasyon durumu gösterir: Cu(0), Cu(I), Cu(II) ve Cu(III).

Endüstriyel kullanımları arasında elektrikli ürünler ve ekipmanlar, kablolama, borular, metal levhalar, inşaat malzemeleri, makineler ve motorlar yer alır. Bakır insan sağlığı için gereklidir ve birçok gıdada bulunur. Bakır sülfat (CuSO_4) doğada bulunabilen inorganik bir bileşiktir. Ticari uygulamalarda kullanılan en yaygın bileşiktir. En yaygın kullanılan bakır tuzudur ve pestisit formülasyonlarında bir bileşendir. Bakır klorür bir diğer önemli bakır tuzudur. Kimyasal reaksiyonlarda ve boyama, baskı ve fungusitlerde katalizör olarak kullanılır². Bakır nanopartiküller doğal süreçlerde oluşur ya da insan yapımı olabilir. Öncelikle antimikrobiyal, antibakteriyel ve antifungal ajanlar olarak kullanılırlar.

Bakır, doğal olarak kaya, toprak, çökelti, su ve düşük düzeylerde havada bulunan kırmızımsı metal olan kimyasal bir element ve temel eser mineraldir. Yerkabuğu, ortalama 50 ppm bakır konsantrasyonu ile birincil doğal bakır kaynağıdır³. Bakır ayrıca tüm bitki ve hayvanlarda doğal olarak bulunur ve bu nedenle gıdalarda ve gıda takviyelerinin içeriğinde vardır. Ulusal Akademiler Tıp Enstitüsü'nün yetişkin erkekler ve kadınlar için, diyetle alımını

^a Doç.Dr., Manisa Şehzadeler İlçe Sağlık Müdürlüğü.

önerdiği düzey ve tolere edilebilir en üst düzeyler sırasıyla 900 µg/gün ve 10.000 µg/gün'dür. Ancak bu değerler çocuklar, emzirenler ve hamileler için değişkenlik gösterir. Amerika Birleşik Devletleri'nde, 2015-2016 Ulusal Sağlık ve Beslenme Değerlendirme Anketi'ne göre tüm yetişkinler için geometrik ortalama serum bakır düzeyi 1146.6 µg/L (18.1 µmol/L) idi. Bakır, yeterli büyüme, akciğer esnekliği, damarsal işlevler, neovaskülarizasyon, nöroendokrin işlevler ve demir metabolizması için gerekli olduğundan insanlar ve hayvanlar için gerekli olan temel bir mikro besindir⁴. Bununla birlikte, aşırı bakır alımı toksisiteye neden olabilir ve çinko gibi bazı ağır metallerle ters etkiye girebilir. Bakır, bedensel işlevler için gereklidir, ancak bakırın toksik duruma geldiği düzey konusunda belirsizlik vardır. Aşırı bakır maruziyeti, içme suyundaki bakır kontaminasyonu gibi dış çevresel kaynaklardan ve endojen olarak vücuttaki bakır regülasyonu bozukluklarından kaynaklanabilir. Bakırla kirlenmiş su, metalik, acı bir tada sahip açık mavi veya mavi-yeşil bir renge sahip olabilir⁵.

Bakır arzının önemli bir bölümü hurdadan geri kazanılır. Korozyon direnci, dayanıklılık, yumuşaklık, işlenebilirlik, antimikrobiyal davranış ile elektriksel ve termal iletkenlik gibi çeşitli özelliklerinden dolayı önemli bir ticari metaldir. Bakır ve bakır bileşikleri, inşaat, elektrik, nakliye ve eritme işlemleri dahil olmak üzere çeşitli endüstrilerde kullanılmaktadır. Hem bakırın hem de bileşiklerinin özel kullanımları arasında sıhhi tesisat, elektrik kabloları, elektrikli cihazlar, pişirme kapları, hayvan yemi, gübreler, ahşap koruyucular, çatı kaplama ve denizcilikte kirlenmeye karşı kullanılan boyalar yer alır³. Antimikrobiyal özelliklerinden dolayı, bakır bileşikleri içme suyu arıtımında antimikrobiyal ajan olarak, bakır alaşımları ise ısıtma, havalandırma ve iklimlendirmede kullanılmaktadır. Bakır ayrıca merhemlerde ve kremlerde, ayrıca multivitaminlerde ve diyet takviyelerinde bulunur. Bakırlı rahim içi araçlar, yaygın kullanılan bir doğum kontrol yöntemidir. Doğal olarak ya da kimyasal sentez yoluyla oluşturulabilen bakır nanopartiküller, plastik, kaplama, tekstil ve farmasötiklerde antibiyotik, antimikrobiyal ve antifungal ajan olarak yaygın kullanıma sahiptir. Bakır nanoparçacıkların toksisitesi, metalik durumda bulunmaları ve parçacık boyutları nedeniyle iyonik bakırın toksisitesinden farklıdır.

1.2. Maruz Kalım

ABD'de, 2019'da 1867 atık alanının 929'unda Çevre Koruma Ajansı (EPA) Ulusal Öncelikler Listesi'ne göre, bakır ya da bakır bileşikleri bulunmaktadır⁶. Bakır doğada pek çok minerale birlikte bulunan bir metaldir. ABD'de bakırın en sık kullanım alanları inşaat teli, tesisat işleri ve ısıtma, otomotiv, iklimlendirme, soğutma ve doğal gaz, elektrik hizmetleri, iletişim, fabrika ekipmanları, mühimmat yapımı, elektronik cihazlar, aydınlatma ve kablosuz iletişim donanımlarıdır. Endüstriyel atıklar, madencilik, bakır ve diğer metallerin üretimi, belediyelerin atık yönetimi anlayışları ve fosil yakıtların kullanımı, çevresel bakır sunuğunun başlıca kaynaklarıdır. Diğer çevresel bakır kaynakları pestisitler, gemi boyaları, hayvan yemleri, gübreler, havai fişekler, bakır boru korozyonu, fren balatası aşınması, mimari yüzeylerden ve

ara sıvılarından sızıntı, işlenmiş ahşaptan salınımlar, lastik aşınması, odun yanması ve biyokütledir. Rüzgârla kalkan tozlar, volkanlar, çürüyen bitki, orman yangınları ve denizlerdeki sis oluşumu ise, çevresel bakır sunukluğunun doğal kaynaklarıdır⁷. Bakır temel bir besin ögesidir. Bakır glukonat ve bakır sülfat FDA tarafından kabul edilen gıda katkı maddeleridir. Genel toplum bakıra ağızdan (%72), solunum yoluyla (%21) ve deri (%7) yoluyla sunuk kalmaktadır. Dökümhane ile rafınelerin yakınında yaşanlar ve çalışanlar bakıra, yoğun biçimde bakır içeren tozlarla karşılaşarak, solunum yoluyla ve ağızdan alımla sunuk kalmaktadır.

Genel toplum günlük olarak, hava, yiyecek, su ve bakır içeren ürünler dahil olmak üzere birçok kaynaktan bakıra sunuk kalmaktadır. İnsanların bakırı tuz olarak alma olasılığı daha yüksektir, ancak diğer formlara da solunum yoluyla ve daha az ölçüde deri yoluyla sunuk kalabilirler. ABD’de 15 farklı alanda yapılan ölçümlerde ortam havasında, ortalama bakır konsantrasyonu 0.013-0.0792 µg/m³ aralığında ölçülmüştür⁸. İçme suyundaki konsantrasyonlar, ≤0.005 ile 10.2 µg/L arasında çok geniş bir aralıkta değişebilir. Çözünür bakır, meyveler, etler, ekmekler, işlenmiş gıdalar, süt ürünleri, şişelenmiş su ve meyve suları dahil olmak üzere çok çeşitli gıda ürünlerinde çeşitli düzeylerde bildirilmiştir. Bakır ayrıca kanda, idrarda, saçta ve tırnaklarda ve anne sütünde bulunmaktadır.

Bakır bileşikleri yer kabuğunda doğal olarak bulunur ve ayrışarak havaya, suya karışır. ABD’de, 2016-2019 arasında ölçülen atmosferik bakır düzeyleri, 0.013-0.0792 µg/m³ arasında değişmektedir⁸. Havadaki bakır, topraktan kaynaklı asılı partiküllerden, yanma kaynaklarından, bakır içeren malzemelerin üretimi ya da işlenmesinden ya da maden atıklarından kaynaklanan parçacıklarla ilişkilidir. Bakır, rüzgârla savrulan toz, volkanlar ve en büyüğü birincil bakır izabe tesisleri ve cevher işleme tesisleri olan insan etkinliklerinden havaya yayılır. Sudaki bakırın başlıca kaynakları, madencilik, tarım, arıtma tesislerinin çamur atıkları, kanalizasyon ve endüstriyel kaynaklı atıklardır. Kimi zaman bakır, alglerle mücadele için de sulara atılmaktadır. Yeraltı sularındaki bakır konsantrasyonları, 0.2-98.4 µg/L arasında değişmektedir⁹. Bakır ağırlıklı olarak Cu(II) durumunda bulunur ve çoğu bileşik durumunda ya da organik maddeye sıkı sıkıya bağlıdır. Serbest (hidratlı) ya da kolayca değiştirilebilir formda çok az bulunur. Bileşik durumunda olma, adsorpsiyon ve çökeltme süreçleri, serbest Cu(II) düzeyini kontrol eder. Çoğu doğal sudaki kimyasal koşullar, görece yüksek bakır yoğunluklarında bile, bu işlemler serbest Cu(II) yoğunluğunu son derece düşük değerlere indirecek biçimdedir. USGS (United States Geological Survey), toprak ve çökeltilerdeki medyan bakır düzeyini 30 ppm olarak bildirmektedir¹⁰. Bakır emisyonlarına yakın olan topraklarda daha yüksek olacaktır.

Genel toplumda, bakıra en yüksek sunukluk içme suyu ve yiyeceklerden gelir. Bakır, su dağıtım sistemlerindeki temas yüzeylerinden, su arıtma tesisinden ve ev içi sıhhi tesisat sisteminden içme suyuna sızabilir. Sistem belli bir süre kullanıldıktan sonra temizlenmediğinde, EPA’nın içme suyu eylem düzeyi olan 1.3 mg/L düzeyini geçebilir.

Birçok işçi tarımda, bakır üretimiyle bağlantılı işlerde, metal kaplamada ve diğer iş kollarında bakıra sunuk kalmaktadır. Mevcut verilere dayanarak, bakırla kirlenmiş alanların

yakınında yaşayan insanlar, havadaki partiküllerin solunması, kontamine su ya da toprağın yutulmasıyla, bu alanlarda yetiştirilen sebze ve meyvelerin tüketilmesiyle genel nüfusa göre bakıra sunuk kalma açısından daha büyük risk altında olabilir. Bakır izabe tesisleri ve rafinerilerinin yakınında yaşayan insanlar ve işçiler, hem soluma hem de yutma yollarıyla yüksek düzeyde toz kaynaklı bakıra sunuk kalabilir.

Bakır, doğal olarak küpşit (Cu_2O), tenorit (CuO), malaşit ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), azurit ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), antlerit ($\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$), broşantit ($\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$), krisokol ($\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), kalkoprit (CuFeS_2), kalkosit (Cu_2S), kovelit (CuS) ve bornit (Cu_5FeS_4) biçiminde bileşik olarak ya da saf halde bulunabilir¹¹. Bakır en yaygın olarak bakır-demir-sülfıt ve bakır sülfıt mineralleri şeklinde bulunur. Cevherlerin bakır içeriğı %0.5 ile %1 ya da %2 arasında değışir. Çoğu bakır, kalkopirit ve kalkosit gibi Cu-Fe-S cevherlerinden elde edilir ve başlıca bakır cevheri minerali, yaklaşık %50 bakır veren kalkopirittir¹².

Oksitli materyalden bakır liç, solvent ekstraksiyon ve elektro ekstraksiyon ile üretilir. Bakır üretiminde önemli bir kaynak hurdalardır. Bakır sülfat, sülfirik asit liç yöntemiyle üretilir¹².

Bakır aşınmaya dayanıklılık, antimikrobiyal olması, yumuşaklık, işlenebilirlik, elektrik ve ısı iletkenliğı gibi özellikleriyle endüstride kullanılan önemli metallere dendir. Bakır, bronz ve pirinç gibi alaşımlar biçiminde de kullanılır. Küçük bir miktar bakır, başlıca bakır sülfat gibi bileşikler biçiminde de kullanılır¹³. Bakır %43 inşaat, %20 elektrik-elektronik, %20 taşıma ekipmanları, %10 genel üretim, %7 makine ve ekipman yapımında kullanılmaktadır⁹. Bakır ve tuzları aynı zamanda tencere, mutfak gereçleri, bardaklar, gemi boya ları, hayvan yemi katkıları, gübreler, havai fişek, fren pedalı, su boruları, çatılar, oluklar, ahşap koruyucular, kiremit ve lastiklerin yapımında da kullanılır¹⁴. Bakır-gümüş iyonizasyon filtreleri hastanelerde su kaynaklı patojenlerin filtrelenmesinde¹⁵, bakır sülfat içme sularında algisit ve bakterisit olarak¹⁶ kullanılmaktadır. Bakır sülfat, tarımda uygulanan pestisitlerde, öncelikle meyve-sebzeler için bir fungusit ve bakterisit olarak rezervuarlarda ve su yollarında bir yosun öldürücü olarak kullanılır⁷. Bakır sülfatın endüstriyel uygulamaları bakır hidroksit ve bakır karbonat gibi, sülfıt cevherlerinin köpük yüzdürmesinde, kromatlı bakır arsenat ahşap koruyucularının üretiminde, galvaniz kaplamada, azo boya imalatında, tekstil boya larının malzemeye iyi işlemesi için, petrol arıtmada ve bakır hidroksit gibi diğ er bakır tuzlarının üretiminde etkinleştirici olarak kullanımını içerir¹⁷.

Birçok uygulamada yaygın olarak kullanılan bakıra talebin artması beklenmektedir. Bununla birlikte, cevher kaliteleri ve doğal yataklar tükendikçe, döngüsel bir bakır ekonomisine ve daha çok ikincil üretime yönelebilir¹⁸. Farklı senaryoların küresel bakır arz ve talebi üzerindeki etkilerini araştırmak için geliştirilen modellemelerde, talebin nüfusa, refaha ve yenilenebilir enerji gelişimine bağı olarak %300-2100 oranında artacağı öngörülmektedir. Tüm senaryolar, bakır kaynaklarını tüketecek şekilde artan taleple sonuçlanmaktadır¹⁹. Yeşil

teknoloji ve eşitlikçi yaşam tarzları vurgulanmadıkça, sera gazı azaltma hedeflerine ulaşamayacaktır.

Araştırmalara göre, ülkeye bağlı olarak atık malzemelerdeki bakırın %40-84'ünün geri kazanıldığı tahmin edilmektedir²⁰. Hurda malzemenin bakır içeriğine, hurdada bulunan diğer metallere ve boyutuna bağlı olarak birkaç geri dönüşüm işlemi vardır. Temiz, yüksek dereceli bakır hurda yeniden eritilebilir ve daha fazla arıtılmadan geri kazanılabilirken; düşük dereceli hurda genellikle elektro arıtma yoluyla rafine edilmelidir²¹. Bakır, kimyasal çöktürme, iyon değişimi, membran süzme, yüzdürme, elektrokimyasal arıtma, pıhtılaşma/topaklanma ve adsorpsiyon dahil olmak üzere çeşitli işlemler kullanılarak endüstriyel atık suların uzaklaştırılır²². Geri dönüştürülmeyen bakır ve bakır bileşikleri düzenli depolama alanlarında bertaraf edilir²³.

Atmosfere yılda insan ya da doğa kaynaklı, 6.9×10^7 kg bakır emisyonu söz konusudur. Bunun yaklaşık 5.0×10^7 kg kadarı rüzgârla savrulan tozlardan kaynaklanır²⁴. İnsan kaynaklı emisyon ise, demir dışı metal üretim ve kullanımı, fosil yakıtlar, metal üretimi ve madencilik kaynaklıdır. Bakır madenciliği ile ilgili delme, patlatma, yükleme ve taşıma işlemlerinden kaynaklanan toz belirgin bir sorundur. Tozu azaltmak için en yaygın kontrol, su spreylerinin manuel olarak kullanılmasıdır²⁵.

Sulara karışan bakır kaynakları yosun öldürücüler, gemi boya, metal aşınması, mimari kullanım, kromatlı bakır arsenat, ahşap koruma ürünlerinden sızıntı, endüstriyel kullanım ve bakır madenlerinde sızıntıdır⁷. Suya bakır salınımının %68'i erozyon ve hava koşullarından, %13'ü bakır sülfat kullanımından, %2'si ise kentsel kaynaklıdır²⁶. Okyanuslara bakır, atmosferik birikim ve akarsular aracılığıyla karışır. Küresel ölçekte atmosferik girdi düzeyinin çözünmüş haldeki bakır için (örn. yağmur suyu) $14-45 \times 10^6$ kg/yıl ve partikül haldeki bakır için (örn. aerosoller) $2-7 \times 10^6$ kg/yıl olduğu tahmin edilmektedir. Akarsular için bu miktarlar, çözünmüş bakır olarak 10×10^6 kg/yıl, partiküllere bağlı bakır olarak ise 1.5×10^6 kg/yıl düzeyinde tahmin edilmektedir²⁷. Sulara karışan bakırın en önemli kaynağı olan evsel atık suların, kişi başına günde 42 mg olduğu öngörülmektedir²⁶.

Tüm kaynaklardan çevreye geçen bakırın %97'si toprağa karışmaktadır²⁶. Bu miktarın ABD'de, 2018 yılında yaklaşık 6.000 ton olduğu tahmin edilmektedir²⁸. Atıklardaki bakır, bakırın cevherden geri kazanılamayan kısmını temsil eder ve genellikle çözünmeyen sülfat ya da silikatlar formundadır²⁶. Bu atıklar madencilik yapılan yerlerde birikmektedir. Araziye salınan diğer maddeler arasında, belediye atıkları, galvaniz kaplama, demir ve çelik üreticilerinden kaynaklanan atıklar, geri dönüştürülmeyen atılmış bakır ürünlerin aşınması sayılabilir^{7,26}.

Bakır, partikül madde olarak atmosfere salınır ya da partikül maddeye emilir. Yerçekimi çökme, kuru birikim, bulut içi süpürülme ve yıkanma ile uzaklaştırılır. Kaynaktan uzaklaştırma oranı ve kat edilen mesafe, kaynak özellikleri, parçacık boyutu, türbülans ve rüzgar hızı dahil olmak üzere bir dizi etmene bağlıdır²⁹. Metal biriktirme oranları, kuru ve ıslak biriktirme

süreçleri arasında değişir ve mekânsal değişkenlik gösterir. Bakırın kuru biriktirme akışları, yüksek düzeyde kentleşmiş alanlarda daha yüksek ve daha az kentleşmiş alanlarda ya da en az insan etkinliğine sahip alanlarda daha düşük olma eğilimindedir³⁰. Kentsel alanlarda tahmini bakır biriktirme oranları, kuru ve ıslak biriktirme için sırasıyla hektar başına yılda 0.119 ve 0.164 kg (kg/ha/yıl) ya da 0.0326 ve 0.0449 mg/m²/gün'dür²⁹. Suyu boşaltılan bakırın çoğu partiküler maddeye bağlanarak çöker. Bakır, organik madde, demir, manganez oksit ve kile emilir. Emilimin büyük bölümü ilk bir saat içinde gerçekleşir, kararlı denge çoğu kez 24 saatte oluşur³¹. Atmosferden, tarımsal kullanımdan, katı atık ve çamur bertarafından toprakta biriken bakırın çoğu, bağlı bakırın değişkenliğinin daha çok olduğu kumlu topraklar dışında, çoğunlukla toprağın üst 5-10 santimetresinde tutulur²⁶. Bakırın topraktaki hareketi, bakırın toprak bileşenleri ile bir dizi fiziksel ve kimyasal etkileşimi tarafından belirlenir. Genel olarak bakır, organik madde, karbonat mineralleri ya da demir ve manganez oksitleri emer³².

Düşük pH'lı kumlu topraklar, sızıntı için en büyük potansiyele sahiptir. Bir laboratuvar çalışmasında³³, pH'nın 9'dan 4'e düşürülmesiyle birlikte kuma bağlı bakırın %55-85'inin (başka hiçbir toprak bileşeni eklenmeden) yeniden harekete geçtiğini göstermiştir. Çoğu ılıman toprakta pH, organik madde, metal konsantrasyonları oksihidroksitler ve toprak çözeltilerinin iyonik gücü adsorpsiyonu etkileyen temel etmenlerdir³⁴. Toprak çözeltisinin iyonik gücü ve pH'sı, toprağın yüzey yükünü ve böylece iyonik etkileşimi belirler. Toprak mikroorganizmaları, metalin bu mikroorganizmalar tarafından alınması ve özümsemesi nedeniyle topraktaki bakırın emilimini de etkiler³⁴. Bununla birlikte, mikroorganizmaların bakır için alım ve emilim kapasitesinin, hümit ve fulvik asitler gibi topraklardaki organik maddeler tarafından bakırın bağlanma kapasitesi ve afiniteleri ile karşılaştırıldığında nasıl olduğu bilinmemektedir. Organik madde miktarı düşük olduğunda, mineral içeriği ya da Fe, Mn ve Al oksitler, bakırın adsorpsiyonunun belirlenmesinde önemli duruma gelir. Oksitlenmiş nehir ağzı tortusunda, bakırın adsorpsiyonunun hem amorf demir oksit hem de hümit materyal tarafından baskın olduğunu bildirilmiştir³⁵.

Alan çalışmalarında elde edilen balıklardaki bakırın biyokonsantrasyon faktörü (BCF), deniz balıklarında 667 ve tatlı su balıklarında 50-200'dür; bu da biyokonsantrasyon için düşük bir potansiyel olduğunu göstermektedir. BCF, sırasıyla sert kabuklu deniz tarağı ve kalamar gibi yumuşakçalar için ise 30.000 ve 2.1x10⁷ BCF daha yüksektir. Bu durum, düzenli olarak istiridye ya da kalamar tüketen kişiler için diyetle çok yüksek oranda bakıra sunukluk riski taşır. Yumuşakçalar filtre besleyiciler olduğundan ve partiküllerdeki bakır konsantrasyonları sudakinden daha yüksek olduğundan, bu beklenen bir durumdur²⁶. Alg öldürücü olarak bakırın uygulandığı ticari bir yayın balığı havuzunda, uygulanan bakırın sadece %0.01'i balıklar tarafından alınmıştır³⁶. Benzer biçimde, yüksek bakır biyoyararlanımına sahip bir karides çiftliğindeki karideslerdeki bakır konsantrasyonu, diğer karides popülasyonlarından farklı değildir³⁶.

Genel olarak, insan kökenli metallerin, özellikle yanma kaynaklarından gelenlerin, atmosferde oksitler olarak bulunduğu varsayılır. Bu oksitler SOX gazları atmosferde yeterli

miktarda bulunduğunda, kükürtleşme meydana gelebilir. Bakır izabe tesislerinin yakınında atmosferik bakır oksit düzeyleri, birlikte yayılan kükürt ile güçlü bir şekilde ilişkilidir²⁹. Bakır, Çin'de bir izabe tesisinin yakınındaki kuru biriktirmede öncelikle organik madde ve sülfürlere bağlıdır; izabe tesisinden çıkan toz ve biriktirme örneklerinde sülfür ve oksitler görülmüştür³⁷. Bakırın sülfat ve nitrat gibi ince aerosol partiküllerine bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Kaba fraksiyondaki bakır formu, kaynağın yeniden toprak süspansiyonu ya da fren balatası aşınmasına kadar izlenmesi için kullanılabilir³⁸.

Serbest bakır iyonu sulu çözümlerde kararsızdır ve stabilize edici bir ligand olmadığı sürece Cu^{2+} ve bakır metali ile orantısız olma eğilimindedir³⁹. Suda kararlı bakır bileşikleri, Cu_2S , $CuCN$ ve CuF gibi çözünmeyenlerdir. Bu nedenle, insanların bakıra maruz kalımı ağırlıklı olarak $Cu(II)$ şeklinde olacaktır. $Cu(II)$ durumundaki bakır, hem inorganik hem de organik ligandlarla koordinasyon bileşikleri oluşturur. Amonyum ve klorür iyonları, bakır ile kararlı ligandlar oluşturabilir. Bakır ayrıca hümik asitler gibi organik ligandlarla NH_2 ve $-SH$ fonksiyonel gruplarına ve daha az ölçüde $-OH$ fonksiyonel gruplarına bağlanan kararlı kompleksler oluşturur. Bakırın hümik ve fulvik maddelere bağlanması hem iyonik bağlanma hem de şelasyon olarak karşımıza çıkar. Doğal sular değişen miktarlarda inorganik ve organik türler içerir. Bu, suyun kompleks oluşturma ve bağlama kapasitesini ve oluşan kompleks tiplerini etkiler. Suda ligandların varlığı, adsorpsiyon, çökeltme ve oksidasyon-indirgenme gibi diğer fizikokimyasal süreçleri etkileyebilir³⁹.

Bakırın inorganik ve organik ligandlarla ilişkisinin doğası, pH'ya, bakır konsantrasyonuna, rakip ligandların konsantrasyonuna, ligandların bağlanma kapasitesine ve suyun sertliğine ya da tuzluluğuna bağlı olarak değişecektir⁴⁰. Görece yüksek bir pH'ya (7.0–8.5) ve alkaliliğe ($CaCO_3$ olarak 24–219 ppm) sahip kuzeybatı Amerika Birleşik Devletleri'ndeki nehir suyunda, CO_3^{2-} ve OH^- gibi inorganik türler, yüksek bakır konsantrasyonlarında en önemli ligandlardır⁴¹.

Bakırın ve bileşiklerinin toprak ve çökeltilerdeki taşınmasını ve akıbetini anlamak önemlidir, çünkü bu bölmeler büyük bakır rezervuarları olma eğilimindedir ve insan sunukluğu üzerinde bir etkiye sahip olabilir. Yeraltı suyundan elde edilen içme suyundaki bakır konsantrasyonları, bakırın topraktan sızmasından etkilenebilir. Rezervuar çökeltilerinin içme suyunda bakır kaynakları olduğu gösterilmiştir⁴². Bakırın çoğu topraklarda ve çökeltilerde inorganik ya da organik matrislere bağlı olmasına karşın, toprak koşullarına ve mevcut bakırın biçimlerine bağlı olarak bakırın topraklarda ve tortularda gözenek suyuna salınma potansiyeli vardır. Toprakta bakır bağlanmasının pH, katyon değişim kapasitesi, toprağın organik içeriği, manganez ve demir oksitlerin varlığı ve hatta karbonatlar gibi inorganik karbonun varlığı ile ilişkili olduğunu öne süren kanıtlar vardır³². Beşin üzerindeki pH düzeylerinde, bakırın boşluk suyundan toprak bileşenlerine emilmesi önemli bir süreç durumuna gelirken, 5'in altındaki pH düzeylerinde bakır büyük ölçüde boşluk suyunda kalır ve bu nedenle toprakta hareketlidir²⁶. Ancak bakırın topraktaki hareketliliği hakkında genellemeler yapmak olası değildir, çünkü farklı toprak türleri ve çevre koşulları arasında farklılıklar vardır.

Çökeltide, bakır genellikle mineral madde ile ilişkilidir ya da organik malzemeye sıkı bir biçimde bağlıdır. Bakır organik madde ile genellikle kaba değil, ince çökelti olarak birleşir. Farklı jeokimyasal fazlara sahip üç nehir ağzı çökeltisindeki ağır metallerin ilişkisinin incelendiği bir çalışmada, jeokimyasal fazlar farklı kimyasallarla ekstrakte edilebilirliklerine göre tanımlanmış ve kolayca süzülebilir, serbestçe süzülebilir ve değiştirilebilir olarak sınıflandırılmıştır: oksitlenebilir-organik (organik maddeye bağlı), asitle indirgenebilir (Mn ve Fe oksitler ve büyük olasılıkla karbonatlar) ve dayanıklı (litojenik). Araştırmada incelenen üç çökeltide, litojenik olmayan bölümün toplam bakırın ~%14-18'ini içerdiği sağtanırken, bu oran kolaylıkla değiştirilebilen bileşen için %5 olarak saptanmıştı⁴³.

1.3. Sağlık Etkileri

Bakır ve bakır bileşiklerinin toksisitesine ilişkin bilgiler, öncelikle en yaygın kullanılan bileşik olan bakır ya da bakır sülfata sunuk kalan insanlarda ve hayvanlarda yapılan çalışmalardan elde edilmiştir. İnsan çalışmaları, kontrollü sunukluk ve epidemiyolojik çalışmaları içerir; öncelikle diyet ve içme suyundaki farklı bakır dozlarının etkisini inceler. Ek olarak, insan çalışmaları, biyolojik sıvılardaki ya da çevredeki bakırın çeşitli sağlık sonuçlarıyla ilişkilerini de incelemiştir. Oral toksisite çalışmaları, çeşitli eksiklik ya da toksisite son noktalarını değerlendirir. Gastrointestinal ve hepatik sistemler ile ilgili son noktalar en çok çalışılanlardır ve bakır sunukluğunun duyarlı son noktaları gibi görünmektedir. İnsanlarda ve hayvanlarda inhalasyon ya da dermal bakır sunukluğunu inceleyen daha az çalışma vardır. Bakır ve bakır bileşiklerinin genotoksitesi, çeşitli türler ve protokoller kullanılarak değerlendirilmiştir. Wilson hastalığı, Hint çocukluk çağı sirozu ve idiyopatik bakır toksikozu gibi bozukluklar, başta karaciğer olmak üzere vücutta aşırı bakır birikmesi ile karakterizedir ve tipik olarak karaciğer hasarına neden olur.

Çok sayıda olgu incelemesi ve epidemiyolojik çalışmada, insanlarda bakıra oral sunukluktan kaynaklanan gastrointestinal rahatsızlıklar bildirmiştir ve bu durum, gastrointestinal sistemin bakır toksisitesinin hedefi olduğu bulgusunu desteklemektedir. Bakır, yutulduğunda mide ve bağırsak tarafından hızla emilir ve içme sularında epizodik olarak aşırı bakır düzeylerine maruz kalan topluluklarda⁴⁴⁻⁴⁶ ve işyeri ortamlarında⁴⁷ bildirildiği gibi karın ağrısı, mide bulantısı ve kusmaya neden olur. İnsanlarda yapılan bir çalışmaya göre, içme sularında bulunan atmış bakır miktarıyla, gastrointestinal bulgular arasında doz-yanıt ilişkisi bulunmaktadır⁴⁸. Erişkinlerde gastrointestinal bulgular (bulantı, kusma, karın ağrısı), 0.07-0.17 mg/kg (3-6 mg/l) aralığında yineleyen dozlarda bakıra sunuk kalanlarda daha sıktır⁴⁸⁻⁵⁰. Bununla birlikte, ishal, düşük dozda bakır konsantrasyonlarına sunukluk ile ilişkisizdir^{48,51}. Kadınlar erkeklere göre, görece düşük bakır dozlarıyla ortaya çıkan bulgular açısından daha duyarlıdır⁴⁹. Bebeklerde dokuz ay boyunca içme sularında günlük 0.319 mg/kg (2 mg/l) bakıra sunuklukla, gastrointestinal bulgularda artış gözlenmemiştir⁵². Erişkinlerde yapılan çalışmalarda içme suyunda tek seferlik 0.012-0.18 mg/kg (4-12 mg/l) bakıra sunuk kalanlarda

en sık bildirilen yakınma mide bulantısıdır⁵³⁻⁵⁷. Kusma 0.018-0.037 mg/kg (6-12 mg/l) aralığında tek doz bakıra sunukluk için peşi sıra bildirilen diğer bulgudur⁵⁶⁻⁵⁷. Bakıra sunukluğun diğer gastrointestinal etkileri, diğer bulgulardan bağımsız olarak, midenin boşalmasında gecikme⁵⁵ ile mide geçirgenliğinde artıştır⁵⁶. Oral bakır sunukluğuna ilişkin laboratuvar hayvanlarında, gastrointestinal yol boyunca ülserler ile günde 2.4 mg/kg'ın üzerindeki dozlarda da mikrobiyom dengesinde bozulma saptanmıştır⁵⁸⁻⁵⁹. Gebe farelerde yüksek bakır dozları ile ishal, mide kanaması, ülserasyonlar ve mide zarı renginde solma gözlenmiştir⁶⁰⁻⁶¹.

İnsanlarda yapılan çalışmalar çok yüksek doz bakır düzeylerine sunukluğun ardından, karaciğer enzimlerinde (ALT, AST) yükselme, karaciğer hasarı, sarılık, sentrilobuler nekroz ve karaciğer büyümesi görüldüğünü belirtmektedir⁶²⁻⁶⁵. Bebekler⁶⁶ ve erişkinlerde⁶⁷ yapılan kontrollü çalışmalarda, içme sularıyla alınan daha düşük dozlardaki bakırın karaciğer hasarına yol açmadığı belirtilmiştir. Wilson Hastalığı, Hint çocukluk çağı sirozu ve idiopatik bakır zehirlenmesi olan bireyler, değişen bakır dengesinden kaynaklanan tehlike ile karşı karşıyadır. Bu hastalıklar ağız yoluyla artmış bakır alımıyla (bakır içeren kaplarda kaynatılmış ya da bekletilmiş süt içmek vb) alevlenir. Bu konuda fareler başta olmak üzere deney hayvanlarında yapılmış çalışmalar vardır. Karaciğer üzerindeki toksik etkiler deney hayvanlarında 1.6 mg/kg/gün kadar düşük dozlara 30 gün sunuk kalmakla bile ortaya çıkmakta olup bunlar; hepatik enzimlerde yükselme, lipid hasarı, hepatositlerin şişmesine bağlı yoğun histopatolojik değişiklikler, nukleus karyolizisine bağlı koagülatif nekroz ile safra kanallarında epitelyal hiperplazidir⁶⁸. Akut ve orta dönemdeki maruziyetlerin değerlendirildiği çalışmalara göre, benzer ya da daha ciddi değişiklikler bildirilmiştir. Ek olarak akut etkilenmelerde karaciğer ağırlığında azalma, ağır hücresel yıkım, karaciğerde kanama⁵⁹; orta dönemde sentrolobüler nekroz, karaciğer büyümesi, sarılık ve hepatik lezyonlar görülmektedir⁶⁹. Bakırın karaciğerdeki etkisinin doza bağımlı olduğunu belirten yayınlar olduğu gibi⁷⁰, histolojik bulguların ciddiyetinin doz ve süreye bağlı olduğu da söylenmektedir⁷¹.

Bakır, normal büyüme ve gelişme için temel bir element olup, demir metabolizmasını da içeren metabolik işlevler, bağ dokusunun çapraz bağlanması ve lipid metabolizmasında yer almaktadır. Bakır metabolizma bozuklukları bebek ve çocuklarda nadir görülmekte; belirtileri demir takviyesine yanıt vermeyen anemi, nötropeni, kemik anomalileri ve saçlarda hipopigmentasyondur⁵³. Wilson hastalığı çocukluk çağında ortaya çıkan ve karaciğer harabiyeti ile karakterize otozomal resesif bir hastalıktır. Düşük bakır alımına karşın, dokularda toksik düzeyde birikim söz konusudur⁷². Tıbbi tedavinin yanında, yaşam boyu düşük bakır içeren diyet eğer uygulanmazsa, bu hastalık erken yaşlarda ölümle sonuçlanmaktadır.

Bakıra bağlı bir başka genetik hastalık, idiopatik bakır toksikozisidir (ICT) ve otozomal resesif geçişli olup; karaciğerde bakır birikimine bağlı hasara yol açar. Bununla birlikte, artmış bakıra sunukluğun, hastalık belirtilerinin artması ile ilişkisi net değildir⁷³. Özellikle beş yaşından küçük çocukları etkileyen, genetik yatkınlıkla ortaya çıkan ve öldürücü bir başka bakır metabolizma hastalığı da Hint çocukluk çağı sirozu (ICC)'dur⁷³.

Erişkinlerde olduğu gibi, çocuklarda da bakırın en belirgin sağlık etkileri gastrointestinal sistemde görülmektedir. Bulantı, kusma, karın ağrısı ve ishal şeklinde ortaya çıkan bulgular; bakırla kontamine yiyeceklerin yenmesi ya da bakır içeriği yüksek suların içilmesinden kısa bir süre sonra görülür⁷⁴.

Dokularda bakır birikimi, asıl olarak gebeliğin ikinci yarısında görülür⁷⁵. Fetüsteki bakırın yarısı, çoğunlukla metalotiyoneine bağlanarak karaciğerde depolanır. Fetal karaciğer tam olgunlaşmadığı için bakırın safraya ya da kana geçiş hızı azalır. Fetal karaciğerdeki bakır miktarı Wilson Hastalığındakine benzer ancak, yenidoğan karaciğeri bu miktarları tolere edebilir⁷⁶.

Bakır gastrointestinal sistemden, başlıca da duodenumdan emilir⁷². Bakırın erişkinlerde %12-71'i, bebeklerde ise %75-84'ü emilir⁷⁷. Yapılan çalışmalar, 60-83 yaş⁷⁸ ya da 65-74 yaş arası yaşlı ve 22-30 yaşlar arası genç erkeklerde bakır emiliminin değişkenlik göstermediğini belirtmektedir⁷⁹. Tersine 20-59 yaş kadınlarda (%71), erkeklere göre (%64) bakır emilimi daha yüksektir⁷⁸. Şişmanlık erişkin erkeklerde bakır emilimini etkilemezken⁸⁰; diyetin bileşimi, bitki bazlı protein diyetleri⁸¹ ve lakto-ovo-vejetaryen diyetleri dahil olmak üzere, biyolojik olarak kullanılabilir bakır iyonu düzeyleri üzerindeki etkileri yoluyla, bakır emilimini etkileyebilir⁸². Diyetle bakır alımı ve emilimi, bakır homeostazı ile sıkı bir biçimde düzenlenir.

İnsan ve hayvanlarda, demir ve çinko hücre zarından geçişini engelleyerek, bakır emilimini potansiyel olarak azaltabilecek iki metaldir. Diyetle artmış çinko düzeyleri, insan ve farelerde bakır emiliminde azalmaya yol açmaktadır⁸³. Bebeklerde artmış demir alımının, bakır emilimini azalttığı da gösterilmiştir⁸⁴. Tersine, anne sütü ile beslenen 6-9 aylık sağlıklı bebeklerde yapılan demir takviyesi bakır emilimini engellememiştir⁸⁵. Benzer biçimde, ileostomi yapılan erişkinlerde, ağızdan demir tedavisi olarak verilen demir glukonat ta demir emilimini engellememiştir⁸⁶.

Farelerde yapılan bir çalışmada, diyetle alınan kadmiyumun; özellikle de 1:4 oranında olduğunda, bakır emilimini ciddi olarak düşürdüğü belirlenmiştir⁸⁷. Askorbik asidin bakır emilimi konusunda ise, çelişkili sonuçlar veren çalışmalar bulunmaktadır. Serum seruloplazmin düzeyindeki düşmeye bağlı olarak, diyetle alınan yüksek düzeyde askorbik asit sonucu, bakır biyoyararlanımının düştüğünü gösteren çalışmalar olduğu gibi⁸⁸; diyetle yüksek askorbik asit alımının, seruloplazmin etkinliğini bir miktar azaltmakla birlikte, seruloplazmin miktarını azaltmadığı, dolayısıyla bakır emilimini etkilemediğini gösteren çalışmalar da vardır⁸⁹.

Bedende bakırın emilim ve dağılımı iki aşamalı bir süreçtir. İlk aşama serum proteinine bağlanan bakırın portal venöz dolaşıma taşınarak dağılması ve sonuçta bu bakırın yaklaşık %75'i karaciğer tarafından alınmasıdır. İkinci aşama ise, karaciğerde seruloplazmine bağlanan bakırın, kan dolaşımına salınarak, beyin, böbrekler, kaslar ve bağ dokular olmak üzere, diğer organ ve dokulara dağılmasıdır⁹⁰. Farelerde yapılan bir çalışmada, ciddi miktarda artmış karaciğer ve plazma bakır düzeylerinin, solunumsal toksisiteye yol açtığı bildirilmiştir⁹¹. Karaciğerden sonra en çok beyinde depolanan bakırın fazlası, ATP7B ile safradan barsağa atılır⁹². Bakır plesanta bariyerini geçer ve fetal karaciğerde bulunur⁹³. Anne sütünde de bakır

bulunmakla birlikte, bunun plazma bakır düzeyiyle ilgili olup olmadığı bilinmemektedir. Olasılıkla albumine bağlı olan bakır, bebeğin gelişimi için elzemdir ve yoğunluğu 0.12-0.69 mg/L düzeyinde ölçülmüştür⁹⁴.

Bakır metabolizması büyük ölçüde, taşımadan sorumlu P tipi ATPaz'lar (ATP7A ve ATP7B) ile düzenlenir. Bakırın alınması, depolanması ve salınmasında, başta karaciğerde sentezlenen seruloplazmin olmak üzere, bağlayıcı başka özgün proteinler de bulunmaktadır⁹⁵. İki değerlikli bakır, bakırın hücresel zarlardan taşınması için, redüktazlar aracılığıyla tek değerlikli bakıra indirgenir.

Karaciğer ve diğer dokularda bakır, metalotionin ile aminoasitlere bağlı olarak ve bakıra bağımlı diğer enzimlerle birlikte depolanır. Hücre içinde bakırın güvenli biçimde depolanmasını sağlayan metal bağlayıcı bir protein olan metalotionin, hücre sağlığında önemli bir rol oynamaktadır⁹⁶. Çalışmalar metalotionin sentezinin bakır homeostazisinin sağlanmasında çok önemli olduğunu göstermektedir⁹⁷.

Prostat transmembran epitelyal antijeni olan STEAP4, iki değerlikli bakırın tek değerliğe indirgenmesini sağlayan bir metaloredüktazdır⁹⁸. Bu indirgenme, barsak epitel hücrelerinin apikal membranında gerçekleşir⁹⁹.

Safra ile dışkıdan atılım, bakır için başlıca vücuttan atılma yoludur. Normalde günde safraya 2.5 mg bakır atılır. Hepatositlerdeki aşırı bakır ATP7B ile safraya atılır ve yeniden emilimi ihmal edilebilir düzeydedir⁹⁵. Safra çocuklarda da bakırın en önemli atılım yoludur¹⁰⁰. Bakırın idrarla atılımı, fekal atılıma göre düşüktür ve günde yaklaşık 0.01-0.025 mg'dır¹⁰¹. Bakırın yarılanma ömrü karaciğerde 3.9-21 gün, böbreklerde 5.4-35 gün, kalpte 23-662 gün ve beyinde ise 457 gündür¹⁰².

Dokularda, beden sıvılarında ve dışkıdaki bakır düzeyleri kolaylıkla ölçülebilir. Doz ve maruziyet süresine bağlı olarak, bakırın solunması ve/veya ağızdan alınması, serum, idrar, saç ve tırnaklarda bakır düzeylerinin artmasına neden olabilir. Erişkinlerde normal serum bakır düzeyleri 11-22 µmol/L (70-140 µg/dL)'dir¹⁰³. Bu düzeyler, toksisite, eksiklik ve olası metabolizma bozukluklarını değerlendirmede kullanışlıdır. Bakır sülfat gibi canlıkırana maruz kalım ile insan çalışmalarında serum bakır düzeyleri (>22 µmol/L) düzeylerinde belirlenmiştir⁶². Serum bakır düzeyleri kimi zaman yalnızca yakın zamanlı sunukluğu gösterir. Serum bakır düzeyleri ile bulguların ciddiyeti arasında korelasyon bulunmazken, tam kandaki düzeylerle bulgular anlamlı düzeyde ilişkilidir¹⁰⁴.

Serum seruloplazmin, bakır taşıyıcı bir protein olarak, bakır sunukluğunun biyobelirteçidir. Serum bakır düzeyleri ile arasındaki anlamlı korelasyona bağlı olarak, seruloplazmin düzeyleri kronik mesleksel sunukluk için güvenilir bir biyobelirteçtir¹⁰⁵. Sıçanlarda yapılan bir metabolizma çalışmasında, bakır dozunun %90'undan çoğu diğer serum proteinlerinin tersine birincil olarak seruloplazminde bulunduğundan, bakır sunukluğu ile seruloplazminde artışlar gözlenmiştir¹⁰⁶.

İnsanlarda yapılan birkaç epidemiyolojik çalışma, artan serum bakır düzeyleri ile çeşitli sağlık etkileri arasında ilişkiler olduğunu öne sürüyor; ancak serum bakırındaki artışların bakıra sunuk kalmanın bir sonucu olup olmadığı bilinmemektedir. Yaşa göre düzeltilmiş serum bakırının, kardiyovasküler hastalıktan ölen kişilerde, ölmeyenlere göre %5 daha yüksek olduğu ve kardiyovasküler hastalıktan ölüm olasılığının, serum bakırındaki 1 µmol/L artış başına %6 arttığı belirtilmiştir¹⁰⁷.

Ergenlerde yapılan kesitsel bir çalışmada, artan kan bakır düzeyleri ile seks hormonlarının üretimi, erkeklerde genital gelişim ve kızlarda menarş yaşı arasında negatif bir ilişki bulunmuştur¹⁰⁸. Bir başka kesitsel çalışmada da, göbük kordonundaki bakır düzeylerindeki artışla, doğum ağırlığında azalma görüldüğü saptanmıştır¹⁰⁹.

İdrardaki bakır düzeyleri de, bakır homeostazisi ve karaciğer hasarını belirlemek için kullanılır. Mayo Klinikte 24 saatlik idrarda bakır düzeyi, 9-71 µg aralığında ölçülmüştür. Ağız yoluyla bakır sülfat içeren bir fungusit alan kişide, idrarda bakır düzeyi üçüncü gün 112 µg/dl, 11. gün ise 16 µg/dl ölçülmüştür¹¹⁰.

Saç ve tırnaklardaki bakır düzeyleri de bakır sunukluğunu değerlendirmek için kullanılabilir; ancak, bu biyobelirteçleri, güvenilirliği belirlenmemiştir. Okul öncesi çocuklarda yapılan bir çalışmada saç ve ayak tırnağındaki bakır düzeylerinin normal dağıldığı belirlenmiştir¹¹¹. Yaş ve ağırlığa göre eşleştirme yapılan, fosil yakıt yakma ve petrol dağıtım işçilerindeki bir mesleki sunukluk çalışmasında, saçtaki bakır düzeyi olgu grubunda 69.6 µg/g, kontrol grubunda ise 36.8 µg/g bulunmuştur¹¹². Havadaki yoğunluğu 0.64-1.05 mg/m³ düzeyindeki bakıra sunuk kalan çalışanların saçındaki bakır miktarı 705.7 µg/g, kalmayanların ise 8.9 µg/g bulunmuş; bunun elverişli bir biyobelirteç olabileceği belirtilmiştir¹¹³.

Ayak tırnaklarının ayda 1 mm büyümesinin, 12-18 aylık bakır sunukluğunu gösterebileceği¹¹⁴ ve bir epidemiyolojik çalışmada bakır madeni yakınında yaşayanların yaşamayanlara göre, ayak tırnaklarındaki bakır miktarı artışını göstermede, tırnağın biyobelirteç olarak kullanılabilceğini düşündüğü belirtilmiştir¹¹⁵.

Bakır toksisitesinden kaynaklanan etkilerin, bakıra özgü biyobelirteçleri henüz tanımlanmamıştır. Ağızdan bakır alımından kısa süre sonra ortaya çıkan bulgular karın ağrısı, bulantı, kusma gibi sindirim sistemi bulgularıdır. Duyarlı organ olan karaciğerin bakıra bağlı hasarından kaynaklanan ALT, AST ve ALP gibi enzimlerin artışı bildirilmiştir⁶⁴.

Bakırın kalay, demir ve kadmiyum ile etkileşimini gösteren çalışmalar bulunmaktadır. Diyetle bulunan çinkonun artışı, emilimi engelleyerek bakır eksikliğine yol açabilir¹¹⁶. Diyetle artmış düzeydeki çinkonun, Wilson Hastalığının tedavisinde kullanılması gerekçesi budur¹¹⁷. Tetrahidromolibdat da molibden bakırla yarışmaya girerek emilimini azalttığı için, Wilson Hastalığı tedavisinde kullanılmaktadır¹¹⁸. Yalnızca bakır sülfat verilenlere göre, birlikte çinko sülfat verilen sıçanlarda, sperm sayısı ve kalitesi artmıştır¹¹⁹. C vitamini de bakır emilimini engelleyerek, fazla miktarda alındığında vücutta bakır eksikliğine yol açabilmektedir¹²⁰.

Zerdeçalın ana bileşeni ve doğal bir anti-enflamatuar ajan olan kurkumin, bakır sülfatın karaciğer ve böbrek toksisitesini hafifletmektedir⁶⁸. Resveratrol da antioksidan özelliğiyle bakır sülfatın yarattığı oksidatif stresi önleyerek, transaminazları düşürür ve karaciğerin korunmasında etkilidir¹²¹.

Oral bakır Emilimi, gastrointestinal sistemde, özellikle mide ve ince bağırsakta, çoğunlukla duodenumdan gerçekleşir. Bakır, gastrointestinal sistemden iyonik bakır ya da amino asitlere bağlı olarak emilir⁷². Homeostazis ve bedenin bakır düzenlemesini sürdürmek için, diyetteki bakır düzeyi arttıkça bakır Emilimi azalır⁹⁵. Düşük bakırlı ya da yüksek bakırlı diyetlerle beslenen yetişkinler üzerinde yapılan bir araştırmada, bakır homeostazis korunmuştur⁷⁷. Çeşitli bakır dozları 42-98 günlük bir süre boyunca uygulanan 11 genç erkek üzerinde yapılan başka bir çalışma, 0.785, 1.68 ve 7.53 mg/gün dozlarında sırasıyla %55-56, %36 ve %12'lik Emilim grupları olduğunu buldu⁷⁹. İnsanlarda, depolanan bakır miktarının bakır Emilimini etkilemediği görülmüştür¹²². Çok sayıda insan çalışması, diyetteki bakırın oral Emilimini inceledi ve muhtemelen sağlıklı yetişkinlerde %12 ila %71 arasında değişen Emilim oranları bildirdi.

Bakır oksit nanoparçacıklarının (CuONP) toksisitesi ve deneysel hayvan çalışmalarından elde edilen bulguları, epidemiyolojik çalışmalara yön gösterecektir ve sağlık etkileri başlığı altında incelenecektir. Çalışanlarda genel popülasyona göre CuNP'lere maruz kalma olasılığı daha yüksektir, emisyonlar asfalt ve kauçuk üretimi gibi endüstriyel tesislerden kaynaklanmaktadır. CuNP'ler ayrıca pestisitlerde, gübrelerde ve kişisel bakım ürünlerinde bulunur ve bu da atık su ve kanalizasyonda bulunmalarına neden olabilir. Salatalık ya da yonca gibi ürünler de insan maruziyetinin başka bir potansiyel kaynağı olabilir¹²³. CuNP'leri etkisini değerlendiren bir epidemiyolojik çalışma bulunmamaktadır. İnsan hücre kültürlerinin kullanıldığı in vitro modeller, nanoparçacıkların sitotoksikite, reaktif oksijen türleri ve DNA hasarında doza ve zamana bağlı artışları indüklediğini göstermiştir¹²⁴⁻¹²⁵.

Bakır nanoparçacık toksisitesi için birincil hedef organlar karaciğer, böbrekler ve dalaktır. Bakır oksit nanoparçacıklarının ağız yoluyla alınması, glutatyon, katalaz ve süperoksit dismutaz ile antioksidan enzimlerin etkinliğini azaltır. Sıçanlarda, 5 mg/kg/gün gibi düşük dozlarda bile lipid peroksidasyon ürünü olan malonil aldehitte artışlara neden olabilir¹²⁶. Sıçanlarda ve farelerde bakır oksit ya da bakır karbonat nanoparçacıklara akut oral maruziyetten kaynaklanan hepatik etkiler arasında karaciğer büyümesi; hepatik dokunun merkezi damarları çevresinde tıkanıklık, hepatosellüler dejenerasyon ve karaciğer yağlanması da dahil olmak üzere karaciğer dokularındaki histopatolojik değişiklikler; inflammatuar yanıtlar; artan mitoz ve sitokrom 450 enzim ekinliklerinde önemli ölçüde azalma bulunmaktadır¹²⁷⁻¹³⁰.

Bakır nanoparçacıklara maruz kalan hayvanlarda gözlemlenen diğer olumsuz etkiler arasında nörolojik, gastrointestinal ve pulmoner toksisiteye ilişkin kanıtlar yer alır. Kemirgenlerde oral ya da intravenöz enjeksiyonun ardından nörotoksik bulgular arasında motor aktivite değişiklikleri, çeşitli beyin bölgelerinde (talamus, hipotalamus ve medulla)

oksidatif stres, ayrıca hipokampus ve striatumda artan asetil kolin esterez düzeyleri ve hayvanların azalan keşif davranışı yer alır¹³¹⁻¹³². Sıçanlarda ve farelerde, bakır nanoparçacıkları çekum mikrobiyomunu değiştirmiştir; bu durum çekum, kolon ve rektumda indüklenen ülserasyonlar; duodenum, ileum ve çekumda apoptoza neden olur^{128,132-133}. Bir kemirgen pulmoner enfeksiyon modeli, nanoparçacıkların pulmoner inflamasyona neden olduğunu ve akciğer klirensini azaltabileceğini, böylece de pulmoner enfeksiyon risklerini artırabileceğini belirtmektedir¹³⁴. Nanoparçacıkların karsinojenik etkisine ilişkin yayın bulunmamaktadır.

Sıçanlarda ve farelerde bakır nanoparçacıklarına maruz kalmanın hematolojik etkileri arasında azalmış kırmızı ve beyaz kan hücresi sayıları ile hematokrit ve hemoglobin düzeylerinde düşme yer alır¹²⁸⁻¹²⁹. Bakır nanoparçacıkları, erkeklerde azalan sperm sayısı ve testis ağırlığı ile dişilerde azalan FSH, LH ve progesteron ile kanıtlandığı gibi, sıçanlarda ve farelerde üremeyi etkilediği görülmektedir. Maruziyetin ayrıca yumurtalık atrofi, foliküler gelişimde bozukluk, foliküler atrofi ve olgun foliküllerde azalma ile sonuçlandığı belirtilmektedir⁵⁹. Bakır nanoparçacıklarına maruziyet, erkek farelerin üreme işlevleri için bakır sülfat maruziyetinden daha toksiktir⁵⁹. Bakır nanoparçacıkları sıçanlarda fetal ağırlıkta doza bağlı bir değişiklik, fetal karaciğerde oksidatif stresin indüklenmesi ve proinflamatuvar sitokinlerin artışı da dahil olmak üzere fetal toksisite ile sonuçlanmıştır¹³².

Bakır nanoparçacıkların toksikokinetiği, partikül boyutuna, diğer fizikokimyasal özelliklere ve hazırlanmasına bağlı olarak büyük ölçüde değişebilir. Beyinde gastrointestinal sistemden daha yüksek bir birikme gözlenmiştir¹³⁵. Beyindeki bakır homeostazisi, bakırı gerektiği gibi zarlar boyunca taşıyan koordineli bakır taşıyıcı ve eşlikçi sistemi tarafından korunur¹³⁶. Hayvanlarda bakır nanoparçacıklarının birincil hedef organları, patolojik değişiklik ve organ yaralanmalarına neden olduğu beyin, karaciğer, böbrek ve dalak olma eğilimindedir. Bu moleküllerin daha küçük partikül boyutunun yüzey alanını arttırdığı ve bunun da mide sıvılarındaki hidrojen iyonları ile reaktivitesini arttırdığı varsayılmaktadır. Bu da iyonik bakıra dönüşümü mümkün kılarak sistemik bakır alımını artırır¹²³. İyonik bakır, diğer bakır bileşikleri gibi bir kısmı safra ile atılarak karaciğere dağılır. Emilmeyen nanoparçacıklar, birincil olarak memelilerin dışkıında, minimum düzeyde idrarla atılır.

Bugüne kadarki kanıtlar, nanoparçacıklar ve çözünür bakır bileşiklerinin karaciğer, böbrek ve mide dahil olmak üzere birkaç hedef organı paylaştığını göstermektedir. Özgün olarak, nanoparçacıklar daha küçük oldukları için hücre zarını geçebilirler ve oksidatif hasara neden olabilirler. Ek olarak, küçük parçacık boyutu, fagositozdan ve diğer organlara translokasyona izin veren diğer bağışıklık tepkisi mekanizmalarından kaçınmalarına da yardımcı olur¹²⁷. Memelilerde kemirgenlerde yapılanlarla sınırlı bakır nanoparçacık toksisite çalışmalarının çoğu in vivo ve in vitro yaklaşımları kullanır ve şimdiye kadarki toksisite çalışmalarının çoğu suda yaşayan organizmalara ve/ya da mikroorganizmalara odaklanır¹³⁷.

1.4. Sağlık ve Güvenlik Uygulamaları

EPA'nın içme suyunda çözülmüş bakır için eylem düzeyi 1.3 mg/L'dir. Ülkemizde içme suyu standartlarını belirleyen TS 266'ya göre ise, içme sularında tavsiye edilen bakır düzeyi 100 µg/L ve izin verilen maksimum değer ise 3000 µg/L'dir.

Herkes günlük olarak yiyecek, su ve havada bakıra sunuk kalır. İnsanlarda günlük ortalama diyet alımının 2 mg/gün olduğu tahmin edilmektedir. Bireyler, bakır toz ya da kristallerini yanlışlıkla yutabilir ya da soluyabilir. Ağızdan bakır alımı için Minimal Risk Düzeyleri (MRD) akut süreli geçici 0.02 mg Cu/kg/gün olarak belirlenmiştir; uzun süreli oral MRD bulunmamaktadır. Genel toplum, tipik olarak partiküllere bağlı atmosferdeki bakırı solur. Bakır tozları, tozlar ya da spreyle çalışanlar ve bakır işleyen ya da çıkaran tesislerin yakınında yaşayanlar da, solunum yoluyla bakıra sunuk kalabilir. Bakır için belirlenmiş, akut- (≤ 14 gün), orta- (15-364 gün) ya da uzun süreli (≥ 365 gün) (MRD) yoktur¹³⁸.

Çalışanlar, genel topluma göre daha yüksek sunuk kalma riski altındadır. Tarım işçileri, bakır tuzları içeren herbisit ya da böcek ilacı spreylelerini soluyabilirler. Bakır işleyen, geri dönüştüren ya da çıkaran tesislerde çalışan kişiler soluma ya da deri teması yoluyla maruz kalabilir¹³⁸. Bazı ortamlarda ölçülen bakır düzeyleri Tablo-1.1'de paylaşılmıştır.

Tablo-1.1: Bazı ortamlarda ölçülen bakır düzeyleri¹³⁸.

Hava	Dış ortam	0.02–0.79 µg/m ³
Su	Yeraltı suyu	0.2–98.4 µg/L
	Yüzey suyu	0.021–69.000 µg/L
	İçme suyu	0.009–2.450 µg/L
Toprak ve Çökelti	Toprak	0.005–200.000 ppm
	Çökelti	0.001–150.000 ppm
	Toprak ve çökelti (medyan)	30 ppm
Bebek Maması		0.02–1.6 mg/kg

İşyeri ortamında bakır örnekleri NIOSH 7029 metotlarına göre, selülöz membrana filtre edilerek alınır ve Atomik Absorbsiyon Flame Emisyon Spektrofotometresi ile değerlendirilir. Eşik sınır değerler duman için, OSHA ve NIOSH tarafından 0.1 mg/m³, ACGIH tarafından 0.2 mg/m³; toz için ise her üçü tarafından 1.0 mg/m³ olarak belirlenmiştir¹³⁹.

Bakır madenlerinde toz, gürültü, yüksekte ve kapalı alanda çalışmanın yanı sıra mekanik tehlikeler ile elektrik ve kimyasal tehlikeler bulunmaktadır²⁵. Tozu önlemede ıslak çalışma, yerel ve genel havalandırma başta olmak üzere işyeri ortamında gereken önlemler alınmalıdır¹⁴⁰.

Çalışanların uygun kişisel koruyucu donanımları kullanmaları gerekmektedir. Bakırın gözle teması durumunda 15 dakika göz duşu, ciltle temas durumunda temaslı giysilerin çıkartılması ve temas bölgesinin bol suyla yıkanması gerekmektedir. Bakır tozlarının solunması durumunda kişi açık havaya çıkartılmalı; solunum sıkıntısı görülmesi durumunda ise, en yakın sağlık kuruluşuna sevk edilmelidir.

Çevresel açıdan ise, bakırla kontamine sular kanalizasyona atılmamalı; yüzey suyu veya yeraltı sularına karışmamalıdır.

Bakır, kan, idrar, saç ve tırnaklarda ölçülebilir. Yükseldiğinde, bunlar aşırı bakır sunukluğu ya da bozulmuş bakır homeostazını gösterebilir. Bakır toksisitesine özgü biyolojik belirteçler yoktur. Gastrointestinal bulguların izlenmesi ve karaciğer enzim düzeylerinin ölçülmesi, bakırın dokular üzerindeki toksik etkilerini izlemek ve sağlık gözetimi sürecini yönetmek için kullanılabilir¹³⁸.

Bakır, ABD Sağlık Bakanlığı (HHS), Uluslararası Kanseri Araştırmaları Ajansı (IARC) ve Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından kanserojenlik yönünden sınıflandırılmamıştır¹³⁸.

Kaynaklar:

1. Haynes W. (2018). Copper oxide nanoparticles induces oxidative stress and liver toxicity in rats following oral exposure. *Toxicol Rep*, 2018;5: 903-904.
2. Budavari S, O'Neil M, Smith A et al. *The Merck index: an encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals* (pp. 440-462). NJ: Merck & Co. Inc Whitehouse Station, 2001.
3. Henckens MLCM, W. E.. Reviewing the availability of copper and nickel for future generations. The balance between production growth, sustainability and recycling rates. *Journal of Cleaner Production*, 2020:1-20.
4. National Research Council. *Copper in drinking water* Washington, DC: The National Academies Press, 2000.
5. WHO. *Copper in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*. Geneva, Switzerland: World Health Organization, 2004..
6. ATSDR. Copper. Full SPL data. Substance priority list (SPL) resource page. Retrieved February 20, 2020, from <https://www.atsdr.cdc.gov/SPL/resources/index.html>
7. Lifset RJ, Eckelman MJ, Harper EM et al. (2012). Metal lost and found: dissipative uses and releases of copper in the United States 1975-2000. *Sci Total Environ*, 2012;417-418:138-147.
8. Air quality system (AQS): Copper. U.S. Environmental Protection Agency, 2020.
9. USGS. Datasets from groundwater-quality and select quality-control data from the National Water-Quality Assessment Project, January through December 2016, and previously unpublished data from 2013 to 2015 U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, 2020.
10. USGS. National geochemical database: Soil U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, 2016.
11. Davenport WG. Copper Production. In C.R. Buschow KHJ, Flemings MC et al. (Ed.), *Encyclopedia of materials: Science and technology* (pp. 1671-1680). Oxford:Elsevier, 2001.
12. Schlesinger ME, King MJ, Sole KC et al. Chapter 2 - Production and use. In K. M. Schlesinger ME, Sole KC et al. (Ed.), *Extractive metallurgy of copper* (Fifth edition ed., pp.13-30). Oxford:Elsevier, 2011.
13. USGS. Copper - A metal for the ages: U.S. Geological Survey fact sheet 2009 (pp. 30-31): U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, 2009.
14. Banavi P, Sadeghi E, Garavand F et al. (2020). Release behavior of metals from tin-lined copper cookware into food simulants during cooking and cold storage. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2020;27(31):38591-38601.
15. Huang H-I, Shih H-Y, Lee C-M et al. (2008). In vitro efficacy of copper and silver ions in eradicating *Pseudomonas aeruginosa*, *Stenotrophomonas maltophilia* and *Acinetobacter baumannii*: Implications for on-site disinfection for hospital infection control. *Water Res*, 2008;42(1):73-80.
16. NSF. (2021). NSF product and service listings. NSF/ANSI/CAN 60. Drinking water treatment chemicals - health effects Retrieved April 9, 2021, <http://info.nsf.org/Certified/PwsChemicals/Listings.asp?ChemicalName=Copper+Sulfate&PlantCountry=UNITED+STATES&>
17. Mannsville Chemical Products. *Chemical products synopsis: Copper sulfate*. In M.C.P. Corp. (Ed.). Cortland, NY, 1984.
18. Ciacci L, Fishman T, Elshkaki A et al. (2020). Exploring future copper demand, recycling and associated greenhouse gas emissions in the EU-28. *Global Environ Change*, 63, 102002093.
19. Schipper BW, Lin H-C, Meloni MA et al. (2018). Estimating global copper demand until 2100 with regression and stock dynamics. *Resources, Conservation and Recycling*, 132, 28-36. doi: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.01.004>
20. Schlesinger ME, King MJ, Sole KC et al. (2011). Chapter 18 - Collection and processing of recycled copper. In K. M. Schlesinger ME, Sole KC et al. (Ed.), *Extractive metallurgy of copper* (Fifth edition ed.) Oxford:Elsevier.
21. Samuelsson C, Björkman B. (2014). Chapter 7 - Copper recycling. In W. E. R. MA (Ed.), *Handbook of recycling* (pp. 85-94). Boston: Elsevier.
22. Bilal M, Ali Shah J, Ashfaq T et al. (2013). Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater - a review. *J Hazard Mater*, 263(2), 322-337.
23. Cui J, Lifeng Z. (2008). Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 158 (2-3), 228-256. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.001>
24. Rauch JNGTE. (2007). Earth's anthropobiogeochemical copper cycle. *Global Biogeochemical Cycles*, 21(2), GB2010. doi: <https://doi.org/10.1029/2006GB002850>

25. EPA. (1980). Chapter 29 Primary Copper Industry. Industrial process profiles for environmental use. Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency.
26. Perwak J, Bysse S, Goyer M et al. (1980). An exposure and risk assessment for copper. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency.
27. Giusti L, Yang YL, Hewitt CN et al. (1993). The solubility and partitioning of atmospherically derived trace metals in artificial and natural waters: A review. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 27(10), 1567-1578. doi: 10.1016/0960-1686(93)90156-s
28. TRI. (2020). TRI explorer: Providing access to EPA's toxics release inventory data. Toxics Release Inventory. Retrieved July 28, 2020, 2020, from <http://www.epa.gov/triexplorer/>
29. Schroeder WH, Dobson M, Kane DM et al. (1987). Toxic Trace Elements Associated with Airborne Particulate Matter: A Review. *JAPCA*, 37(11), 1267-1285. doi: 10.1080/08940630.1987.10466321
30. Paode RD, Sofuoglu SC, Sivadechathep J et al. (1998). Dry deposition fluxes and mass size distributions of Pb, Cu, and Zn Measured in Southern Lake Michigan during AEOLOS. *Environ Sci Technol*, 32(11), 1629-1635. doi: 10.1021/es970892b
31. Harrison F, Bishop D. (1984). Review of the impact of copper released into freshwater environments (L. L. N. Lab, Trans.). Livermore, CA U.S. Nuclear Regulatory Commission.
32. Petruzzelli G. (1997). Chapter 5: Soil sorption of heavy metals Ecological issues and environmental impact assessment (pp. 145-175).
33. Luncan-Bouche ML, Couderchet M, Vernet G et al. (1997). The simultaneous influence of pH and temperature on binding and mobilization of metals in sand: 1-Copper. *Fresenius. Environ. Bull*, 6, 711-718.
34. Rieuwerts JS, Thornton I, Farago ME et al. (2015). Factors influencing metal bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 10(2), 61-75. doi: 10.3184/095422998782775835
35. Fuhrer G. (1986). Extractable cadmium, mercury, copper, lead, and zinc in the lower Columbia River Estuary, Oregon and Washington. (Vol. 86). Portland: U.S. Geological Survey Water Resources Investigations Report
36. Liu R, Zhao D, Barnett MO. (2006). Fate and transport of copper applied in channel catfish ponds. *Water Air Soil Pollut*, 176(1-4), 139-162 doi: 10.1007/s11270-006-9155-5
37. Liu H-L, Zhou J, Li M et al. (2021). Chemical speciation of trace metals in atmospheric deposition and impacts on soil geochemistry and vegetable bioaccumulation near a large copper smelter in China. *J Hazard Mater*, 413, 125346. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125346>.
38. Osán J, Meirer F, Groma V et al. (2010). Speciation of copper and zinc in size-fractionated atmospheric particulate matter using total reflection mode X-ray absorption near-edge structure spectrometry *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 65(12), 1008-1013. doi: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2010.11.002>
39. EPA. (1979). Water-related environmental fate of 129 priority pollutants. Volume 1: Introduction and technical background, metals and inorganics, pesticides and PCBs. Washington, DC: Office of Water Planning and Standards, Office of Water and Waste Management.
40. Breault R, Colman J, Aiken G et al. (1996). Copper speciation and binding by organic matter in coppercontaminated streamwater. *Environmental Science Technology*, 30(12), 3477-3486.
41. McCrady JK, Chapman GA (1979). Determination of copper complexing capacity of natural river water, well water and artificially reconstituted water. *Water Research*, 13(2), 143-150.
42. Georgopoulos PG, Roy A, Yonone-Lioy MJ et al. (2001). Environmental copper: Its dynamics and human exposure issues. *J Toxicol Environ Health B Crit Rev*, 4(4), 341-394. doi: 10.1080/109374001753146207
43. MA Badri, SR Aston (1983). Observations on heavy metal geochemical associations in polluted and non-polluted estuarine sediments. *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, 6(3), 181-193.
44. Eife R, Weiss M, Barros V et al. (1999). Chronic poisoning by copper in tap water: I. Copper intoxications with predominantly gastrointestinal symptoms. *Eur J Med Res*, 4(6), 219-223.
45. Knobeloch L, Ziarnik M, Howard J et al. (1994). Gastrointestinal upsets associated with ingestion of copper-contaminated water *Environ Health Perspect*, 102(11), 958-961. doi: 10.1289/ehp.94102958
46. Pizarro F, Araya M, Vasquez M et al. (2007). Case study of complaints on drinking water

- quality: Relationship to copper content? *Biol Trace Elem Res*, 116(2), 131-145. doi: 10.1007/BF02685926
47. Suciú I, Prodan L, Lazar V et al. (1981). Research on copper poisoning *Med Lav*, 72(3), 190-197.
 48. Pizarro F, Olivares M, Uauy R et al. (1999). Acute gastrointestinal effects of graded levels of copper in drinking water *Environ Health Perspect*, 107(2), 117-121. doi: 10.1289/ehp.99107117
 49. Araya M, Olivares M, Pizarro F et al. (2004). Community-based randomized double-blind study of gastrointestinal effects and copper exposure in drinking water. *Environ Health Perspect*, 112(10), 1068-1073. doi: 10.1289/ehp.6913
 50. Araya M, Olivares M, Pizarro F et al. (2003). Gastrointestinal symptoms and blood indicators of copper load in apparently healthy adults undergoing controlled copper exposure. *Am J Clin Nutr*, 77(3), 646-650 doi: 10.1093/ajcn/77.3.646
 51. Olivares M, Araya M, Pizarro F et al. (2001). Nausea threshold in apparently healthy individuals who drink fluids containing graded concentrations of copper. *Regul Toxicol Pharmacol*, 33(3), 271-275.
 52. Olivares M, Pizarro F, Speisky H et al. (1998). Copper in infant nutrition: safety of World Health Organization provisional guideline value for copper content of drinking water *J Pediatr Gastroenterol Nutr*, 26(3), 251-257. doi: 10.1097/00005176-199803000-00003
 53. Araya M, Chen B, Klevay LM et al. (2003). Confirmation of an acute no-observed-adverse-effect and low-observed-adverse-effect level for copper in bottled drinking water in a multi-site international study. *Regul Toxicol Pharmacol*, 38(3), 389-399. doi: 10.1016/j.yrtph.2003.08.001
 54. Araya M, McGoldrick MC, Klevay LM et al. (2001). Determination of an acute no-observed-adverse-effect level (NOAEL) for copper in water *Regul Toxicol Pharmacol*, 34(2), 137-145. doi: 10.1006/rtp.2001.1492
 55. Araya M, Peña C, Pizarro F et al. (2003). Gastric response to acute copper exposure. *Science of The Total Environment*, 303(3), 253-257. doi: 10.1016/s0048-9697(02)00495-3
 56. Gotteland MA, Araya M, Pizarro F et al. (2001). Effect of acute copper exposure on gastrointestinal permeability in healthy volunteers. *Dig Dis Sci*, 46(9), 1909-1914.
 57. Olivares M, Araya M, Pizarro F et al. (2001). Nausea threshold in apparently healthy individuals who drink fluids containing graded concentrations of copper. *Regul Toxicol Pharmacol*, 33(3), 271-275. doi: 10.1006/rtp.2000.1440
 58. Cheng S, Mao H, Ruan Y et al. (2020). Copper changes intestinal microbiota of the cecum and rectum in female mice by 16S rRNA gene sequencing. *Biol Trace Elem Res*, 193(2), 445-455. doi: 10.1007/s12011-019-01718-2
 59. Kadammatil AV, Sajankila SP, Prabhu S et al. (2018). Systemic toxicity and teratogenicity of copper oxide nanoparticles and copper sulfate. *J Nanosci Nanotechnol*, 18(4), 2394-2404. doi: 10.1166/jnn.2018.14542
 60. Munley SM. (2003). Copper hydroxide: Developmental toxicity study in rabbits. DE: E. I. du Pont de Nemours and Company, Haskell Laboratory for Health and Environmental Sciences., Newark.
 61. Munley SM. (2003). Copper hydroxide: Pilot developmental toxicity study in rabbits. DE: E. I. du Pont de Nemours and Company, Haskell Laboratory for Health and Environmental Sciences, Newark.
 62. Du Y, Mou Y. (2019). The role of plasmapheresis in treating lethal cupric sulfate poisoning. *Am J Med Sci*, 357(4), 338-342. doi: 10.1016/j.amjms.2018.11.014
 63. Gamakaranage CS, Rodrigo C, Weerasinghe S et al. (2011). Complications and management of acute copper sulphate poisoning; a case discussion. *J Occup Med Toxicol*, 6(1), 34. doi: 10.1186/1745-66736-34
 64. Lubica C, Rudolf M, Jiri L. (2017). Acute copper sulphate poisoning. *J Coll Physicians Surg Pak*, 27(8), 527-528.
 65. Park KS, Kwon JH, Park SH et al. (2018). Acute copper sulfate poisoning resulting from dermal absorption. *Am J Ind Med*, 61, 783-788 doi: 10.1002/ajim.22892
 66. Zietz BP, De Vergara JD, Dunkleberg H. (2003). Copper concentrations in tap water and possible effects on infant's health - results of a study in lower Saxony, Germany. *Environ Res*, 92(2), 129-138
 67. O'Connor JMB, M.P., Turley E, McKeown A et al. (2003). Copper supplementation has no effect on markers of DNA damage and liver function in healthy adults (FOODCUE project). *Annals of Nutrition & Metabolic*, 47, 201-206 doi: <https://doi.org/10.1159/000070486>
 68. Hashish EA, Elgaml SA. Hepatoprotective and nephroprotective effect of curcumin against copper toxicity in rats. *Indian J. Clin, Biochem* (31), 3 doi: 10.1007/s12291-015-0527-8
 69. Rana SV, Kumar A. (1980). Biological haematological and histological observations in copper poisoned rats. *Ind Health*, 18(1), 9-17. doi: 10.2486/indhealth.18.9

70. NTP. (1993). NTP Technical Report on toxicity studies of cupric sulfate administered in drinking water and feed to F344/N rats and B6C3F1 mice. NC Research Triangle Park.
71. Kumar V, Kalita J, Bora HK et al. (2016). Temporal kinetics of organ damage in copper toxicity: A histopathological correlation in rat model. *Regul Toxicol Pharmacol*, 81, 372-380 doi: 10.1016/j.yrtph.2016.09.025
72. Taylor AA, Tsuji JS, Garry MR et al. (2020). Critical review of exposure and effects: Implications for setting regulatory health criteria for ingested copper. *Environ Manage*, 65(1), 131-159. doi: 10.1007/s00267-019-01234-y
73. Nayak NC, Chitale AR. (2013). Indian childhood cirrhosis (ICC) & ICC-like diseases: the changing scenario of facts versus notions *Indian J. Med. Res*, 137(6), 1029-1042.
74. Gill JS, Bhagat CI. (1999). Acute copper poisoning from drinking lime cordial prepared and left overnight in an old urn. *Med. J. Aust.*, 170(10), 510. doi: 10.5694/j.1326-5377.1999.tb127863.x
75. Chernenkov Y, Bochkova L, Kadyмова L et al. (2018). Copper concentration in the blood serum of low birth weight newborns. *Biomedical and Pharmacology Journal*, 11(4), 1807-1818.
76. Olivares M, Araya M, Uauy R. (2000). Copper homeostasis in infant nutrition: Deficit and excess. *J Pediatr Gastroenterol Nutr*, 31, 102-111. doi: <https://doi.org/10.1097/00005176-200008000-00004>.
77. Harvey LJ, Majsak-Newman G, Dainty JR et al. (2003). Adaptive responses in men fed low- and highcopper diets. *Br. J. Nutr.*, 90(1), 161-168. doi: 10.1079/bjn2003887
78. Johnson PE, Milne DB, Lykken GI. (1992). Effects of age and sex on copper absorption, biological half-life, and status in humans. *Am J Clin Nutr*, 56(5), 917-925. doi: 10.1093/ajcn/56.5.917.
79. Turnlund JR, Keyes WR, Anderson HL et al. (1989). Copper absorption and retention in young men at three levels of dietary copper by use of the stable isotope ⁶⁵Cu-4. *Am J Clin Nutr*, 49(5), 870-878. doi: <https://doi.org/10.1093/ajcn/49.5.870>
80. Boullata J, Muthukumaran G, Piarulli A et al. (2017). Oral copper absorption in men with morbid obesity. *J Trace Elem Med Biol*, 44, 146-150. doi: 10.1016/j.jtemb.2017.07.005
81. Turnlund JR, Swanson CA, King JC. (1983). Copper absorption and retention in pregnant women fed diets based on animal and plant proteins. *J Nutr*, 113(11), 2346-2352. doi: 10.1093/jn/113.11.2346
82. Hunt JR, Vanderpool RA. (2001). Apparent copper absorption from a vegetarian diet *Am J Clin Nutr*, 74(6), 803-807. doi: 10.1093/ajcn/74.6.803
83. Hall A, Young B, Bremner I. (1979). Intestinal metallothionein and the mutual antagonism between copper and zinc in the rat. *J Inorg Biochem*, 11(1), 57-66.
84. Haschke F, Ziegler EE, Edwards BB et al. (1986). Effect of iron fortification of infant formula on trace mineral absorption. *J Pediatr Gastroenterol Nutr*, 5(5), 768-773. doi: 10.1097/00005176-19860900000018
85. Domellof M, Hernell O, Abrams SA et al. (2009). Iron supplementation does not affect copper and zinc absorption in breastfed infants *Am J Clin Nutr*, 89(1), 185-190. doi: 10.3945/ajcn.2008.26887
86. Troost FJ, Brummer RJ, Dainty JR et al. (2003). Iron supplements inhibit zinc but not copper absorption in vivo in ileostomy subjects *Am J Clin Nutr*, 78(5), 1018-1023 doi: 10.1093/ajcn/78.5.1018.
87. Davies N, Campbell J. (1977). The effect of cadmium on intestinal copper absorption and binding in the rat. *Life Sci*, 20(6), 955-960.
88. Finley EB, Cerklewski FL. (1983). Influence of ascorbic acid supplementation on copper status in young adult men *Am J Clin Nutr*, 37(4), 553-556. doi: 10.1093/ajcn/37.4.553
89. Jacob RA, Skala JH, Omaye ST et al. (1987). Effect of varying ascorbic acid intakes on copper absorption and ceruloplasmin levels of young men. *J Nutr*, 117(12), 2109-2115. doi: 10.1093/jn/117.12.2109
90. Guttman S, Bernick F, Naorniakowska M et al. (2018). Functional characterization of Novel ATP7B variants for diagnosis of Wilson Disease. *Front Pediatr*, 6:106, 1-8. doi: 10.3389/fped.2018.00106
91. Romeu-Moreno A, Aguilar C, Arola L et al. (1994). Respiratory toxicity of copper. *Environ. Health Perspect*, 102(Suppl 3), 339-340. doi: 10.1289/ehp.94102s3339
92. Kodama H, Fujisawa C, Bhadhprasit W. (2012). Inherited copper transport disorders: Biochemical mechanisms, diagnosis, and treatment. *Curr Drug Metab*, 13(3), 237-250. doi: 10.2174/138920012799320455
93. Hardman B, Michalczyk A, Greenough M et al. (2007). Distinct functional roles for the Menkes and Wilson copper translocating P-type ATPases in human placental cells. *Cell Physiol Biochem*, 20(6), 1073-1084.
94. Domellof M, Lonnerdal B, Dewey KG et al. (2004). Iron, zinc, and copper concentrations in breast milk are independent of maternal

- mineral status *Am J Clin Nutr*, 79(1), 111-115. doi: 10.1093/ajcn/79.1.111
95. van den Berghe PV, Klomp LW. (2009). New developments in the regulation of intestinal copper absorption. *Nutr Rev*, 67(11), 658-672. doi: 10.1111/j.1753-4887.2009.00250.x
 96. Tapia L, Gonzalez-Aguero M, Cisternas F et al. (2004). Metallothionein is crucial for safe intracellular copper storage and cell survival at normal and supra-physiological exposure levels. *Biochem J*, 378(2), 617-624. doi: <https://dx.doi.org/10.1042%02FBJ20031174>
 97. Wake SA, Mercer JF. (1985). Induction of metallothionein mRNA in rat liver and kidney after copper chloride injection. *Biochem J*, 228(2), 425-432. doi: 10.1042/bj2280425.
 98. Scarl RT, Lawrence CM, Gordon HM et al. (2017). STEAP4: its emerging role in metabolism and homeostasis of cellular iron and copper. *J Endocrinol*, 234(3), 123-134. doi: 10.1530/JOE-16-0594
 99. Ohgami RS, Campagna DR, McDonald A et al. (2006). The Steap proteins are metalloredoxases. *Blood*, 108(4), 1388-1394. doi: 10.1182/blood-2006-02-003681
 100. Olivares M, Lonnerdal B, Abrams S. (2002). Age and copper intake do not affect copper absorption, measured with the use of ⁶⁵Cu as a tracer, in young infants. *Am J Clin Nutr*, 76(3), 641-645. doi: <https://doi.org/10.1093/ajcn/76.3.641>
 101. Bost M, Houdart S, Oberli M et al. (2016). Dietary copper and human health: Current evidence and unresolved issues. *J Trace Elem Med Biol*, 35, 107-115. doi: 10.1016/j.jtemb.2016.02.006
 102. Levenson CW, Janghorbani M. (1994). Long-term measurement of organ copper turnover in rats by continuous feeding of a stable isotope. *Anal Biochem*, 221(2), 243-249. doi: 10.1006/abio.1994.1408
 103. LaGow B, eds ea. (2007). *PDR lab advisor: A comprehensive point-of-care guide for over 600 lab tests (Vol. First Edition)*. Montvale, NJ: Thomson PDR.
 104. Chuttani HK, Gupta PS, Gulati S et al. (1965). Acute copper sulfate poisoning. *Am J Med*, 39(5), 849-854. doi: 10.1016/0002-9343(65)90105-1
 105. Saha A, Karnik A, Sathawara N et al. (2008). Ceruloplasmin as a marker of occupational copper exposure. *Journal of Exposure Science and Environmetology*, 18, 332-337. doi: <https://doi.org/10.1038/jes.2008.2>.
 106. Weiss KC, Linder MC. (1985). Copper transport in rats involving a new plasma protein. *Am J Physiol*, 249(1), 77-88. doi: <https://doi.org/10.1152/ajpendo.1985.249.1.E77>
 107. Ford ES. (2000). Serum copper concentration and coronary heart disease among US adults. *Am J Epidemiol*, 151(12), 1182-1188.
 108. De Craemer S, Croes K, van Larebeke N et al. (2017). Metals, hormones and sexual maturation in Flemish adolescents in three cross-sectional studies (2002-2015). *Environ Int*, 102, 190-199. doi: 10.1016/j.envint.2017.02.014
 109. Yang X, Li Y, Li J et al. (2020). Associations between exposure to metal mixtures and birth weight. *Environ Pollut*, 263, 1-9. doi: 10.1016/j.envpol.2020.114537
 110. Yang CC, Wu ML, Deng JF. (2004). Prolonged hemolysis and methemoglobinemia following organic copper fungicide ingestion. *Vet Hum Toxicol* 46(6), 321-323.
 111. Wilhelm M, Hafner D, Lombeck I. (1991). Monitoring of cadmium, copper, lead and zinc status in young children using toenails: Comparison with scalp hair. *Sci Total Environ*, 103(2-3), 199-207. doi: [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(91\)90145-5](https://doi.org/10.1016/0048-9697(91)90145-5)
 112. Jacob A. (2020). Evaluation of lead and copper content in hair of workers from oil product distribution companies in Iraq. *Braz J Pharm Sci*, 56(e18061), 1-6. doi: <https://doi.org/10.1590/s21759790201900031806>
 113. Finelli V, Boscolo P, Salimei E et al. (1981). Anemia in men occupationally exposed to low levels of copper Paper presented at the 4th Heavy Metals in the Environment, International Conference, Amsterdam.
 114. Flackman P. (1985). Anatomy and physiology of the nail. *Dermatol Clin*, 3(3), 373-3874.
 115. Ndilila W, Callan AC, McGregor LA et al. (2014). Environmental and toenail metals concentrations in copper mining and non mining communities in Zambia. *Int J Hyg Environ Health*, 217(1), 62-69. doi: 10.1016/j.ijheh.2013.03.011
 116. Igic PG, Lee E, Harper W et al. (2002). Toxic effects associated with consumption of zinc. *Mayo Clin Proc*, 77(7), 713-716. doi: 10.4065/77.7.713
 117. Ranucci G, Di Dato F, Spagnuolo M et al. (2014). Zinc monotherapy is effective in Wilson's disease patients with mild liver disease diagnosed in childhood: A retrospective study. *Journal of Rare Diseases*, 9(41), 1-10. doi: <https://doi.org/10.1186/1750-1172-9-41>
 118. Brewer GJ, Askari F, Lorincz MT et al. (2006). Treatment of Wilson disease with ammonium

- tetrathiomolybdate: IV. Comparison of tetrathiomolybdate and trientine in a double-blind study of treatment of the neurologic presentation of Wilson disease. *Arch Neurol*, 63(4), 521-527. doi: 10.1001/archneur.63.4.521
119. Babaei H, Abshenas J. (2013). Zinc therapy improves adverse effects of long term administration of copper on epididymal sperm quality of rats. *Iran J Reprod Med*, 11(7), 577-582.
 120. Van den Berg GJ, Beynen AJ. (1992). Influence of ascorbic acid supplementation on copper metabolism in rats. *Br. J. Nutr.*, 68(3), 701-715. doi: 10.1079/bjn19920127
 121. Tian Y, Wu B, Li X et al. (2019). The resveratrol alleviates the hepatic toxicity of CuSO₄ in the rat. *Biol Trace Elem Res*, 187(2), 464-471. doi: 10.1007/s12011-018-1398-7
 122. Strickland G, Beckner W, Leu M. (1972). Absorption of copper in homozygotes and heterozygotes for Wilson's disease and controls: isotope tracer studies with ⁶⁷Cu and ⁶⁴Cu. *Clin Sci*, 43, 617-625.
 123. Ameh T, Sayes CM. (2019). The potential exposure and hazards of copper nanoparticles: A review. *Environ Toxicol Pharmacol*, 71(103220), 1-8. doi: 10.1016/j.etap.2019.103220
 124. Alarifi S, Ali D, Verma A et al. (2013). Cytotoxicity and genotoxicity of copper oxide nanoparticles in human skin keratinocytes cells *Int J Toxicol* 32(4), 296-307. doi: 10.1177/1091581813487563
 125. Karlsson HL, Cronholm P, Gustafsson J et al. (2008). Copper oxide nanoparticles are highly toxic: A comparison between metal oxide nanoparticles and carbon nanotubes. *Chem Res Toxicol*, 21(9), 1726-1732. doi: 10.1021/tx800064j
 126. Anreddy RNR. (2018). Copper oxide nanoparticles induces oxidative stress and liver toxicity in rats following oral exposure. *Toxicol Rep*, 5, 903-904. doi: 10.1016/j.toxrep.2018.08.022
 127. Chen Z, Meng H, Xing G et al. (2006). Acute toxicological effects of copper nanoparticles in vivo *Toxicol Lett*, 163(2), 109-120. doi: 10.1016/j.toxlet.2005.10.003.
 128. De Jong WH, De Rijik E, Bonetto A et al. (2019). Toxicity of copper oxide and basic copper carbonate nanoparticles after short-term oral exposure in rats *Nanotoxicology*, 13(1), 50-72. doi: 10.1080/17435390.2018.1530390
 129. El Bialy BE, Hamoudo RA, Abd Eldaim MA et al. (2020). Comparative toxicological effects of biologically and chemically synthesized copper oxide nanoparticles on mice *Int J Nanomedicine*, 15, 3827-3842 doi: 10.2147/IJN.S241922
 130. Tang H, Xu M, Shi F et al. (2018). Effects and mechanism of nano-copper exposure on hepatic cytochrome P450 enzymes in rats. *Int J Mol Sci*, 19(7), 2140 doi: 10.3390/ijms19072140
 131. Fahmy HM, A Ali O, A Hassan A et al. (2020). Biodistribution and toxicity assessment of copper nanoparticles in the rat brain. *J Trace Elem Med Biol*, 61:126505. doi: 10.1016/j.jtemb.2020.126505
 132. Luo J, Hao S, Zhao L et al. (2020). Oral exposure of pregnant rats to copper nanoparticles caused nutritional imbalance and liver dysfunction in fetus. *Ecotoxicol Environ Saf*, 206:111206. doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.111206
 133. Cholewinska E, Ognik K, Fotschki B et al. (2018). Comparison of the effect of dietary copper nanoparticles and one copper (II) salt on the copper biodistribution and gastrointestinal and hepatic morphology and function in a rat model. *PLoS One*, 13(5), e0197083. doi: 10.1371/journal.pone.0197083
 134. Kim JS, Adamcakova-Dodd A, O'Shaughnessy PT et al. (2011). Effects of copper nanoparticle exposure on host defense in a murine pulmonary infection model. *Part Fibre Toxicol*, 8(1), 29. doi: 10.1186/17438977-8-29
 135. Naz S, Gul A, Zia M (2020). Toxicity of copper oxide nanoparticles: a review study. *IET Nanobiotechnol*, 14(1), 1-13. doi: 10.1049/iet-nbt.2019.0176
 136. Haywood S. (2019). Brain–Barrier Regulation, Metal (Cu,Fe) Dyshomeostasis, and Neurodegenerative Disorders in Man and Animals. *Inorganics*, 7(9), 108 doi: 10.3390/inorganics7090108
 137. Chang Y-N, Zhang M, Xia L et al. (2012). The toxic effects and mechanisms of CuO and ZnO nanoparticles *Materials*, 5(12), 2850-2871. doi: 10.3390/ma5122850
 138. U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service (April 2022). *ToxGuide for Copper Cu*. U.S. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Retrieved from www.atsdr.cdc.gov.
 139. Andrews R, O'Connor PF. (2020). *NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM)*. NIOSH.
 140. NSW Department of Mineral Resources, *Minerals Industry Safety Handbook, Part-4 Working Environment, (First Ed.)*, Page 90-92. 2002.

BÖLÜM-2: ÇİNKO

Ahmet Önder Porsuk^a

2.1. Genel Özellikler

Çinko, ilk olarak ne zaman keşfedildiği bilinmeyen, ancak Orta Çağda, Çin ve Hindistan'da kullanılmaya başlandığı düşünülen bir metaldir. Mavi-beyaz renkli olarak tanımlanan çinko elementi, sert ve kolay kırılabilen bir yapıdadır. Çinko metalinin atom numarası 30, atom ağırlığı 65,39 g/mol ve sembolü Zn'dir. Saf çinko metalinin ergime noktası 420 °C, kaynama noktası ise 907°C'dir¹. Çinko doğada saf metal olarak bulunan bir madde değildir. Doğal ortamda sadece iki değerli Zn(II) durumunda bulunur. İyonik çinko çözünür ve çözünürlüğü pH ve anyona bağlıdır. Çinko bir geçiş elementidir ve çeşitli organik ligandlarla kompleksler oluşturabilir. Organometalik çinko bileşikleri çevrede bulunmaz².

Çinko, yeryüzünde en çok bulunan metaller arasında yirmi dördüncü sırada olmasına rağmen, en fazla kullanılan metaller arasında demir, alüminyum ve bakırdan sonra gelmektedir. Çinko üretimi birincil kaynaklardan üretim metalurjisi yöntemleriyle yapılmaktadır³. World Mining Data – 2021 verilerine göre dünyada çinko üretiminde Çin, Peru ve Avustralya ilk üç sırayı paylaşmaktadır. Bu üç ülke tüm dünya üretiminin yarısından fazlasını gerçekleştirirken, ülkemiz toplam üretimin yüzde ikiden azını gerçekleştirmektedir⁴.

Ticari olarak, sfalerit (ZnS), çinko endüstrisi için en önemli cevher minerali ve metalin ana kaynağıdır⁵. Dünyada artan çinko metali gereksinimini karşılayabilmek için önceleri çinko kaynağı olarak sülfürlü cevherler kullanılırken, bunların rezervlerinin azalması ve en önemlisi de üretimde çevreye olumsuz etkileri nedeniyle son yıllarda oksitli (sülfürlü olmayan) çinko cevherlerine ilgi artmıştır⁶. Ülkemizde de sülfürlü ve sülfürlü olmayan çinko cevherleri çok sayıda farklı bölgede bulunmaktadır⁷.

Çinko, 100-150 °C'ye ısıtıldığında dövülebilir hale gelir ve daha sonra kolayca işlenerek şekiller verilir⁸. Dünyada üretilen çinkonun yaklaşık %50'sinin demir ve çelik ürünlerini korozyondan korumak amacıyla galvanizleme işleminde, yaklaşık %17'sinin pirinç, bronz gibi alaşımların, yaklaşık %17'sinin diğer çinko alaşımlarının üretilmesinde, yaklaşık %6'sının çeşitli ara ürünlerde, yaklaşık %6'sının çinko kimyasallarının üretilmesinde ve yaklaşık %4'ünün ise diğer çeşitli çinko içeren ürünlerin üretiminde kullanıldığı bildirilmektedir⁹.

^a Doç.Dr., Lüleburgaz İlçe Sağlık Müdürlüğü.

En yaygın kullanılan çinko bileşiğinin çinko oksit olduğu ve üretilen tüm çinko oksitin %56'sının lastik ve kauçuk üretiminde kullanıldığı belirtilmektedir. Çinko oksitin bir özelliği de yüksek ışık saçılım değerine sahip olması ve ultraviyole ışığı tamamen absorbe edebilmesidir. Bu özelliği nedeniyle beyaz pigment olarak da kullanılmaktadır. Çinko oksit, cam, seramik ve emaye üretiminde kaplama malzemesi olarak da kullanılmaktadır¹⁰.

Kullanımı yaygın olan diğer bir çinko bileşiği de çinko sülfattır. Çinko sülfat ve çinko oksit bitki üretiminde kullanılmaktadır. Tarımda, gübre katkı maddelerinde çinko kaynağı olarak kullanılırlar. Yine bu bileşikler hayvan sağlığında takviye besin üretimlerinde de kullanılmaktadır. Aynı zamanda çeşitli alanlarda kullanılan çinko kimyasallarının üretiminin için başlangıç malzemesi olarak da bu bileşikler rol almaktadır. Diğer yaygın kullanım alanları olarak da tekstil sanayi, dezenfektan üretimi, baskı ve boyama uygulamaları, tutkal üretimi, ahşap işleme sektörü, çeşitli spreylemelerin üretimi, galvaniz kaplama, kâğıt sanayi ve su arıtma sistemleri olarak sayılabilir. Çinko bileşikleri motor yağlarının üretiminde katkı maddesi olarak da kullanılmaktadır. Ayrıca antibakteriyel özellikleri olması nedeniyle kozmetik ve boya sanayiinde de kullanım alanları bulunmaktadır. Bunun yanında pil üretiminde de çinko bileşiklerinden yararlanılmaktadır. Ek olarak petrokimyasal süreçlerde de çinko bileşikleri yer almaktadır¹⁰. Çinko bileşikleri ayrıca ilaç endüstrisinde ve güneş kremi, kişisel bakım ürünlerinin üretiminde de kullanılır¹¹. Organo-çinko bileşikleri mantar öldürücüler, topikal antibiyotikler ve yağlayıcılar olarak kullanılır bulunmaz².

2.2. Maruz Kalım

Çoğu kaya ve birçok mineral, değişen miktarlarda çinko içerir. Çinko, çevresel ve biyolojik örneklerde her yerde bulunur. Toprak çökeltileri ve tatlı sudaki çinko yoğunluğu, yerel jeolojik özelliklerle ve antropojenik etkilerle güçlü bir ilişki içindedir ve bu nedenle önemli ölçüde değişkenlik gösterir. Doğal olarak tatlı sularda <0,1-50 µg/litre, deniz suyunda 0,002-0,1 µg/litre, topraklarda 10-300 mg/kg kuru ağırlık (dw) ve havada 300 ng/m³'e kadar çinko ve/veya bileşikleri olabileceği bildirilmektedir. Antropojenik olarak kontamine olmuş, başka bir deyişle insanlara bağlı faktörlerle kirlenmiş numunelerde ise sularda 4 mg/litre, toprakta 35 g/kg ve havada 8 µg/m³'e kadar çinko seviyeleri bulunabilir².

Atmosferdeki çinko, öncelikle aerosol parçacıklarına bağlanır. Parçacık boyutu çinko emisyonunun kaynağına bağlı olarak değişiklik gösterir. Endüstriyel işlemlerden salınan çinkonun büyük bir kısmı, solunabilir aralıkta olacak kadar küçük partiküller üzerinde emilir. Atmosferik çinkonun taşınması ve dağılımı, parçacıkların boyutuna ve ilgili çinko bileşiklerinin özelliklerine göre değişir. Düşük yoğunluklu ve çaptaki partiküller üzerine adsorbe edilen çinko, uzun mesafelerde taşınabilir. Ortam havasından yalnızca ihmal edilebilir miktarlarda çinko solunur, ancak mesleki ortamlarda çinko ve çinko bileşiklerinin tozlarına ve dumanlarına geniş bir yelpazede maruz kalma mümkündür². Çinko ya da çinko oksit tozunun solunmasıyla zehirlenme olabilmektedir. Çalışma ortamında çinko için toz olarak müsaade edilen azami konsantrasyon (MAK) 5 mg/m³ ve 8 saatlik belirlenen referans sürede maruz kalınabilecek

havadaki madde konsantrasyonunun maruz kalma zamanına oranı (TLV-TWA) ise 10 mg/m³tür. Çinko oksit dumanı için ise TLV-TWA değeri 5 mg/m³ ve başka bir süre belirtilmedikçe, 15 dakikalık bir süre için aşılmaması gereken maruziyet üst sınır değeri (TLV-STEL) de 10 mg/m³tür¹².

Çinkonun su ve topraktaki dağılımı ve taşınması, mevcut çinko bileşiklerinin türlerine ve çevresel özelliklere bağlıdır. Çinkonun çözünürlüğünde pH önemli bir faktördür. Düşük pH değerlerinde, sulu fazda çinko iyonik formda bulunabilir. Çinko, 8.0'dan büyük pH değerlerinde ise çökebilir. Ayrıca örneğin hümitik ve fulvik asitlerle stabil organik kompleksler meydana getirebilir. Bu tür komplekslerin oluşması, çinkonun çözünürlüğünü artırabilir. Kil ve organik madde üzerinde adsorpsiyonundan dolayı çinkonun topraktan sızması beklenmez. Düşük organik içeriğe sahip asitli topraklar ve kumlu toprakların çinko emme kapasitesi düşüktür. Çinkonun sulara doğal olarak karışmasının en büyük kaynağı toprak erozyonudur. Havaya doğal yoldan karışım esas olarak magmatik emisyonlar ve orman yangınlarından kaynaklanmaktadır. Çinkonun havaya ve suya bulaşmasında insanlardan kaynaklananlarla doğal kaynaklar benzer büyüklüktedir². Çinko gerek yer altı sularının, gerekse akarsu ve göllerin sularının asiditesini artırmaktadır¹³. Çinkoyla toprağın, suyun ve havanın kirlenmesi genellikle madencilik faaliyetlerinden kaynaklanmaktadır¹⁴. Ana antropojenik çinko kaynakları madencilik, çinko üretim tesisleri, demir ve çelik üretimi, galvanizli yapıların korozyonu, kömür ve yakıt yakma, atık bertarafı ve yakma, çinko içeren gübre ve pestisit kullanımındır².

Çinko zehirlenmelerinin en önemli sebeplerinin biri de mesleki maruz kalımlardır. Çinko ve bileşikleri pek çok sektörde kullanılmaktadır. Ancak endüstriyel kullanımının en yaygın olduğu alan demir, çelik gibi paslanabilen metallerin korozyondan korunması için yapılan kaplamadır¹⁵. Ancak bazen doğrudan çinko kullanılmayan sektörlerde de çinkoya maruz kalım görülebilmektedir. Örneğin Tunus'ta çelik dökümhanesi çalışanlarıyla yapılan bir çalışmada, işçilerin idrarlarında aralarında çinkonun da bulunduğu çok sayıda ağır metal maruz kalımı tespit edilmiştir¹⁶. Özellikle tehlikeli atık sahalarında çinko klorür, çinko oksit, çinko sülfat, çinko sülfür gibi çinko bileşikleri yaygın olarak bulunmaktadır¹⁷.

2.3. Sağlık Etkileri

Çinko biyolojik faaliyetlerin devamlılığını sağlama açısından alınması elzem olan temel bir maddedir. Eksikliği durumunda pek çok sağlık sorunu görülebilmektedir¹⁸. Günlük diyetle erkekler için 11 mg/gün ve kadınlar için 8 mg/gün çinko alımı önerilmektedir. Daha düşük ortalama vücut ağırlıkları olması nedeniyle bebekler için 2-3 mg/gün ve çocuklar için de 5-9 mg/gün çinko alımı önerilir¹⁹. Aslında vücudun aktiviteleri için gerekli miktardaki çinko, günlük olarak tüketilen pek çok besin maddesinde bulunmaktadır. Besinlerden alınımının yetersiz olduğu durumlarda da çinko içeren ilaçlarla eksiklik giderilerek sağlık sorunları engellenebilmektedir. Çinko çok sayıda enzimde katalizör görevi görerek immün sistem aktivitesinde önemli rol oynar. Bunun yanında DNA sentezlenmesi, protein sentezlenmesi ve hücre bölünmesi gibi hücrel aktivitelere de rolü vardır. Çinko eksik olduğunda genetik

bozukluklar, gelişim geriliği görülebilir. Yaraların zor iyileşmesi çinko eksikliğine bağlı olabilir. Ayrıca bazı nöro-psikiyatrik bozukluklar da çinko eksikliğiyle ilişkili olabilir²⁰. Buna karşın çinkonun fazlalığı da sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Bu nedenle hücresel çinko seviyesinin 0,1 ve 0,5 mM düzeylerinde kalması gerektiği bildirilmektedir²¹. Yüksek miktarlardaki çinko hücreler için toksiktir²².

Çinko ve pek çok çinko bileşiği diğer ağır metallere göre daha düşük düzeyde toksik etkilidirler. Hatta çinkonun özellikle oral yolla alınmasının nispeten toksik olmadığı kabul edilmektedir. Bununla birlikte, aşırı yüksek çinko alımlarında mide bulantısı, kusma, epigastrik ağrı, uyuşukluk ve yorgunluk gibi açık toksisite semptomları görülebilir²³. 4-8 g çinko alımından sonra ishal, ateş gibi belirtiler de gözlenebilmektedir²⁴. Çinko zehirlenmeleri, gıdaların muhafaza edildiği çinko kaplamalı kaplardan çinkonun çözünmesiyle kirlenen besinin tüketilmesiyle görülebilir. Elementel çinko yüksek dozlarda alındığında, uyuşukluğun yanında kas fonksiyonlarında zayıflama ve yazı yazmada güçlük çekme, yazının bozulması gibi belirtiler de gözlenebilir. Uzun süre çinko oksit buharı soluyanlar kişilerde ise "Çinko Ateşi" olarak adlandırılan bir tablo ortaya çıkar ve maruz kalım kesildikten sonra belirtiler herhangi bir sekel bırakmadan bir kaç gün içinde kendiliğinden kaybolur¹².

Su veya içecekler yoluyla 1000-2500 mg/litre çinko konsantrasyonlarına tek veya kısa süreli maruz kalımlardan sonra gastrointestinal yakınmalar, bulantı ve ishal semptomlarıyla seyreden zehirlenme vakaları bildirilmiştir. Galvanizli depolarda muhafaza edilen suyun kullanımı yoluyla çinkoya maruz kalan böbrek diyaliz hastalarında, su aktif karbon filtrasyonuna tabi tutulduğunda geri dönüşümlü olan çinko toksisitesi semptomları gelişmiştir. Büyük dozlarda çinkonun yanlışlıkla intravenöz uygulamasını takiben bazen ölümlü sonuçlanan vakalar bildirilmiştir².

Kronik aşırı çinko maruziyeti prostat kanserine de neden olabilmektedir. Hayvan deneylerinde bunlara ek olarak çeşitli kanserler ve doğum anomalileri de görülmüştür¹⁹. Ek olarak yapılan in vitro çalışmalarda hücrelerin yüksek miktarda çinkoya maruziyetinin DNA hasarına yol açtığı da gösterilmiştir²⁵. Çinko tuzlarının toksik etkileri içerdikleri çinko molekülünden ziyade, bileşiğin anyonik kısmının toksik etkisiyle ilişkilidir. Örneğin; çinko kromatin yüksek toksisitesi ve kanserojen etkisi çinko nedeniyle değil, anyonik kromat bileşeni nedeniyledir¹². Ayrıca ditiyokarbamatlar gibi bazı çinko tuzlarının alerjik kontakt dermatite neden olabildiği de bilinmektedir²⁶.

Vücuttaki çinko ile bakır arasında da denge olması gerekmektedir. Bakırla orantısız olarak çinko alımının insanlarda bakır eksikliğine neden olduğu ve bunun da artan bakır gereksinimlerine, artan bakır atılımına ve bakır durumunun bozulmasına neden olduğu gösterilmiştir. Farmakolojik çinko alımları, lökopeni ve/veya hipokromik mikrositik anemiden serum yüksek yoğunluklu lipoprotein konsantrasyonlarındaki azalmaya kadar değişen etkilerle ilişkilendirilmiştir. Bu tip durumlarda bakır takviyesi ile birlikte çinko alımının kesilmesiyle tablo tersine çevrilebilir²⁷.

Çinko akciğerler ve deri yoluyla emilir; bununla birlikte, bu yollar için absorpsiyon etkinlikleri insanlarda veya hayvanlarda ölçülmemiştir. Gastrointestinal sistem yoluyla çinko emilimi homeostatik olarak kontrol edilir; normal koşullar altında %20-30 oranında emilir. Emildikten sonra çinko vücutta dağılır, çoğu (yaklaşık %90) kas ve kemiklerde bulunur. Çinko metabolize edilmez ve emilen çinko dışkı ve idrar yoluyla atılır. Sağlıklı yetişkinlerde çinko seviyeleri serumda yaklaşık 1 µg/mL ve idrarda 0,5 mg/g kreatinindir²⁸. Çinko diğer bazı ağır metaller gibi vücutta biriken bir madde değildir².

2.4. Sağlık ve Güvenlik Uygulamaları

Çinko ile çalışılan işyerlerinde çoğunlukla tek maruz kalım riski çinko kaynaklı değildir ve daha pek çok ağır metal, asitler vb. kimyasal maddelere maruz kalma riski bulunmaktadır. Dolayısıyla alınacak önlemler aslında tüm maruz kalımları kapsayacak şekilde planlanmalıdır. Öncelikle riskin belirlenmesi gerekir. Örneğin, Türkiye’de 29.12.2012 tarih ve 28512 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanan İş Sağlığı ve Güvenliği Risk Değerlendirmesi Yönetmeliği gibi yerel mevzuattan ve/veya EU-OSHA risk değerlendirme rehberi gibi uluslararası kuruluşların önerilerinden yararlanarak tehlikelerin tanımlanması, daha sonra tehlikelere bağlı risklerin tespit edilmesi ve tespit edilen risklere karşı uygun korunma yöntemlerinin belirlenmesi gerekmektedir^{29,30}. Çinko ve bileşenlerinin buharlarına karşı mümkünse riskin tamamen ortadan kaldırılması, mümkün olmuyorsa riskin kabul edilebilir düzeye indirilmesi ve riskler ile kaynağında mücadele edilmesi gerekmektedir. Bunların yanında gerektiğinde de uygun ve yeterli kişisel koruyucu donanımlar kullanılabilir. Çinko, kuru ve ıslak çökeltme yoluyla atmosferden uzaklaştırılabilir².

Çinkonun Analizi

Çinko çevrede yaygın olarak bulunduğu için, numune kontaminasyonunu önlemek için numune alma, numune hazırlama ve analiz sırasında özel dikkat gereklidir. Katı numuneler için numune hazırlama tipik olarak konsantre asitlerle mikrodalga destekli mineralizasyon yöntemiyle yapılır. Su numunelerinde, çinkoyu yoğunlaştırmak için kompleks oluşturu maddelerin varlığında solvent ekstraksiyonu ve şelatlayıcı reçine ayrımı kullanılmaktadır bulunmaz^{2,31}.

Endüktif olarak eşleştirilmiş plazma atomik emisyon spektrometrisi (ICP-AES), grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometrisi (GF-AAS), anodik sıyırma voltametrisi (ASV) ve ICP-kütle spektrometrisi (ICP-MS), çinko tayini için yaygın olarak kullanılan tekniklerdir. Su ve katı numunelerde sırasıyla 0.006 µg/litre ve 0.01 mg/kg kadar düşük çinko konsantrasyonları saptanabilir. Düşük seviyeli analizler için GF-AAS, ASV ve ICP-MS tercih edilir^{2,31}.

Kaynaklar:

1. Gray L. The elements: Zinc. Marshall Cavendish Benchmark; New York. 2006.
2. International Programme on Chemical Safety (IPCS). Environmental health criteria 221: Zinc. International Programme on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva, 2001.
3. Abkhoshk E, Jorjani E, Al-Harashsheh MS, Rashchi F, Naazeri M, Review of the hydrometallurgical processing of non-sulfide zinc ores, *Hydrometallurgy*, 2014;149:153-167.
4. Reichl C, Schatz M. World Mining Data 2021. <https://www.world-mining-data.info/wmd/downloads/PDF/WMD2021.pdf>
5. Demir F, Algül H, Gül H, Akçil M, Alp A. Mekanik Aktivasyon Yapılmış Çinko Konsantrelerinde Kavurma Sıcaklığının Redüksiyonuna Etkisinin Termal Analiz Yöntemleri İle İncelenmesi. *Academic Platform-Journal of Engineering and Science*, 2021; 9(2):324-331.
6. Zhang Y, Deng J, Chen J, Yu R, Xing X. Leaching of zinc from calcined smithsonite using sodium hydroxide. *Hydrometallurgy*, 2013;131&132:89-92.
7. Yener L. Çinko madenciliğimizi nasıl bir gelecek bekliyor? Türkiye Madenciler Derneği Sektörden Haberler Bülteni, 2018;71:42-73.
8. Livesey WA, Robinson A. The repair of vehicle bodies. Oxford, Butterworth-Heinemann, 2006.
9. International Lead and Zinc Study Group (ILZSG). <https://www.ilzsg.org/static/home.aspx?from=1>
10. Goodwin FE. Zinc compounds (In) Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (2017).
11. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Public Health Statement, Zinc. CDC, Atlanta, 2005.
12. Habashi F. Handbook of Extractive Metallurgy, Vol 2. WILEY-VCH, Germany, 1997.
13. Hayne RV, Pablo F, Julli M, Markich SJ. Influence of Water Chemistry on the Acute Toxicity of Copper and Zinc to the Cladoceran *Ceriodaphnia cf Dubia*. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2005;24(7):1667-1675.
14. Daylan B, Ciliz N, Mamodov A. Hazardous Process Chemical and Water Consumption Reduction Through Cleaner Production Application of a Zinc Electroplating Industry in Istanbul. *Resources, Conservation and Recycling*, 2013;81:1-7.
15. Pathak A, Roy A, Manna M. Recovery of Zinc from Industrial Waste Pickling Liquor. *Hydrometallurgy*, 2016;163:161-166.
16. Campo L, Hanchi M, Sucato S, et al. Biological Monitoring of Occupational Exposure to Metals in Electric Steel Foundry Workers and Its Contribution to 8-Oxo-7,8-Dihydro-2'-Deoxyguanosine Levels. *Int J Environ Res Public Health*, 2020;17(6):1811.
17. Health Consultation Evaluation of Environmental Data Contract Plating. Stratford, Fairfield County, Connecticut. EPA Facility ID: CTD001180462. November 15, 2006 . U.S. Department of Health And Human Services Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry Division of Health Assessment and Consultation Atlanta, Georgia 30333 <https://www.atsdr.cdc.gov/HAC/pha/ContractPlatingSoilEvaluationinCT/ContractPlatingHC111506.pdf>
18. National Institutes of Health. Zinc: Fact Sheet for Health Professionals. USA, 2022. <https://ods.od.nih.gov/factsheets/Zinc-HealthProfessional/>
19. Plum LM, Rink L, Haase H. The essential toxin: impact of zinc on human health. *Int J Environ Res Public Health*; 2010;7(4):1342-1365.
20. Prasad AS. Zinc in human health: effect of zinc on immune cells. *Mol Med*, 2008;14(5-6):353-357.
21. Eide DJ. Zinc transporters and the cellular trafficking of zinc. *Biochim Biophys Acta*, 2006;1763(7):711-722.
22. Pagani A, Villarreal L, Capdevila M, Atrian S. The *Saccharomyces cerevisiae* Crs5 Metallothionein metal-binding abilities and its role in the response to zinc overload. *Mol Microbiol*, 2007;63(1):256-269.
23. Fosmire GJ. Zinc toxicity. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 1990 Feb;51(2):225-227.
24. WHO. Trace Elements In Human Nutrition and Health, World Health Organization, Geneva, 1996.
25. Demiral T, Tepebaşı MY, Calapoğlu F, Bülbül A, Calapoğlu M. İn Vitro Çinko Uygulamasının DNA Hasarı, Lipid Peroksidasyonu ve Eritrosit Stabilitesi

- Üzerine Etkileri. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi, 2019;14(2):316-326.
26. Publications Office of the European Union. Information notices on occupational diseases a guide to diagnosis, 2009. <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/5d549879-7f75-4e89-b737-e19f530d1236/language-en>
 27. Barceloux DG. Copper. J Toxicol Clin Toxicol, 1999;37(2):217-230.
 28. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological Profile for Zinc. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2005.
 29. İş Sağlığı ve Güvenliği Risk Değerlendirmesi Yönetmeliği. T.C. Resmi Gazete (29.12.2012/28512),Ankara. <https://www.mevzuat.gov.tr/mevzuat?MevzuatNo=16925&MevzuatTur=7&MevzuatTertip=5>
 30. Guidance on Risk Assessment at Work, European Commission, OSHA, 1996. <https://osha.europa.eu/en/legislation/guidelines/guidance-on-risk-assessment-atwork>
 31. Guo C, Lv L, Liu Y, et al. Applied Analytical Methods for Detecting Heavy Metals in Medicinal Plants. Crit Rev Anal Chem. 2021;1-21. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxguides/toxguide-60.pdf>

BÖLÜM-3: GÜMÜŞ

Alpaslan Türkkân^a

3.1. Genel Özellikler

Değerli bir metal olan gümüş, elementlerin periyodik tablosunda Latince beyaz, parlak anlamdaki “argentum” kelimesinden gelen Ag simgesi ile gösterilir. Görece yumuşak ve şekillendirilebilen gümüşün atom numarası 47, atom ağırlığı 107,87 gram, özgül ağırlığı 10,5 g/cm³ olup 961,9 °C’da erir ve 2162 °C’da kaynar. Gümüşün insanlar tarafından bulunan ve kullanılan ilk metallere biri olduğu ve çok eski çağlardan günümüze; madeni para, süs eşyası, mücevher ve çeşitli el aletleri yapımında kullanıldığı bilinmektedir.

Gümüş, havada, yüzey suları ile yer altı sularında ve toprakta çok düşük düzeylerde tek başına ya da başka elementlerle oluşturduğu minerallerin (kurşun, bakır, kadmiyum cevherleri) içinde bulunabilir. Gümüşün formunu belirleyen çevre koşullarıdır. Gümüş, toz (gümüş nitrat ve gümüş klorür) ya da katı (gümüş sülfid ve gümüş oksit) halde hava ve su yoluyla bulunduğu yerden uzaklara taşınabilir, yağmur ile yeraltı sularına karışabilir. Havada kükürt içeren maddelerle tepkimeye girdiğinde yüzeyinde gümüş sülfür bileşiği oluşur ve kararır¹. Elektrik ve ısı iletkenliği en yüksek metal olan gümüş aynı zamanda ışığı diğer tüm metallere daha iyi yansıtır. Bu üstün özellikleri ile gümüşün çok geniş kullanım alanı bulunmaktadır. Güneş pillerinin önemli bir bileşeni olan gümüş, alüminyumla birlikte Apaçi helikopterlerinin kaplamasında, yüksek teknoloji spor giysilerinde, kızılötesi teleskop aynalarında, deodorantlarda, nükleer reaktörlerdeki çubuklarda kullanılmaktadır².

Günümüzde tıp, fizik, kimya, tekstil ve mühendisliğin diğer alanlarını birbirine bağlayan, çok çeşitli konularda yenilikçi yaklaşımlar ve pratik çözümler sunan nanoteknoloji hızla gelişmektedir. Nanoteknolojinin temel yapı taşı olan nanopartiküller (NP’ler), 1-100 nm aralığında çapa sahip akıllı malzemeler olarak tanımlanır³. Nanopartiküller daha hafif, güçlü, akıllı ve daha temiz yüzeyler ve ürünler sağlar. Günlük hayatımızda kullandığımız tenis raketinden kıyafetlere kadar sayısının 380’i aştığı düşünülen birçok ürün, nanomalzeme içerir. Gıdaların işlenmesi, güvenliği, paketlenmesi ve üretiminde nanoteknoloji kullanılmaktadır. Nanoteknolojinin hızla gelişmesiyle birlikte, gümüş nanopartiküller (AgNP), ticari ürünlerde ve uygulamalarda yaygın kullanım alanı bulmuştur. AgNP’ler optik, elektriksel ve manyetik özellikleri nedeniyle çok farklı ürünlerinde kullanılabilir. Nanoteknoloji endüstrisinin en hızlı büyüyen kategorisi olan AgNP’ler yastık, terlik, solunum cihazları, ıslak mendiller,

^a Prof.Dr., Uludağ Üniversitesi Tıp Fakültesi Halk Sağlığı Anabilim Dalı.

deterjanlar, sabunlar, şampuanlar, diş macunları, hava filtreleri, beyaz eşyalar, gıda saklama kapları, cep telefonlarında kullanılır⁴⁻⁶.

Gümüş iyonları dezenfeksiyon için uygun bir seçenek olmamakla, etki mekanizması bilinmemekle ve bu amaçla kullanımı önerilmemekle birlikte düşük konsantrasyonlarda bile bakteriyostatiktir. İyonik gümüş, insan sağlığı hizmetlerinde antimikrobiyal olarak uzun bir geçmişe sahiptir⁷⁻⁹. Gümüş nitrat uzun yıllar boyunca yaygın olarak gonokokal körlüğü önlemek için yeni doğanların gözlerine damlatılmış, epilepsi, cinsel yolla bulaşan hastalıklar ve yara enfeksiyonlarının tedavisinde kullanılmıştır^{1,10}. Gümüşün, etki mekanizması tam olarak açıklanamamış olmasına karşın; *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella*, *Vibrio*, *Clostridium*, *Enterococcus*, *Streptococcus* gibi çok sayıda bakteriyi inhibe ettiği ortaya konmuştur. Gümüş, hem gram negatif hem de gram pozitif bakterilere karşı antibakteriyel (bakteriyostatik ve muhtemelen bakterisidal) özelliklere sahiptir^{11,12}. Geleneksel topikal tedavilere göre gümüş ve AgNP içeren pansumanlar enfeksiyonu inhibe etme, granülasyon ve epitel dokusu oluşumu ile cildin yenilenmesini uyarma yeteneğine sahiptir^{13,14}.

3.2. Maruz Kalım

Gümüşe en fazla maruz kalanlar mesleki etkilenim nedeniyle metalurji, fotoğrafçılık ve madencilik endüstrileri çalışanları, klima, ısıtma ve soğutma tamircileri, tesisatçılar, montajcılar, kaynakçılar ve alev kesiciler ile çeşitli makine operatörleridir¹. Gümüşün mesleki etkilenimine ek olarak, tedavi amacıyla koloidal gümüş ürünleri tüketen veya soluyan bireylerde önemli düzeyde etkilenim gözlenmektedir¹⁰. Geçmişte çevreye salınan gümüşün ana kaynağının fotoğrafçılık uygulamaları olduğu kabul edilirken, dijital teknoloji ile günümüzde ana kaynak gümüş ve diğer metalleri üreten madenler haline dönmüştür. 19. yüzyılda gümüşçülerde, madencilerde ve fotoğrafçılarda mesleki gümüş etkilenimleri tanımlanmıştır^{1,15}.

Gümüş, yiyecek, su ya da ilaçlarla sindirim yoluyla, solunarak solunum yoluyla, çok düşük düzeyde de ciltten vücuda alınabilir. Çoğu insan günlük yaşamında çok düşük düzeyde gümüşe maruz kalır. Gümüş mesleki etkilenimde en fazla solunum yoluyla alınırken, genel nüfusta en fazla kontamine yiyecek ve içme suyu tüketimi ile alınır¹. Her gün, yarısı diyetle alınmış ve %99'undan fazlası vücuttan atılan yaklaşık 80 mikrogram gümüş vücuda alınmaktadır^{16,17}. Gümüş alg, midye, istiridye ve diğer su canlılarında düşük düzeyde biyokonsantrasyon sağlayabilmektedir. Özellikle çevresel gümüş kirliliği kaynaklarının yakınındaki kabuklu deniz canlılarında yüksek gümüş seviyeleri olabilmektedir¹. Doğal koşullarda gümüş nitrat ve gümüş klorür, içme suyundaki en önemli gümüş formlarıdır. Hayvan deneylerinde gümüş nitrat ve gümüş klorürün yüksek konsantrasyonlarda toksik etkisi gösterilmiştir. Ancak içme suyundaki konsantrasyonlarında gümüşün, insanlarda toksik etki oluşturması beklenmez¹². Bu noktada hayvan deneylerinde kullanılan gümüş düzeyinin yüksekliği göz ardı edilmemelidir.

Cilt yolu ile etkilenim riski çok düşük olup gümüş takı takmanın, sofraya takımı gibi gümüş içeren malzemeleri kullanmanın gümüşün vücuda alınmasıyla sonuçlanması beklenmez¹. Cilt ve mukoza etkilenimi, yanık kremleri, gümüş takılar, akupunktur iğneleri, kateterler, diş

amalgamları, gümüş içeren pansumanlar ile olabilir^{1,16}. AgNP içeren pansuman ve cerrahi malzemeler klinik uygulama için onaylanmış ve yara enfeksiyonu kontrolünü sağlamış olmakla birlikte, dermal toksisite konusuna endişe sürmektedir¹¹.

Gümüş içeren tozların veya dumanın solunması özellikle mesleki ortamlarda gerçekleşir. Gümüş tozu veya bileşiklerini içeren havanın solunması akciğerlerden emilmesine neden olmakla birlikte emilimin ayrıntısı yeterince aydınlanmamıştır¹.

AgNP'ler, en yaygın ticarileştirilmiş ve en sık karşılaştığımız, araştırmalarda ve endüstride kullanımı ile dikkat çeken malzemeler olup içme suyundaki bakterileri öldürmek için evlerde kullanılan su filtrelerinde, dezenfektanlarda, elektronik ürünlerde, biyo-algılama sistemlerinde, tekstil ve gıda endüstrisinde, boyalarda, güneş kremlerinde ve kozmetik ürünlerde, tıbbi cihazlarda ayrıca antimikrobialer olarak ilaçlarda ve gen dağıtımında kullanılmaktadır¹⁸⁻²¹. Gümüş ve AgNP'lerin yaygın kullanımı, aynı zamanda gümüşe daha fazla maruz kalınması ve sağlık riskinin artması anlamına gelir^{5,20}. Gelecekte AgNP kullanılarak üretilen ürünler bireysel etkilenimin önemli kaynağı olmaya adaydır. Yaygın kullanımına, olası sağlık risklerine karşın, imalatçılar ürünlerinin AgNP'ler nedeniyle özellikle üstün antibakteriyel yeteneğe sahip olduğunu açıklamakta, kullandıkları konsantrasyonu, boyutu ve olası risklerini açıklamaktan uzak durmaktadırlar.

3.3. Sağlık Etkileri

Gümüş, kan, idrar, dışkı ve vücut dokularında gösterilebilir. Biriken gümüşün ve geçmişte maruz kalma durumunu öğrenmenin en iyi yolu deri ve diğer dokularda gümüş aramaktır¹. Gümüşün vücuttan atılımı safra ve idrar yoluyla gerçekleşir. Gümüşün hayvan deneylerinde doza bağımlı olarak ölüme, kilo kaybına, hipoaktiviteye, nörotransmitter düzeylerinde, karaciğer enzimlerinde, kan değerlerinde değişikliğe ve immünolojik etkilere neden olduğu gösterilmiştir²². Hayvanlar üzerinde yapılan araştırmalar, gümüş bileşiklerinin gramlar düzeyinde yutulduğunda insanlar için yaşamı tehdit etme olasılığının olacağını ve cilt temasının yaşamı tehdit etme olasılığının çok düşük olduğunu düşündürmektedir¹. Metalik gümüş sağlık için minimum risk oluşturur. İnsanlarda en az 10 g gümüş nitratin öldürücü doz olduğu tahmin edilmektedir^{12,16}.

Gelecekte önemli bir gümüş etkilenim kaynağı olamaya aday AgNP'lerin, görece yeni olmaları nedeniyle insan sağlığına etkileri konusunda yeterince çalışma bulunmamaktadır. Çok sayıdaki in vitro çalışma, AgNP'lerin deri, karaciğer, akciğer, beyin, vasküler sistem ve üreme organları hücreleri için toksik olduğunu göstermiştir. Sıçan ve farelerde yapılan in vivo deneysel çalışmalar, inhalasyon, yutma veya intra-peritoneal enjeksiyon yoluyla uygulanan AgNP'lerin kanda tespit edildiğini ve beyin de dahil olmak üzere çeşitli organlarda toksisiteye neden olduğunu göstermiştir²⁰. AgNP etkilenimi, altta yatan mekanizma bilinmemekle birlikte, hücresel apoptoz ve toksisiteye yol açan endoplazmik retikulum stresine de yol açar²³.

AgNP'lere solunma yoluyla maruz kalma olasılığı yüksektir. Solunan AgNP'ler öksürük, mukosilyer transport ve alveoler makrofajların fagositozu ile solunum yollarından temizlenir. Ancak 0,5 µm'den küçük gümüş parçacıkların akciğer epiteli ile olan ilişkisi ve etkileşimi

değerlendirmeye ihtiyaç duymaktadır. Büyük miktarda AgNP solunması ya da yutulması ciddi inflamasyona neden olabilir ve akciğer fonksiyonunu bozabilir. Çalışmalar, AgNP'lerin kısa süreli solunmasından sonra akut toksisiteyi ve akciğer iltihabını tetikleyebileceğini göstermiştir. AgNP'lerin subkronik inhalasyonu, akciğer ve karaciğerde inflamatuvar hücre infiltrasyonunu ve granülomatöz lezyon oluşumuna neden olur. AgNP'lerin saldığı gümüş iyonları hücre nekrozunu ve inflamatuvar yanıtları uyarır⁵. AgNP'lerin sitotoksitesi sadece konsantrasyonuna, boyutuna, şekline ve yüzey modifikasyonuna değil, aynı zamanda hedef hücre tipine de bağlı olarak deđişir¹⁸.

Oral yoldan alınan iyonik ve nanopartiküllü gümüş, deri, karaciğer, böbrek, beyin, cilt, dalak, göz, kas, ince bağırsak, mide, akciğer, mesane, prostat, dil, diş, tükürük bezleri, tiroid, paratiroid, kalp, pankreas ve duodenumda tespit edilmiştir. Gastrointestinal sistemden emilen gümüşün kan-beyin bariyerini geçip geçmediği net olmamakla birlikte plasenta bariyerini geçebileceği düşünölmektedir²². Gümüşün insanlarda bağışıklık, kardiyovasküler, sinir, üreme sistemleri için toksik ve kanserojen etkisi olduğuna yönelik yeterli kanıt yoktur^{12,24}.

Arjiri (argyria) ve arjiroz (argyrosis), gümüş içeren maddelerin cilde veya vücuda alınması (özellikle mesleki ortamlarda soluma ve yutulması) ile oluşur. Mesleki gümüş etkilenimi, kreatinin klirensinde azalma, solunum semptomları, epistaksis, karın ağrısı, arjiri ve azalmış gece görüşü ile ilişkilidir²⁵. Arjiri, kan ve yumuşak dokularda gümüş birikimi ile ilişkili en yaygın klinik durumdur. Birikim vücutta yaygın ya da lokal (arjiri) ve özel bir tür olarak gözde birikim (arjiroz) şeklinde görülür¹⁷.

Gümüş vücuda girdikten sonra, emilen gümüşün çoğu dışkı ile atılır. Atılamayan gümüş, deride arjiri olarak adlandırılan mavimsi gri veya kül grimsi bir renk değişikliğinden sorumlu olan gümüş sülfite oksitlenir^{12,24}. Gümüş albümin ve makroglobulinlerle gümüş protein kompleksleri şeklinde kan dolaşımında taşınır ve vücuttaki çeşitli dokularda, vücudun pigmentli olma olasılığı en yüksek olan bölgelerinde (gözler, iç organlar ve yüz, kulaklar, önkollar, eller ve tırnaklar gibi) birikir¹⁰. Gümüşe uzun süre maruz kalma ile oluşan arjiri ve/veya arjiroz geri dönüşümsüz olup vücudun güneş ışığına maruz kalan bölgelerinde belirgindir¹⁶. Yaygın arjiri oluşması en sık gümüşün yutulması ve solunması sonrasında ve özellikle mesleki etkilenim olarak bildirilmiştir. Gümüşe inhalasyonla maruz kalım genellikle meslekidir. Vücutta yaygın arjiri oluşması için kaç gram gümüş alınması gerektiğine ilişkin net bir bilgi olmamakla birlikte, 2-4 gramlık alımın uyarıcı etkisi üzerinde durulmuştur²⁴. Pigmentasyon bozukluğu, birkaç gün içinde ya da yıllar içerisinde yavaşça oluşabilmektedir.

Gümüşün olumlu sağlık etkileri olduğuna inanan insanların gümüş bileşiklerini uygunsuz kullanımına yönelik etkilenimler bildirilmektedir. Kolloidal gümüş protein çözeltisi içmenin seboreik dermatit ve kolon kanseri gibi çeşitli hastalıkları tedavi etme ve önleme özelliğine inanan bir olguda yaygın arjiri bildirilmiştir. Bu olguda pigmentasyon değişikliği dışında bulgu saptanmamıştır. Arjiri, ciltteki mavimsi renk değişikliğinin neden olduğu görünüm farklılığı nedeniyle sosyal utanç ve asosyal davranışlar oluşturmakta, bunun dışında nadiren yaygın sistemik sorunlara neden olmaktadır. Sistemik emiliminden, yüksek düzeyde alımı gösteren pigmentasyondan sonra bile belirti ve semptom oluşturmadığından, gümüşün insanlarda düşük toksisiteye sahip olduğu görüşü yaygındır^{15,17}. Gümüşün dokularda birikmesi, olası sistemik toksik etkileri konusunda endişe oluşturmaktadır. Karaciğerin, böbreklerin ve

kalbin yağlı dejenerasyonunun yanı sıra tonik-klonik nöbetler ve hatta gümüş birikimine ikincil olduğu düşünülen solunum felci bildirilmiştir¹⁶.

Az sayıda insanda gümüş alerjisi bulunur ve cilt ile teması, kızarıklık, şişme ve iltihaplanma gibi alerjik reaksiyonlara neden olur^{1,2}. Gümüş ile doğrudan cilt teması, gümüş ile çalışanlarda mesleki olarak ve dental işlemler, topikal ajanlar, akupunktur, gümüş kaplı yara örtüleri, küpe ve burun piercingleri kullananlarda olur. Doğrudan temas ile gümüş tuzlarının dokuda birikmesi sonucu lokalize kutanöz arjiri oluşur. Lokalize kutanöz arjiri çok küçük gümüş parçacıklarının ekzokrin ter bezlerinden veya cildin bütünlüğünün bozulması ile alınması nedeniyle oluşur. Ciltte süresiz olarak kalan bu birikintiler, açık kahverengiden koyu maviye değişik tonlarda küçük yuvarlak veya oval lekeler şeklinde görülür. Yaygın arjiriye kıyasla rengi daha koyu, kimi zaman siyah olma eğilimindedir. En sık etkilenen bölgeler eller, gözler ve mukoza zarlarıdır¹⁷. Ciltteki pigment değişimi sadece "kozmetik" bir sorun, iyi huylu bir cilt hastalığı olarak kabul edilir²⁶. Cilt etkileniminin ciddi sonuçları beklenmemekle birlikte topikal %1 gümüş sülfadiazin kremi kullanımını takiben oluşan nöropati bildirilmiştir¹⁶. Yara tedavisinde yaygın kullanılmalarına karşın gümüş pansumanların emilimi ve toksisitesi ile ilgili çok az sayıda araştırma yapılmıştır. Gümüş pansuman kullanılan hastalarda; yara yüzey alanı, anemi durumu ve malnütrisyon varlığı ile serumda yüksek gümüş seviyeleri ilişkili bulunmuştur²⁷.

Arjiride pigmentasyonun düzelmesi ya da gerilemesi beklenmez, kalıcıdır. Mesleki uğraş olarak gümüş antikalari parlatan işçide pigmentasyon emekli olduktan 12 yıl sonra da değişmemiştir²⁸. Arjiride, güneş pigmentasyonunun şiddetlenmesine neden olduğundan olgularda güneş kremi kullanımı ve güneşten korunma önerilmektedir¹⁷.

Gümüş içerikli diş amalgamının ağız mukozasında oluşturduğu değişen büyüklükte düz, koyu mavi mukozal lezyon şeklindeki "amalgam dövmesi" en yaygın görülen lokalize argyriadır¹⁷.

Oküler gümüş birikimi olan arjiroz çoğunlukla kornea, bulber ve palpebral konjonktivada ve lakrimal karuncle'da görülür¹⁷. Arjiroz, yaygın arjiride lokal form olarak da ortaya çıkabilir. Uzun yıllardır bilinmekte, olgular sunulmaktadır²⁹. Koruyucu önlem almadan uzun yıllar boyunca gümüş işleme işi yapan ve gümüş içeren kirpik ve kaş boyalarının, kozmetik ürünlerin kullanılması ile oluşan arjiroz olguları günümüzde de gümüş etkileniminin sürdüğünü ve önemini koruduğunu göstermektedir^{30, 31}.

Arjiri ve arjirozun yanı sıra, çözünür gümüş bileşiklerine yüksek düzeyde maruz kalmak, karaciğer ve böbrek hasarına, gözlerin, cildin, solunum ve bağırsak yollarının tahrişi ve kan hücrelerinde değişiklikler gibi toksik etkilere neden olabilir^{1,32}.

AgNP, insan sağlığı için potansiyel riskleri olan çok çeşitli endüstriyel ve tıbbi uygulamalar için önemli bir nanomalzeme olarak yaygın biçimde kullanılmakla birlikte sağlık etkisi konusunda çalışma yetersizdir³³. AgNP kaynaklı toksisitenin mekanizmalarını açıkça aydınlatmak için daha kapsamlı çalışmalar gerekmektedir²⁰.

Gümüşün lokalize veya sistemik toksisitesine ilişkin çok az kanıt vardır ve üstelik gümüş sülfadiazin formülasyonları elli yıldan uzun süredir kullanılmaktadır. Gümüş ve bileşiklerinin,

olağan kullanımının, lokal ve sistemik olarak gümüş iyonu toksisitesi riski oluşturmadığı, riskin çok düşük veya ihmal edilebilir olduğu düşünülmektedir³⁴.

3.4. Sağlık ve Güvenlik Uygulamaları

Dünya Sağlık Örgütü, içme suyundaki gümüş miktarına yönelik toksikolojik verinin yetersizliğine karşın bir "sınır değer" in belirlenmesinin faydalı olabileceğini bildirmekte ve eldeki veriye dayalı geçici bir referans değer olarak 0,1 mg/L önermektedir¹². EPA'da (ABD Çevre Koruma Ajansı) içme suyundaki gümüş konsantrasyonunun litrede 0,10 miligramı (0,10 mg/L) geçmemesini önerir. OSHA (Mesleki Güvenlik ve Sağlık İdaresi) ve NIOSH (Ulusal Mesleki Güvenlik ve Sağlık Enstitüsü) işyeri havasındaki gümüşü günde 8 saat, haftada 40 saatlik bir çalışmada metreküp başına 0,01 miligram (0,01 mg/m³) ile sınırlar¹.

Gümüş içeren ürünlerin sayısında ve kullanımında artış, bu ürünlere kolay erişimin olması ve uygun olmayan nedenlerle yüksek miktarda kullanılması gümüşü potansiyel tehlike halinde tutmaktadır. Gümüş içeren tüm ürünlerin insan sağlığına yönelik değerlendirilmesi, denetlenmesi ve uygun koşullarda uygun gerekçeler ile kullanılmasının sağlanması ve piyasa koşullarında kullanılmadan önce etiketlenmesi gereklidir²⁴.

Yaşamın doğal akışı doğrultusunda iyileştirilmiş çalışma koşulları, işyerinde güvenlik ve sağlığa daha fazla önem verilmesi ve daha iyi mühendislik kontrollerinin gelecekteki mesleki arjiria veya arjiroz vakalarını azaltacağı düşünülebilir. Ancak hızla gelişen nanoteknoloji ve AgNP'ler gümüş etkilenimini önemli düzeyde değiştirme potansiyeline sahip görünmektedir. Şimdiye kadar yapılan çok sayıda çalışmada AgNP'lerin toksisite mekanizmasına odaklanılmış insan sağlığına etkisi tam anlaşılammıştır. Özellikle etkilenmenin en fazla olacağı işçiler ve tüketiciler için sağlık riskleri göz ardı edilmemelidir^{5,20}. AgNP'lerin çevredeki organizmalar üzerinde toksik etkiler yaratabileceği ve bu etkinin diğer çevresel kirleticilerle etkileşimi hakkındaki güncel bilginin yetersizliği gelecek için endişe yaratmaktadır¹⁹. Gümüş, gümüş bileşikleri ve AgNP'lerin insan sağlığı ve ekosistem üzerindeki potansiyel etkisini değerlendirme ihtiyacı sürmektedir.

Kaynaklar:

1. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological profile for silver. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, 1990.
2. Mari R. Silver. Mason Crest Publishers, United States of America, 2017.
3. Pandiarajan J. Diverse Manifolds of Biogenic Nanoparticles in Synthesis, Characterization, and Applications. (In) Nanotechnology Applications in Health and Environmental Sciences, (Eds) Saglam N, Korkusuz F, Prasad R. Springer, Switzerland, 2021.
4. Yadav G, Ahmaruzzaman M. Consumer Nanoproducts: A Brief Introduction. (In) Handbook of Consumer Nanoproducts, Springer, Singapore, 2022.
5. Li L, Bi Z, Hu Y. et al. Silver nanoparticles and silver ions cause inflammatory response through induction of cell necrosis and the release of mitochondria in vivo and in vitro. *Cell Biol Toxicol*, 2021;37:177–91.
6. Khaydarov RR, Khaydarov RA, Evgrafova S, Wagner S, Cho SY. Environmental and Human Health Issues of Silver Nanoparticles Applications. (In) Environmental Security and Ecoterrorism, (Eds) Alpas H, Berkowicz S, Ermakova I. Springer, Dordrecht, 2011.
7. Philippe G. Health Significance of Metal Exposures. (In) Public Health and Preventive Medicine, 15th Ed. (Ed) Wallace-/Maxcy-Rosenau – Last. The McGraw-Hill Companies, 2008.
8. Hadrup N, Lam HR. Oral toxicity of silver ions, silver nanoparticles and colloidal silver – A review. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2014;68(1):1-7.
9. Walker M, Parsons D. The biological fate of silver ions following the use of silver-containing wound care products - a review. *Int Wound J*. 2014;11(5):496-504.
10. Lansdown ABG. Critical Observations on the Neurotoxicity of Silver. *Critical Reviews in Toxicology*, 2007;37(3)237-50.
11. Zhou Q, Liu W, Long Y, Sun C, Jiang G. Toxicological Effects and Mechanisms of Silver Nanoparticles. (In) Silver Nanoparticles in the Environment, (Eds) Liu J, Jiang G. Springer, Berlin, 2015.
12. WHO. Silver in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for drinking-water quality Geneva: World Health Organization; 2021
13. Rybka M, Mazurek Ł, Konop M. Beneficial Effect of Wound Dressings Containing Silver and Silver Nanoparticles in Wound Healing—From Experimental Studies to Clinical Practice. *Life*. 2023; 13(1):69.
14. Wang R, Guo Y, Li B, Zheng J, Tang Z, Shu M. Application Effect of Silver-Containing Dressings in the Repair of Chronic Refractory Wounds. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*. 2022. <https://www.hindawi.com/journals/ecam/2022/3616923/>
15. White JML, Powell AM, Brady K, Russell-Jones R. Severe generalized argyria secondary to ingestion of colloidal silver protein. *Clinical and Experimental Dermatology*, 2003;28(3):254–6.
16. Drake PL, Hazelwood KJ, Exposure-Related Health Effects of Silver and Silver Compounds: A Review, *The Annals of Occupational Hygiene* 2005; 49(7):575–585.
17. Mota L, Dinis-Oliveira RJ. Clinical and Forensic Aspects of the Different Subtypes of Argyria. *Journal of Clinical Medicine*, 2021;10(10):2086.
18. Miyayama T, Arai Y, Hirano S. Health Effects of Silver Nanoparticles and Silver Ions. (In) Biological Effects of Fibrous and Particulate Substances, (Eds) Otsuki T, Yoshioka Y, Holian A. Current Topics in Environmental Health and Preventive Medicine, Springer, Tokyo, 2016.
19. Yu S, Li L, Zhou Q, Liu J, Jiang G. Environmental Bioeffects and Safety Assessment of Silver Nanoparticles. (In) Silver Nanoparticles in the Environment, (Eds) Liu J, Jiang G. Springer, Berlin, 2015.
20. Ahamed M, Alsalhi MS, Siddiqui MKJ. Silver nanoparticle applications and human health. *Clinica Chimica Acta*, 2010;411(23–24):1841-8
21. Naqvi SZ, Kiran U, Ali MI, Jamal A, Hameed A, Ahmed S, Ali N. Combined efficacy of biologically

synthesized silver nanoparticles and different antibiotics against multidrug-resistant bacteria. *Int J Nanomedicine*, 2013;8:3187-95.

22. Hadrup N, Lam HR. Oral toxicity of silver ions, silver nanoparticles and colloidal silver – A review. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2014;68(1):1-7.

23. Persaud I, Shannahan JH, Raghavendra AJ, Alsaleh NB, Podila R, Brown JM. Biocorona formation contributes to silver nanoparticle induced endoplasmic reticulum stress. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2019;15(170):77-86.

24. Jonas L, Bloch C, Zimmermann R, Stadie V, Gross GE, Schäd SG. Detection of Silver Sulfide Deposits in the Skin of Patients with Argyria After Long-term Use of Silver-containing Drugs. *Ultrastructural Pathology*, 2007;31(6):379-384.

25. Ashna B, Madlon-Kay D. What are the health risks of occupational silver exposure?. *Evidence-Based Practice*, 2018;21(7):9.

26. Gill P, Richards K, Cho WC, Nagarajan P, Aung PP, Ivan D, Curry JL, Prieto VG, Torres-Cabala CA. Localized cutaneous argyria: Review of a rare clinical mimicker of melanocytic lesions. *Annals of Diagnostic Pathology*, 2021;54:151776.

27. Brouillard C, Bursztejn A, Latache C, Cuny JF, Truchetet F, Goullé JP, Schmutz JL. Silver absorption and toxicity evaluation of silver wound dressings in 40 patients with chronic wounds. *The Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology*, 2018; 32:2295–9.

28. Kapur N, Landon G, Yu RC. Localized argyria in an antique restorer. *British Journal of Dermatology*, 2001;144(1):191–3.

29. Gutman FA, Crosswell HH. Argyrosis of the Cornea Without Clinical Conjunctival Involvement. *American Journal of Ophthalmology*, 1968;65(2):183-7.

30. Pala G, Fronterre A, Scafa F, Scelsi M, Ceccuzzi R, GENTILE E, Candura SM. Ocular Argyrosis in a Silver Craftsman. *J Occup Health*, 2008;50:521–4.

31. Saßmannshausen M, Herwig-Carl MC, Hol, FG. et al. Okuläre Argyrose nach langjähriger Applikation von Wimpern- und Augenbrauenfarbe. *Ophthalmologie*, 2022;119: 962–5.

32. Panyala NR, Peña-Méndez EM, Havel J. Silver or silver nanoparticles: a hazardous threat to the environment and human health?. *J Appl Biomed*, 2008;6:117-129.

33. Engeman CD, Baumgartner L, Carr BM, Fish AM, Meyerhofer JD, Satterfield TA, Holden PA, Harthorn BH. The Hierarchy of Environmental Health and Safety Practices in the U.S. Nanotechnology Workplace. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2013;10(9):487-95.

34. Walker M, Parsons D. The biological fate of silver ions following the use of silver-containing wound care products - a review. *Int Wound J*, 2014;11(5):496-504.

BÖLÜM-4: KADMIYUM

Murat Topbaş^a

4.1. Genel Özellikler

Kadmiyum (Cd) nispeten nadir (yer kabuğunda 0,2 mg / kg), ancak doğada saf halde bulunmayan bir ağır metaldir. Cd, bakır, kurşun, nikel ve çinko ile Cd sülfür, Cd karbonat ve Cd karbon-oksit şeklinde yer kabuğunda doğal bir bileşen olarak bulunur. Cd'un asetat, sülfid, sülfoselenid, stearat, oksit, karbonat, sülfat ve klorit bileşikleri vardır. Greenockite (CdS) minerali olarak da bilinen CdS ile CdCl₂ ve CdSO₂ Cd'un en iyi bilinen kaynaklarıdır. Cd normalde suda çözünmez, ancak Cd-klorit ve Cd-sülfat (CdSO₄) suda eriyebilir özelliktedir. Cd, yanıcı değildir. Cd'un hava ile teması sonucu Cd-oksit; 767 °C'de eriyerek Cd-oksit dumanı oluşturur. Cd tuzları arasında CdS, CdCl₂ ve CdSO₂ en iyi bilinenlerdir. Cd'nin kimyasal özellikleri, bitki alımı ve metabolik fonksiyonlar açısından çinkoya benzer. Bununla birlikte, çinkodan farklı olarak, elementin bitkiler, hayvanlar ve insanlar üzerinde toksik bir etkisi vardır¹⁻¹⁰. Cd'un atomik ve kimyasal bazı özellikleri Tablo-4.1.de sunulmuştur.

Tablo-4.1: Kadmiyum'un Genel Özellikleri^{1,3,4,11}.

Atom numarası	48
Atom ağırlığı	112,414
Periyodik cetveldeki yeri	Grup no:12 Periyod no: 5 Blok: d
Erime noktası	321 °C (610 °F)
Kaynama noktası	765 °C (1.409 °F)
Buharlaşma ısısı	99,6 kJ/mol
20 °C'de standart durumu	Katı
Spesifik yoğunluğu (20 °C / 68 °F)	8,65 g/cm ³
Oksidasyon durumu	+2
Elektron düzenlenişi	[Kr]4 <i>gün</i> ¹⁰ 5 <i>sn</i> ²
Rengi	Gümüşi beyaz

Kadmiyumun Kullanım Alanları:

Yerkabuğunda bulunan doğal olarak oluşan bir element olan Cd, 1817'de Alman

^a Prof.Dr., Karadeniz Teknik Üniversitesi Tıp Fakültesi Halk Sağlığı Anabilim Dalı.

kimyager F. Strohmeyer tarafından tanımlanmış, ancak 19. yüzyılın sonuna kadar ticari olarak kullanılmamıştır^{4,12}. Cd ilk olarak boya pigmentlerinde ve I. Dünya Savaşı'nda kalayın yerine kullanılmıştır¹³. Dünya genelinde yıllık ortalama Cd üretimi 1920'lerde sadece 20 ton iken, 1960-1969 yılları arasında yılda yaklaşık 12 bin tona, 1970-1984 yılları arasında yıllık 17 bin tona, 1987'den sonra yıllık 20 bin tona, günümüzde ise yıllık 25-30 bin tona ulaştığı tahmin edilmektedir.

Cd'un kullanım alanları şöyle özetlenebilir^{1-3,5-9,12-15}:

- Cd'un en önemli ve yaygın kullanım alanı Ni-Cd pillerin üretimidir. Cd'un %75-83'ü alkali pillerde bir elektrot bileşeni olarak kullanılır.
- Üretilen Cd ve bileşiklerinin %8'i, boya maddesi ve mürekkep üretimindeki pigmentlerin içerisinde kullanılır. Sarı, turuncu ve kırmızılarda yaygın olarak kullanılan kadmiyum pigmentleri (kadmiyum sülfid ve kadmiyum sülfoselenit) ile çalışan sanatçılar, bu boya pigmentlerini yanlışlıkla tehlikeli miktarlarda yutabilirler. Claude Monet ve Vincent Van Gogh parlak kadmiyum sarısı, turuncu ve kırmızıyı ilk kez kullandılar. En büyük kullanım, 3000 °C'ye kadar işleme veya servis sıcaklıklarına dayanması gereken plastiğin endüstriyel renklendirilmesindedir.
- Cam, tekstil, metal alaşımlı sentetik polimerlerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır.
- Cd korozyona karşı dayanıklıdır. Cd'un %7'si çeliği korozyondan korumak için kullanılan elektrokaplama için kullanılır.
- Cd'un %1,2'si ise PVC ve alaşımların stabilizatörü olarak kullanılmaktadır.
- Cd nükleer reaktörlerde kontrol çubuklarında ve nükleer füzyondaki nötron akışını kontrol etmede kullanılır.
- Cd borosilikat camın renklendirilmesinde ve lamba işlemede kullanılır.
- Cd kaplama banyolarında, depolama pilleri için elektrotlarda, katalizörlerde ve seramik sırlarında bulunur.
- Cd oksit n-tipi bir yarı iletkenidir. Cd tellürit, yarı iletken güneş panelleri ve kızılötesi optik pencerelerde kullanılır.
- Kadmiyumun daha yüksek organizmalarda bilinen bir biyolojik işlevi olmasa da, deniz diatomu olarak bilinen tek hücreli mikroalglerden *Thalassiosira weissflogii*'de Cd'a bağımlı karbonik anhidrazda (CDCA1) bulunmuştur. Bu diatomlar, kadmiyumu bu enzimin aktif bölgesindeki çinkonun yerine katalitik bir metal iyonu olarak alır.
- Birçok bakımdan Cd, elektronik, televizyon ekranları, lazer, iletişim, enerji üretimi ve havacılık endüstrilerinde sayısız uygulama ile modern teknolojinin hayati bir bileşeni haline gelmiştir.

- Kuyumculuk, seramik ve metal işleri gibi hobiler de kadmiyum içerebilir ve potansiyel kaynaklardır.
- Cd mantar ve böcek ilaçlarının üretiminde kullanılır.
- 1960'lardan önce kurşun su borularındaki contaları kaynak yapmak için çinko ile birlikte kullanılmıştır.

4.2. Maruz Kalım

Kadmiyumun Çevresel Dağılımı

Günümüzde birçok alanda sıklıkla kullanılan Cd, maalesef çevre ve insanlar için önemli bir kirleticidir. Cd'un bileşikleri çoğunlukla toz ve aerosol formundadır¹. Havadaki en büyük kadmiyum kaynakları, kömür veya petrol gibi fosil yakıtların ve belediye atık malzemelerinin yakılmasıdır. Kadmiyum ayrıca çinko, kurşun veya bakır eritme tesislerinden havaya yayılabilir⁷⁻¹⁰.

Fosil yakıtların yanması, çöp sahalarından, tarım arazilerinden ve madencilik atıklarından, özellikle çinko ve kurşun maddelerden üretilen atıksu ve sızıntılara neden olan insan faaliyetleri, çevredeki kadmiyum kirliliğine katkıda bulunur¹. Ayrıca endüstriyel faaliyetler, kanalizasyon atıkları, tarım topraklarına gübre ilavesi ve atmosferik tortular Cd'un toprağa geçmesine neden olmaktadır. Bununla birlikte dizel motorlu makineler, tarım alanlarına uzun süreli arıtma çamuru ve çöp gübresi uygulamaları ve pestisit kullanımı Cd'un toprağa geçmesine neden olmaktadır^{1,2,6}.

Toksik miktarlarda Cd'a maruz kalan bitkilerde yaprak yüzey alanının büzülmesi, sararma (kloroz), nekrotik nokta oluşumu, yaprak büyümesinin engellenmesi ve yaprak yuvarlanması gözlenir. Bununla birlikte, Cd bazlı Fe ve/veya P eksikliğinin olmaması veya Mn transportunun inhibisyonu yaprakların klorozunun (yaprakta yeşil rengi sağlayan klorofil üretiminin yetersiz olması) nedenidir. Cd, bitki fotosentez hızı, enzim aktivitesi ve iyon alımı üzerindeki inhibitör etkileri nedeniyle bitkisel üretimde verim ve kalitede düşüşe neden olmaktadır¹.

Çeşitli endüstrilerde Cd kullanımının, bu toksik metalin toprak, hava ve su yoluyla gıda kontaminasyonu riskinin artmasına neden olduğunu ve bazı gıdalarda yüksek düzeyde kontaminasyon gözlemlendiğini belirlemiştir¹⁶. Tahılların, patateslerin, yapraklı ve köklü sebzelerin, meyvelerin, sıvı-katı yağların, et ve süt ürünlerinin Cd ile kontamine olabileceği gösterilmiştir. Galvanizli çinko kaplı ambalajda Cd'un Zn ile birlikte kullanımı, bu tür ambalaj malzemelerinin yüksek asitli gıdalarda zehirlenmeye neden olduğunu göstermiştir. Gıdalardaki organik asitlerin ambalaj duvarının yapısında Cd'un çözünürlüğünü arttırdığı düşünülmektedir¹⁷. Ek olarak, asit özellikteki gıdalara geçen kadmiyumun toksikasyona neden olduğu fark edilmiştir¹⁸.

Bazı çevresel ortamlardaki Cd düzeyleri şu şekildedir^{6-8,15, 19-21}:

- *Hava*: Ortam havasındaki kadmiyum seviyeleri kırsal alanlarda 0,1-5 ng/m³, kentsel alanlarda 2–15 ng/m³ ve sanayileşmiş bölgelerde 15–150 ng/m³ aralığındadır.
- *Toprak*: Antropojenik kaynaklarla kirlenmemiş topraktaki kadmiyum konsantrasyonları 0,06-1,1 mg/kg arasında değişir. Üst toprak konsantrasyonları genellikle alt toprak seviyelerinin iki katıdır. Tarım topraklarındaki ortalama kadmiyum konsantrasyonu 0,27 mg/kg'dır.
- *Su*: Okyanus suyundaki ortalama kadmiyum seviyesi <5-110 ng/L arasındadır. Yeraltı sularındaki Cd için çevresel kalite standardı sırasıyla Danimarka'da 0,5 µg/L, Japonya ve Çin'de 10 µg/L'dir. İçme suyunda Cd için kılavuz değeri 3 µg/L olarak belirlenmiştir. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (EPA) Cd için maksimum kirletici seviyesini 5 µg/L olarak belirlemiş olup bu değer Avrupa Birliği ve Çin'de de aynıdır.

İnsanların Kadmiyumdan Etkilenmeleri

Ortaya çıkan klinik Cd toksisitesi kadmiyum formu (kadmiyum oksit, kadmiyum klorür), partikül boyutu (duman veya aerosol), maruz kalma süresi ve maruz kalma yolu (solunan kadmiyum, yutulan kadmiyumdan daha kolay emilir) ile ilgilidir^{1,3,5,22}.

Bileşikleri çoğunlukla toz ve aerosol formunda olduğundan insanlar ve hayvanlar genellikle doğrudan hava ve sigara dumanıyla solunum, günlük olarak yiyecekler ve içme suyu ile oral ve ayrıca cilt üzerinden Cd'a maruz kalırlar^{1,2,15}. Sigara içmeyenler için, gıda genellikle kadmiyum maruziyetinin en büyük kaynağıdır. Bazı gıdalardaki kadmiyum seviyeleri, fosfatlı gübrelerin veya kanalizasyon çamurunun tarım alanlarına uygulanmasıyla arttırılabilir^{6,17}. Sigara içmek kadmiyuma maruz kalmanın bir diğer önemli kaynağıdır. Tütün içenler sigara başına tahmini 1,7 µg kadmiyuma maruz kalmaktadır¹¹. Sigara içenlerin vücutlarında sigara içmeyenlere göre yaklaşık iki kat daha fazla kadmiyum vardır¹⁷. Ancak ikinci el sigara dumanı, kadmiyum maruziyetinin önemli bir kaynağı olarak kabul edilmez³.

Cd çok iyi emilen bir metal değildir. İnhalasyonla alımda yaklaşık %25, oral alımda %1-10 ve ciltten alımda <%1 düzeyde emilim söz konusudur^{15,22}. Emilimden sonra Cd genellikle metalotiyonin gibi bir sülfhidril grubu içeren protein, albümin ve tiol gruplarına bağlı olarak vücutta taşınır. Yaklaşık %30'u karaciğerde ve %30'u böbreklerde birikir, geri kalanı vücutta dağılır^{5,22}.

Başlangıçta kan yoluyla karaciğere taşınır ve daha sonra detoksifikasyon için globulinlere bağlanarak karaciğerden böbreklere gelir. Böbreklerdeki Cd, Bowman kapsülündeki filtrasyon işlemini olumsuz yönde etkiler. Bu, birçok temel proteinin ve gerekli glukozun idrarla atılmasına neden olur^{1,2}. Bu nedenle diyabet hastalarının böbrekleri Cd'dan daha fazla etkilenebilirler.

Cd, hücre zarındaki taşıyıcı proteinler aracılığıyla hücre içine alınır. Hücre içine alınırken Ca, Cu, Fe ve Zn gibi esansiyel metallere benzer taşıyıcı proteinlere bağlanır. Sonuç olarak,

membrandaki reseptörlere bağlanmada aralarında bir yarış vardır².

Cd hücre lizozomları içinde birikir ve lizozomal membranın bütünlüğünü bozar. Lizozomal proteazların ve fosfolipazların salınması, hepatosit sitotoksitesine neden olan bir dizi olayı başlatır. Karaciğerdeki Cd toksisitesi, bozulmuş mitokondriyal fonksiyona bağlıdır. Cd'nin mitokondri üzerindeki toksik etkisi, mitokondriyal iç zarın geçirgenliğinin artmasından ziyade, karaciğer hücrelerinde Cd ile artmış glutatyon ve azalmış glutatyon peroksidaz aktivitesi ile ilgilidir².

Histolojik çalışmalarda, kronik Cd uygulamasının kemiklerdeki Havers kanallarında dilatasyona, periselüler alanın genişlemesine ve hiperplastik kemik iliğinin metafiz kortikal kemiğe doğru genişlemesine neden olduğu bulunmuştur².

Kadmiyum, gıda zincirine, doğal olarak kadmiyum içerebilen tarım toprakları yoluyla veya antropojenik kaynaklardan, gıda işleme ve hazırlamada kullanılan kadmiyum kaplı kaplar ve galvanizli ekipmanlardan, kadmiyum bazlı pigmentler içeren emaye ve çanak çömlek sırları ve gıda ile temas eden plastiklerde kullanılan stabilizatörler yoluyla geçer¹⁵.

Düşük seviyeler tüm gıdalarda bulunur. Yiyeceklerdeki en yüksek kadmiyum seviyeleri tipik olarak marul ve ıspanak gibi yapraklı sebzelerde, patates, tahıllar, baklagiller, yer fıstığı, karaciğer ve böbrek gibi sakatatlarda bulunur^{15,23}. Birinci ve İkinci Dünya Savaşı yıllarında kalay (Sn) metali bulunmadığından, Cd gıda ve konserve kaplarda kalayın yerine kullanılmıştır. Ancak asitli gıdalara geçen Cd'un zehirlenmeye neden olduğu fark edilmiştir^{2,18,24}.

Cd'un içme suyu ve ortam havasında, vücutta zararlı etkilerinin olmaması için, seviyelerinin düşük olması beklenmektedir³. Ortalama 0,001 g/m³ Cd seviyesi ile yerleşim bölgelerindeki atmosferin kirlendiği hesaplanmaktadır. Bunun zorunlu bir sonucu olarak, insanların günde 0,02 mg Cd aldıkları belirlenmiştir².

Cd, topraktaki ve sudaki miktarına, toprağın ve bitkinin türüne bağlı olarak tahıl tanelerine ve bitkilere geçebilir^{1,13,15,25,26}. Ayrıca sudaki Cd ile Cd'lu metal makinelerde yoğrulan bu tahıllardan elde edilen unun hamur haline getirilmesi ile hamurdan yapılan unlu ürünlerde birikimsel miktarı artabilir.

İnsanlar ve hayvanlar Ca, Cr, Fe ve Zn gibi elementlerden ve protein açısından yetersiz beslendiğinde Cd emiliminin arttığı bildirilmiştir. Hayvan çalışmaları ve *in vitro* araştırmalar, metallothioneinin hücreleri Cd toksitesine karşı da koruduğunu bildirmiştir².

Günlük 2 litre tüketime dayalı olarak içme suyundan alınan kadmiyum alımı genellikle 1 µg'dan azdır. Çoğu ülkede yiyeceklerden günlük ortalama alım muhtemelen 10-25 µg aralığının alt sınırındadır. Varsayılan absorpsiyon oranı %5 alındığında, su ve yiyeceklerden günlük alım yaklaşık 0.6-1.3 µg Cd olacaktır. Bu nedenle, kontamine olmayan bir alanda çok sigara içenler, diyet kaynaklarından daha fazla kadmiyum alabilirler²⁶.

Absorbe edilen kadmiyumun idrarla ve fekal atılımı çok yavaştır^{3,22}. Kadmiyumun kandaki yarı ömrünün 75-128 gün olduğu tahmin edilmektedir, ancak bu yarı ömür vücuttan

atılımı değil, öncelikle organlarda birikimi temsil eder⁵. Cd'un insanlarda tüm vücuttaki yarılanma süresi 25-26 yıldan fazladır^{5,15}.

Çocuklarda kadmiyum zehirlenmesi ile ilgili az sayıda rapor olsa da, sağlık etkilerinin yetişkinlerde görülen böbrek, akciğer ve maruz kalma yoluna bağlı olarak bağırsak hasarı gibi etkilere benzer olması beklenmektedir. Yeterince demir, kalsiyum, çinko veya protein almayan çocuklar diyetlerinden daha fazla kadmiyum emebilirler³.

Maruz Kalımın Belirlenmesi/Ölçülmesi (Biomarker Düzeyleri)

Biyolojik numunelerdeki kadmiyum konsantrasyonlarını ölçmek için çeşitli analitik prosedürler mevcuttur. Bunlar: atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi (ET-AAS), alev atomik absorpsiyon, grafit fırını atomik absorpsiyon, endüktif olarak eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES), endüktif olarak eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS), nötron aktivasyon analizi, potansiyometrik sıyırma analizi, radyokimyasal nötron aktivasyon analizi, X-ray floresansı sayılabilir. Analitik yöntemin seçimi, mevcut örnek matrisi (örneğin kan, plazma, serum, doku, süt, saç, böbrek, karaciğer, kas, idrar veya dişler) ve gerekli tespit sınırı dahil olmak üzere çeşitli faktörler tarafından belirlenir¹.

Kandaki kadmiyum, hem yeni hem de kümülatif maruziyetlerin bir göstergesi olarak kullanılır ve idrar kadmiyumu ağırlıklı olarak kümülatif maruziyeti ve böbrekteki kadmiyum konsantrasyonunu yansıtır. Genel popülasyonda, normal kan kadmiyum konsantrasyonları sigara içmeyenler için 0,4-1,0 µg/L, sigara içenler için 1,4-4 µg/L aralığındadır, ancak çevresel maruziyet (10 µg/L'nin üzerinde) ve mesleki maruziyet (50 µg/L'ye kadar) için çok daha yüksek seviyeler bildirilmiştir. Kadınlar tipik olarak erkeklerden daha yüksek idrar kadmiyum konsantrasyonlarına sahiptir¹.

Kadmiyum için Minimum Risk Düzeyleri (Minimum Risk Level) şu şekildedir¹⁵:

Solunum

- Kadmiyuma akut süreli inhalasyon maruz kalımı (≤ 14 gün) için 3×10^{-5} mg Cd/m³lük bir MRL elde edilmiştir.
- Kadmiyum için orta süreli inhalasyon MRL'si türetilmemiştir.
- Kadmiyuma kronik süreli inhalasyon maruz kalımı (≥ 1 yıl) için 1×10^{-5} mg Cd/m³lük bir MRL elde edilmiştir.

Oral

- Kadmiyum için akut süreli oral MRL türetilmemiştir.
- Kadmiyuma orta düzeyde oral maruz kalma (15–364 gün) için 5×10^{-4} mg Cd/kg/gün MRL türetilmiştir.
- Kadmiyuma kronik süreli oral maruz kalma (≥ 1 yıl) için 1×10^{-4} mg Cd/kg/gün MRL elde edilmiştir.

Bununla birlikte, yaygın oluşum nedeniyle kadmiyum, yiyecek, içecek ve nefeste ölçülebilir miktarlarda bulunur^{1,2,22}.

Kan ve idrar başta olmak üzere dışkı, karaciğer, böbrek, saç ve diğer dokulardaki Cd seviyeleri maruziyetin biyobelirteçleri olarak kullanılmıştır. Kan Cd seviyeleri, tüm vücut yüklerinden ziyade son maruziyetin göstergesidir. İdrar Cd seviyeleri öncelikle toplam vücut yükünü yansıtır^{1,15,22}.

Mesleksel Maruz Kalım

Mesleki ortamda kadmiyuma maruz kalmanın ana yolu solunum ile alınmasıdır, ancak kazara kontamine ellerden ve yiyeceklerden toz alımı olabilir. En yüksek potansiyel maruz kalımın meydana geldiği meslekler arasında kadmiyum üretimi ve arıtma, Ni-Cd pil üretimi, kadmiyum pigment üretimi ve formülasyonu, kadmiyum alaşımı üretimi, mekanik kaplama, çinko eritme, gümüş-kadmiyum-gümüş alaşımı lehimleme, boya, seramik, plastik üretimi, petrol arıtma ve polivinilklorür bileşikleri yer alır^{1,3,13}. Seviyeler farklı endüstriler arasında büyük farklılıklar gösterse de, mesleki maruziyetler genellikle 1970'lerden bu yana azalmıştır. Amerika Birleşik Devletleri'ndeki 500.000'den fazla işçinin her yıl Cd ile karşılaştığı tahmin edilmektedir¹³.

4.3. Sağlık Etkileri

Kadmiyum ve Klinik Etkileri

Cd, maruz kalım yoluna, konsantrasyona ve süreye bağlı olarak değişik sistem ve organlarda hasarlara neden olabilir. Parçacık boyutu, solunum toksisitesinde Cd'un kimyasal biçiminden daha önemli bir belirleyicidir. Dumanlardaki daha küçük kadmiyum parçacıkları, tozlardaki daha büyük parçacıklardan daha güçlü toksik maddelerdir^{1-3,5,10,15}.

Akut Toksikite^{1-3,5,10,15,22,26}

- Yüksek düzeyde kadmiyum dumanı veya tozunun solunması nazofaringeal veya bronşiyal yollardaki solunum dokusunu ciddi şekilde tahriş edebilir. Akut pnömoni ateş ve göğüs ağrısı gibi belirtilerle ortaya çıkabilir. Aşırı maruz kalma vakalarında pulmoner ödem gelişebilir. Solunum semptomları birkaç hafta sürebilir ve solunum fonksiyon bozukluğu aylarca devam edebilir.
- Akut Cd toksisitesi muhtemelen şiddetli karın ağrısı, mide bulantısı, kusma, ishal, baş ağrısı ve/veya vertigo ile ilişkilidir; karaciğer ve böbrek hasarını takiben 24 saat içinde veya 1-2 hafta sonra ölüme yol açabilir.
- Düşük maruz kalma seviyelerinde, baş ağrısı, titreme, kas ağrıları, bulantı, kusma ve ishal gibi spesifik olmayan semptomlar ortaya çıkabilir.
- Metal dumanı ateşi, kadmiyum metali ve kadmiyum bileşikleri yüksek sıcaklıklara

ısıtıldığında üretilen kadmiyum oksit dumanlarının solunmasından da kaynaklanabilir. Metal duman ateşi grip benzeri semptomlara neden olur.

Kronik Toksikite²⁶

Kronik kadmiyum toksisitesinin semptomları arasında solunum problemleri, böbrek fonksiyon bozukluğu, kalsiyum (Ca) metabolizması bozuklukları ve osteoporoz ve spontan kemik kırılması gibi kemik hastalıkları yer alır. Sistemlere göre kadmiyumun sağlık etkileri aşağıda özetlenmiştir.

Üriner Sistem ve Böbrekler: İnsan popülasyonlarında yaygın olarak görülen kronik, düşük seviyeli kadmiyum maruziyeti, kadmiyum toksisitesinin birincil hedef organı böbrektir. Cd'nin saptanabilen ilk nefrotoksik etkisinin, düşük moleküler ağırlıklı proteinlerin ve N-asetil- β -glukosaminidazın (NAG), renal proksimal tübül hasarının bir göstergesi olarak önerilen bir enzimin artan atılımı olduğu ileri sürülmektedir²⁷. Kadmiyum, poliüri ve glukoz, amino asitler, elektrolitler (özellikle Na^+ , K^+ ve Ca^{2+}), β_2 -mikroglobulin ve düşük moleküler ağırlıklı proteinlerin idrarla atılımda artış ile karakterize proksimal tübüllerde genel bir işlev bozukluğuna neden olur²⁸. Çalışmalar, Cd toksisitesinin proksimal tübül hücrelerinde apoptoza neden olduğunu göstermiştir²⁹. Kadmiyum zamanla glomerüler filtrasyon hızında azalmaya neden olur^{3,22}. Cd, böbrek taşı oluşuma da neden olabilir²².

Solunum Sistemi: İnsanlarda yüksek kadmiyum seviyelerine akut inhalasyona maruz kalmak, bronşiyal ve pulmoner tahriş gibi akciğer üzerinde etkilere neden olabilir. Yüksek kadmiyum seviyelerine tek bir akut maruz kalma, akciğer fonksiyonunun uzun süreli bozulmasına, amfizeme ve ölümcül akut kimyasal pnömoniye neden olabilir^{1,3,22,30,31}.

Yüksek konsantrasyonlarda Cd içeren gaz karışımlarının akut etkileri, havadaki Cd konsantrasyonu 1 mg/m^3 sınırını aştığında gözlenir. Kadmiyum oksidin (CdO) duman şeklinde yüksek oranda solunmasının akciğer ödemine neden olduğu ve sonunda ölümcül etkileri olduğu gösterilmiştir. Bununla birlikte, kronik Cd maruziyetinin solunum sistemi üzerindeki etkileri, diğer sistemlere göre daha önemli görünmektedir. Bunun en önemli nedenlerinden birisi de sigara içimi ve dumanına pasif olarak da maruz kalmaktır. Sigara içimi ve dumanı, sürekli ve düşük doz Cd maruziyeti için en önemli nedendir. Dünya Sağlık Örgütü'ne göre, kadmiyum halk sağlığı için önemli bir kaynaktır ve bu metal doğal olarak tütün bitkisinde (*Nicotiana tabacum*) birikmektedir. Tütün yaprağındaki bu birikim, toprak içeriğinden nispeten bağımsızdır ve tütünde daha konsantre olmasına neden olur. Tütün yapraklarındaki kadmiyum içeriği 1 ile $2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ kuru ağırlık arasında değişir. Bu düzey sigara başına $0,5$ – $1 \mu\text{g}$ kadmiyum sağlar. Tütün içimi sırasında oluşan kadmiyum oksit, ya akciğer dokusunda lokal olarak birikebilir, ya sistemik kan dolaşımına emilebilir ya da her iki yolla birden olabilir. Akciğerlerde inhalasyondan sonra absorpsiyonun bağırsak yoluyla gıdadan çok daha yüksek olduğu düşünülmektedir ve sonuç olarak sigara içenlerde içmeyenlere göre kandaki kadmiyum konsantrasyonları 4 - 5 kat, böbrek konsantrasyonları ise 2 - 3 kat daha yüksek olabilir^{29,31}.

Kas- İskelet Sistemi ve Kemikler: Cd veya bileşiklerinin, kas içinden veya deri altından enjekte edildiklerinde rabdomyosarkoma ve fibrosarkoma neden oldukları gösterilmiştir³².

Cd'nin olumsuz etkilerinden bazıları Ca metabolizması üzerindedir ve kalsiyumun plazmada yükselmesine neden olabilir^{33,34}. Kadmiyum böbrekteki D vitamini metabolizmasını bozabilir. Kalsiyumun doğrudan bağırsak emilimini ve kollajen metabolizmasının bozulması ile birlikte ortaya çıkan bu etki, osteomalazi ve / veya osteoporozu neden olur.

Bu sürecin en uç örneği, osteomalaziden kaynaklanan şiddetli ağrı, osteoporoz, renal tübüler disfonksiyon, anemi ve kalsiyum malabsorpsiyonu ile birleştiren Japonya'daki *itai-itai* hastalığıdır^{3,5,23,35,36}.

Itai-itai hastalığı, Japonya'daki Toyama Eyaletindeki madencilik nedeniyle insanlarda kadmiyum zehirlenmesine neden olmuştur. Aslında bu bölgede 1589'lardan itibaren düzenli gümüş madenciliği 1589'da başlamış ve kısa süre sonra kurşun, bakır ve çinko madenciliği ile devam etmiştir. Bölgede altın madenciliğiyle ilgili en eski kayıtlar 1710 yılına kadar uzanmaktadır. Kadmiyum, çoğu organizma için toksik olan madenciliğin metal bir yan ürünüdür. 1910'da başlayıp 1945'e kadar devam eden kadmiyum, madencilik faaliyetleriyle önemli miktarlarda açığa çıkmış ve hastalık ilk olarak 1912 civarında karşılaşılmaya başlanmıştır. İnsanların çevresel maruziyeti ise Cd ile kirlenmiş sulama suda yetiştirilen pirinç ve balıkların tüketilmesi ile ilgiliydi. 1948 yılına kadar kadmiyum, endüstriyel değeri olmadığı için Kadmiyum, bir çinko madeni tarafından Jinzu Nehri havzasına deşarj edilmekteydi. 1912'den itibaren insanlarda omurga ve eklem yaralanmaları olmayan kişilerde şiddetli ağrılarla karakterize olan bir hastalık patlak vermiştir. Ancak ilk tıbbi değerlendirme ve analizler 1940'lı yıllarda başlamış, 1950'li yıllara kadar net bir sonuç alınamamıştır. İlk kurşun araştırılmış, ancak 1955'te Dr. Hagino ve meslektaşları, hastalığın nedeni olarak kadmiyumdan şüphelenmişlerdir. Bununla birlikte Japonya Sağlık Bakanlığı 1968 yılında Cd'un İtai İtai Hastalığı'nın nedeni olduğuna yönelik bir bildiri yayımlamıştır. Itai-Itai hastaları, düşük dereceli kemik mineralizasyonu, düşük kemik kütlesi ve kemik dokusunun mikro-mimarisinde bozulma, şiddetli iskelet dekalsifikasyonu, yüksek oranda kırık ve uzun kemiklerde bozulma, osteomalazi, yoğun kemik ağrısı ve osteoporoz gibi çok çeşitli semptomlar gösterdi. Diğer komplikasyonlar arasında öksürük, normokromik anemi, hipotansiyon ve ölüme yol açan böbrek yetmezliği vardır^{4,10,23,35,36}.

Kemikte Cd toksisitesi fosfatüriyi indükleyen ve fosfat alımını azaltan ve osteomalaziye yol açan fibroblast büyüme faktörü 23'ün uyarılması ile olur. Cd, bilinmeyen mekanizmalarla MC3T3 osteoblastları için toksiktir ve osteoklastları uyarır, böylece osteoporozu indükler. Sıçanlarda yapılan çalışmalarda Cd'un serum osteokalsin düzeylerini azalttığı rapor edilmiştir. Sonuç olarak bu faktörler kalsiüriyi indükler, kemik rezorpsiyonunu artırır ve Cd'ye maruz kalan çocuklarda kemik mineral yoğunluğunu azaltabilir^{5,37}.

Kardiyovasküler Sistem: Cd'nin aterosklerotik kalp damar hastalıklarının (ASKH) hem erken hem de geç evrelerinde, önerilen maruz kalma seviyesinin üzerinde bir mekanizma yoluyla neden olduğuna dair güçlü kanıtlar vardır. Hiç sigara içmeyenlerde Cd ana kaynağı

diyettir. Sigara içenlerde ise Cd'un, ASKH riskine kısmen aracılık etmesi giderek daha makul görünmektedir³⁷. Tütün, hava ve gıdalarda bulunan kadmiyum endotel disfonksiyonlarını etkiler ve in-vivo kardiyovasküler hastalıklara neden olan aterosklerotik plak oluşumunu hızlandırır³.

Cd kalpte de depolanabilir. Bununla birlikte, böbrek ve karaciğer ile karşılaştırıldığında, kalp dokusundaki Cd konsantrasyonu nispeten daha düşüktür². Cd, kardiyovasküler sistemi üzerindeki etkisi tartışmalı olmakla birlikte, metabolik ve yapısal bozukluklara neden olduğu ve hatta hipertansiyonun etiyolojisinde rol oynadığı gösterilmiştir². Cd, vasküler endoteldeki gen transkripsiyonu üzerinden doğrudan toksik etkisinin olduğu rapor edilmektedir. Epidemiyolojik kanıtlar Cd'yi ani kardiyak ölüm, periferik arter hastalığı, artmış vasküler intima media kalınlığı ve miyokard enfarktüsü ile ilişkilendirmektedir^{5,38}.

Bu sorunların ortaya çıkışındaki mekanizmalar; kalsiyum kanallarının bozulması ve doğrudan vazokonstriksiyonun yanı sıra NO'nun ve muhtemelen diğer vazodilatörlerin inhibisyonu olarak ifade edilmektedir. Cd, ayrıca oksidatif stresi doğrudan indükler, lipit peroksidasyonunu artırır ve glutasyonu azaltır. Kadmiyum aort duvarında birikir. Kadmiyum görünüşe göre köpük hücrelerine farklılaşan Cd yüklü monositler tarafından vasküler duvara getirilir. Kadmiyum ayrıca vasküler düz kas hücrelerinde birikir ve endotel hücrelerinin apoptozunu sağlar⁵.

Karaciğer: Cd böbreklerden sonra en yüksek karaciğer konsantrasyonunu gösterdiğinden, hepatotoksik etkilerinin belirlenmesi de çok önemlidir. Kadmiyum, kurşun ve cıva gibi bir ağır metal karışımının non-alkolik yağlı karaciğer hastalığı (NAYKH) üzerindeki etkilerine dair artan kanıtlar vardır. Çünkü bu ağır metaller, karaciğerde birikerek düşük konsantrasyon seviyelerinde bile tehlikeli etkilere neden olma özelliğine sahiptir³⁹. Çevresel Cd maruziyeti durumunda kan veya idrarda yüksek Cd düzeyleriyle NAYKH belirteçleri olarak karaciğer enzimleri AST, ALT, alkalik fosfataz ve gama-glutamil transpeptidaz yükseklikleri bildirilmiştir⁴⁰. Bununla birlikte Cd'nin, Pb ve/veya Hg gibi ağır metallerle birlikte maruziyeti sonucunda karaciğer hasarı tekeil hasardan daha fazla olabilmektedir⁴¹.

Hematopoetik Sistem: Cd toksikasyonu ile özellikle şiddetli aneminin gözlendiği *İtai-İtai* hastalığında, eritropoetin üretiminin belirgin baskılanması ile ilişkili olarak hematopoezis olumsuz etkilenir. Hemoliz ayrıca Cd ile ilişkili anemi üretmede bir faktör olabilir. Bu da hemolizden artan vücut Fe depolarına ve artmış duodenal Fe emilimine rağmen demir eksikliğine neden olabilir⁵.

İmmün Sistem: Bağışıklık sistemi de Cd'dan olumsuz etkilenir. Prenatal Cd maruziyeti, doğum sonrası T hücresi üretimini, immünizasyona yanıtı ve timosit gelişimini bozabilir. Postnatal Cd maruziyetleri splenositlerde hücre döngüsünün durmasına neden olur ve apoptozu uyarır. Cd, otoimmünitenin artmasına, spesifik olmayan antikorların üretimine ve aksine antijene özgü antikorların üretiminin azalmasına neden olur. Lenfosit proliferasyonu ve doğal öldürücü hücre aktivitesi de Cd tarafından baskılanır⁵.

Üreme Sistemi: Artan kanıtlar, dişi hayvanlarda ve insanlarda Cd'nin üreme toksisitesini göstermektedir⁴². Cd'un erkeklerde infertilite veya erektil disfonksiyona neden olduğuna dair kanıtlar bulunmaktadır. Sıçanlarda Cd maruziyetinden kaynaklanan erkek infertilitesi gösterilmiştir. Bu infertilitenin kan-testis bariyerinin zarar görmesi, germ hücresi kaybına yol açan germ hücresi yapışma yeteneğinin azalması, sperm sayısının azalmasına bağlı olduğu ve sperm kromatinine katılarak fertilitede azalmaya neden olduğu bildirilmiştir^{2,5}. Testisler, sperm hareketliliğinde ve spermatogenez indeksinde azalmaya neden olduğu için Cd'ye çok duyarlıdır. Sıçan çalışmaları ayrıca Cd'nin, kavernozaal vazokonstriksiyona, erkeklerde testosteron sentezi ve sekresyonunu baskılamasına ve ayrıca kadınlarda korpus luteum ve fetüsün tahrip olmasına neden olan prostaglandin F2 alfa üretimini indükleyebileceğini düşündürmektedir⁵. Cd maruziyetinin meydana geldiği yaş, seks hormon disfonksiyonunda belirleyici bir faktördür. Örneğin, bir çalışma, deri altından kadmiyum klorür (CdCl₂) ile tedavi edilen yetişkin sıçanlarda plazma FSH düzeylerinin düştüğünü; ancak aynı tedavi koşulları altında ergenlik döneminde sıçanlarda değişmediğini göstermiştir. Benzer şekilde testosteronun plazma seviyeleri ergenlik çağındaki sıçanlarda artmış, ancak yetişkin sıçanlarda azalmıştır. Ayrıca, hipotalamus ve hipofizde metal birikimi, ergenlik öncesi metal maruziyetine kıyasla postpubertal maruz kalma meydana geldiğinde daha yüksek olduğu bildirilmiştir. Cd birikimi hipotalamus-hipofiz ekseninin düzenleyici mekanizmalarını bozar ve yaşa bağlı etkiler gösterir⁴³. Yapılan bir meta analizde infertilite hastalarında semendeki yüksek Cd düzeyinin yaygın ve bu nedenle Cd'un düşük sperm kalitesine yol açan bir faktör olduğu rapor edilmiştir⁴⁴.

Cd'ye maruz kalma ile özellikle dişi üreme sisteminde yapısal ve fonksiyonel bozukluklara neden olduğu, Cd'ye maruz kalan gebe sıçanların, insan preeklampsisinin hipertansiyon ve proteinüri gibi fenotipik özelliklerini gösterdiği rapor edilmiştir⁴⁵.

Kemirgenlerde, Cd'ye maruz kalma, yumurtalığın yapısına zarar verdiği ve düzensiz östrus döngülerine, anormal hormon sentezine ve folikül gelişimine neden olduğu ve Cd'un ovulasyonu engellediği bildirilmiştir⁴⁶.

İnsan plasentası toksik Cd aktivitesine karşı hassastır ve geç gebelikte bile plasenta hasarına neden olabilir^{47,48}.

Kadmiyum Cu, Fe, Se ve Zn gibi diğer elementlerin metabolizmasını etkileyerek fetüse zarar verebilir. Birçok deneysel çalışma sonucunda, Cd'nin erken gebelikte eksensefali (nöral tüpün büyük miktarda çıkıntılı beyin dokusu ve kalvaryum yokluğu ile nadir görülen bir malformasyon) ve hidrosefali vb. teratojenik etkilerinin olduğu gösterilmiştir^{49,50}.

Anne sütündeki kadmiyum seviyesi ile sütün manganez, demir ve kalsiyum da dahil olmak üzere elementel bileşimi, meme bezi metal taşıma zinciri nedeniyle değişikliklere sahiptir⁴.

Gebelikte Cd toksisitesinden sigara içmek de sorumludur. Hamilelik sırasında annenin sigara içmesi hem annenin hem de yenidoğanın kan kadmiyum seviyesini artırır⁵¹. Sigara içen

annelerin bebeklerinde düşük doğum ağırlığı görülme sıklığı artmış ve plasenta kütesinde artış olmuştur. Ancak sigara içen annelerin sütünde Cd düşük seviyelerdedir ve bunda meme dokusunun koruyucu rolünün olduğu düşünülmektedir⁵¹. Ancak, anne sütündeki Cd ile Ca arasındaki negatif korelasyon nedeniyle, yüksek kadmiyum konsantrasyonları içeren anne sütü ile beslenen çocukların kalsiyum miktarının azalması olasıdır⁵².

Gametogenez, implantasyon ve erken embriyo gelişimi üzerindeki etkileri büyük ölçüde bozulmuş hücre yapışmasına bağlı gibi görünse de, Cd'nin daha az doğrudan olan diğer etkileri, fetüste demir ve çinko eksikliği ve preeklampsinin patogenezi ile olası bir ilişkiyi göstermektedir. Ek olarak, erken doğum ve sezaryen ile doğum, daha yüksek Cd yükü olan kadınlarda (üriner Cd ≥ 2 g/g kreatinin), daha düşük Cd yükü olan akranlarına göre yaklaşık 4 kat daha sık görüldüğü rapor edilmiştir^{53,54}. Cd maruziyetinin yenidoğan sarılığı, geç gebelik komplikasyonları ve uzun vadeli doğum sonrası vb. sonuçları olası görülmektedir⁵³.

Endokrin Sistem: Endokrin Bozucular, reseptör aracılı olarak hormon aktivitelerinde ve endokrin sistem üzerinde spesifik bir etkiye sahip biyosidal ürünlerden pestisidleri (diklorodifeniltrikloroetan DDT ve metabolitler, piretroidler vb), herbisitler (örn. atrazin, nitrofen), fungusitler (örn. zineb, ziram), farmakolojik ajanlar, dioksinler, dioksin benzeri bileşikler, fitalatlar, kurşun, cıva ve Cd vb. ağır metaller gibi bir dizi kimyasal ve etkilerini tanımlar. Bu nedenle endokrin bozucular, uzun vadeli ve zararlı etkilere yol açan hücrel metabolizmanın değişmesine neden olabilir. Endokrin bozucu özelliği ile Cd'un endokrin sistem üzerindeki etkisine ilişkin artan bir endişe vardır. Cd östrojenler ve androjenler gibi doğal hormonların aktivitesini taklit ederek spesifik sinyal yollarının aktivasyonuna yol açabileceği veya bu hormonların doğal reseptörleri ile etkileşimini bloke edebileceği gösterilmiştir³⁷.

Kadmiyum maruziyeti ile obezite ve diabetes mellitus arasındaki etkileşime ilişkin insan çalışmalarından elde edilen veriler hala tartışmalıdır. Aslında pankreasın, böbrekler ve karaciğer ile birlikte Cd birikiminin belirgin olduğu organlardan biri olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, birkaç çalışma ED'ler ve glukoz metabolizması değişiklikleri arasındaki ilişkiyi değerlendirmiştir³⁶. Kadmiyum maruziyeti, insülin direncinin gelişiminde bilinen bir risk faktörüdür. Kore NHANES deneyiminde, mekanizması tam açıklanamasa da, kan Cd ile metabolik sendromun gelişimi arasında güçlü bir korelasyon olduğu bildirilmiştir. İnsülin direnci üzerindeki Cd'un etkisinin Fe, Ca, Mg ve Zn takviyesi ile en aza indirilebileceği ifade edilmiştir⁵.

Kadmiyum, tüm hipofiz hormonlarını deregüle eden önemli endokrin bozulma kapasitesine sahiptir. Cd maruziyetine bağlı olarak hiper veya hipotiroidizme yol açan bir tirotoksisite tanımlanmıştır. Bu metal özellikle tiroksin (T4), triiyodotironin (T3) ve tiroid uyarıcı hormon (TSH) gibi serum hormon düzeylerini değiştirebilir⁵⁵. 2007-8 NHANES Araştırması'nda, yüksek kan Cd seviyeleri baskılanmış TSH üretimiyle, artmış idrar Cd ise yüksek serum T3 ve T4 seviyeleri ile ilişkilendirilmiştir⁵.

Cd, östrojen reseptörünü bağlama, doğal östrojen steroid hormonunu değiştirme ve östrojene yanıt veren dokuların homeostazını etkileme kabiliyeti nedeniyle bir metalohormon / metaloöstrojen olarak tanımlanır⁵⁶. Bu durum, Cd'nin kısmen meme kanseri östrojen reseptörlerine bağlanmasına dayandırılmaktadır. Cd'nin östrojen benzeri etkilerinin, steroidal östrojenlerinkinden farklı bir mekanizmadan kaynaklandığı düşünülmektedir⁵. Östrojen reseptörlerinin sık sık aşırı ekspresyonu ve/veya östrojenlere aşırı maruz kalma, neoplastik meme epitelinin ilerlemesine yol açabilir⁵⁷.

Kadmiyum, mesleki olarak maruz kalan erkeklerde prostat kanseri ile pozitif olarak ilişkilendirilmiştir⁵⁸. Prostat kanseri insidansında Cd maruziyetinin rolü hakkında artan kanıtlar vardır⁵⁹.

Nörotoksik Etkileri: Cd, nörobiyolojide kritik bir rol oynamaktadır. Artan sayıda klinik araştırma, Parkinson hastalığı, Alzheimer hastalığı ve Huntington hastalığı dahil olmak üzere nörodejeneratif hastalıkların olası bir etiyolojik faktörü olarak Cd entoksikasyonuna işaret etmektedir. Cd'un nörotoksik etkileri, hem hücredeki biyokimyasal değişikliklerle hem de merkezi sinir sistemindeki fonksiyonel değişikliklerle ilişkisi karmaşıktır. Nörotoksik etkilerin, özellikle uzun süreli Cd'ye maruz kalmanın sistemik toksik etkileri ile ilişkili olduğunu düşündürmektedir^{60,61}.

Yüksek kan veya idrar düzeyi ile saptanan Cd'ye maruz kalmanın sinir sisteminin işlevini ciddi şekilde etkilediği, baş ağrısı ve vertigo, koku alma disfonksiyonu, parkinson benzeri semptomlar, vazomotor fonksiyonda yavaşlama, periferik nöropati, dengede azalma, konsantre olma yeteneğinde azalma, öğrenme güçlükleri, dikkat eksikliği, hafıza sorunlar, zekâ geriliği ve görsel motor yeteneklerde azalma gibi sağlık sorunları karşılaştığı bildirilmiştir^{5,62}. Genel popülasyonda yaşam beklentisi arttıkça, bireylerin Cd başta olmak üzere daha yüksek metal seviyelerine maruz kalması ve nörolojik bozuklukların görülme sıklığında olası bir artış olması beklenebilir. Ek olarak, yüksek üriner Cd seviyesine sahip insanlarda, düşük frekanslı işitme azalmaktadır⁵.

Kanser: Kadmiyumun bir kanserojen olduğunu gösteren ilk çalışmalar, 1960'ların ortalarında, kanserojenleri taramak ve tanımlamak için geçerli bir yöntem olan enjeksiyon yolu kullanılarak yapılan biyoanalizlerdir. Kadmiyum karsinogenitesine ilişkin bu bulgular, Lemen ve ark. 1976'daki kadmiyum işçilerinde insan akciğer ve prostat kanserlerine ilişkin kabul edilen ilk epidemiyolojik çalışmadan önceye dayanıyordu⁶³.

Kadmiyuma uzun süreli maruz kalma, insanlarda normal epitel hücreleri, DNA, RNA ve proteinlerin biyosentezini inhibe ederek malign hücrelere dönüşür. Kadmiyum, xeroderma pigmentosum grup A'nın (XPA) DNA'ya bağlanmasını inhibe eder; DNA hasarlarını tanır. Kadmiyum ayrıca tümör baskılayıcı p53'ün, DNA'da UV ışığına maruz kalmanın baz eksizyon onarımından sorumlu olan DNA'ya bağlanma etkinliğini azaltır. Kadmiyum, 8-okso-dGTP'nin DNA'ya dahil edilmesine karşı koruma sağlayan İnsan 8-okso-dGTPaz enzimini inhibe eder. Bu nedenle kadmiyum maruziyeti, çeşitli seviyelerde DNA onarımlarını inhibe ederek genomik kararsızlığa ve tümör oluşumuna yol açabilir⁴.

Kadmiyum bileşikleri, çeşitli deney hayvanı türlerinde, birkaç farklı doku bölgesinde ve birkaç farklı maruz kalma yoluyla tümörlere neden olmuştur. Halasyon veya intratrakeal damlatma yoluyla çeşitli kadmiyum bileşiklerine maruz kalan sıçanlarda akciğer kanserine (pulmoner adenokarsinom) neden oldu; maruz kalma düzeyi arttıkça tümör insidansı da artmıştır. İnhalasyon yoluyla kadmiyum bileşiklerine maruz kalan farelerde akciğer tümörleri gözlenmiştir. Sıçanlara oral olarak uygulandığında, kadmiyum klorür lösemi ve iyi huylu testis tümörlerinde doza bağlı artışlara neden olmuştur. Sıçanlar ve fareler ile yapılan birkaç çalışmada, çeşitli çözünür ve çözünmez kadmiyum bileşiklerinin tekli veya çoklu enjeksiyonları (deri altı, kas içi veya intraperitoneal) enjeksiyon bölgesinde tümörlere (sarkom) neden olmuştur. Kadmiyum bileşiklerinin deri altından enjeksiyonu, sıçanlarda prostat tümörleri, sıçanlarda ve farelerde testis tümörleri, farelerde lenfoma, hamster ve farelerde adrenal bez tümörleri ve farelerde akciğer ve karaciğer tümörleri dahil olmak üzere çeşitli doku bölgelerinde tümörlere neden olmuştur¹¹. Kadmiyum ve kadmiyum bileşikleri Dokuzuncu Karsinojenler Raporu'nda listelendiğinden, farelerde ek çalışmalar tespit edilmiştir. Sıçanlara deri altı kamium klorür uygulaması hipofiz bezi tümörlerine neden olmuştur. Oral olarak kadmiyum klorüre maruz kalan sıçanlarda, böbrek tümörlerinin insidansı artan maruz kalma seviyesiyle birlikte arttı; bununla birlikte, en yüksek dozda tümör insidansı, maruz kalmayan kontrol hayvanlarındakinden önemli ölçüde daha yüksek değildi. Kadmiyum ve kadmiyum bileşikleri, deney hayvanlarında yapılan çalışmalardan elde edilen yeterli karsinogenite kanıtına dayanarak, ilk olarak 1980'deki Birinci Yıllık Kanserojenler Raporunda insanlar için kanserojen oldukları makul bir şekilde tahmin edilenler olarak listelendi¹¹.

İnsanlarda kadmiyumun kanserojen etkisi ile ilgili çalışmalarda özellikle çalışanlar üzerinde yapılan ve elde edilen bilgiler önemli olmuştur. İşçiler üzerinde yapılan birkaç epidemiyolojik kohort çalışması, çeşitli kadmiyum bileşiklerine maruz kalmanın akciğer kanserinden ölüm riskini artırdığını bulmuştur. Bu çalışmaların birçoğunda arseniğe birlikte maruz kalma gibi kanser riskini artırabilecek diğer faktörler mevcut olsa da, artan akciğer kanseri riskinin tamamen karıştırıcı faktörlerden kaynaklanması olası bulunmamıştır. Bu kohortlardan bazılarının izlem analizi, muhtemelen kafa karıştırıcı bir faktör olarak arsenik maruziyetini kesin olarak ortadan kaldırmamış, ancak bazı endüstriyel koşullar altında kadmiyum maruziyetinin yüksek akciğer kanseri riski ile ilişkili olduğunu doğrulamıştır. Bazı erken kohort çalışmalarda, kadmiyuma maruz kalan işçiler arasında prostat kanserinden ölüm riskinin arttığı da rapor edilmiştir. Ancak daha sonraki kohort çalışmaları bu gözlem doğrulamamıştır. Ek epidemiyolojik kanıtlar (vaka kontrol çalışmaları ve coğrafi dağılım çalışmaları dahil), kadmiyuma maruz kalma ile böbrek, mesane prostat kanseri arasında bir ilişki olduğunu düşündürmektedir. Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC), 2009 yılında kadmiyumun kanserojenliğine ilişkin kanıtları yeniden değerlendirdi ve kadmiyumun insanlarda kanserojen olduğuna dair yeterli kanıt bulunduğuna dair daha önceki sonucunu yeniden doğruladı. Kanıtlar akciğer kanseri için yeterli, prostat ve böbrek kanseri için sınırlı olarak sınıflandırıldı^{1,2,11}

Diyetle alınan Cd ile melanoma arasında ilişki vardır¹⁷. Kadınların sıklıkla kullandığı eyeliner, allık, ruj gibi cilt bakım ürünleri Cd içerir ve cilt kanserine neden olabilir².

Cd ile meme kanserini birbirine bağlayan ve bu bağlantıyı reddeden kanıtlar vardır. Prostat kanseri, pankreas kanseri, Hodgkin dışı lenfoma ile Cd arasında ilişkiler tanımlanmıştır. Üçüncü NHANES kohortunda Cd'un, pankreas ve akciğer kanseri ile ilişkisine değinilirken, diğer araştırmacılar Cd ve akciğer kanseri arasında makul bir ilişki ve zayıf kanıt veya Cd ile Hodgkin dışı lenfoma arasında bir bağlantı bulmuşlardır⁵.

Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC), 1993 yılında kadmiyum ve kadmiyum bileşiklerini Grup 1 insan kanserojenleri olarak sınıflandırdı ve kadmiyumun insanlar ve hayvanlar için karsinojenik olduğuna dair yeterli kanıt olduğu sonucuna vardı⁷.

IARC'nin 2018 raporuna göre ***insanda kadmiyum ve kadmiyum bileşiklerinin kanserojenliği için yeterli kanıt vardır (Grup 1)***. Kadmiyum ve kadmiyum bileşikleri akciğer kanserine neden olur. Ayrıca, kadmiyum ve kadmiyum bileşiklerine maruz kalma ile böbrek ve prostat kanseri arasında pozitif ilişkiler gözlenmiştir. Deney hayvanlarında kadmiyum bileşiklerinin kanserojenliği için *yeterli kanıt* vardır. Deney hayvanlarında kadmiyum metalinin kanserojenliği için *sınırlı kanıt* vardır.

Genetik Etkileri: Mevcut kanıtlar, kadmiyuma maruz kalmanın karmaşık ve çok faktörlü moleküler mekanizmalar yoluyla genomik sorunlara neden olduğunu göstermektedir⁶⁴. Cd'nin hücre çoğalmasını ve farklılaşmasını, hücre döngüsü ilerlemesini, DNA sentezini, apoptozu ve diğer hücreysel aktiviteleri etkilediği bilinmektedir⁶⁵. Kadmiyum doğrudan DNA hasarına neden olmaz, ancak reaktif oksijen türlerinin oluşumunda artışa neden olur. Bu, DNA hasarına neden olur. Memeli hücrelerinde in vitro yapılan çalışmalarda kadmiyum bileşikleri, DNA ipliği kırılmalarına ve kromozomal anormalliklere neden olur ve zayıf mutajenik kabul edilmektedir¹.

Kadmiyumun DNA onarım mekanizmaları, hücre döngüsü kontrol noktaları, apoptoz ve son kanıtlarla gösterildiği gibi epigenetik mekanizma ile etkileşimi daha önemli görünmektedir⁶⁴. DNA nükleotit sekansını değiştirmeden kromatinin yapısını değiştiren DNA veya histon kimyasal modifikasyonları epigenetik olarak bilinir. Bu kalıtsal epigenetik değişiklikler arasında DNA metilasyonu, histon kuyruklarının translyasyon sonrası modifikasyonları (asetilasyon, metilasyon, fosforilasyon, vb.) DNA metiltransferazların yanı sıra histon asetiltransferaz, histon deasetilaz ve metiltransferaz gibi histon modifikasyon enzimleri, ve mikroRNA'ların (miRNA'lar) bulunmaktadır. Son araştırmalar, Cd'nin bitki ve memeli hücrelerinde in vitro ve in vivo çeşitli epigenetik değişiklikleri indükleyebildiğini göstermektedir. Aberan epigenetik, çeşitli kanserlerin ve kronik hastalıkların gelişiminde kritik bir rol oynadığından, Cd epigenetik mekanizmalar yoluyla patojenik risklere neden olabilir⁶².

Mesleki Olarak Sağlık Etkileri^{1,,2,7-9,13,54}

- Mesleki risk grubu çalışanlarında kronik olarak sigara içerek veya solunum yolu ile Cd alımı solunum sistemi üzerinde zararlı etkilere neden olmaktadır. Bu hasarın şiddeti ve oluşma zamanı, Cd maruz kalımının konsantrasyonuna ve dayanıklılığına bağlıdır ve genellikle yıllar içinde görülür.
- Burun, farenks ve gırtlakta kronik inflamasyonun Cd endüstrisi çalışanlarında gelişebileceği yeniden ele alınmıştır.
- Kronik obstrüktif akciğer hastalığı (KOAH) Cd'ye maruz kalan işçilerde ve sigara içenlerde sık görülür. Bu hastalarda amfizem varlığı hem klinik hem de radyolojik olarak gösterilmiştir.
- Cd'ye maruz kalan işçilerde yaygın olan Cd nefrotoksisitesinin en erken bulgusu, düşük molekül ağırlıklı proteinüri şeklinde tübüler disfonksiyondur. Bununla birlikte, proteinüri derecesi zamanla değişir. Cd kaynaklı tübüler proteinürinin birçok işçide en az birkaç yıldır geri dönüşümsüz olduğu öne sürülmüştür.
- Cd'ye maruz kalan işçilerde kemik metabolizması bozuklukları bildirilmiştir. Bu kişilerde Cd'ye bağlı osteomalazi görülebilir. Kronik Cd maruziyetinin kemik kütleini azalttığı ve kemik kırıklarının insidansını arttırdığı gösterilmiştir.

Genel popülasyonda (≥ 1 yaş) kadmiyumun geometrik ortalama kan seviyesi 0,315 $\mu\text{g/L}$ 'dir. Genel popülasyonda (≥ 6 yaş) kadmiyumun geometrik ortalama idrar seviyesi 0,193 $\mu\text{g/g}$ kreatinindir (0,185 $\mu\text{g/L}$)¹⁵.

Dünya Sağlık Organizasyonu, haftalık tolere edilebilir Cd maruziyet miktarını 50 μg ile sınırlamış ve 0.007 mg/kg vücut ağırlığı olarak önermiştir^{2,9}.

Kadmiyum Maruz Kalımını Değerlendirme

Çalışma ve Maruz Kalma Öyküsü: Çoğu zaman, hastalar doğrudan çalışma ortamları ve etkinlikleri sorulmadığı sürece kadmiyuma maruz kaldıklarını fark etmezler. Ayrıntılı bir mesleki ve çevresel maruz kalma geçmişi, kadmiyuma olası maruziyetler hakkında bilgi edinmeye yönelik temel bir adımdır³.

İşyeri risklerini belirlemek için tam bir çalışma geçmişi gereklidir. Hastalara işleri (nerede çalıştıkları ve ne yaptıkları), mevcut ve önceki işlerinde meydana gelen potansiyel maruziyet, iş yerindeki hijyen uygulamaları ve kişisel koruyucu ekipman kullanımı hakkında sorular sorun. İşçi, kadmiyuma maruz kalmanın söz konusu olabileceği bir işte çalışıyorsa, işte geçirilen süre, kadmiyum malzemelerinin kullanıldığı görevlerin sıklığı ve işlerini nasıl yaptıklarına ilişkin açıklamalar (örn. ısıtma, maruz kalmayı etkileyebilecek tozlar veya başka faktörler varlığı) sorulmalıdır^{3,22}.

Çevresel özgeçmiş öyküsü: mesleki olmayan maruz kalma kaynaklarını tanımlayabilir. Hastalara sigara içme alışkanlıklarının sorulması; ikinci el dumana maruz kalma; diyet alımı

(kabuklu deniz ürünleri, karaciğer, böbrek); evin çevresinde kadmiyum içeren maddelerin varlığı (örn. piller, kumaş boyaları, seramik ve cam sırları); hobileri; içme suyu kaynakları; ve ikamet ettikleri yerin tehlikeli atık bölgelerine, eritme işlemlerine veya diğer endüstrilere yakınlığı değerlendirilmelidir^{3,22}.

Tıbbi Öykü: Kadmiyum zehirlenmesi ile ilişkili olabilecek olası semptomların belirlenmesine yardımcı olabilir. Akut kadmiyum zehirlenmesinin erken belirtileri bulantı, kusma ve karın ağrısını içerir. Kronik düşük seviyeli kadmiyum maruz kalımının belirtileri arasında kronik obstrüktif akciğer hastalığı, amfizem ve kronik renal tübüler hastalık sayılabilir. Bu semptomların çoğunun başka birçok nedeni vardır, ancak maruz kalma öyküsü ile birleştğinde tanı için yararlı bilgiler sağlayabilir. Kadmiyuma maruz kalma semptomlarının ortaya çıkması biraz zaman alabilir ve semptomlar aylar veya yıllar sürebilir. Kadmiyum maruz kalımı için laboratuvar testleri, maruz kalma öyküsü olası kadmiyum kaynaklarını gösteriyorsa ve/veya hasta olası kadmiyum zehirlenmesini düşündüren semptomlar yaşıyorsa dikkate alınmalıdır^{3,22}.

Laboratuvar Testleri^{3,22}:

- *Kanda Kadmiyum (CdB):* Kandaki kadmiyum seviyeleri hem akut hem de kronik maruz kalımları yansıtır. Kadmiyumun kan seviyeleri iki ayrı yarı ömürle azalır. Birkaç aylık ilk yarı ömrünün, kadmiyuma bağlı eritrositlerin devir hızını yansıttığı düşünülmektedir. İkinci yarı ömür birkaç yıl sürer ve vücut yükünü (böbreklerde, karaciğerde ve kasta depolanan kadmiyum) yansıtması muhtemeldir. Şu anda maruz kalan bireyler arasında, CdB maruziyetin ilk dört ila altı ayında artar ve daha sonra bu aylarda ortalama maruziyeti yansıtması muhtemel olan seviyeler düşer. Önemli miktarda kadmiyum deposu biriktirmiş kronik maruz kalım öyküsü olan bireylerde, CdB'nin bir kısmı vücut yüküne bağlanabilir. Bu bireyler maruz kalmaktan uzaklaştırıldığında, CdB muhtemelen yıllarca yüksek kalabilir.
- *İdrarda Kadmiyum (CdU):* İdrar seviyeleri öncelikle vücut yükünü (esas olarak böbrek yükü) ve kronik maruz kalımları yansıtır. Genel popülasyonda, CdU hem küçük hem de sabittir. Düşük ila orta dereceli maruz kalımlar için, CdU konsantrasyonları yavaş yavaş yükselir ve böbrekteki uzun yarı ömrü (10-30 yıl) nedeniyle çok yavaş azalır. Yüksek kadmiyum maruz kalımı ile artan CdU son maruz kalımı yansıtır. Uzun süre maruz kalan bir birey için, böbrek bağlanma bölgelerini doyurmak için yeterli kadmiyum mevcut olabilir. Bu durumlarda, CdU daha sonra hem son maruz kalmayı hem de vücut yükünü yansıtacaktır. Bir hasta kadmiyuma bağlı böbrek hastalığından muzdaripse, CdU, vücut yüküne veya mevcut maruziyete doğrudan ilişki olmadan çarpıcı bir şekilde artabilir.
- *İdrarda Bulunan Beta²-mikroglobulin (B²-M):* Proteinüri ve diğer küçük moleküler ağırlıklı proteinlerin idrarda bulunması, proksimal tübüllerdeki hasarın bir göstergesidir. B²-M normalde böbrek glomerülleri tarafından kandan süzülür ve daha sonra renal tübüllerde kana geri emilir. Tübüller hasarlı olduğunda, B²-M'yi yeniden ememezler ve bu da idrarda yüksek B²-M seviyelerine neden olur. Yüksek CdU ve CdB ile gösterildiği gibi, artan

kadmiyum vücut yükü ile birlikte idrarda fazla B²-M proteini bulunması, kadmiyumla ilişkili böbrek hastalığının kanıtıdır.

4.4. Sağlık ve Güvenlik Uygulamaları

Kadmiyuma maruz kalmanın önlenmesi ve buna yönelik alınacak önlemlerde topluma ve iş sağlığı kapsamında çalışanlara yönelik farklılıklar söz konusudur. Bununla birlikte değişik ülkelerde ulusal ve uluslararası kuruluşlar da hedef grup ve soruna yönelik öneriler geliştirmektedir.

İş Güvenliği ve Sağlığı Dairesi (Occupational Safety and Health Administration, OSHA), işyerlerinde kadmiyum hem ortamdaki hava izlemesini hem de çalışanlarda biyolojik olarak izlenmesini önermektedir. Ortam havası ölçüm ve izlemleri, iş yeri koşulları hakkında veri sağlar, endüstriyel hijyen önlemlerine rehberlik eder ve işçilerin tıbbi/biyolojik olarak izlenmesini gerektiren temel oluşturur. Biyolojik izleme, kadmiyumun vücuda alımını ölçer, gerçek maruziyeti yansıtır ve işçilere sağlık riskini değerlendirmek için kullanılır^{14,22}.

- OSHA, 8 saatlik bir iş günü boyunca ve 40 saatlik bir çalışma haftası için işyeri havasında ortalama 5 µg/m³ kadmiyum yasal sınırı belirlemiştir.
- Yılda 30 günden fazla bir süre boyunca 2.5µg /m³ düzeyinden yüksek (sekiz saatlik zaman ağırlıklı ortalama) havadaki kadmiyum seviyelerine maruz kalan işçiler bir tıbbi gözetim programına alınmalıdır.
- Daha önce toplam 5 yıldan fazla bir süredir kadmiyuma maruz kalan kıdemli işçiler için tıbbi gözetim de gereklidir.
- Tıbbi sürveyans, kadmiyum maruziyeti ve toksisitesinin biyolojik göstergelerinin izlenmesini içerir. Biyolojik izlemler kandaki kadmiyum (CdB), idrardaki kadmiyum (CdU) ve idrardaki beta-2-mikroglobulin seviyelerini (B2-M) içerir.

Biyolojik izleme sonuçlarına dayanarak üç maruz kalma kategorisi tanımlanmıştır. "İzleme Sonuç Kategorisi", tıbbi gözetimin sıklığını ve türünü tanımlar:

- Kategori **A**- Her üç laboratuvar test sonucu da gösterilen seviyelerde veya altındadır.
- Kategori **B**- Bir laboratuvar test sonucu gösterilen aralıkta yer almaktadır.
- Kategori **C**- Bir laboratuvar test sonuç gösterilen seviyelerin üzerindedir.

Tablo-4.2: Kadmiyum için maruz kalma kategorileri.

Kadmiyum İçin Maruz Kalma Kategorileri			
	Sonuç kategorilerini izleme (monitoring)		
Biyolojik belirteç	A	B	C
İdrarda kadmiyum (CdU) (µg/g kreatinin)	≤3	> 3 - ≤ 7	>7
B2-mikroglobulin (B2-M) (µg/g kreatinin)	≤ 300	> 300 - ≤750	>750
Kandaki kadmiyum (CdB) (µg/litre tam kan)	≤ 5	> 5 - ≤ 10	>10

Tablo-4.3: Kadmiyum maruz kalımında izlem sonuçlarına göre gerekli eylemler.

İzlem Sonuçlarına Göre gerekli Eylemler			
Gerekli Eylem	İzlem Sonuç Kategorisi		
Biyolojik izlem	A	B	C
Yılda 1	X		
Altı ayda 1		X	
Üç ayda 1			X
Tıbbi muayene			
İki yılda 1		X	
Yılda 1	X	X	
Altı ayda 1			X
Sonuçların izlenmesinden sonraki 90 gün içinde			X
İsteğe Bağlı Tıbbi Uzaklaştırma		X	X
Zorunlu Tıbbi Uzaklaştırma			X

Rehberde tıbbi uzaklaştırma aşağıdaki gibidir:

- Tıbbi uzaklaştırma kategori B için isteğe bağlıdır.
- Aşağıdaki kriterlerden en az biri doğruysa, C kategorisi için tıbbi çıkarma zorunludur
 1. CdU, 7 µg/g kreatinin'den büyüktür, veya
 2. CdB, 10 µg/L tam kandan daha büyüktür, veya
 3. B²-M değeri 750µg/g kreatinin üzerinde ve çalışanın CdU seviyesi >3 µg/g kreatinin veya CdB seviyesi >5 µg/litre tam kan üzerinde.

1994 yılında OSHA, OSHA Kadmiyum Standardı'nın biyolojik izleme hükümlerini uygulamada halka yardımcı olmayı amaçlayan Windows tabanlı bir sistem olan GOCAD 2.0'ı piyasaya sürmüştür. O zamandan beri yeni adı "OSHA Kadmiyum Biyolojik İzleme Danışmanı"dır³.

Ulusal İş Sağlığı ve Güvenliği Enstitüsü (National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH) kadmiyum açısından riskli iş kollarında çalışanların ayakkabıları, aletler ve iş kıyafetleri üzerindeki kadmiyumu evlerine veya arabalarına taşıyabileceklerini ve bundan aile bireylerinin kadmiyuma maruz kalabileceği uyarısında bulunmuştur³. Bu düşünce ile "Cd Kontaminyonunu Eve götürme / taşıma" yaklaşımı için öneriler getirmiştir:

- "Arabaya binmeden veya eve gitmeden önce işte ayakkabı ve kıyafetleri değiştirin. Kirli iş kıyafetlerini ve ayakkabılarını plastik bir torbaya koyun.
- İşten ayrılmadan önce yüzünüzü ve ellerinizi yıkayın.
- Eve geldikten hemen sonra (veya işten ayrılmadan önce) duş alın ve saçları yıkayın.
- İş kıyafetlerini diğer tüm kıyafetlerden ayrı olarak yıkayın ve artık kadmiyumu durulamak için çamaşır makinesini tekrar çalıştırın."

Amerikan Resmi Endüstriyel Hijyen Uzmanları Konferansı (American Conference of Governmental Industrial Hygienists, ACGIH), biyolojik izleme sonuçlarını değerlendirmek için kılavuz değerler olarak Biyolojik Maruziyet İndeksleri (BEI[®]) geliştirmektedir. BEI[®] genellikle neredeyse tüm çalışanların olumsuz sağlık etkileri yaşamaması gereken bir konsantrasyonu gösterir. ACGIH, 5µg / g kreatinin idrarında kadmiyum ve inorganik kadmiyum bileşikleri için bir BEI[®] ve 5 µg / L'lik kanda bir BEI benimsemiştir³.

Çevre Koruma Ajansı (Environmental Protection Agency, EPA), içme suyunda 0,04 mg/L konsantrasyonda 10 güne kadar kadmiyuma maruz kalmanın bir çocukta; içme suyunda ömür boyu 0,005 mg/L kadmiyuma maruz kalmanın erişkinlerde herhangi bir olumsuz etkiye neden olmasının beklenmediğini belirlemiştir^{14,22}.

Gıda ve İlaç Ajansı (Food and Drug Agency) tüketici ürünlerinden şişelenmiş sudaki kadmiyum seviyelerinin 0,005 mg/L'yi geçmemesi gerektiğini belirlemiştir^{14,22}.

Bunların dışında toplumun kadmiyum maruz kalımından korunması için önerilen başlıca önlemler şunlardır²²:

- Çocukların pillerle oynamasına izin verilmemelidir. Nikel-kadmiyum piller uygun şekilde atık kutularına atılmalı, atıklar uygun şekilde toplanarak yine uygun yöntemlerle imha edilmelidir.
- Kadmiyum tütün dumanının bileşenleri arasındadır. Çocuklara ve diğer aile üyelerine kadmiyum maruz kalımını sınırlamak için ev veya araç içi gibi kapalı alanlarda sigara içmekten kaçınmalı, sigara kullananların sigarayı bırakması desteklenmelidir. Sigarasız kampüs gibi diğer toplumsal çabalar da desteklenmelidir.
- Kadmiyum ile çalışanlar, kadmiyum içeren tozu giysileri, cildi, saçları veya aletleri aracılığıyla eve taşımaktan kaçınmak için tüm güvenlik önlemlerine etkin şekilde uymalıdır.
- Dengeli bir diyet de vücuda yiyecekler ve içecekler aracılığıyla alınması olası kadmiyum miktarını azaltabilir.

Kaynaklar:

1. IARC. WHO. Cadmium and Cadmium Compounds. 2018.
<https://monographs.iarc.who.int/wp-content/uploads/2018/06/mono100C-8.pdf>
2. Hocaoglu-Özyiğit A, Genç BN. Cadmium in Plants, Humans and the Environment. *Frontiers in Life Sciences and Related Technologies*, 2020;1(1):12-21.
<https://dergipark.org.tr/tr/pub/flsrt/issue/56859/781913>
3. Tox Guide For Cadmium. CAS#7440-43-9 October 2012.
<https://www.atsdr.cdc.gov/toxguides/toxguide-5.pdf>
4. Cadmium. U.S. Department of Labor Occupational Safety and Health Administration (OSHA 3136-06R), 2004
5. Bernhoft RA. Cadmium toxicity and treatment. *Scientific World Journal*, 2013;394652. doi: 10.1155/2013/394652.
6. Cadmium Compounds (A).
<https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-09/documents/cadmium-compounds.pdf>
7. Cadmium-ToxFAQs. CAS # 7440-43-9.
<https://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tfacts5.pdf>
- 8 Public Health Statement Cadmium. CAS#7440-43-9
<https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp5-c1-b.pdf>
9. Information For Health Care Professionals Cadmium Exposure & Toxicity. Section of Environmental Epidemiology & Toxicology Office of Public Health, Louisiana Department of Health 2017. https://ldh.la.gov/assets/oph/Center-EH/envepi/Heavy_Metal/Documents/Cadmium_for_Health_Providers_Final_2017.pdf
10. Sharma H, Rawal N, Mathew BB. The Characteristics, Toxicity And Effects Of Cadmium. *International Journal of Nanotechnology and Nanoscience*, 2015; 3:1-9.
11. Cadmium.
<https://www.britannica.com/science/cadmium>
12. Genchi G, Sinicropi MS, Lauria G, Carocci A, Catalano A. The Effects of Cadmium Toxicity. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2020; 17:3782; doi:10.3390/ijerph17113782
13. Cadmium and Cadmium Compounds. CAS No. 7440-43-9 (Cadmium). Report on Carcinogens, Fifteenth Edition. National Toxicology Program, Department of Health and Human Services.
<https://ntp.niehs.nih.gov/sites/default/files/ntp/roc/content/profiles/cadmium.pdf>
14. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Case Studies in Environmental Medicine (CSEM) Cadmium Toxicity. 2011.
<https://www.atsdr.cdc.gov/csem/cadmium/docs/cadmium.pdf>
15. Cadmium Review. Nordic Council of Ministers. Report no. 1, Issue no. 04. 2003.
<https://www.who.int/publications/m/item/cadmium-review>
16. Hezbullah M, Sultana S, Chakraborty SR, Patwary MI. Heavy metal contamination of food in a developing country like Bangladesh: An emerging threat to food safety. *Journal of Toxicology and Environmental Health Sciences*, 2016;8(1):1-5.
17. Filippini T, Cilloni S, Malavolti M, Violi F, Malagoli C, Tesaro M, et al. Dietary intake of cadmium, chromium, copper, manganese, selenium and zinc in a Northern Italy community. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2018;50:508-517.
18. Aslan R. Zinde ve sağlıklı bir hayat için kadmiyuma dikkat. *Ayrıntı Dergisi*, 2020;7(82):51-56.
19. UNEP. Final Review of Scientific Information on Cadmium. United Nations Environment Programme, 2010. pp. 201.
20. Li F, Qiu ZZ, Zhang JD, Liu WC, Liu CY, Zeng GM. Investigation, pollution mapping and simulative leakage health risk assessment for heavy metals and metalloids in groundwater from a typical brownfield, Middle China. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2017;14:768. doi: 10.3390/ijerph14070768

21. WHO. Guidelines for Drinking Water Quality, 4 ed. World Health Organization, 2011. Geneva.
22. Fourth National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals, Updated Tables, February 2015.
https://www.cdc.gov/biomonitoring/pdf/fourthreport_updatedtables_feb2015.pdf
23. Aoshima K. Itai-itai disease: renal tubular osteomalacia induced by environmental exposure to cadmium - historical review and perspectives. *Soil Sci Plant Nutr*, 2016; 62:319–326.
<https://doi.org/10.1080/00380768.2016.1159116>
24. WHO. Preventing disease through healthy environments: exposure to cadmium: a major public health concern. 2019.
<https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/329480/WHO-CED-PHE-EPE-19.4.3-eng.pdf>
25. Kubier A, Wilkin RT, Pichler T. Cadmium in soils and groundwater: A review. *Appl Geochem*. 2019;108:1-16. doi: 10.1016/j.apgeochem.2019.104388.
26. Pan JL, Plant JA, Voulvoulis N, Oates CJ, Ihlenfeld C. Cadmium levels in Europe: implications for human health. *Environ Geochem Hlth*, 2010;32:1–12. doi: 10.1007/s10653-009-9273-2.
27. Prozialeck WC, Edwards JR. Mechanisms of cadmium-induced proximal tubule injury: new insights with implications for biomonitoring and therapeutic interventions. *J Pharmacol Exp Ther*, 2012;343(1):2-12. doi: 10.1124/jpet.110.166769
28. Arain MB, Kazi TG, Baig JA, Afridi HI, Sarajuddin, Brehman KD, Panhwar H, Arain SS. Co-exposure of arsenic and cadmium through drinking water and tobacco smoking: risk assessment on kidney dysfunction. *Environ Sci Pollut Res*, 2015;22:350–357. Doi: 10.1007/s11356-014-3339-0
29. Wang XY, Yang H, Wang MG, et al. Trehalose protects against cadmium-induced cytotoxicity in primary rat proximal tubular cells via inhibiting apoptosis and restoring autophagic flux. *Cell Death Dis*, 2017;8:e3099.
<https://doi.org/10.1038/cddis.2017.475>
30. Ganguly K, Levänen B, Palmberg L, Åkesson A, Lindén A. Cadmium in tobacco smokers: a neglected link to lung disease? *European Respiratory Review*, 2018;27: 170122.
doi: 10.1183/16000617.0122-2017
31. Richter P, Faroon O, Pappas RS. Cadmium and Cadmium/Zinc Ratios and Tobacco-Related Morbidities. *Int J Environ Res Public Health*, 2017;14:1154.
<https://doi.org/10.3390/ijerph14101154>
32. IARC. Cadmium and Cadmium Compounds. 3. Studies of Cancer in Experimental Animals.
https://publications.iarc.fr/_publications/media/download/1970/1cc1abea90cc1eb09ab516f13cc9d3e350fd1228.pdf
33. Ibrahim KS, Beshir S, Shahy EM, Shaheen W. Effect of Occupational Cadmium Exposure on Parathyroid Gland. *Open Access Maced J Med Sci*. 2016;4(2):302-6. doi: 10.3889/oamjms.2016.042.
34. Taha MM, Mahdy-Abdallah H, Shahy EM, Ibrahim KS, Elserougy S. Impact of occupational cadmium exposure on bone in sewage workers, *International Journal of Occupational and Environmental Health*, 2018;24:3-4, 101-108. doi: 10.1080/10773525.2018.1518745
35. Arakelyan HS. Itai-itai Disease - Cadmium Poisoning.
https://www.researchgate.net/publication/353636027_Itai-itai_Disease_-_Cadmium_Poisoning
36. Khan MA, Khan S, Khan A, Alam M. Soil contamination with cadmium, consequences and remediation using organic amendments. *Sci Total Environ*, 2017;601: 1591–1605.
37. Bimonte VM, Besharat ZM, Antonioni A, Cella V, Lenzi A, Ferretti E, Migliaccio S. The endocrine disruptor cadmium: a new player in the pathophysiology of metabolic diseases. *J Endocrinol Invest*, 2021;44(7):1363-1377. doi: 10.1007/s40618-021-01502-x.
38. Fagerberg B, Barregard L. Review of cadmium exposure and smoking-independent effects on atherosclerotic cardiovascular disease in the general population. *J Intern Med*, 2021; 290:1153–1179.
39. Nguyen HD, Kim MS. Cadmium, lead, and mercury mixtures interact with non-alcoholic fatty

- liver diseases. *Environmental Pollution* 2022;**309**:119780. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119780>
40. Chung SM, Moon JS, Yoon JS, Won KC, Lee HW. The sex-specific effects of blood lead, mercury, and cadmium levels on hepatic steatosis and fibrosis: Korean nationwide cross-sectional study. *J Trace Elem Med Biol*, 2020;**62**:126601. doi: 10.1016/j.jtemb.2020.126601.
41. Huang R, Pan H, Zhou M, Jin J, Ju Z, Ren G, Shen M, Zhou P, Chen X. Potential liver damage due to co-exposure to As, Cd, and Pb in mining areas: Association analysis and research trends from a Chinese perspective. *Environ Res*, 2021;**201**:111598. doi: 10.1016/j.envres.2021.111598
42. Yang Q, Zhu J, Luo X, Li F, Cong L, Wang Y, Sun Y. Melatonin attenuates cadmium-induced ovulatory dysfunction by suppressing endoplasmic reticulum stress and cell apoptosis. *Reproductive Biology and Endocrinology*, 2019;**17**(1):61. doi: 10.1186/s12958-019-0502-y
43. Li X, Guo J, Jiang X, Sun J, Tian L, Jiao R, et al. Cyanidin-3-O-glucoside protects against cadmium-induced dysfunction of sex hormone secretion via the regulation of hypothalamus-pituitary-gonadal axis in male pubertal mice. *Food and Chemical Toxicology*, 2019;**129**, 13-21. doi: 10.1016/j.fct.2019.04.033
44. Zhang Y, Li S, Li S. Relationship between cadmium content in semen and male infertility: a meta-analysis. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019;**26**(2):1947-195. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3748-6>
45. Zhang X, Xu Z, Lin F, Wang F, Ye D, Huang Y. Increased oxidative DNA damage in placenta contributes to cadmium-induced preeclamptic conditions in rat. *Biological Trace Element Research*, 2016;**170**(1):119-127. doi: 10.1007/s12011-015-0438-9
46. Samuel JB, Stanley JA, Princess RA, Shanthi P, Sebastian MS. Gestational cadmium exposure-induced Ovotoxicity delays puberty through oxidative stress and impaired steroid hormone levels. *J Med Toxicol*, 2011;**7**:195–204. doi: 10.1007/s13181-011-0143-9.
47. Mohanty AF, Farin FM, Bammler TK, MacDonald JW, Afsharinejad Z, Burbacher TM, Siscovick DS, Williams MA, Enquobahrie DA. Infant sex-specific placental cadmium and DNA methylation associations. *Environ Res*, 2015;**138**:74-81. doi: 10.1016/j.envres.2015.02.004
48. Geng HX, Wang L. Cadmium: Toxic effects on placental and embryonic development. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2019;**67**:102-107. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2019.02.006>
49. Sato TJ. Analysis of Palatogenesis in the Mouse with Exencephaly Induced by Cadmium Chloride. *Congenital Anomalies*, 1994;**34**:53-63. <https://doi.org/10.1111/j.1741-4520.1994.tb00271.x>
50. Robinson JF, Yu X, Hong S, Griffith WC, Beyer R, Kim E, Faustman EM. Cadmium-induced differential toxicogenomic response in resistant and sensitive mouse strains undergoing neurulation. *Toxicol Sci*. 2009;**107**(1):206-19. doi: 10.1093/toxsci/kfn221.
51. Olszowski T, Baranowska-Bosiacka I, Rębacz-Maron E, Gutowska I, Jamioł D, Prokopowicz A, Goschorska M, Chlubek D. Cadmium Concentration in Mother's Blood, Milk, and Newborn's Blood and Its Correlation with Fatty Acids, Anthropometric Characteristics, and Mother's Smoking Status. *Biol Trace Elem Res*. 2016 Nov;**174**(1):8-20. doi: 10.1007/s12011-016-0683-6.
52. Honda R, Tawara K, Nishijo M, Nakagawa H, Tanebe K, Saito S. Cadmium exposure and trace elements in human breast milk. *Toxicology*, 2003;**186**:255–259. doi: 10.1016/s0300-483x(03)00002-7
53. Thompson J, Bannigan J. Cadmium: toxic effects on the reproductive system and the embryo. *Reprod Toxicol*, 2008;**25**(3):304-15. doi: 10.1016/j.reprotox.2008.02.001.
54. Nishijo M, Nakagawa H, Honda R, et al Effects of maternal exposure to cadmium on pregnancy outcome and breast milk *Occupational and Environmental Medicine* 2002;**59**:394-397.

55. Buha A, Matovic V, Antonijevic B, Bulat Z, Curcic M, Renieri EA, Tsatsakis AM, Schweitzer A, Wallace D. Overview of Cadmium Thyroid Disrupting Effects and Mechanisms. *Int J Mol Sci*, 2018;19(5):1501. doi: 10.3390/ijms19051501.
56. Byrne C, Divekar SD, Storch GB, Parodi DA, Martin MB. Cadmium-a metalloestrogen? *Toxicol Appl Pharmacol*. 2009;238(3):266-71. doi: 10.1016/j.taap.2009.03.025.
57. Aquino NB, Sevigny MB, Sabangan J, Louie MC. The role of cadmium and nickel in estrogen receptor signaling and breast cancer: metalloestrogens or not? *J Environ Sci Health C*, 2012; 30(3):189–224. <https://doi.org/10.1080/10590501.2012.705159>
58. Waalkes MP, Rehm S. Cadmium and prostate cancer. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 1994; 43:3, 251-269, DOI: [10.1080/15287399409531920](https://doi.org/10.1080/15287399409531920) (abstract)
59. Eriksen KT, Halkjær J, Meliker JR, McElroy JA, Sørensen M, Tjønneland A, Raaschou-Nielsen O. Dietary cadmium intake and risk of prostate cancer: a Danish prospective cohort study. *BMC Cancer*, 2015;26(15):177. doi: 10.1186/s12885-015-1153-9.
60. Wang B, Du Y. Cadmium and its neurotoxic effects. *Oxid Med Cell Longev*. 2013;2013:898034. doi: 10.1155/2013/898034.
61. Aljelehawy QHA. Effects of the lead, cadmium, manganese heavy metals, and magnesium oxide nanoparticles on nerve cell function in Alzheimer's and Parkinson's diseases. *Cent Asian J Med Pharm Sci Innov*, 2022;2(1):25-36. doi: https://www.cajmpsi.com/article_144439.html
62. Wang B, Li Y, Shao C, Tan Y, Cai L. Cadmium and Its Epigenetic Effects. *Current Medicinal Chemistry*, 2012;19(16):2611-2620. doi: <https://doi.org/10.2174/092986712800492913> (abstract).
63. Huff J, Lunn RM, Waalkes MP, Tomatis L, Infante PF. Cadmium-induced cancers in animals and in humans. *Int J Occup Environ Health*, 2007;13(2):202-12. doi: 10.1179/oeh.2007.13.2.202.
64. Filipic M. Mechanisms of cadmium induced genomic instability. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis* 2012;733(1-2):69-77. <https://doi.org/10.1016/j.mrfmmm.2011.09.002>
65. Rani A, Kumar A, Lal A, Pant M. Cellular mechanisms of cadmium-induced toxicity: a review, *International Journal of Environmental Health Research*, 2014;24(4):378-399. doi: 10.1080/09603123.2013.835032

BÖLÜM-5: KALAY

Derya Çamur^a

5.1. Genel Özellikler

Kalay yer kabuğunda doğal olarak bulunan bir elementtir¹. Yer kabuğunun yaklaşık %0,001'ini oluşturmaktadır². Simgesi Sn, atom numarası 50, atom ağırlığı 118,7'dir. Oda sıcaklığında katıdır. Erime noktası 231,93°C, kaynama noktası 2602°C'dir. Sn sembolü, kurşun içeren alaşımlar için Latince'de kullanılan stannum sözcüğünden köken almaktadır²⁻⁴.

Kalay gümüşü beyaz renkte, yumuşak, biçimlendirilebilir ve oldukça kristalli yapıda bir metaldir¹⁻³. Kalay çubuğu büküldüğünde bu kristallerin kırılmasına bağlı olarak "kalay çılgılığı" olarak adlandırılan ses duyulur^{2,3}. Kalay suya dayanıklıdır, suda çözünmez ancak güçlü asitler, alkaliler ve asit tuzlarına karşı dayanıksızdır^{2,5}.

Kalay elementinin normal basınç altında iki formu vardır: Gri (alfa) kalay, beyaz (beta) kalay. Gri kalay 13,2°C'nin altındaki sıcaklıklarda kararlıdır. Isınıp 13,2°C'e ulaştığında yavaş yavaş beyaz kalaya dönüşür. Beyaz kalay metalin tipik formudur. Gri kalayın çok az kullanım alanı varken, beyaz kalayın çok sayıda kullanım alanı vardır. Beyaz kalayın sıcaklığı 13,2°C'nin altına düşerse yavaş yavaş gri kalaya dönüşür. Beyaz kalaya az miktarda antimon ya da bizmut eklenirse bu değişim önlenir².

Kalay diğer kimyasallarla birleşerek inorganik ve organik kalay bileşiklerini oluşturur. Klor, kükürt ya da oksijen ile birleştiğinde kalay klorür, kalay sülfid, kalay oksit gibi inorganik kalay bileşikleri ortaya çıkar. İnorganik kalay bileşikleri yer kabuğunda az miktarda bulunur. Kalay karbonla birleştiğinde ise dibütil kalay, tribütil kalay, trifenil kalay gibi organik kalay bileşikleri oluşur^{1,3}.

Kalay çevresel ortamda doğal olarak bulunduğu gibi, madencilik, kömür ve petrolün yanması, kalay bileşiklerinin üretimi ve kullanımı gibi insan faaliyetleri sonucunda da çevreye salınır¹. Metalik kalay, inorganik kalay bileşikleri ve organik kalay bileşikleri havada, suda, toprakta bulunabilir^{1,3}. Çevreye salınan metalik kalay, hızla inorganik kalay bileşiklerine dönüşür. Bazı inorganik kalay bileşikleri suda çözünür. İnorganik ve organik kalay bileşikleri toprağa ve sudaki parçacıklara bağlanır¹. Organik kalay bileşikleri genellikle insan faaliyetleri kaynaklıdır, çevrede doğal olarak bulunmaz. Organik kalay bileşiklerinin havada, suda, toprakta kalma süresi her bileşik için farklıdır^{1,3}. Suda günler ya da haftalarca, toprakta yıllarca

^a Doç.Dr., Sağlık Bilimleri Üniversitesi Gülhane Tıp Fakültesi Halk Sağlığı Anabilim Dalı.

kalabilir. Organik kalay bileşikleri balıklarda, diğer organizmalarda ve bitkilerde birikebilir. İnorganik kalay çevresel ortamda yok olmaz, şeklini değiştirebilir. Organik kalay bileşikleri güneş ışığı ve bakteriler tarafından inorganik kalay bileşiklerine indirgenebilir. Kalay atmosferde gaz ve duman halinde, toz parçacıklarına tutunmuş olarak bulunur. Havadaki kalay içeren parçacıklar rüzgarla taşınabilir; yağmur ya da karla yeryüzüne inebilir¹.

Arkeolojik kanıtlar, insanların en az 5500 yıldır kalayı kullandığını göstermektedir. Kalay en çok kasiteritten (SnO_2) elde edilir. Kasiteritin karbonla fırında yakılması sonucunda kalay ortaya çıkar. Dünyadaki kalay arzının çoğu Malezya, Bolivya, Endonezya, Zaire, Tayland ve Nijerya'dan gelmektedir. Alaska ve Kaliforniya'da kalay bulunmasına rağmen ABD neredeyse hiç üretim yapmamaktadır². İnorganik kalay bileşikleri dış macunu, parfüm, sabun, renklendiriciler, gıda katkı maddeleri ve boyalarda bulunur. Organik kalay bileşikleri ise plastik, plastik boru, gıda kutusu, boya, ahşap koruyucu, pestisit, fungusit, akarisit ve kemirgen (sıçan ve fare) kovucuların yapımında kullanılır^{1-3,5}.

Kalay korozyonu ve kimyasal etkileşimleri önlemek için diğer metalleri kaplamakta, sırlamakta kullanılır. Örneğin gıdaları korumak için çelik gıda kutularının üzeri kalay ile kaplanır¹⁻³.

Kalay alaşımları çok önemlidir. Yumuşak lehim, harf metali, eriyebilir metal, kurşun-kalay alaşımı, bronz (tunç), pirinç, Babbitt metali, beyaz metal, basınçlı döküm alaşımları ve fosforlu bronz kalay içeren önemli alaşımlardan bazılarıdır^{1,2}.

Cam üzerine püskürtülen kalay tuzları kullanılarak elektriği ileten kaplamalar üretilmektedir. Bunlar panel aydınlatması ve donmayan ön camlar için kullanılmaktadır. İngiliz Pilkington firması tarafından geliştirilen ve 1959 yılında uygulamaya geçirilen yöntemle pencere camı olarak kullanılan düz cam (float glass) üretilmektedir. Pilkington yönteminde cam eriyiği erimiş kalay üzerinde yüzdürülür. Cam yüzeylerin birbirine paralel hatasız üretilmesi sağlanır. Bu yöntem büyük boyutta, düz ve optik netlikte cam plakalarının üretilmesini sağlamıştır².

Çok düşük sıcaklıklarda süper iletken olan kristal kalay-niobium alaşımı, hiç güç kullanmayan süper iletken mıknatısların yapımında kullanılmaktadır. Kalay-niobium telden yapılmış bu tür mıknatıslar yalnızca birkaç kilo ağırlığındadır ve küçük bir pille çalıştırıldığında, büyük bir güç kaynağıyla sürekli olarak çalıştırılan 100 tonluk bir elektromıknatısla karşılaştırılabilir manyetik alanlar üretebilmektedir².

5.2. Maruz Kalım

Kalay ve kalay bileşiklerine maruz kalmanın temel yolu, bu bileşiklerle kontamine olmuş yiyeceklerin tüketilmesidir¹. Kalay gıda endüstrisinde metal kapların kaplanması yaygın olarak kullanılır. Bu nedenle kalay ile kontamine yiyecekler, özellikle metal kaplardaki konserve yiyecekler insanların kalay etkileniminin ana kaynağıdır^{1,6}. Günümüzde gıdaların ambalajlanmasında kullanılan kalay kaplı kutuların %90'ından fazlasında kalayın üzeri bir

cila/lak tabakası ile kaplanmaktadır¹. Bu nedenle metal kaplardaki konserve yiyeceklerde çok az miktarda kalay bulunmaktadır ve bu da zararsızdır².

İçme suyu toplum için önemli bir kalay etkilenim kaynağı değildir. İnorganik ve organik kalay bileşiklerinin miktarı içme suyunda sağlık açısından endişe verici konsantrasyonların çok altındadır. İçme suyunda kalay düzeyinin 1-2 µg/litre'den daha yüksek olması istisnai bir durumdur. Korozyon önleyici etkisi nedeniyle evlerdeki tesisatlarda kalay içeren lehim kullanımının arttığı bilinmektedir⁶.

DSÖ tarafından yayımlanan Uluslararası İçme Suyu Standartları'nın (International Standards for Drinking-water) 1958 ve 1963 basımlarında inorganik kalaya hiç yer verilmemiştir. 1971 yılındaki baskıda kalayın içme suyunda kontrol edilmesi gerektiği, ancak bir sınır değeri belirlemek için yeterli bilgi olmadığı belirtilmiştir. 1984 yılında yayımlanan İçme Suyu Kalitesi Rehberi'nin (Guidelines for Drinking-water Quality) ilk baskısında kalay için herhangi bir işlem yapılmasına gerek olmadığı; 1993 yılı rehberinde düşük toksisitesi nedeniyle inorganik kalay için bir kılavuz değeri belirlenmesinin gerekli olmadığı ifade edilmiştir⁷. Aynı değerlendirme Rehberin 2022 yılında yayımlanan en son baskısında da yer almaktadır⁶. Organik kalay bileşikleri suda çözünmemektedir. İnorganik kalay bileşikleri de çok az çözüldüğünden içme suyunda dikkate değer konsantrasyonlarda inorganik kalay bulunmamaktadır. İnorganik kalayın düşük toksisitesi de göz önüne içme suyunda inorganik kalay için bir kılavuz değeri oluşturulması gerekli görülmemektedir. Sonuç olarak içme suyunda kalay bulunması insan sağlığı için bir tehlike oluşturmamaktadır⁶⁻⁸.

Kalay ve inorganik kalay bileşikleri gastrointestinal sistemden çok az emilime uğramakta, dokularda birikmemekte ve başlıca dışkı yoluyla olmak üzere hızla vücuttan atılmaktadır⁶.

Toplumun organik kalay bileşiklerinden etkilenimin çok düşük düzeyde olması beklenir. Organik kalay bileşikleri için mesleki etkilenim en olası yoldur⁵. Bu bileşiklerin üretildiği ya da kullanıldığı ticari/endüstriyel çalışma ortamlarında ya da tehlikeli atık alanlarının yakınında kalay içeren havayı solunması ya da toza maruz kalmak organik kalay bileşiklerinden etkilenime yol açabilir^{1,5}. Organik kalay bileşiklerinin oral yolla alınmasının olmadığı kabul edilmektedir. Doğrudan temas gerçekleştiğinde bir miktar deriden emilim olabilir. Bazı organik kalay bileşikleri için bunlarla kontamine su ürünlerinin yenmesi ya da evde bunları içeren ürünlerle (plastikler gibi) temas edilmesi bir etkilenim yolu olabilir¹.

5.3. Sağlık Etkileri

İnorganik ve organik kalayın insanlar üzerindeki sağlık etkilerine ilişkin bilgilerin çoğu, işyerinde maruz kalan bireylerle, kontrollü miktarlara maruz kalan gönüllülerle ve kazara ya da kasıtlı olarak maruz kalanlarla yapılan çalışmalardan elde edilmektedir. Gönüllülerle yapılan çalışmalar dışında insanlarla ilgili raporlarda etkilenime ait özellikler genellikle eksiktir. Kalay ve kalay bileşiklerinin başta kemirgenler olmak üzere çeşitli hayvan türlerinde, çoğunlukla oral

yolla alınmasının ardından ortaya çıkan etkileri inceleyen çok sayıda çalışma bulunmaktadır³. Kalayın fare, sıçan ve hamsterlarda teratojenik ya da fetotoksik etkisi gösterilmemiştir⁶.

İnsanlarda kalaya kronik maruz kalmanın sağlık etkilerine ilişkin bir kanıt yoktur⁶.

Kalay ve kalay bileşiklerine maruz kalan çocuklardaki sağlık etkileri konusunda herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Kalay ve kalay bileşiklerinin hayvanlarda anne sütüyle yeni doğana geçip geçmediği bilinmemekte, ancak bazı organik kalay bileşiklerinin plasentayı geçip fetusa ulaşabildiği bilinmektedir¹.

5.3.1. Kalayın Formuna Göre Sağlık Etkileri

İnorganik Kalayın Sağlık Etkileri:

Kronik olarak kalay oksit tozu ya da dumanı gibi inorganik kalaya inhalasyon yoluyla maruz kalan insanlarda, alt solunum yollarını etkileyen ve stannozis olarak adlandırılan bir pnömokonyoz gelişmektedir³.

İnorganik kalay ile kontamine olmuş gıdaları tüketen kişilerde mide bulantısı, kusma ve ishal gibi gastrointestinal etkiler rapor edilmiştir. İnsanlarda yapılan çalışmalarda, inorganik kalayın büyümeyi ve üreme fonksiyonunu etkilediğine, nörotoksik, immünotoksik, mutajenik ya da kanserojen bir ajan olduğuna dair kanıt bulunmamıştır³.

İnorganik kalay toksisitesi ile ilgili hayvanlarda az sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda da etkilenen hedef organlar kesin olarak ortaya konulamamıştır. En çok anemi ve gastrointestinal şişkinlik tanımlanmıştır. İnorganik kalayın üreme fonksiyonu ya da büyüme üzerine olumsuz etkisi bildirilmemiştir. Kalay, bakır, çinko ve demir gibi diğer metallerin metabolizmasını etkilemektedir. Ancak bu metallerin farmakokinetiğinde bir değişim olması durumunda bunun kalay etkilenimine bağlı olup olmadığını göstermek güçtür. İnorganik kalayın kanserojen etkisi de gösterilememiştir³.

Kalay ve kalay bileşiklerinin insanlarda kansere neden olduğuna dair herhangi bir kanıt bulunmamaktadır. Hayvan çalışmalarında da inorganik kalayın karsinojen olduğuna dair bir kanıt ortaya konulamamıştır¹. İnorganik kalay (kalay-II klorür) ile beslenen fareler ve sıçanlarda yürütülen uzun süreli karsinojenite çalışmalarında tümör insidansında artış gözlenmemiştir⁶.

IARC ve EPA metalik kalay ve inorganik kalay bileşiklerini kanserojen olma açısından bir sınıflamaya tabi tutmamıştır¹.

Organik Kalayın Sağlık Etkileri:

Organik kalay bileşikleri olan trimetil kalay ve dimetil kalay buharı karışımına inhalasyon yoluyla akut maruz kalımdan sonra ve trimetil kalayın akut oral alımından sonra rapor edilmiş ölüm vakaları vardır. Fransa'da 1954 yılında etil kalay triiyodür, trietil kalay iyodür ya da tetraetil kalay ile kontamine olduğu düşünülen bir ilacın kullanımından sonra yaklaşık 100 ölüm meydana gelmiştir. Ölümler 6-8 hafta boyunca tahminen 3 g trietilkalay iyodüre maruz kaldıktan sonra olmuştur. Etkilenenlerde baş ağrısı, fotofobi, bilinç değişikliği ve kasılma gibi nörolojik belirti ve bulgular görülmüştür. Bulgular zehirlenmeden yaklaşık 4 gün

sonra ortaya çıkmış, iyileşenlerde en az 4 yıl devam eden tekrarlayan baş ağrısı ve halsizlik söz konusu olmuştur. Kaza ya da kasıtlı olarak trimetil kalay ve trifenil kalayın inhalasyon, oral ya da dermal yolla alınmasıyla ortaya çıkan akut intoksikasyon durumunda yıllarca devam eden nörolojik etkiler görülebilmektedir. Organik kalay bileşikleri insanlarda cilt ve göz tahrişine neden olmaktadır³.

Organik kalay bileşiklerinin insanlarda gelişimsel ve üreme fonksiyonu ile ilgili sorunlara ya da kansere neden olup olmadığını değerlendiren herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Hayvanlarda yapılan inhalasyon yoluyla orta süreli (15-364 gün) etkilenim çalışmalarından elde edilen sınırlı veriler, organik kalay bileşiklerinin akciğerlerde değişikliklere, solunum yollarında, ciltte ve gözlerde tahrişe, karaciğer ve böbreklerde etkilere neden olabileceğini göstermektedir. İnhalasyon yoluyla etkilenimin aksine hayvanlarda oral yolla etkilenimi inceleyen çalışmalar daha fazladır. Bu çalışmalar trimetil kalay ve trietil kalay bileşiklerinin esas olarak nörotoksik; tributil kalay, dibutil kalay ve dioktil kalayın immünotoksik olduğunu göstermektedir. Oral olarak organik kalay bileşiği verilen hayvanlarda hepatik ve hematolojik etkiler de tanımlanmıştır. Trifenil kalay, dibutil kalay ve tributil kalay hamile kemirgenlere verildiğinde gelişimsel ve üreme fonksiyonu üzerine etkileri olmuştur^{1,3}. Organik kalay bileşiklerinin genotoksik etkisine ilişkin çalışmaların sonuçları kalay bileşiğine ve teste bağlı olarak farklılık göstermektedir³.

Sıçan ve farelerde yapılan bir çalışmada, bir organik kalay bileşiği olan trifenil kalay hidroksitin uzun süreli oral uygulamadan sonra hayvanlarda kansere neden olabileceği gösterilmiştir¹.

EPA'nın bir organik kalay bileşiği olan tributil kalay oksit için insanda kanserojen olarak sınıflandırılmayacağı şeklinde bir raporlaması bulunmaktadır^{3,9}.

5.3.2. Kalayın Sistemler Üzerine Etkileri

İmmünolojik ve Lenforetiküler Etkiler:

Çevresel ortamda bulunan kalay ya da organik kalay bileşiği konsantrasyonlarının insanlarda bağışıklık sistemi üzerine etkisini değerlendiren çalışma bulunmamaktadır. Sıçanlar yüksek konsantrasyonlarda (>2 mg/kg/gün) tribütil ve dibütil kalay bileşiklerine akut olarak maruz kaldığında bağışıklık yanıtının etkilendiği görülmüştür^{1,3}. Kalay ve bileşiklerine maruz kalan insanlarda immünolojik yanıt üzerinde olumsuz bir etki gösterilmiş olmasa da sıçan timusundaki aşırı hassasiyet ve enfeksiyona karşı direnç azalması bu kimyasallara yüksek konsantrasyonlarda ya da uzun süre maruz kalan insanlarda benzer etkilerin oluşabileceğini düşündürmektedir³.

Nörolojik Etkiler:

Hayvanlarda çeşitli organik kalay bileşiklerine oral maruz kalım sonrasında bazı nörolojik etkiler tanımlanmıştır. Bu bileşikler arasında trietil kalay ve trimetil kalay en güçlü nörotoksik olanlardır. Bu iki bileşik deney hayvanlarında en kapsamlı araştırılan organik kalay bileşikleridir. Hayvan çalışmalarından elde edilen sonuçlar, insanlarda trimetil kalay ve trietil

kalaya maruz kalma vakalarında bildirilen bulguları doğrulamıştır³. Trimetil kalay ve trietil kalay gibi bazı organik kalay bileşiklerini solumak ya da bunlarla cilt teması sonucunda beyin ve nörolojik sistem etkilenebilir, ağır vakalar ölümlü sonuçlanabilir¹. Trietil kalay beyin ve omurilik ödeme neden olmaktadır. Bu durum, 1954 yılında Fransa'da kaza sonucu meydana gelen ve ölümlü sonuçlanan zehirlenme vakalarında tespit edilmiştir. Benzer bulgular 1 mg/kg/gün ve üzerindeki dozlara maruz kalan hayvanlarda da saptanmıştır. Beyinde meydana gelen morfolojik değişiklikler saldırganlık (hem insanlarda hem de hayvanlarda), hafıza kaybı ve tepkisizlik gibi davranışsal değişikliklere yol açmaktadır. Bazı nörolojik bulgular yıllarca sürebilmektedir. Düşük düzeyde trimetil kalay ya da trietil kalaya uzun süre maruz kalan bir topluluk söz konusu olmamıştır. Bu nedenle toplumun etkilenimini değerlendirmek için bir izleme verisi de bulunmamaktadır. Çevresel ortamdaki dozlarda organik kalay etkilenimin insanlarda olumsuz nörolojik etkilere neden olması olası değildir³.

Üreme Fonksiyonu ve Gelişim Üzerine Etkiler:

İnorganik ya da organik kalay bileşiklerinin insanlarda üreme fonksiyonu ya da gelişim üzerine etkilerine ilişkin veri bulunmamaktadır^{1,3}. Yapılan iki çalışma inorganik kalayın kemirgenlerde üreme ve gelişim üzerinde olumsuz bir etkisi olmadığını göstermiştir. Organik kalay bileşiklerinin hayvanlarda üreme ve gelişim üzerine etkilerine ilişkin mevcut bilgilerin çoğu 1990'larda yapılan çalışmalarda elde edilmiştir. Bu etkileri tetikleyen dozlar genellikle >3 mg/kg/gün olarak saptanmıştır³. Organik kalay bileşikleri olan dibütil, tribütil ve trifenil kalayın ise üreme sistemini etkileyebileceği gösterilmiştir¹. Organik kalay bileşiklerinin sıçanlarda embriyotoksik ve teratojenik olduğu kanıtlanmıştır. En sık görülen malformasyon yarı damak ve diğer yüz malformasyonlarıdır³.

Hematolojik Etkiler:

İnorganik ve organik kalay bileşiklerinin insanlardaki hematolojik etkilerine ilişkin bir veri bulunmamaktadır. Kalay demir, bakır, çinko, kalsiyum ve selenyum gibi bir dizi temel mineralin metabolizmasını tam anlaşılmayan biçimde etkilemektedir. Hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalar, diyetteki fazla miktarda kalayın serum demir ve bakır düzeylerini azalttığını göstermiştir. Dolayısıyla sıçanları fazla kalay içeren bir diyetle beslemek anemi belirtilerine neden olmuş, bu durum diyetin demir ve/veya bakırla zenginleştirilmesiyle tersine çevrilmiştir. Bundan hareketle demir ya da bakır düzeyi düşük olan kişilerin, aynı zamanda aşırı miktarda kalay tüketmeleri durumunda anemi belirtileri gösterecekleri varsayılabilir. Ancak nispeten düşük çevresel konsantrasyonlar nedeniyle bu durum pek olası görünmemektedir. Organik kalay bileşiklerinin çevresel ortamdaki dozlarına maruz kalan insanlarda anemi belirtilerinin oluşup oluşmadığı bilinmemektedir³.

5.3.3. Kalayın Etkilenim Yoluna Göre Etkileri

İnhalasyon Yoluyla Etkilenim:

Solunum yoluyla etkilenim konusunda yeterli deneysel veri bulunmadığından insanlarda inorganik ve organik kalay bileşikleri için inhalasyon MRD belirlenmemiştir. İnhalasyon

edilen inorganik ve organik kalay bileşiklerinin insan sağlığı üzerindeki etkilerine ilişkin çok az yayın mevcuttur³.

Oral Yolla Etkilenim:

Metalik kalay gastrointestinal emilimi oldukça az olduğundan fazla toksik değildir. İnsan ve hayvan çalışmalarında fazla miktarda inorganik kalay bileşiğinin oral yoldan alınımının mide ağrısı, anemi, karaciğer ve böbrek problemlerine neden olabileceği gözlenmiştir¹.

Konserve içeceklerde (150 mg/kg'ın üzerinde) ya da diğer konserve yiyeceklerde (250 mg/kg'ın üzerinde) bulunan yüksek konsantrasyonda kalay insanlar üzerindeki ana etkisi akut mide tahrişi olmuştur⁶.

Dermal Yolla Etkilenim:

İnorganik ve organik kalay bileşikleri ciltte ve gözlerde tahrişe neden olabilir¹.

5.4. Sağlık ve Güvenlik Uygulamaları

Tahmini minimum risk düzeyi (MRD), kanser dışı sağlık etkileri temel alınarak; inhalasyon ve oral yolla akut (14 gün veya daha az), orta (15-364 gün) ve kronik (365 gün veya daha fazla) süreli etkilenimler için hesaplanabilir. Cilt yoluyla etkilenim için MRD hesaplanamamaktadır³.

İnorganik ve organik kalay bileşiklerine inhalasyon yoluyla maruz kalmaya ilişkin yeterli deneysel veri mevcut olmadığından inhalasyon için MRD belirlenememiştir³.

İnorganik kalay ve bazı organik kalay bileşikleri için belirlenmiş olan oral MRD düzeyleri Tablo-5.1'de verilmiştir³.

Tablo-5.1: Bazı kalay bileşikleri için oral MRD düzeyleri.

	MRD (mg/kg/gün)	
	Orta süreli (15–364 gün)	Kronik (365 günden uzun)
İnorganik kalay bileşikleri	0,3	-
Organik kalay bileşikleri		
<i>Dibütil kalay diklorür</i>	0,005	-
<i>Tribütil kalay</i>	0.0003	-
<i>Tribütil kalay oksit</i>	-	0.0003
<i>Dibütil kalay</i>	0,005	-

JECFA tarafından 1989 yılında kalayın akut gastrointestinal tahrişe neden olduğundan hareketle Tolerable Daily Intake (TDI) 2 mg/kg, Provisional Tolerable Weekly Intake (PTWI) 14 mg/kg olarak belirlenmiştir. Bu miktar gıdalarda yaklaşık 200 mg/kg sınır değere denk gelmektedir. JECFA bu düzeyi 2000 yılında da teyid etmiştir⁶.

Avrupa Komisyonu Gıda Bilimsel Komitesi 2001 yılında, konserve içeceklerde 150 mg/kg, diğer konserve gıdalarda 250 mg/kg üzerindeki inorganik kalayın bazı bireylerde mide tahrişine neden olabileceğini rapor etmiştir¹⁰.

Avrupa Komisyonu (EC) 1881/2006 sayılı tüzüğünde gıdalarda kabul edilebilir kalay miktarına ilişkin sınırlar yer almaktadır (Tablo-5.2)¹¹.

Tablo-5.2: Gıdalarda bulunabilecek maksimum inorganik kalay miktarı^{10,11}

Gıdalar	Maksimum miktar (mg/kg)
İçecek dışındaki konserve gıdalar	200
Teneke kutu içindeki içecekler	100
Bebekler ve küçük çocuklar için konserve bebek mamaları ve işlenmiş tahıl bazlı gıdalar (kurutulmuş ve toz haline getirilmiş olanlar hariç)	50
Konserve bebek mamaları ve devam mamaları (bebek sütü ve devam sütü dahil), kurutulmuş ve toz ürünler hariç	50
Özel tıbbi amaçlı konserve diyet gıdalar (özellikle bebeklere yönelik) kurutulmuş ve toz haline getirilmiş ürünler hariç	50

Gıdalarda olabilecek en yüksek kalay düzeyi FAO tarafından 200 mg/kg olarak belirlenmiştir¹². Avustralya ve Yeni Zelanda'da tüm konserve gıdalarda kalay için (yiyecek içecek ayrımı yapılmaksızın) üst limit 250 mg/kg'dır¹¹. Çin'de konserve meyve, sebze ve ette kalay için üst limit 250 mg/kg; meyve ve sebze sularında 200 mg/l'dir¹¹. Türkiye'de Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliğindeki düzenleme de 1881/2006 sayılı Avrupa Komisyonu (EC) tüzüğü ile aynıdır¹³. FDA bazı organik kalay bileşiklerinin kaplamalarda ve plastik gıda ambalajlarında kullanımını düzenlemektedir. FDA aynı zamanda inorganik bir kalay bileşiği olan kalay klorürün gıda katkı maddesi olarak kullanımına ilişkin sınırlar da belirlemiştir¹.

Trialkil ve triaril kalay bileşikleri biyosidal ürün olarak kullanılmaktadır. Bu konuda dikkatli olunmalıdır².

İşyerleri için OSHA tarafından belirlenen sınır değerler metreküp hava başına aşağıdaki gibidir¹:

- Organik kalay bileşikleri için 0,1 mg/m³
- İnorganik kalay bileşikleri (oksitler hariç) için 2,0 mg/m³

Ülkemizde, Kimyasal Maddelerle Çalışmalarda Sağlık ve Güvenlik Önlemleri Hakkında Yönetmelik'te belirtilen mesleki maruziyet sınır değeri inorganik kalay bileşikleri için sekiz saatlik çalışma süresi için ölçülen ve hesaplanan zaman ağırlıklı ortalama değer yani TWA 2 mg/m³tür¹⁴.

Kalay çevresel ortamda doğal olarak bulunduğu için etkilenimden kaçınmak mümkün değildir. Ancak metal kaplarda satılan konserve ürünlerin tüketimini azaltmak, organik kalay bileşikleri ile kontamine olabilecek yerlerden gelen su ürünleri tüketimini azaltmak ve organik kalay bileşikleri içeren silikon kaplı pişirme kağıdı gibi ev ürünleriyle teması azaltmak yararlı olacaktır¹.

Kaynaklar:

1. ATSDR. Tin and Compounds.
<https://wwwn.cdc.gov/TSP/substances/ToxSubstance.aspx?toxid=98>
2. Tin.
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/Tin>
3. Toxicological Profile For Tin and Tin Compounds. U.S. Department Of Health And Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2005.
<https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp55.pdf>
4. Tin. <https://www.rsc.org/periodic-table/element/50/tin#history>
5. Organo-tin compounds.
<https://www.dccew.gov.au/environment/protection/npi/substances/fact-sheets/organo-tin-compounds>
6. Guidelines for Drinking-Water Quality: Fourth Edition Incorporating the First and Second Addenda. WHO.
<https://www.who.int/publications/i/item/9789240045064>.
7. Histories of Guideline Development for the Fourth Edition.
https://cdn.who.int/media/docs/default-source/wash-documents/wash-chemicals/inorganic-tin-history.pdf?sfvrsn=1a1fd2a5_4
8. Chemical safety of drinking-water: Assessing priorities for risk management. WHO.2007.
<https://www.who.int/publications/i/item/924154676X>
9. Human Health Noncarcinogen Fact Sheet for Bis(tributyltin) oxide: (Human Health Noncarcinogen - fish ingestion only), Indiana Department of Environmental Management.
<https://www.epa.gov/glicclearinghouse/human-health-noncarcinogen-fact-sheet-bistributyltin-oxide-human-health>
10. Commission Regulation (EC) No 1881/2006. Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:364:0005:0024:EN:PDF>
11. Food Contact Legislation.
<https://www.internationaltin.org/food-contact-legislation/>
12. Health (Tin in Food) Regulations 1993.
<https://faolex.fao.org/docs/pdf/ire28587.pdf>
13. Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği. Resmi Gazete: 29.12.2011/28157 (Mükerrer).
14. Kimyasal Maddelerle Çalışmalarda Sağlık ve Güvenlik Önlemleri Hakkında Yönetmelik. Resmi Gazete: 12.08.2013/28733.

BÖLÜM-6: KOBALT

Ferdi Tanır^a

6.1. Genel Özellikler

Kobalt (Co), 27 atom numaralı ve periyodik tablonun 4. periyodunun 9. grubunda yer alan, atom ağırlığı 58,9332 g/mol olan bir geçiş metalidir. Sert, sünek^b, gümüş gri-mavi/altın sarısı renkte ve ferromanyetik özellik gösteren kısmen nadir bir elementtir. Doğada tek bir kararlı formu ve birçok radyoaktif izotopu bulunmaktadır. Kobalt, arsenitler, sülfürler ve oksitler dahil olmak üzere 70'den fazla doğal olarak oluşan mineralin bir bileşenidir. Tek kararlı ve doğal olarak oluşan kobalt izotopu ⁵⁹Co'dur. Metalik kobalt, Co(0), oda sıcaklığında kararlı/katı formda olan altıgen ve kübik olmak üzere iki allotropik formda bulunur. Kobalt metalinin yoğunluğu 8,9 gr/cm³, erime noktası 1495°C, kaynama noktası 2900°C'dir ve yanıcı ve kendiliğinden tutuşabilen katı madde özelliğindedir. Aynı periyotta bulunan demir ve nikel ile benzer özelliklere sahiptir ve demir gibi mıknatıslanabilir^{1,2}.

Kobaltın bronz çağından beri seramik, cam ve kristali renklendirmek için kullanıldığı bilinmektedir. Günümüze kadar korunabilmiş antik Mısır heykelleri ve Pers mücevherleri incelenmiş ve kobaltın renklendirmede kullanıldığı tespit edilmiştir. Kobalt adı, Ortaçağ'da Avrupa'daki madencilerinin kurşun ve kalay madenlerinin üretimi esnasında oluşan, ergimeyen ve metalin kullanılmasını engelleyen katı yapı nedeniyle maden ruhu/şeytan anlamına gelen "Kobold" tanımından almıştır. Kobalt, MÖ 2000'li yıllardan bu yana, bileşikleri cam ve emayede mavi boya olarak kullanılmasına rağmen, element olarak ilk kez 1735'de İsveçli kimyacı Georg Brandt tarafından yeni bir metal olarak tanımlanmıştır ve 1780'de Torbern Bergman tarafından modern yöntemlerle keşfedilen ilk element olmuştur. Brandt, daha önce kobaltla birlikte bizmuttan kaynaklandığı düşünülen camdaki mavi rengin kaynağının kobalt olduğunu da göstermiştir. Kobalt, kimyasal olarak aktiftir ve birçok elementle reaksiyona girebilir. Sürtünmeye ve yüksek ısıya dayanıklı alaşımlar oluşturması ve ferromanyetik özellikler göstermesi nedeniyle birçok endüstriyel uygulamada sert ve dirençli alaşımlar oluşturmak için kullanılmaktadır. Kobaltlı alaşımlar uçak motorları, mıknatıslar ve taşlama-kesme aletleri (bileme-bıçak gibi) gibi bir dizi askeri ve endüstriyel uygulamada kullanılır. Ayrıca cam, seramik ve boyalarda pigment, petrol endüstrisinde katalizör, tarımda yetiştirilen ürünler için eser element olarak kullanılmaktadır. Kobalt çok sayıda ticari,

^a Prof.Dr., Çukurova Üniversitesi Tıp Fakültesi Halk Sağlığı Anabilim Dalı.

^b Bir malzemenin çekme yatkınlığı olarak tanımlanan mekanik bir özelliği.

endüstriyel ve askeri uygulamada kullanılmakla beraber küresel bazda, kobaltın en büyük kullanımı şarj edilebilir pil elektrotlarındadır¹⁻⁴. Tıp alanında, manyetik rezonans-MR görüntüleme, metal eklem protezlerinde ve non-viral DNA taşıyıcısı olarak kullanılmaktadır⁵⁻⁷. 20. yüzyıla kadar kullanım alanları sınırlı olduğu için dünyada kobaltın ticari talebi düşük kalmıştır. Özellikle İkinci Dünya Savaşı'ndan sonra, jet motorları, gaz türbinleri, pil ve süper katalizörlerin üretiminde kullanılmaya başlanmasından sonra piyasada kobalt talebi sürekli artmaya başlamıştır^{8,9}. Kobaltın radyoaktif izotopu, kanser tedavisinde ve tıbbi malzemelerin sterilizasyonunda, gıda endüstrisinde ise yiyeceklerin sterilizasyonu ve raf ömürlerinin uzatılmasında da kullanılmaktadır⁴.

Günümüzde kobaltın %15'i sert metal üretimi için kullanılmaktadır. Sert metaller genellikle %70-95 tungsten ve %5-30 kobalttan oluşan alaşımlardır. Dünyanın en fazla kobalt üreten üç ülkesi 2019 yılı itibarı ile Kongo (dünyadaki tüm üretimin >%70), Rusya (%4) ve Avustralya (%3,6) olarak sıralanmaktadır. Dünya kobalt madenciliğinde İsveç de ön sıralarda yer almaktadır¹⁰.

Kobaltın en yaygın radyoaktif izotopu kobalt-60'tır (Co-60). Kobalt-60, nükleer reaktör operasyonlarının yan ürünüdür. Çelik çubuklar gibi metal yapılar nötron radyasyonuna maruz kaldığında oluşur. CAS (Chemical Abstracts Service-USA) no:7440-48-4'dür, yarı ömrü 5.3 yıldır.

6.1.1. Kobalt Çeşitleri

- Kobalt Asetat (Tetrahidrat)
- Kobalt Hidroksit
- Kobalt Karbonat
- Kobalt Klorür (Heksahidrat)
- Kobalt Metali ve Tozu
- Kobalt Nitrat
- Kobalt Oksit
- Kobalt Sülfat

Kobalt, vücudumuzun işleyişi için gerekli bir eser elementtir. Nükleik asit, aminoasit ve eritrosit sentezinde rol alması ve B12 vitamininin yapısına katılması açısından önemlidir¹¹. Vücudun günlük kobalt ihtiyacının çoğu sebzelerden karşılanmaktadır. En çok çikolata, yeşil yapraklı sebzeler, taze tahıllar, sakatat, kahve, balık ve fındıkta bulunur^{11,12} ve diyetle 3-82 µg/gün kobalt alınmaktadır^{13,14}. Diyetle alınan kobalt iyonu, duodenum ve proksimal jejunumda Divalent Metal Transporter 1 (DMT1) yardımıyla emilir¹⁵. Emilen kobalt, serumda %4 serbest formda, kalanı albümine ve diğer proteinlere bağlı şekilde taşınır¹⁶. Oral yolla alınan kobaltın %72'si değişmeden dışkıyla, %21'i idrarla ve çok az bir kısmı da safra ile atılmaktadır¹⁷. Tütünde bulunan kobalt düzeyi 0,3-2,3 µg/g'dır. Sigara tüketimi sırasında etkilenme miktarı ortalaması 0,5 µg/g'dır.

6.2. Maruz Kalım

Hava, su ve topraktaki kobalt doğal (kayaların ayrışması, orman yangınları, volkanik faaliyetler gibi) ya da antropojenik (fosil yakıt, tarımsal gübre, madencilik faaliyetleri, ağır metal sanayii, kobalt işleme endüstrileri, nükleer santraller) kaynaklı olabilir. Genel popülasyonun günlük yaşamda yüksek doz kobalta maruz kalma nadirdir. Sağlık için tehlikeli dozlarda maruz kalım genellikle ağır metal sanayisinde çalışanlarda görülmektedir. Ancak maden, gübre, nükleer santral ve sert metal endüstrisi atıklarının yakınında yaşayanlar da yüksek doz kobalta maruz kalabilmektedir⁴. Geçmişte tıbbi tedavi için ve gıda endüstrisinde kullanılmasına bağlı yüksek doz kobalt maruz kalım olmuştur. 1950'li yıllarda anemili çocuk ve gebelerin tedavisinde oral kobalt kullanılmıştır¹⁸. 1960'lı yıllarda ABD, Kanada ve bazı Avrupa ülkelerinde biralara köpük stabilizatörü olarak eklenmiştir^{19,20}. Günümüzde tıbbi alanlarda ortopedik implantlarda alaşım olarak, kanser tedavisinde, sterilizasyonda ve bazı tıbbi malzemelerin yapısında kullanılmaktadır.

Kobalta mesleki olarak maruz kalmanın birincil yolu, tozun, dumanın veya sisin veya gaz halindeki kobalt karbonilin solunmasıdır. Ancak, sert metaller ve kobalt tuzları ile dermal temas sistemik alıma neden olabilmektedir. Kobalta mesleki maruz kalım; 1) kobaltın rafine edilmesinde, 2) kobalt tozlarının üretiminde, 3) sert metal, elmas alet ve alaşım endüstrilerindeki kimyasalların, pigmentlerin ve elektroniklerin yapımında, 4) elektroniklerin geri dönüştürülmesi işlerinde olabilmektedir. Mesleki maruz kalım, işyeri ortam havasında, çalışan kanı ve idrarında, otopside akciğer dokusundaki ölçümlerle belgelenmiştir¹.

Kobalta en çok sert metal alaşım üretim endüstrisi çalışanları maruz kalmaktadır. ABD'de 1 milyon, Finlandiya'da ise 1500'den fazla çalışanın iş yerinde kobalta maruz kaldığı tahmin edilmektedir. Özellikle sert metal, kobalt tuzu, manyetik metal alaşım ve pigment üretimi; jet motoru, gaz türbini, pil sanayii ve maden iş kollarında çalışan işçiler yüksek doz kobalta maruz kalabilmektedir^{21,22}. Maruziyet en sık kobalt bileşiklerinin uzun süreli solunması yoluyla olmaktadır^{23,24}. Normal atmosfer kobalt seviyeleri 0.4-2 ng/m³ iken sert metal endüstrisi ortam ölçümlerinde havadaki kobalt seviyeleri 1-300 µg/m³ arasında değişebilmektedir³. Çalışma ortamı havasında en yüksek kobalt konsantrasyonu hurda ve toz işleme, presleme ve sinterleme (metal ve/veya seramik tozlarına termal enerji uygulanması ile yoğunluk kontrollü malzemeler geliştirme prosesi) alanlarında ölçülmüştür^{4,25-28}. İşçiler çalışma ortam havasındaki kobalta solunum yoluyla maruz kalabileceği gibi doğrudan cilt teması ile de maruz kalabilmektedir²⁹⁻³². Örneğin, İsveç'te gaz türbini ve roket sanayiinde çalışan işçiler üzerine yapılan bir çalışmada 0,0013 ila 4,5 µg/cm²/h arasında ciltte kobalt birikimi olduğu gösterilmiştir³¹. Kobaltın sağlam deriden emilimi zordur ancak cilt bütünlüğünün bozulması durumunda emilebilir. Ayrıca yapılan in vitro çalışmalarda, kobaltın ter içinde iyonlaştığını ve bu sayede cilde nüfuz edebileceğini göstermiştir^{4,33,34}.

Mesleki maruz kalmada, kanda veya idrarda bildirilen en yüksek kobalt düzeylerinden bazıları, başarısız tıbbi cihazlarla (kobalt alaşımları içeren özellikle stabil olmayan metalik kalça implantları gibi) ilişkilendirilmiştir. Bu implantlar ve mesleki maruz kalımlar, çevreden veya genel halktan maruz kalmalar için rapor edilenlerden daha yüksektir. Kobalt, maruz kalımdan birkaç gün sonrasına kadar idrarda ve kanda ölçülebilir.

Toplumda kobalt maruz kalımı, ortam havasının solunması, içme suyu ve gıda yoluyla gerçekleşebilse de toplumsal maruz kalımın en büyük kaynağının gıda olduğu bildirilmiştir. Daha yüksek kobalt alımı, reçetesiz veya reçeteli mineral preparatlarının tüketiminden kaynaklanabilmektedir. Kobalt ve kobalt bileşiklerine maruz kalmanın diğer toplumsal kaynakları, başta bulaşık makinesi deterjanları ve nikel metal hidrit piller olmak üzere bazı ev tipi tüketim ürünlerini içermektedir¹.

6.3. Sağlık Etkileri

Kobalt, insanlarda ve hayvanlarda inhalasyon yoluyla yüksek seviyelerde akut maruz kalımda, solunum fonksiyonunda önemli bir azalma, tıkanıklık, ödem ve akciğer kanaması gibi solunum etkilerine neden olur. Solunumla ilgili olarak ayrıca, solunum tahrişi, hırıltı, astım, pnömoni ve fibrozis ile birlikte, inhalasyon yoluyla kobalta kronik (uzun süreli) maruz kalmanın yol açtığı başlıca etkilerdir. Kobalt tuzları yutulursa akut olarak kusma ve karın ağrısı yapabilir. Kronik olarak kobalta maruz kalan insanlarda, kardiyak etkiler, böbrekler, konjonktiva ve karaciğerde konjesyon ile immünolojik etkiler de belirlenmiştir. Kronik etkilenmede ciltte (alerjik dermatit) ve solunum yollarında (astım) alerjik reaksiyonları, "Sert Metal Akciğer Hastalığı-SMAH" adı verilen, geri dönüşü olmayan ve erken ölüme yol açabilen bir durumda akciğer iltihabı ve fibrozu, bazen kalp hastalığı vakaları (kardiyomiyopati), tiroid bezinin büyümesi ile tiroid fonksiyonu üzerinde olası etkiler olabilmektedir³⁵.

6.3.1. Oral Maruz Kalım Sonucu Sağlık Etkileri

1950'li yıllarda anemili çocukların tedavisinde 1.4-1.8 mg/kg/gün kobalt kullanılmış, ancak takiplerde iyot alımında bozulma ve guatr gelişimi gözlenmiştir¹⁸. 1960'lı yıllarda biralara köpük stabilizatörü olarak eklenmiş, ancak sonrasında ağır alkoliklerde kardiyomiyopati, perikardiyal effüzyon ve kalp yetmezliği geliştiği gözlenmiştir. Ancak birada kullanılan kobalt dozunun tek başına buna neden olmadığı, kronik alkol alımına bağlı tiamin eksikliği ve enerji metabolizma bozukluğu tablosuna eklenerek kardiyomiyopatiye neden olduğu düşünülmüştür. Çünkü bira ile alınabilecek günlük kobalt dozu (10 mg/gün) o dönem anemi için verilen kobalt dozundan (50 mg/gün) daha düşük bulunmuştur^{19,20}. Günümüzde oral yüksek doz alımla ilgili herhangi bir maruz kalım bildirilmemiştir.

Kobalt metaline ve bileşiklerine maruz kalımın kanserojen etkilerle alveol, bronş tümörleri, akut inflamasyon, alveol epitel hiperplazisi, bronşiyal nekroz ve akciğer kanseri

oluşturabileceği öngörülmektedir. Gama radyasyonu ile bozunduğu için, Co-60'a dışarıdan maruz kalmak kanser riskini artırabilir. Yutulan Co-60'ın çoğu dışkıyla atılır, ancak az bir miktarı karaciğer, böbrekler ve kemikler tarafından emilir. Karaciğer, böbrekler veya kemik dokusu tarafından emilen Kobalt-60, gama radyasyonuna dahili maruz kalma nedeniyle kansere neden olabilir. Büyük bir endüstriyel Co-60 kaynağının yanlış kullanımı, cilt yanıklarına, akut radyasyon hastalığına veya ölüme neden olacak kadar büyük bir dış maruz kalıma neden olabilir.

6.3.2. Tıp Alanında Kullanıma Bağlı Sağlık Etkileri

Kobalt alaşımlarının dayanıklılığı ve aşınmazlığı nedeniyle tıp alanında ortopedik implantlarda kullanımı yaygındır. Bu metal alaşımlı ortopedik protezlerden salınan kobaltın zamanla hastaların sistemik dolaşıma karışmasına bağlı endokrin, nörolojik, hematolojik ve kardiyak hasara neden olduğunu gösteren çalışmalar bildirilmiştir. Bazı çalışmalarda kobalt alaşımlarının implant çevresinde sarkomların oluşmasına neden olabileceği ileri sürülmektedir^{36,37}. Kobalt-60 (⁶⁰Co), radyoaktif bir kobalt izotopudur ve sağlık alanında kullanılmaktadır. Ayrıca nükleer santral atık sahalarında çalışanlar da bu radyoaktif formun olumsuz sağlık etkilerine maruz kalabilmektedir. Kobalt-60 izotopuna yüksek doz maruz kalım diğer radyoaktif elementlerin neden olabileceği sağlık riskleriyle benzerdir³.

6.3.3. Solunum Yolu/İnhalasyon Maruz Kalımına Bağlı Sağlık Etkileri

İnsanlarda kobalta solunum yoluyla akut maruz kalımla ilgili veri bulunmamaktadır. Çalışma ortamında en çok kronik solunuma bağlı maruz kalım olmaktadır ve solunum yoluyla kronik maruz kalımın neden olduğu solunum sistemi etkileri iyi bilinmektedir⁴. Kobalt tozlarına 2-17 yıl süreyle 0,007-0,893 mg/m³ arasında solunum yoluyla maruz kalımda tüm hava yolunda irritasyon, akciğer fonksiyonlarında azalma, wheezing, astım, pnömoni ve fibrozis geliştiği gösterilmiştir⁴.

Kobalt, "Sert Metal Akciğer Hastalığı"na da (SMAH-Kobalt Akciğeri) neden olabilmektedir³⁹. Kobaltın vücutta proteinlerle birleşerek hapten rolü oynadığı, immün sistemi uyararak IgA ve IgE salınımını tetiklediği ve bunun da özellikle duyarlı bireylerde astım, egzama ve SMAH gibi hastalıklara neden olduğu düşünülmektedir. SMAH, IgE ile allerjik astım, ekstremsik allerjik alveolit, interstisyel pnömoni gibi farklı klinik tablolarla seyredebilmektedir. Dev hücreli interstisyel pnömoni (DHİP), SMAH için patognomonik kabul edilmektedir ama SMAH olan her vakada DHİP olmayabilir. Morfolojik bulgular, hastalığın dönemi ve kişiye özgün duyarlılığa bağlı olarak değişkenlik gösterebilir SMAH'de meslek öyküsünün, klinik tablonun, radyolojik ve histolojik bulguların, akciğer dokusunda sert metal içeriğinin belirlenmesinin tanısız değeri bulunmaktadır.

Kobalta bağlı toksik belirtiler, esas olarak endüstride kobalt içeren tozların solunmasını takiben bildirilmiştir. İki ana hedef organ deri ve solunum yoludur. Kobaltın kendisi allerjik

dermatit, rinit ve astıma neden olabilir. Öncesinde astım, egzema gibi alerjik hastalıkları olan kişilerde de bu hastalıkların alevlenmesine neden olabilmektedir³⁹⁻⁴¹.

Kardiyomiyopati gelişiminin oral yüksek doz kobalt alımıyla arasındaki ilişki güçlü iken, solunum yoluyla yüksek doz maruz kalımda arasındaki ilişki zayıftır. Yine de yapılan bazı çalışmalarda kronik inhalasyonla maruz kalımda kardiyomiyopatiye, hipertansiyona ve kalp kapak hastalıklarına neden olabildiği gösterilmiştir^{3,42-44}. Uzun dönem kobalt bileşiklerine solunum yoluyla maruz kalan çalışanlarda gelişen karaciğer ve renal organ hasarlarının da kardiyomiyopatiye sekonder geliştiği düşünülmektedir⁴⁵. Kobalt bileşiklerine solunum yoluyla kronik maruz kalım tiroid fonksiyon bozukluklarına da neden olabilmektedir. Yapılan bir çalışmada yarı çözünür kobalta (kobalt-çinko silikat, tahmini konsantrasyonu: 0,05 mg Co/m³) maruz kalan bir grup kadın işçinin serum tiroksin (T4) ve serbest tiroksin (Serbest T4) seviyeleri önemli ölçüde yükselmiş, ancak T3 seviyelerinde bir değişiklik olmamıştır⁴⁶. Kobalt ve bileşiklerine solunum yoluyla kronik maruziyetin hafıza kaybı, nöropatiler, optik atrofi ve çift taraflı sensörinöral işitme kaybı gibi sinir sistemi hasarına yol açtığını gösteren çalışmalar da bulunmaktadır^{47,48}.

Solunum yoluyla kronik kobalta maruz kalım ile kanser ilişkisi, kobaltın metal sanayisi ve diğer işkollarında tungsten karbürle kullanılmasından dolayı, tam kesinleşmemesine rağmen sert metal endüstrisindeki işçiler arasında akciğer kanserinden ölüm oranında artış bulunmuştur⁴⁹. Örneğin, İsveç'te, 1951-1982 yılları arasında, sert metal sanayiinde çalışan 3000 işçi uzun dönem takip edilmiş ve akciğer kanserine bağlı ölümlerin bu kohortta anlamlı olarak daha yüksek olduğu görülmüştür⁵⁰. Bu nedenle IARC-WHO (International Agency for Research on Cancer-World Health Organization/Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı-Dünya Sağlık Örgütü) kobalt alaşımli sert metalleri (tungsten karbür-kobalt) insanlarda "yüksek olasılıkla karsinojen (Grup 2A)" olarak, tungsten içermeyen kobalt metallerini (kobalt sülfat ve diğer kobalt bileşikleri) ise "olasılıkla karsinojen (Grup 2B)" olarak sınıflandırılmıştır⁵¹.

6.3.4. Dermal Maruz Kalım Sonucu Sağlık Etkileri

Çalışanlarda doğrudan temasa bağlı, akut dönemde, cilt ve gözlerde tahriş oluşabilmektedir. Kobalta kronik dermal maruziyet sonucu ise dermatit sık görülmektedir⁵. Kobalt endüstrisinde çalışanlar dışında, içinde kobalt bulunan takıları kullananlar ve kobaltlı implantı bulunanlarda da dermatit gelişebilmektedir^{52,53}. Kobalta bağlı dermatit muhtemelen elementin hapten rolünden kaynaklanmaktadır. Ancak dermatit gelişimine neden olabilecek maruziyet seviyeleri bilinmemektedir. Ayrıca nikel alerjisi olanlarda kobalta karşı da cilt reaksiyonları görülebilmektedir⁵³.

6.3.5. Kobaltın Genotoksik Etkileri

Kararlı kobaltın oral ve dermal maruziyeti nedeniyle kalıtım materyallerine toksik etkisi ile ilgili çalışmalar çok azdır ve sigara, diğer metaller gibi karıştırıcı faktörler ekarte edilememiştir. Ancak in vitro ve hayvan deneylerinde oksidatif stres yoluyla DNA hasarına ve

kromozom bozukluklarına neden olabildiği gösterilmiştir. Radyoaktif kobalt izotopuna maruziyetin ise diğer radyoaktif elementler gibi canlılarda genotoksik olduğu bilinmektedir⁴.

6.3.6. Kobaltın Ototoksik Etkileri

Ototoksik işitme kaybı, kokeaya zarar veren kimyasal maddelere maruz kalmanın sonucudur. Çoğu ototoksik madde, doğrudan ya da koklear homeostatik mekanizmaların bozulması yoluyla tüüsü hücrelere zarar verir. İşitme kaybı, işyerinde ototoksik maddelere maruz kalmaktan kaynaklanabilir. Arsenik, kobalt, kurşun, lityum, civa ve toryum gibi kobaltın da ağır metallerin ototoksik potansiyeline sahip olduğu bildirilmiştir⁵⁴.

6.4. Sağlık ve Güvenlik Uygulamaları

6.4.1. Kobalt Toksisitesi

Nadir bir tanıdır ve klinik belirtiler ve semptomlar daha yaygın hastalıklarla önemli ölçüde örtüşmektedir. Kobalt toksisitesinin teşhisi için klinik şüphe gereklidir. Kobalt tuzlarının ve elemental kobaltın yutulması, muhtemelen tahriş nedeniyle gastrointestinal rahatsızlığa neden olabilir.

Mesleki, beslenme ve cerrahi geçmişleri içeren eksiksiz bir öykü, potansiyel kobalt maruz kalım kaynağını belirlemede önemlidir. Kobalta bağlı kardiyomiyopatilerde taşikardi, nefes darlığı ve aşırı sıvı yüklenmesi gibi kalp yetmezliği bulguları belirgindir.

Sert metal üretimi ve elmas cilalama ile ilgili mesleklerde, özellikle sert metal akciğer hastalığı (SMAH) olmak üzere toksisite gelişme riski çok daha yüksek olacaktır. Bu hastalar nefes darlığı, öksürük ve hırıltı şikayetleri ile başvururlar.

Artroprotez ile ilişkili kobalt toksisitesinde, periferik nöropati, oküler toksisite, bilişsel gerileme, ayrıca hipotiroidizm ve kardiyomiyopati bulguları gibi nörolojik işlev bozukluğu görülebilir. Şiddetli toksisitenin başlamasından önce, bu hastalarda, genellikle ilk ameliyattan çok sonra olmak üzere, genel ağrı, şişme ve yürüme güçlüğü şikayetleri olabilir.

Kobalt etkilenmesinde özellikle mesleki ortamlarda dermatit bulguları bulunabilir. Vaka raporlarına ve bilimsel kanıtlara göre, kobaltın renal toksisite, teratojenite veya fertiliteye etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

Zehir Kontrol Merkezi ile görüşülmesi tedavi yaklaşımına yardımcı olacaktır. Kobalt için serum testi rutin değildir ve akut ortamda kullanımı sınırlıdır. Acil-akut yaklaşımda, tam kan sayımı (CBC), retikülosit sayımı, eritropoietin ve TSH seviyeleri gibi yardımcı testler kullanılmalıdır. Vakalarda metabolik asidoz ve yüksek laktat seviyeleri bulguları olabilir. EKG, ekokardiyogram ve troponin, kardiyomiyopati hastaların belirlenmesine yardımcı olacaktır.

Akciğer grafisi ve bilgisayarlı tomografi, özellikle mesleki maruz kalım bağlamında akciğer hastalığı olan hastaların belirlenmesine yardımcı olur. Ayakta tedavi ortamında, pulmoner fonksiyon testi, azalmış hayati kapasiteyi gösterebilir.

Artroplastik toksisitede riski yüksek olanları belirlemek için görüntüleme yararlı olabilir. Ultrason ve manyetik rezonans görüntüleme (MRI), kobalt içeren implantlar için daha spesifik ve hassas çalışmalardır. Görüntülemenin kobalt toksisitesini teşhis edemediğini, ancak lokal doku reaksiyonlarını ve implant başarısızlığını tanımlayabilmektedir.

İdrar kobalt seviyeleri, en yaygın olarak mesleki izlem için kullanılır. Normal serum kobaltının 0,1-1,2 mcg/L olduğu rapor edilmiştir. İdrar kobaltı için referans aralığı 0,1-2,2 mcg/L'dir.

Son zamanlarda, metal kalça protezleri kaynaklı kobalt maruziyetiyle gelişen kardiyomyopatiyi teşhis için kardiyak manyetik rezonans görüntüleme kullanılmıştır.

6.4.2. Tedavi Yönetimi

Kobalt toksisitesi tedavisinin temel dayanağı destekleyici tedavidir. Akut olarak başvuran hastalar agresif dekontaminasyon ve tedavi gerektirir. Kobalt toksisitesinde gastrointestinal dekontaminasyona özel bir yaklaşım yoktur. Diğer metal toksisitelerinde kullanılan tüm bağırsak irrigasyonu gibi dekontaminasyon yöntemleri, özellikle radyografide radyoopakt cisimler varsa, kobalt için uygulanabilir. Alınan kobalt sıvı ise gastrik lavaj yararlı olabilir. Yutulan materyal katı ise etki olasılığı daha düşüktür. Bulantı ve kusma için antiemetikler kullanılmalıdır. Şelasyon tedavisi insanlarda iyi çalışılmamıştır, verilerin çoğu hayvan çalışmaları ve vaka raporlarından oluşur. Mevcut kanıtlar, kalsiyum disodyum etilendiamintetraasetik asit (CaNa²EDTA) ve N-asetilsisteinin (NAC) şelasyon için makul seçenekler olduğunu düşündürmektedir. NAC, şelasyon için tipik bir seçim olmasa da molekül üzerindeki tiyol grubu, kobalt için bir bağlanma yeri görevi görmektedir. Şelasyon, artroplastinin çıkarılması da dahil olmak üzere, kobalt kaynağı kaldırılana kadar tedavide muhtemelen çok az role sahiptir. Şelasyon endikasyonları, şiddetli asidoz veya kalp yetmezliği gibi son organ toksisitesini içerir.

Sert metal akciğer hastalığı veya kobalt kaynaklı astımı olan hastalar, maruziyet kaynağından uzaklaştırmaya ek olarak kortikosteroidlere yanıt verebilmektedir⁵⁵.

6.4.3. Kobalt Maruz Kalımından Korunma Uygulamaları

Korunma, mesleki maruziyet için birincil yöntemdir. Geliştirilmiş ventilatör sistemleri gibi sistem tabanlı müdahaleler, maruz kalmayla ilişkili toksisiteyi önemli ölçüde azaltmıştır.

Birincil korunma: Kobaltın kullanıldığı işkollarında çalışanlar metalin sağlık etkileriyle ilgili bilgilendirilmelidir. Sigara-alkol kullanan, astım-egzema gibi kobalta maruz kalım sonucu

alevlenebilecek hastalıkları olan çalışanlar, kobalta maruz kalmayacakları bölümlerde çalıştırılmalıdır. Kobaltın akut ve kronik maruz kalım yolları, korunma, kişisel koruyucu donanım kullanımı ve güvenli çalışma ile ilgili düzenli eğitimler verilmelidir. Çalışma ortamında kobalta maruz kalmanın azaltılmasının en iyi yolu havalandırmadır. Havalandırma sistemlerinin düzenli çalışıp çalışmadığı kontrol edilmeli ve rutin bakımları yapılmalıdır. Çalışma ortamı vakumla düzenli olarak temizlenmelidir. OSHA (Occupational Safety and Health Administration/Amerikan İş Sağlığı ve Güvenliği İdaresi) işyerlerinde 8 saatlik bir vardiyada solunumla maruz kalma limitini ortalama 0.1 mg/m³ olarak belirlemiştir. Sürekli ortam ölçümleriyle maruz kalım sınırlarının aşılmadığı kontrol edilmelidir⁵⁶. Türkiye'deki yasal düzenlemelerde kobalt, "Kozmetik ürünlerde yasaklı maddeler listesi"nde yer almaktadır (14.11.2022 tarih ve 32013 sayılı Resmi Gazete).

İkincil korunma: Çalışanlar hem işe ilk girişte hem de çalışma süresince periyodik muayeneden geçirilmelidir. Beş yıldan uzun süre çalışanlar iki üç yılda bir akciğer grafisi ve solunum fonksiyon testleri ile taramadan geçirilmelidir. Kan kobalt seviyeleri daha çok akut maruz kalımı gösterirken, idrar kobalt seviyeleri kronik maruz kalım düzeyini göstermektedir. Gerekirse periyodik muayenelerde bu tetkikler ile maruz kalım olup olmadığı ve derecesi değerlendirilmelidir. Kobalt maruz kalımına bağlı belirtileri olduğundan şüphelenilen çalışanlar ise ileri tetkikler için sevk edilmelidir^{4,57}.

6.4.3.1 İşveren Sorumlulukları (Sağlığa Zararlı Maddelerin Kontrolü Yönetmeliği-COSHH)

- Çalışanların sağlığına yönelik riskler değerlendirilir ve gerekli önlemler belirlenir.
- Kobalt ve bileşiklerine maruz kalma tamamen önlenir veya yeterli düzeyde kontrol edilir.
- Kobalt ve bileşiklerine maruz kalım, WEL: 8 saatlik sürede 0,1 mg/m³ altına indirilir.
- Negatif basınçlı bir solunum cihazı ile uygunluk testinin yapılması sağlanır.
- Tüm duman ve toz kontrollerini verimli olarak çalıştırılır.
- Etkin bir izleme programı ile kobalt maruz kalım düzeyi belirlenir, sonuçlar paylaşılır.
- Gerekli sağlık kontrolleri düzenler.
- Kobalt ve bileşiğine maruz kalabilecek çalışanlar bilgilendirilir ve eğitimler verilir³⁵.

İşverenler, kobalt ve bileşikleri ile çalışanlarına verilecek iş sağlığı ve güvenliği eğitimlerinde; 1) Kobalt ve bileşiklerinin kullanımından kaynaklanan sağlık riskleri, 2) güvenli çalışma şekli, nedenleri ve ekipmanın doğru kullanımı, 3) KKD ve giysilerin ihtiyaç duyulan işleri ve bunların kullanımı, saklanması ve bakımının nasıl yapılacağı, 4) işyerinin havasındaki kobalt seviyeleri için yapılan testlerin sonuçları, 5) sağlık gözetimi ve düzenlenmesinin rolü, 6) sağlığa zararlı maddelerin kontrolü yönetmeliğinin (COSHH) diğer gereklilikleri konularının çalışanlara verilmesini sağlamalıdır³⁵.

6.4.3.2 Çalışanların Korunma Sorumlulukları

- Kontrol önlemleri doğru şekilde uygulanır,
- Verilen KKD kullanılır.

- Her uygun ve yeterli olan yıkama olanaklarını kullanılır.
- Bir solunum cihazı takmanız gerekiyorsa; düzgün uyumu, sıkı oturması, uygunluk testinden geçmiş olmalıdır, temiz ve çalışır durumda olmalıdır; filtre düzenli olarak değiştirilir, temiz/kuru bir yerde, tercihen bir dolapta saklanır, temiz traşlı olunmalıdır.
- KKD konulduğu yerler, ekipmandaki ve diğer kontrol önlemlerindeki kusurlar işverene bildirilir.
- Kobalt veya kobalt bileşiklerinin bulunabileceği çalışma alanlarında yemek yenmez veya bir şey içilmez.
- Kobalt veya bileşikleriyle çalışmakla ilgili herhangi bir endişe veya sorun olursa, birim sorumluları, iş güvenliği uzmanı veya işyeri hekiminden birisi ile işverenin görüşmesini isteyebilirler³⁵.

6.4.3.3. Kobalt ve Bileşiklerine Maruz Kalan Kişilerin Sağlık Gözetimi İlkeleri

- İşe giriş-birinci muayene ile çalışılan süre içinde düzenli aralıklarla (periyodik) muayeneler yapılır ve kobalt içeriğinin ölçülebilmesi için idrar örneği incelenir.
- Cilt düzenli olarak incelenmeli, renk değişiklikleri, kızarıklıklar ve cilt hasarı olup olmadığına bakılmalıdır. İşyeri hekimi gerekirse uyarılarda bulunacaktır.
- Ek muayene veya testlere ihtiyaç duyulursa, işyeri hekimi isteyecektir.

Amerikan Devlet Endüstriyel Hijyenistleri Konferansı (ACGIH), mesleki hijyen için kobalta maruz kalma 0,02 mg Co/m³lük bir eşik sınır değeri (TLV; bir işçinin çalışma ömrü boyunca, yan etki olmaksızın günlük olarak maruz kalabileceği madde seviyesi) önermiştir. Bu eşığe uyulmasını sağlamak için işyerinde kobalt maruz kalımı izlenir ve kontrol edilir. Bu, hava izleme (yani havadaki malzeme parçacıklarını analiz etme) ve biyolojik izleme (yani vücuttaki kobalt konsantrasyonunu ölçme) ile elde edilebilir.

İşyerinde kobalta maruz kalmanın sınırlandırılması, mühendislik kontrollerinin kurulması, havalandırmanın iyileştirilmesi, süreçlerin otomasyonu ve kişisel koruyucu donanım (KKD) kullanımı ile sağlanabilir. Maruz kalma seviyeleri, düşük emisyon (havaya) potansiyeline sahip fiziksel formların (ıslak veya sıvı formlar gibi) kullanılmasıyla da kontrol edilebilir. Çalışanların kobalt ve kobalt bileşiklerine maruziyeti pratik olarak mümkün olduğu kadar en az düzeye indirilir⁵⁸.

Kaynaklar

1. National Toxicology Program Public Health Service. RoC Monograph 06, 2016. Monograph on Cobalt and Cobalt Compounds That Release Cobalt Ions In Vivo. ISSN: 2331-267X, USA.
2. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü. Dünyada ve Türkiye’de Kobalt, 2022. (Erişim: <https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgi-merkezi/maden-serisi/kobalt.pdf>)
3. Asomugha R, Udowelle NA, Ofor S. Heavy Metals Hazards from Nigerian Spices. *Roczniki Panstwowego Zakladu Higieni*, 2016;67(3).
4. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Cobalt 2004. (Erişim: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp33.pdf>)
5. Bouchard LS, Anwar MS, Liu GL, Hann B, Xie ZH, Gray JW, et al. Picomolar sensitivity MRI and photoacoustic imaging of cobalt nanoparticles. *Proc Natl Acad Sci U S A*. 2009;106: 4085-89.
6. Liu L, Zhang H, Meng X, Yin J, Li D, Liu C. Dinuclear metal(II) complexes of polybenzimidazole ligands as carriers for DNA delivery. *Biomaterials*. 2010;31:1380-91.
7. Jiang R, Yin J, Hu S, Meng X, Liu C. Cobalt (II)-polybenzimidazole complexes as a nonviral gene carrier: effects of charges and benzimidazolyl groups. *Curr Drug Deliv*, 2013;10:122-33.
8. Olivier P, Michel-Pierre F. Cobalt. *Encyclopedia of Geochemistry: A Comprehensive Reference Source on the Chemistry of the Earth*:291-94.
9. National Center for Biotechnology Information (2022). PubChem Element Summary for AtomicNumber 27, Cobalt. (Erişim: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/Cobalt>)
10. Klasson M, Bryngelsson IL, Pettersson C, et al. Occupational Exposure to Cobalt and Tungsten in the Swedish Hard Metal Industry: Air Concentrations of Particle Mass, Number, and Surface Area. *Ann Occup Hyg*, 2016;Jul;60(6):684-99.
11. Finley BL, Monnot AD, Paustenbach DJ, Gaffney SH. Derivation of a chronic oral reference dose for cobalt. *Reg Toxicol Pharmacol*, 2012;64:491–503.
12. Arnich N, Sirot V, Riviere G, Jean J, Noel L, Guerin T, et al. Dietary exposure to trace elements and health risk assessment in the 2nd French Total Diet Study. *Food Chem Toxicol*. 2012;50:2432–49.
13. Hokin B, Adams M, Ashton J, Louie H. Analysis of the cobalt content in Australian foods. *Asia Pac J Clin Nutr*, 2004;13:284–288.
14. Hokin B, Adams M, Ashton J, Louie H. Comparison of the dietary cobalt intake in three different Australian diets. *Asia Pac J Clin Nutr*, 2004;13:289–291.
15. Knöpfel M, Smith C, Solioz M. ATP-driven copper transport across the intestinal brush border membrane. *Biochem Biophys Res Commun*, 2005;330:645–652.
16. Kerger BD, Gerads R, Gurleyuk H, Thuett KA, Finley BL, Paustenbach DJ. Cobalt speciation assay for human serum, Part I. Method for measuring large and small molecular cobalt and protein-binding capacity using size exclusion chromatography with inductively coupled plasma-mass spectroscopy detection. *Toxicol Environ Chem*, 2013;95:687-708.
17. Kirchgessner M, Reuber S, Kreuzer M. Endogenous excretion and true absorption of cobalt as affected by the oral supply of cobalt. *Biol Trace Elem Res*, 1994;41:175-189.
18. Gross RT, Kriss JP, Spaet TH. The hematopoietic and goitrogenic effects of cobaltous chloride in patients with sickle cell anemia. *Pediatrics*, 1955;15:284-90.
19. Alexander CS. Cobalt-beer cardiomyopathy. A clinical and pathologic study of twenty-eight cases. *Am J Med*, 1972;53:395-417.

20. Morin Y, Têtu A, Mercier G. Cobalt cardiomyopathy: Clinical aspects. *Br Heart J*, 1971;33:175-78.
21. National Institute of Health. Cobalt. (Erişim: <https://www.cdc.gov/niosh/topics/cobalt/>)
22. Vainio H, Liesivuori J, Lehtola M, Louekari K, Engström K, Kauppinen T, Kurppa K, Riipinen H, Savolainen K, Tossavainen A. *Chemicals and work (in Finnish)* Helsinki: Finnish Institute of Occupational Health, 2005.
23. Lantin AC, Vermeulen J, Mallants A, Vanoverschelde JL, Speybroeck N, Swennen B, et al. Occupational exposure to cobalt is not associated with incipient signs of dilated cardiomyopathy in a Belgian refinery. *Occup Environ Med*, 2013;70:386-392.
24. Research Triangle Park, NC: U.S. Department of Health and Human Services. National Toxicology Program (NTP): 15th Report on Carcinogens, 2021: Cobalt-Related Exposures.
25. Stefaniak AB, Day GA, Harvey CJ, et al. Characteristics of dusts encountered during the production of cemented tungsten carbides. *Ind Health*, 2007;45:793–803.
26. Stefaniak AB, Virji MA, Day GA. Characterization of exposures among cemented tungsten carbide workers. Part I: Size-fractionated exposures to airborne cobalt and tungsten particles. *J Expo Sci Environ Epidemiol*, 2009;19:475–91.
27. Kumagai S, Kusaka Y, Goto S. Cobalt exposure level and variability in the hard metal industry of Japan. *Am Ind Hyg Assoc J*, 1996;57:365–9.
28. Kraus T, Schramel P, Schaller KH, et al. Exposure assessment in the hard metal manufacturing industry with special regard to tungsten and its compounds. *Occup Environ Med*, 2001;58: 631-4.
29. Scansetti G, Botta GC, Spinelli P, et al. Absorption and removal of cobalt in the hard metal industry. *Sci Total Environ*, 1994;150:141-44.
30. Midander K, Julander A, Skare L, Lidén C. Contamination of skin and surfaces by Cobalt in the hard metal industry. *Contact Dermatitis*, 2014;70:361-68.
31. Julander A, Skare L, Mulder M, et al. Skin deposition of nickel, cobalt, and chromium in production of gas turbines and space propulsion components. *Ann Occup Hyg*, 2010;54(3):340–350.
32. Gorman Ng M, Semple S, Cherrie JW, et al. The relationship between inadvertent ingestion and dermal exposure pathways: a new integrated conceptual model and a database of dermal and oral transfer efficiencies. *Ann Occup Hyg*, 2012;56:1000–1012.
33. Stefaniak AB, Harvey CJ, Virji MA, Day GA. Dissolution of cemented carbide powders in artificial sweat: implications for cobalt sensitization and contact dermatitis. *J Environ Monit*, 2010;12:1815–1822.
34. Larese F, Gianpietro A, Venier M, et al. In vitro percutaneous absorption of metal compounds. *Toxicol Lett*, 2007;170:49–56.
35. Health and Safety Executive. Cobalt. (Erişim: <https://www.hse.gov.uk/pubns/indg442.htm>)
36. IARC, International Agency for Research on Cancer. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 1991. Volume 52: Chlorinated Drinking-Water; Chlorination by-Products; Some Other Halogenated Compounds; Cobalt and Cobalt Compounds.
37. Cheung AC, Banerjee S, Cherian JJ, Wong F, Butany J, Gilbert C, et al. Systemic cobalt toxicity from total hip arthroplasties: review of a rare condition Part 1-history, mechanism, measurements, and pathophysiology. *Bone Joint J*, 2016;98-B(1):6–13.
38. Paustenbach DJ, Tvermoe BE, Unice KM, Finley BL, Kerger BD. A review of the health hazards posed by cobalt. *Critical Rev Toxicology*, 2013;43(4):316–362.
39. Nemery B, Verbeke EK, Demedts M. Giant cell interstitial pneumonia (hard metal lung disease,

- cobalt lung). *Semin Respir Crit Care Med*, 2001;22:435-48.
40. Shirakawa T, Kusaka Y, Fujimura N, et al. The existence of specific antibodies to cobalt in hard metal asthma. *Clin Allergy* 1988;18:451-460.
41. Shirakawa T, Kusaka Y, Fujimura N, et al. Occupational asthma from cobalt sensitivity in workers exposed to hard metal dust. *Chest*, 1989;95(1):29-37.
42. Bencko V, Wagner V, Wagnerova M, et al. Immuno-biochemical findings in groups of individuals occupationally and non-occupationally exposed to emissions containing nickel and cobalt. *J Hyg Epidemiol Microbiol Immunol*, 1983;27(4):387-394.
43. Linna A, Oksa P, Groundstroem K, Halkosaari M, Palmroos P, Huikko S, et al. Exposure to cobalt in the production of cobalt and cobalt compounds and its effect on the heart. *Occup. Environ Med*, 2004; 61: 877-885.
44. Oyagbemi AA, Omobowale TO, Awoyomi OV, Ajibade TO, Falayi OO, Ogunpolu BS, et al. Cobalt chloride toxicity elicited hypertension and cardiac complication via induction of oxidative stress and upregulation of COX-2/Bax signaling pathway. *Hum Exp Toksikol*, 2019;38(5):519-32.
45. Barborik M, Dusek J. Cardiomyopathy accompanying industrial cobalt exposure. *Br Heart J*, 1972;34:113-116.
46. Prescott E, Netterstrom B, Faber J, et al. Effect of occupational exposure to cobalt blue dyes on the thyroid volume and function of female plate painters. *Scand J Work Environ Health*, 1992;18:101-104.
47. Catalani S, Rizzetti MC, Padovani A, Apostoli P. Kobaltın nörotoksitesisi. *Hum Exp Toksikol*, 2012;31:421-437.
48. Zheng F, Luo Z, Zheng C, Li J, Zeng J, Yang H, et al. Comparison of neurotoxicity associated with cobalt nanoparticles and cobalt chloride in Wistar rats. *Toksikol Appl Pharmacol*, 2019;369:90-99.
49. Lasfargues G, Wild P, Moulin JJ, Hammon B, Rosmorduc B, Rondeau du Noyer C, et al. Lung cancer mortality of a French cohort of hard-metal workers. *Am J Ind Med*, 1994;26:585-595.
50. Högstedt C, Alexandersson R. Mortality study among workers from the hard metal industry (in Swedish), *Arbete och Hälsa*. 1990:211-220.
51. International Agency for Research on Cancer Cobalt in Hard Metals and Cobalt Sulfate, Gallium Arsenide, Indium Phosphide and Vanadium Pentoxide. *IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum*, 2006;86:37-155.
52. Ehrlich A, Kucenic M, Belsito DV. Role of body piercing in the induction of metal allergies. *Am J Contact Dermatitis*, 2001;12(3):151-155
53. Swiontkowski MF, Agel J, Schwappach J, et al. Cutaneous metal sensitivity in patients with orthopaedic injuries. *J Orthop Trauma*, 2001;15(2):86-89.
54. Lammintausta K, Pitkanen O-P, Kalimo K, et al. Interrelationship of nickel and cobalt contact sensitization. *Contact Dermatitis*, 1985;13:148-152.
55. Chen R.J, Lee V.R. Cobalt Toxicity. National Library of Medicine. (Erişim: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK587403>)
56. Ladou J, Harrison R.J, Current Tanı ve Tedavi İş ve Çevre Hekimliği (Çev. Ed Güler Ç.) Palme Yayınevi, Ankara, 2022.
57. United States Department of Labor, OSHA 2020. Cobalt Exposure Limits. (Erişim: <https://www.osha.gov/chemicaldata/539>)
58. Cobalt Institute. Protecting People at Work. (Erişim: <https://www.cobaltinstitute.org/safe-cobalt/protecting-people-at-work/>)

BÖLÜM-7: METALLER ve HAVA KİRLİLİĞİ

Gülen Güllü^a

7.1. Giriş

Hava kirliliği, doğal süreçler veya insan eylemleri sonucu oluşan, soluma yolu ile veya bitki ve hayvanlarda birikime neden olarak çevre ve insan sağlığı üzerinde oluşturduğu etkiler nedeniyle önemli çevre sorunlarının başında gelmektedir. Hava kirliliği bileşenleri içerisinde biyobirikim eğilimlerinden ve neden oldukları sağlık sorunlarından dolayı partikül madde içeriğindeki metaller ayrı bir önem taşımaktadırlar. Hava kirliliği oluşturan partikül madde içeriğindeki metaller, kardiyovasküler ve pulmoner hastalığa neden olmaları, farklı çevresel ortamlarda kalıcı özellik göstermeleri, biyolojik sistemlere yönelik etki göstermeleri ve kolaylıkla besin zincirine girerek canlılarda artan yoğunluklarda birikebilmeleri nedeniyle diğer kimyasal kirleticilerden ayrı bir önem taşırlar^{1,2}.

Ortam havasında metaller, metaloidler ve bunların bileşikleri esas olarak partikül maddenin bir parçası olarak bulunurlar. Çözünmeyen, stokiyometrik olmayan karışım fazında veya çözünür iyonik bileşikler (tuzlar) halinde bulunabilirler. Daha az düzeyde ve belirli koşullar altında partiküller üzerinde adsorbe olmadan ortamda gaz formları (örn. organometalik bileşikler) olarak da bulunabilirler. Ayrıca, atmosfere farklı doğal veya antropojenik kaynaklardan atılan metal ve metaloid içeren maddeler, kaynaktan olası bir alıcıya giderken atmosferde çeşitli kimyasal ve fiziksel dönüşümlere uğrayabilirler. Örneğin, As (III) bileşikleri As (V)'e oksitlenebilir. Ne yazık ki, analitik yöntemler normalde yalnızca atmosferik parçacıklarda bulunan elementler tanımlanabilir, ortam havasında gözlenebilecek düzeylerde türe özgü konsantrasyonların tespiti zordur.

Yüksek yoğunluğa veya atomik ağırlığa sahip, ppt seviyesinde bulunsalar dahi toksik etki yapabilen metaller, ağır metal olarak adlandırılırlar. Bu gruba kurşun (Pb), arsenik (As), kadmiyum (Cd), krom (Cr), demir (Fe), kobalt (Co), bakır (Cu), nikel (Ni), cıva (Hg) ve çinko (Zn) gibi metaller dahildir. Ağır metaller doğada kolay kolay yok olmazlar, biyobirikme eğilimindedirler ve düşük konsantrasyonlarda bile toksik veya kanserojen etkilere sahiptir³.

Bazı metallere kronik olarak maruz kalınması, mukozanın tahrişi, öksürük, kardiyovasküler hastalıklar ve kansere kadar çeşitli insan sağlığı etkilerine neden olabilir. Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) tarafından As, Cd, Cr, Ni Grup 1'de (kanserojen madde), Co Grup 2B'de (muhtemelen kanserojen madde), Pb ise Grup 2A'da (olası kanserojen madde) sınıflandırılmışlardır.

^a Prof.Dr., Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü.

Atmosfere farklı kaynaklardan bırakılan ağır metaller, kuru ve yağ çökeltme ile toprağa, yüzeysel sulara ardından yer altı sularına karışarak ekolojik dengeye zarar verebilmektedir. Ağır metallerin başlıca kaynakları, mineral gübreler, bazı kayaçlar, biyositler, atıksular, kentsel atıklar, fosil yakıtların enerji üretiminde yakılması, sanayi üretim faaliyetleri, motorlu araçların egzoz gazları ve madencilik faaliyetleridir. Farklı sektörlerden atmosfere yayılan bu kirleticiler Tablo-7.1’de özet olarak verilmektedir.

Tablo-7.1: Atmosferdeki metallerin başlıca kaynakları

Emisyon Kaynakları	Metaller
Motorlu taşıt emisyonları	Br, Pb, Ba, Cl, Zn, V, Ni, Se, Sb, As
Motor aşınmaları	Fe, Al
Lastik aşınmaları	Zn
Yol tozu	Al, Si, K, Ca, Ti, Fe, Zn
Fuel oil yakılması	V, Ni
Kömür yakılması	Se, As, Cl, Cu, Al, S, S, P, Ca
Rafineriler	V
Demir-Çelik Sanayi	Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, As, Ni, Sn, Zn
İmalat sanayi ve inşaat	As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb
Fosil yakıt yakılması	Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, As, Ni, Sn, Zn, V, Mn
Maden İzabe Tesisleri	Cd, Cr, Cu, Pb, Zn, As, Mn
Kağıt Endüstrisi	Cr, Cu, Hg, Pb, Ni,
Petrokimya	Ni, V
Klor-alkali üretimi	Cd, Cr, Hg, Pb, Sn, Zn
Gübre sanayi	Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, As, Ni, Zn
Atık yakma	Zn, Sb, Cu, Cd, Hg, K, Pb

Metaller, yer kabuğunun doğal bileşenleridir. Kararlı yapıda olmaları, bozunmalarını veya yok edilmelerini zorlaştırmakta ve bu nedenle toprakta ve çökeltilerde birikmelerine neden olmaktadır. Bununla birlikte, insan faaliyetleri, bazı ağır metallerin biyokimyasal ve jeokimyasal döngülerini ve dengesini büyük ölçüde değiştirmiştir. Nispeten uçucu ağır metaller ve havadaki partiküllere tutunan ağır metaller, genellikle ilk atmosfere salındığı bölgeden binlerce kilometre uzağa taşınarak geniş bir alana dağılıbilir⁴. Genel olarak, bir parçacık ne kadar küçük ve hafifse, havada o kadar uzun süre kalır. PM10 gibi daha büyük parçacıklar (çapı 10 µm'den büyük) birkaç saat içinde yerçekimi ile yere çökme eğilimindeyken, en küçük parçacıklar (çapı 1 µm'den küçük, PM1) haftalarca atmosferde kalabilir ve çoğunlukla yağışla uzaklaştırılır.

PM10 ile karşılaştırıldığında, ince partikül madde (PM2.5, aerodinamik çapları ≤2.5 µm olan partiküller) birim kütle başına daha büyük bir yüzey alanına sahiptir ve PM2.5'in ağır metalleri daha etkili bir şekilde biriktirmesine olanak tanır; PM2.5 ayrıca atmosferde daha uzun kalma süresi ve akciğerlere daha derin nüfuz etmesi nedeniyle PM10'dan daha tehlikelidir.

Avrupa Birliği ve Dünya Sağlık Örgütü tarafından önerilen atmosferik Pb, Cd, As, Ni ve Cr (VI) konsantrasyonları için standartlar veya referans değerler, PM10'daki ağır metal

konsantrasyonlarına dayanmaktadır. Atmosferik Hg konsantrasyonları elemental cıva buharı (HgO) olarak belirlenir. İzleme verileri, güvenlik standardı gerekliliklerini karşılamak için uygun olsa da, ortamdaki ağır metal konsantrasyonları ve PM2.5'teki ağır metallerin neden olduğu olumsuz etkilerin boyutu belirsizliğini koruyor. Atmosferik ağır metallerin izlenmesinin kullanılabilirliğini artırmak için ince PM'deki ve hatta ultra ince PM'deki (PM0.1, aerodinamik çapları ≤ 0.1 μm olan parçacıklar) ağır metaller üzerinde daha fazla araştırma ve analiz yapılması gereklidir.

Demir (Fe), vanadyum (V), krom (Cr), kobalt (Co), nikel (Ni), manganez (Mn), bakır (Cu), selenyum (Se), baryum (Ba), galyum (Ga), sezyum (Cs), öropiyum (Eu), tungsten (W) ve altın (Au) gibi ağır metaller ortam havasında hem kaba hem de ince fraksiyonlarda bulunur. Kalsiyum (Ca), alüminyum (Al), titanyum (Ti), magnezyum (Mg), skandiyum (Sc), lantan (La), hafniyum (Hf) ve toryum (Th) ağırlıklı olarak kaba fraksiyonda bulunurken, arsenik (As), kadmiyum (Cd), galyum (Ga), molibden (Mo), kurşun (Pb), antimon (Sb), selenyum (Se), tungsten (W) ve çinko (Zn) gibi metaller ince partiküllerde zenginleşmektedir⁵.

Partikül maddenin toplam ağır metal miktarı, kirlilik koşullarının değerlendirilmesinde genellikle ana veya tek değerlendirme kriteri olarak kullanılır. Bununla birlikte, bir ağır metalin kimyasal türleşmesinin muhtemelen biyoyararlanımını ve çevreye ve insan sağlığına yönelik potansiyel risklerini belirlediği genel olarak kabul edilmektedir⁶. Oysa ki, ağır metal kimyasal türleşmesi, genellikle farklı türlerin adsorbe edilmiş-değiştirilebilir karbonat fazı, indirgenbilir faz, oksitlenebilir faz ve artık fraksiyon olarak sıralı olarak çıkarılmasıyla belirlenebilir⁶. Metallerin hangi kimyasal türleşmede bulunduğu bilmesi yaratacağı sağlık etkileri açısından çok kıymetlidir. Bu nedenle PM'deki ağır metallerin kimyasal özelliklerinin de tespit edilmesi gereklidir.

Ağır metaller bozunmadıkları için insan vücudunda ve sinir sisteminde tahribata yol açarak birikme eğilimindedirler. Bu sebeplerden dolayı kardiyovasküler hastalıklarda, üreme bozukluklarında ve kanser gelişiminde önemli rol oynamaktadırlar. Atmosferik iz metallerin solunmasının uzun vadede insan sağlığına ciddi etkileri vardır. Belirlenen limitlerin dışında bulunan her türlü metal, insan sağlığı üzerinde toksik etki gösterir⁷. Yüksek seviye arsenik solunumu, boğaz ağrısı, akciğerlerin tahrişi ve olumsuz cilt etkilerine neden olmaktadır⁸. Cd'nin vücuda girmesi ile birlikte, organlar onu kalsiyum gibi algılar ve vücutta biriktirmeye başlar. Dolayısıyla, kalsiyum eksilmesine ve yavaş yavaş kemiklerin zayıflamasına sebep olur. Co'ya maruz kalınması, insan derisini ve solunum sistemlerini etkileyebilir, alerjik dermatit, rinit ve astıma neden olabilir, buna karşılık Pb'nin aşırı dozunda zehirlenme, işitme kaybı, hiperaktivite, gelişimsel gecikme vb. görülür⁹. Cr türleri içerisinde, Cr (VI) sağlık riski potansiyeli ile dikkat çekmektedir. Cr (VI) partiküllerinin uzun süreli solunumu akciğerlerde hasara ayrıca kronik bronşit, amfizem, bronkopnömoni, kimyasal pnömoni ve kromitosis (pnömokonyoz) gelişimine de neden olur. Metalurjik ve kimyasal işlemlerden gelen Ni emisyonu, özellikle de katalizör ve pigmentler olarak kullanımı, havadaki Ni seviyesini arttırmaktadır¹⁰. Yüksek Ni düzeyinin insan sağlığı üzerindeki etkileri, kronik bronşit, azalmış akciğer fonksiyonu ve akciğer kanseridir⁸.

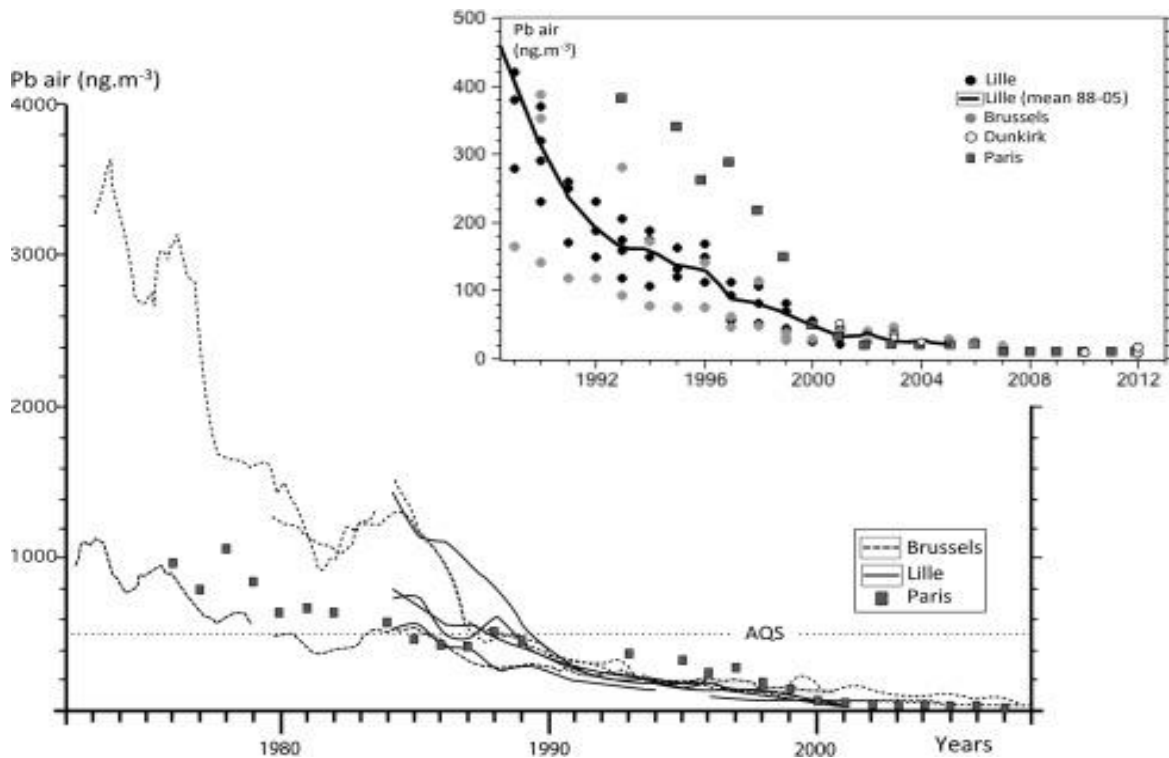
Bu bölümde hava kirliliği yaratan, toksik özellikleri nedeniyle ve ortam havasında yaygın olarak tespit edilebilen Pb, Ni, Cd, Hg ve As metallerinin kaynakları, farklı ortamlarda gözlenen seviyeleri ve neden olduğu sağlık etkileri özetlenmiştir.

Kurşun

Kurşun insan faaliyetleri ile ekolojik sisteme ciddi zarar verdiği tespit edilen ilk metaldir. Mavimsi veya gümüş grisi renğinde yumuşak bir metaldir. Kurşun atmosfere metal veya bileşik olarak yayıldığından ve her durumda toksik özellik taşıdığından çevresel kirlilik yaratan en önemli ağır metaldir. Dış ortamda bulunmasına müsaade edilen yıllık ortalama kurşun limit değeri $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'dür^{11,12}.

Kurşun, 1920'lerden başlayarak esas olarak tetraetil ve tetrametil kurşun gibi organik kurşun bileşikleri formunda benzine katkı maddesi olarak kullanılması nedeniyle havada bulunan bir kirleticidir. Kurşun atmosferde esas olarak partikül formunda (ince partikül fraksiyonunda) bulunur, ancak küçük bir kısmı organik kurşun bileşikleri olarak buhar formunda da bulunabilir.

Şekil-7.1'den görülebileceği gibi, benzinde daha önce çok yaygın olan kurşun kullanımı, özellikle 1980'in başlarından bu yana Avrupa'nın çoğu yerinde, kurşun'un insan sağlığı ve ekosistem üzerindeki zararlı etkilerinin tespiti sonucu benzindeki kurşunun tipik olarak 0,7-0,8 g/l'den 0,15 g/l'nin altına düşürülmesi yoluyla önemli ölçüde azaltılmıştır¹³. O tarihten bu yana kurşunlu benzin yasaklanmış olmasına rağmen, kurşun (Pb) bazı büyük şehirlerde havadaki parçacıklar açısından halen dahi önemli ölçüde zenginleştirilmiş durumdadır. Bu durum, toprakta biriken tarihsel Pb'un uzun vadeli kalıcılığını göstermesi açısından önemlidir.



Şekil-7.1: 1979'lerden bu yana Paris, Lille ve Brüksel'de gözlenen havadaki Pb seviyelerinin değişimi¹³.

Bugün atmosferde tespit edilen kurşun'un kaynakları cevher ve metal işleme tesisleri ve kurşunlu havacılık yakıtı ile çalışan piston motorlu uçaklardır. Diğer kaynaklar, atık yakma fırınları ve kurşun asitli pil üreticileridir. Havada gözlenen en yüksek kurşun konsantrasyonları genellikle kurşun izabe tesislerinin yakınında bulunur.

Vücuda alındığında kurşun, kanla tüm vücuda dağılır ve kemiklerde birikir. Maruziyet düzeyine bağlı olarak kurşun, sinir sistemini, böbrek fonksiyonunu, bağışıklık sistemini, üreme ve gelişim sistemlerini ve kardiyovasküler sistemi olumsuz etkileyebilir. Kurşun maruziyeti aynı zamanda kanın oksijen taşıma kapasitesini de etkiler. Mevcut popülasyonlarda karşılaşılması en olası kurşun etkileri, çocuklarda nörolojik etkilerdir. Bebekler ve küçük çocuklar, davranış sorunlarına, öğrenme eksikliklerine ve düşük IQ'ya katkıda bulunabilecek kurşun maruziyetine karşı özellikle hassastır⁹.

Hava kirliliği kaynaklarından atmosfere atılan kurşun, yağ veya kuru çökeltme ile birlikte toprakda veya sedimanlarda birikerek, kalıcı hale geçebilir. Toprakta, bitkide veya besin zincirinde biriken kurşun, bitki ve hayvanlarda büyüme ve üremenin azalmasına ve omurgalılarda nörolojik etkilere neden olabilir.

Tablo-7.2: Literatürde gözlenen PM10 Pb konsantrasyonları ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Yer	Sınıf	Örnekleme Dönemi	Pb ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Kaynak
Konya	Şehir Merkezi	2019-2020	0.021-0.066 (kış) 0.004-0.2 (yaz)	14
Kayseri	Kentsel Trafik Endüstriyel	2020-2021	0.021-0.030 0.022-0.031 0.037-0.055	15
Kocaeli	Şehir Merkezi	2006-2007	0.078±0.064 (yaz) 0.125±0.095 (kış)	16
Dilovası	Endüstriyel	2015	0.024±0.022	17
Tuzla, İstanbul	Tersane bölgesi	2010	0.01-0.77 ng/m ³	18
İzmir-Aliğa	Endüstriyel Kentsel	2005	0.555±0.515 (yaz) 1.027±1.208 (kış) 0.016-0.037	19
Karadeniz	Kırsal	2011-2012	0.119±0.516	20
Antalya	Kırsal	2001	0.019	21
Ankara, ODTÜ	Yarı kentsel	1993	0.071	22
Romanya	Kentsel	2009-2018	0.030±0.025	23
Saraybosna, Bosna ve Hersek	Şehir Merkezi	2010-2019	0.001-0.234	24
Dehradun, Hindistan	Şehir Merkezi	2012-2013	0.32-1.29	25
44 büyük şehir, Çin	Şehir Merkezi	2000-2010	0.261±0.275	26
Barselona, İspanya	Şehir Merkezi	1993	0.43	27
		2021	0.018	27
Genova, İtalya	Şehir Merkezi	1993	0.42	27
		2021	0.002	27
Antwerpen, Belçika	Şehir Merkezi	1993	0.25	27
		2021	0.13	27
Lausanne, İsviçre	Şehir Merkezi	1993	0.158	27
		2021	0.002	27

Literatürde yer alan farklı ortamlarda yapılan PM10 partikül üzerinde tespit edilen Pb konsantrasyonları Tablo-7.2'de verilmektedir. Buna göre genel olarak farklı Avrupa şehirlerinde 1990'lı yıllarda yapılan kentsel alandaki çalışmalarda gözlenen kurşun seviyesi yasal limit olan 0.5 µg/m³'ün biraz altında 0.2-0.4 µg/m³'ler düzeyinde gözlenirken, 2021 yılında gözlenen kurşun düzeylerinin oldukça düşük seviyelere indiği, bölgelere göre değişen düzeylerde olmak kaydıyla 0.002-0.10 µg/m³ aralığında gözlendiği tespit edilmiştir. Havada gözlenen en yüksek kurşun konsantrasyonları endüstriyel alanlara yakın bölgelerde tespit edilmektedir. Ülkemizde gerçekleştirilen çalışmalara göre en yüksek kurşun seviyeleri endüstriyel alanlarda yapılan çalışmalarda tespit edilmiştir. Kentsel alanlarda gözlenen kurşun düzeyleri ise literatürde yer alan kentsel konsantrasyonlarla uyumludur.

Nikel

Nikel göktaşlarında ve yerkürenin çekirdeğinde çok bol miktarda bulunurken, yerkabuğunda daha düşük seviyededir. Nikel cevherleri sülfürlü ve oksidil formlar altında bulunur. Toplam küresel emisyonların yaklaşık %35'inden sorumlu olan doğal nikel kaynakları arasında rüzgarla savrulan toprak, volkanlar, bitki örtüsü, orman yangınları, deniz tuzu ve meteorik toz bulunur²⁸. Dış ortamda bulunmasına müsaade edilen yıllık ortalama nikel limit değeri 20 ng/m³ dür^{11,12}.

Doğal kaynaklı nikel bileşiklerinin doğası gereği silikat-oksidik ve suda çözünemeyen yapıda olması muhtemeldir (kompleks oksitler). Antropojenik nikel kaynakları ise esas olarak yanma (ağır atık yağ ve kömür yakan birimler) kaynakları ve bakır/nikel izabe tesisleri ile demir-çelik endüstrisi tarafından salınır. Diğer kaynaklar yüksek sıcaklıkta metalurjik işlemler (paslanmaz çelik ve nikel alaşımları imalatı) ve birincil nikel üretim işlemleridir (madencilik, öğütme, eritme ve arıtma).

Soluma yoluyla yüksek Ni konsantrasyonuna kısa süreli maruz kalma, pulmoner fibroz ve böbrek ödemi gibi böbrek ve akciğer rahatsızlıklarına neden olabilir. Yutma yoluyla yüksek seviyelere maruz kalmak nörolojik bozukluklara ve ishal, mide bulantısı ve kusma dahil gastrointestinal rahatsızlıklara yol açabilir. Ayrıca dermal temas yoluyla uzun süreli maruz kalma dermatit ile sonuçlanabilirken, inhalasyon burun ve akciğer kanseri gibi birçok solunum yolu hastalığına neden olabilir²⁹.

Kentsel alanlardaki nikel konsantrasyonları (Tablo-7.3) arsenik ve kadmiyum seviyelerinden oldukça yüksektir. Endüstriyel bölgelerde, atmosferde gözlenen Ni seviyeleri yıllık ortalama 10 - 15 ng/m³'e ulaşabilirler. Örneğin İspanya'daki Martorell'de, petrokimya endüstrisinin birkaç kilometre uzakta olduğu bir kentsel alanda gözlenen yıllık ortalama Ni konsantrasyonu yaklaşık 20 ng/m³ olarak tespit edilmiştir. Trafığe maruz kalan sahalardaki nikel seviyeleri kentsel arka plan konsantrasyonlarına benzer olarak tespit edilmiştir. Özellikle bakır/nikel izabe tesisleri ve çelik fabrikaları yakınlarında çok yüksek düzeyde Ni konsantrasyonları tespit edilmiştir. 1997'de Harjalvalta'daki izabe tesisi için bildirilen yıllık ortalama 102 ng/m³, muhtemelen baca gazı kontrol ekipmanındaki arızadan ötürü o dönemde oldukça yüksek bir düzeyde tespit edilmiş, sonrasında gözlenen düzey ise 20 ng/m³ civarlarına inmiştir. Ülkemizde gözlenen nikel seviyeleri endüstriyel alanlarda özellikle kış kış mevsiminde

yüksek olarak tespit edilmiştir. Karadeniz kıyısında denize kıyı kırsal bir alanda yapılan örneklemelemlerde limit değerler yakın düzeyde nikel seviyelerine rastlanılmıştır.

Tablo-7.3: Literatürde gözlenen PM10 Ni konsantrasyonları ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Yer	Sınıf	Örnekleme Dönemi	Ni (ng/m ³)	Kaynak
Bolu	Şehir Merkezi	2010	12	20
Kayseri	Kentsel Trafik Endüstriyel	2020-2021	5.0-7.0 5.0-8.0 9.0-12.0	15
Kocaeli	Şehir Merkezi	2006-2007	1.0-5.0	16
Dilovası	Endüstriyel	2015	3.24±2.88	17
İzmir-Aliağa	Endüstriyel	2005	12±2 (yaz) 15±4 (kış) 11-17	19
Karadeniz	Kırsal	2011-2012	17	20
Antalya	Kırsal	2001	3	21
Romanya	Kentsel	2009-2018	2.25±0.79	23
Hoboken, Belçika	Endüstriyel	1997-1998	30-50	30
Siegen, Danimarka	Endüstriyel	1997	36.4	30
Harjavalta, Finlandiya	Endüstriyel	1995-1998	20-102	30
		2021	59.90	27
İngiltere	Kırsal alan	1996-1998	0.1- 2.2	30
Hessen, Danimarka	Kırsal alan	1998	1.1-1.5	30
Rhine-Ruhr alanı, Danimarka	Kentsel alan	1998	2.3-12.1	30
Birleşik Krallık	Kentsel alan	1998	7.6-9.6	30
Roma, İtalya	Kentsel alan	1995-1996	8-13	30
		2021	1.2-3.18	27
Paris, Fransa	Trafik	1995-1996	4	30
		2021	0.94	27
Londra, UK	Trafik	1998	10.1	30
Hesen, Danimarka	Trafik	1998	2.5-2.9	30
		2021	0.7-1.6	27

Kadmiyum

Kadmiyum ve bileşikleri yüksek derecede zehirli özelliğe sahip bir maddedir. Kadmiyumun doğada tek başına bulunduğu minerali yoktur. Çinko mineralinde CdCO_3 veya CdS halinde çok az miktarda bulunur. Kadmiyum yer kabuğunda 1 mg/kg'dan az miktarda bulunur³⁰. Dış ortamda bulunmasına mücade edilen yıllık maksimum kadmiyum limit değeri 5.0 ng/m³'dür^{11,12}.

Atmosferdeki önemli kadmiyum kaynakları; toz taşınımı, volkanik patlamalar, orman yangınları, kadmiyum pigmenti içeren boya, plastik ve nikel-kadmiyum pilleri içeren atıkların yakılması, fosil yakıt yakılması, gübreler ve demir-çelik ve bakır, çinko, kadmiyum metalleri üretim aşamalarında oluşan baca gazlarıdır³⁰. Solunum yoluyla insan maruziyetinin ana

kaynağı ise sigaradır. Kadmiyum, daha çok 2 µm çaptan daha küçük partiküller üzerinde bulunur.

Kadmiyum havada hızla kadmiyum okside dönüşür. Kadmiyum sülfat, kadmiyum nitrat, kadmiyum klorür gibi inorganik tuzları suda çözünür. Havadaki kadmiyum konsantrasyonu 1 mg/m³ limitini aştığında solunumdaki akut etkileri gözlenir. Kadmiyumun vücuttan atılımının az olması ve birikim yapması nedeni ile sağlık üzerine olumsuz etkileri zamanla gözlenir.

Kadmiyum oksidin duman şeklinde yüksek oranda solunması akut, pnömönisit, akciğer ödemi ve öldürücü etkiler yaptığı ortaya çıkmıştır. Uzun süreli maruz kalınması durumunda, en fazla etkilenen organ böbreklerdir. Böbrekte oluşan hasarın giderimi mümkün değildir. Akciğer ve prostat kanserlerinin oluşumunda da kadmiyumun etkisi belirlenmiştir³⁰.

Avrupa ülkelerinde, 1990'lı yıllarda, kadmiyum, kırsal alanlarda 0,1 - 0,4 ng/m³, kentsel arka plan ve trafiğe yakın alanlarda 0,2 - 2,5 ng/m³ ve endüstriyel alanlarda 20 ng/m^{3'} ye ulaşan düzeylerde Cd tespit edilmiştir³⁰. Son yıllarda ise hem endüstriyel, hem kentsel, trafik ve kırsal istasyonlarda yapılan ölçümlerde Cd seviyelerinin önemli düzeyde azaldığı tespit edilmiştir.

Tablo-7.4: Literatürde gözlenen PM10 Cd konsantrasyonları (ng/m³).

Yer	Sınıf	Örnekleme Dönemi	Cd (ng/m ³)	Kaynak
Konya	Şehir Merkezi	2019-2020	0.311-2.013 (kış) 0.105-0.323 (yaz)	14
Tuzla, İstanbul	Tersane bölgesi	Ocak-Aralık 2010	0.001-0.41 ng/m ³	18
Kayseri	Kentsel Trafik Endüstriyel	2020-2021	1.0-2.0 1.0 1.0	15
İzmir-Aliğa	Endüstriyel Kentsel	2005	9±9 (yaz) 11±11 (kış) 2	19
Romanya	Kentsel	2009-2018	0.59±0.21	23
Saraybosna, Bosna ve Hersek	Şehir Merkezi	2010-2019	0.26-10.09	24
Dehradun, Hindistan	Şehir Merkezi	2012-2013	0.00-0.07	25
Hamburg, Almanya	Endüstriyel	1997-1998	1.3-6.4	30
		2021	0.858	27
Datteln, Danimarka	Endüstriyel	1997-1998	7.7-23.7	30
Harjavalta, Finlandiya	Endüstriyel	1995-1998	0.7-3.5	30
		2021	0.4-2.4	27
İngiltere	Kırsal alan	1996-1998	0.06-0.36	30
Löchnitz, Danimarka	Kırsal alan	1997	0.31	30
		2021	0.049	27
Rhine-Ruhr alanı, Danimarka	Kentsel alan	1998	0.5-2.9	30
		2021	0.106	27
Bilthoven, Hollanda	Kentsel alan	1998	0.30	30
Paris, Fransa	Trafik	1995-1996	0.4	30
		2021	0.07	27
Londra, UK	Trafik	1990	2.0	30

Cıva

Cıva (Hg), çevre ve insan sağlığı üzerindeki toksik etkilerinden ötürü atmosfere yayılan en önemli eser elementlerden biridir³¹. Kirlilik kaynaklarının belirlenmesi ve kimyasal dönüşümlerinin anlaşılmasına yönelik çalışmalar son yıllarda büyük dikkat çekmektedir. Farklı çalışmalar, atmosferin cıvanın çevreye yayılmasında en baskın ortam olduğunu göstermiştir. Genel olarak, çevredeki cıva, doğrudan sağlık riski oluşturmayan inorganik formlarda bulunur; ancak, insanlarda olumsuz sağlık etkilerine neden olabilecek formlara dönüştürülebilirler³².

Atmosferik cıva genel olarak farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip üç farklı faza sahiptir: element cıva (GEM-Hg⁰), reaktif gaz halinde cıva (RGM-Hg²⁺) ve partikül cıva (PHg). Elemental cıva, düşük çözünürlüğü nedeniyle uzun bir atmosferik ömre (0,5-2 yıl) sahiptir ve % 95'in üzerinde en baskın toplam gaz cıva biçimini temsil eder³³. Reaktif gaz cıva ve partikül cıva, günler arası haftalarca atmosferik ömre sahiptir ve toplam atmosferik cıvaların sadece yüzde birkaçını oluştursalar da, büyük kuru ve ıslak biriktirme hızları nedeniyle daha önemlidir³⁴.

Kentsel bölgelerde atmosferik GEM, RGM ve PHg seviyelerinin ölçümleri cıva seviyesinin genellikle 2.0-5.8 ng m⁻³, 5-10 pg m⁻³ ve 10-100 pg m⁻³ aralığında olduğunu göstermektedir³³. 2,5 µm ve daha ufak çapa sahip partikül madde (PM_{2,5}) üzerinde bulunan cıva miktarı, PM_{2.5}'un solunabilir fraksiyonu temsil etmesi nedeniyle özel bir öneme sahiptir. PM_{2.5}'un atmosferde kalıcılık süresi günler veya hatta 1-2 hafta olabildiği, ve atmosferden ıslak ve kuru biriktirme yoluyla uzaklaşabilmesi nedeniyle birçok çalışma, PM_{2.5} cıva tayinine odaklanmıştır³⁵⁻⁴².

Atmosferdeki cıvanın kaynakları hem biyosferde ortaya çıkan doğal süreçleri hem de antropojenik kaynakları içerir. UNEP raporuna⁴³ göre atmosferdeki cıva, doğal kaynaklardan gelen mevcut emisyonlar, antropojenik kaynaklardan gelen emisyonları ve doğal ve antropojenik kaynaklardan geçmişte ki emisyonlarının yeniden atmosfere salınmasından kaynaklanmaktadır. Atmosferdeki emisyonların yaklaşık yarısı volkanik aktiviteler, toprak, deniz ve orman yangınları gibi doğal kaynaklardan kaynaklanmaktadır.

Belli başlı antropojenik cıva emisyonları olarak kömür ile enerji üretim tesisleri, çimento üretimi, demir-dışı metal işleme tesisleri, atık çamur yakılması, kömür yanması ve cıva içeren ürünlerin kullanımı sıralanabilir. Altın madenciliği ve işleme tesisleri, PVC üretiminde, klor içeren kimyasal üretiminde, klor-alkali üretimi, pil üretimi, dişçilik malzeme üretimi, lambalar, elektronik cihazlar, pestisit, fungusit, boyalar, kozmetik ürünler de atmosferdeki cıvanın kaynakları arasındadır⁴⁴.

Literatürde gözlenen cıva seviyeleri Tablo-7.5'te gösterilmektedir. Genel olarak dünyanın kırsal bölgelerinde ölçülen cıva konsantrasyonları 100 pg/m³'ün altında iken, şehir atmosferinde değerleri 200-400 pg/m³ civarında gözlenmektedir. Uzun süreli ölçüm çalışmaları sonunda episodik olarak oldukça yüksek düzeylere rastlansa dahi, ortalama şehir atmosferinde gözlenen cıva düzeyi 400 pg/m³ altındadır. Ortalama 1120 pg/m³ değeri ile Karabük ilinde rapor edilen değer, en yüksek PM_{2.5} cıva konsantrasyonudur.

Tablo-7.5: Literatürde gözlenen PM2.5 Hg konsantrasyonları (pg/m³).

Yer	Sınıf	Örnekleme Dönemi	Hg (pg/m ³)	Kaynak
Karabük, Türkiye	Şehir	Mart-Mayıs 2019	1120 (350-2230)	45
Dilovası	Endüstriye	Şubat 2015-Şubat 2016	165±95	19
Antalya, Türkiye	Kırsal	Mart 1992-Aralık 1993	96±170	46
Mexico City, Meksika	Şehir	Nisan, Ağustos, Kasım 2013	223(51-3841)	47
Seul, Kore	Şehir	Şubat 2005-2006	23.9(6.9-148.3)	39
Poznan, Poland	Şehir	Nisan 2013-Ekim 2014	<MDL-604.9	48
Gdynia, Poland	Şehir	Nisan 2008-Nisan 2009	0.3-151.5	49
Gdynia, Poland	Şehir	Aralık 2007-Aralık2008	2-142	50
Detroit, USA	Şehir	2004	20.8(1.0-1345.2)	51
Femman, Sweden	Şehir	2005	3.89-20.26	52
Beijing, China	Şehir	2003-2004	180-3510	53
Toronto, Canada	Şehir	Aralık 2003-Kasım 2004	21.5	54
Xiamen, China	Şehir	Mart 2012-Şubat 2013	174.4	55
Guiyang, China	Şehir	August-December 2009	368(8-8407)	33
Toronto, Canada	Şehir	Aralık 2003-Kasım 2004	14.2-39.2	56
Changchun, China	Şehir	1999-2000	276	57
Nanjing, China	Şehir	Haziran 2011-Şubat 2012	320-2040	58
San Francisco Bay Area, USA	Şehir	2008	80.8±283	59
Waldhof, Germany	Kırsal	2009-2011	<0.4-262	60
Dexter, USA	Kırsal	2004	1.0-90.56	51
Alert, Canada	Kırsal	2002-2011	41.3	61
San Francisco Bay Area, USA	Kırsal	2008	7.99±6.74	59

Bilindiği üzere endüstriyel bölgelerde Hg emisyonlarının çoğunluğu endüstriyel aktivitelerde kömür kullanımı ile oluşmaktadır^{62,63}. Karabük ilinde bulunan Kardemir demir-çelik fabrikası ve çok sayıda bulunan haddaneler araştırma alanındaki en büyük kömür kullanıcılarıdır. Kardemir içinde enerji üretimi için 77.5 MW gücünde bir kömür santrali bulunmaktadır. Bu nedenle Kardemir'in yıllık kömür kullanımı 1 milyon ton'a yaklaşmıştır. Bunun yanı sıra Karabük ve Safranbolu yerleşimlerinde hala önemli miktarda ısınma amaçlı kömür kullanımı da söz konusudur. Gözlenen yüksek cıva miktarına bu sanayilerin katkısının olduğu düşünülmektedir.

Arsenik

Arsenik (As), doğal ve antropojenik kaynaklardan doğrudan ve/veya dolaylı olarak ekosisteme eklenen biyosferdeki en toksik elementler arasındadır. Doğal kaynaklar büyük ölçüde kayaların erozyonunu, volkanik emisyonları ve kaplıcalardan kaynaklanan çeşitli deşarjları içerirken, antropojenik kaynaklar arasında metal izabe tesisleri, yakıt yanması, ahşap koruyucular, yem katkı maddeleri, çeşitli pestisitlerin kullanımı ve madencilik faaliyetleri yer alır⁶⁴. Dış ortamda aşılması gereken arsenik yıllık ortalama limit değeri 6 ng/m³'dür^{11,12}.

Havada ağırlıklı olarak volkanik gazlardan, aşınmış topraktan, rüzgardan ve biyojenik emisyonlardan salınır. Tarımsal faaliyetler ve ormansızlaşma havadaki arsenik

konsantrasyonunu yükseltebilir. Hindistan, Myanmar, Endonezya ve Kamboçya⁶⁵ gibi tarım ağırlıklı ülkeler biyokütle yakımına katkıda bulunan başlıca kuruluşlardır. Arsenik içeren ürünler yakıldığında, rüzgarla taşınan ve atmosferdeki arsenik konsantrasyonunu yükselten arsenik ve bazı biyojenik aerosoller içeren gaz halindeki bileşikleri serbest bırakırlar⁶⁶. Kuru havada arseniğin metalik formu sabit kalırken nemli havada yüzeyi değişir. Arsenik bileşikleri organik ve inorganik bileşik şeklinde sınıflandırılır. İnorganik formun genellikle kükürt ile ilişkili olduğu ve organik formun, doğada bulunan karbon bağlantılı bileşiklerin yakınında bulunduğu yer. Monometilarsenik asit (MMA) ve Diametilarsenik asit (DMA), arseniğin havada bulunan en yaygın organik formudur, ancak havadaki organik arsenik konsantrasyonu çok azdır. Oksijen ile kombinasyon halinde olduğu gibi, klor ve kükürt çok belirgindir ve halen doğada 150 arsenik içeren mineral rapor edilmiştir⁶⁷.

Tablo-7.6: Literatürde gözlenen PM10 As konsantrasyonları (ng/m³).

Yer	Sınıf	Örnekleme Dönemi	As (ng/m ³)	Kaynak
Konya	Şehir Merkezi	2019-2020	2.062-15.995 (kış) 0.911-1.827 (yaz)	14
Kayseri	Kentsel Trafik Endüstriyel	2020-2021	3.0-7.0 1.0-4.0 1.0-2.0	15
Kocaeli	Şehir Merkezi	2006-2007	2±1 (yaz) 7±7 (kış)	16
Dilovası	Endüstriyel	2015	2.19±1.70	19
Romanya	Kentsel	2009-2018	0.67±0.32	23
Hamburg, Almanya	Endüstriyel	1997-1998	5.0-13.0	30
		2021	4.47	27
Datteln, Almanya	Endüstriyel	1997-1998	9.0-14.3	30
Harjavalta, Finlandiya	Endüstriyel	1995-1998	16.0-27.0	30
		2021	3.37-15.65	27
İngiltere	Kırsal alan	1998	0.32-0.97	30
Löchnitz, Almanya	Kırsal alan	1997	1.4	30
Rhine-Ruhr alanı, Almanya	Kentsel alan	1997-1998	0.8-3.1	30
		2021	0.26-0.42	27
Bilthoven, Hollanda	Kentsel alan	1998	0.85	30
Danimarka	Trafik	1998	1.0-1.5	30
		2021	0.42	27
İspanya	Trafik	1996	0.05-4.0	30
		2021	0.47	27
Antwerp, Belçika	Trafik	1998	4.1	30
		2021	0.75	27

Avrupa ülkelerinde, 1990'lı yıllarda, arsenik, kırsal alanlarda 0.2 – 1.5 ng/m³, kentsel arka plan ve trafiğe yakın alanlarda 0.5 - 3 ng/m³ ve endüstriyel alanlarda 50 ng/m³'e ulaşan düzeylerde As tespit edilmiştir. 2021 yılına gelindiğinde, emisyonların %50 oranında azaldığı yapılan ölçümlerle tespit edilmiştir. Ülkemizde yapılan çalışmalarda kömür ile ısıtma yapılan kentsel ortamlarda kış döneminde limit değerine çıkan konsantrasyonlar

gözlenmektedir. Aynı bölgelerde yaz döneminde konsantrasyonların düşmesi, As'in kaynağının bölgede ısınma kaynağı olarak kullanılan kömüre bağlı olduğunu göstermektedir.

Arsenik seviyeleri kırsal alanlarda genellikle 1,5 ng/m³'ü geçmezken, özellikle demir-çelik endüstri, termik santral gibi kömür yakılmasının olduğu sanayi bölgelerinde çok daha yüksek düzeylere rastlanabilmektedir. Kentsel arka plan seviyeleri 0,5 - 3 ng/m³ gibi oldukça dar bir aralık göstermektedir. Trafik istasyonlarında gözlenen değerlerde bu aralığa yakın olduğundan, trafikten önemli miktarda arsenik salınmadığı sonucu çıkarılabilir.

7.2. Örneklemeye Yöntemleri

Genel olarak metaller havada gaz ve partikül formda bulunabilirler. Metallerin atmosferde doğrudan otomatik ölçümü söz konusu değildir. Bu bölümde havadaki metallerin örneklemesinde kullanılan yöntemlerden bahsedilecektir.

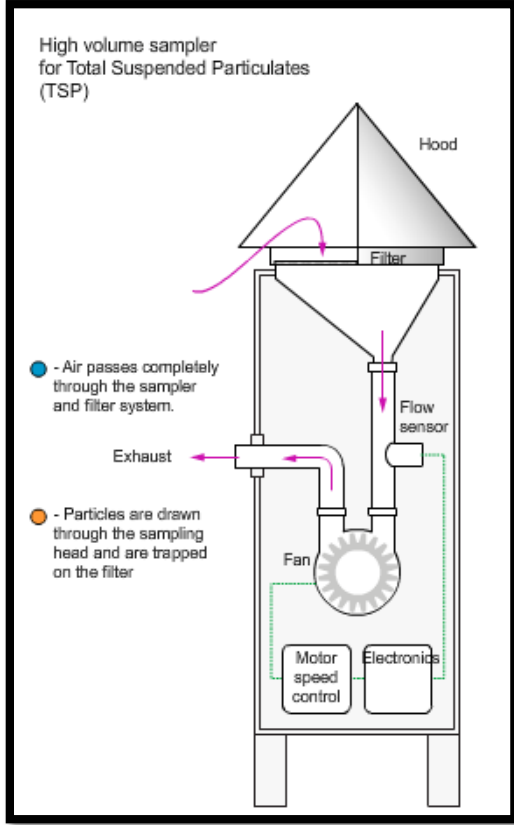
Havadaki metallerin örneklemesinde, filtre üzerinde partiküllerin toplanması, impinger ile sıvı içinde toplama, elektrostatik çökelticilerle toplama veya biyolojik materyaller üzerinde biriken ağır metallerin gibi çok çeşitli örneklemeye teknikleri kullanılabilir. Son yıllarda filtre üzerinde toplama, küçük çaplı partiküllerin etkin bir şekilde toplanabilmesi nedeniyle diğer yöntemler arasında daha fazla popülerlik kazanmıştır.

Filtre üzerinde toplama ekipmanı, havanın emilerek filtre üzerinden geçirilmesi ile partiküllerin filtre üzerinde birikmesini sağlayacak özellikte geçen hava miktarını ölçen, filtre üzerinde partikül birikmesine bağlı olarak artan basıncı düzenleyerek sabit çekiş debisinde hava emişini sağlayacak türden örnekleyicilerdir. Örneklemeye öncesi boş ağırlığı alınan filtre örneklemeye süresi sonuna tekrar tartılarak örneklemeye süresi sonuna kadar geçen hava miktarı içinde bulunan partikül miktarı µg/m³ olarak rapor edilir. Filtre üzerinde biriken partiküller kimyasal olarak çözündürüldükten sonra analitik yöntemlerle içerdiği kimyasal parametreler tayin edilir. Boyut seçimi tercih edilmeksizin ortam havasındaki toplam asılı partikül maddenin toplanması için Toplam Asılı Partikül Örnekleyici veya TSP Yüksek Hacimli Hava Örnekleyici kullanılır. TSP'nin toplanması için ABD EPA referans yöntemi 40 CFR 50, ek B'de açıklanmıştır. TSP Yüksek Hacimli Hava Örnekleyici, sabit bir örneklemeye süresi boyunca 17-28,2 L/saat arasındaki bir akış hızında partikül toplar. TSP Yüksek Hacimli Hava Örnekleyici, toplam asılı partiküllerin konsantrasyonunu belirlemek için kullanılabilir.

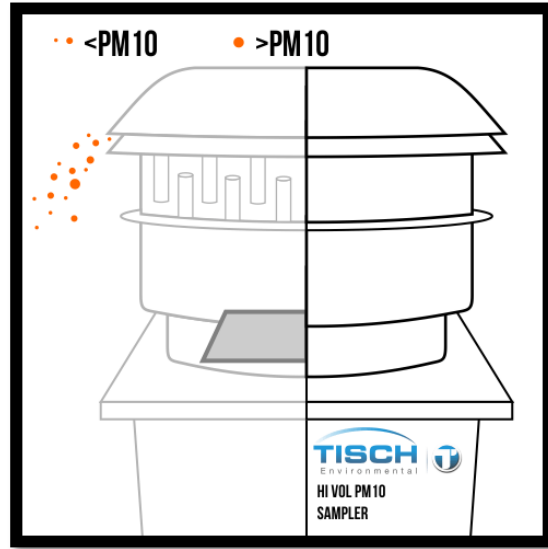
Yüksek Hacimli PM10 Örnekleyici, 10 µm veya daha az aerodinamik çapa sahip ortamdaki partikül maddeyi toplamak için tasarlanmış cihazdır. USA-Federal Referans Yöntem (FRM) standartlarına göre tasarlanmıştır. Bu örnekleyici, 10 µm'den büyük partikül maddeyi ayırmak için boyut seçici bir giriş kullanır ve filtre üzerine yalnızca PM10 konsantrasyonlarının birikmesini sağlar. Bu örnekleyiciler tipik olarak 24 saatlik örneklemeye periyodu sırasında 17-28,2 L/saat (36-60 cfm) arasında bir akış hızıyla çalışır. Yüksek kaliteli bileşenlerden ve sağlam bir anodlanmış alüminyum muhafazadan yapılmış olan bu cihazlar, tüm ortam örneklemeye kurulumları için çok uygundur.

Düşük hacimli örnekleyiciler, PM10, P2.5 gibi farklı çap büyüklüklerine sahip ortamdaki partikül maddeyi toplamak için tasarlanmış cihazlardır. Bu örnekleyiciler 1-25 L/dk aralığında

ayarlanabilir debide çekiş yapabilecek tasarımdadır. Yüksek kaliteli bileşenlerden ve sağlam bir anodlanmış alüminyum muhafazadan yapılmış olan bu cihazlar, tüm ortam örnekleme kurulumları için çok uygundur. En yaygın olarak kullanılan örnekleyiciler Şekil-7.2'de gösterilmektedir.



a)Yüksek hacimli TSP örnekleyici



b)Yüksek hacimli PM10 örnekleyici



c) Düşük hacimli PM10 ve PM2.5 örnekleyici

Şekil-7.2: Partikül madde örnekleyiciler

Örneklemelelerde, yüksek veya düşük hacimli örnekleyici kullanılabilir. Seçim örnekleme periyoduna bağlıdır. Kısa numune alma periyotları için (birkaç saatlik veya günlük) genellikle yüksek hacimli bir numune alıcıya ihtiyaç duyulur. Yüksek hacimli numune alıcı ile 24 saatte 1600 m³ numune almak mümkündür. Düşük hacimli numune alıcılar ile saatte 1-3 m³ aralığında örnekleme yapılabilir. Düşük hacimli bir örnekleyici ile düşük metal içeriği beklenen kırsal alanlarda uzun süreli, örneğin haftalık örnekleme yapılarak, havadaki metal analizlerinin haftalık ortalama düzeyini tayin etmek mümkündür.

Bir diğer önemli konu da hangi partikül boyutunun örneklenmesi gerektiğidir; ince (PM_{2.5}), kaba + ince (PM₁₀) veya toplam partikül madde (TSP). Yüksek veya düşük hacimli numune alıcıların çoğu, ya toplam askıda partikül maddesini ya da PM₁₀, PM_{2.5} veya PM₁ gibi tanımlanmış belirli bir partikül çap altını toplama imkanı sağlar; hangisinin tercih edileceği ölçümlerin amacına bağlıdır. Yüksek sıcaklık içeren bir proses sonucu oluşan bir metal içeriğinin tespiti amaçlanıyorsa, ince partiküllerin, toz taşınımı, toprak kaynaklı elementlerin tespiti amaçlanıyorsa o zaman PM₁₀ ölçümü gerekli olabilir. Ağır metallerin birikimine ilişkin en iyi tahmini elde etmek için bir boyut dağılımı tercih edilir. Bununla birlikte, birkaç çalışma, kütle dağılımının elementler için farklı olduğunu ve bilgilendirici bir boyut dağılımı elde etmek için 7-8 fraksiyonun örneklenmesi gerektiğini göstermektedir. Bu çok pahalıdır ve izleme amaçları için genellikle bir fraksiyonu örnekleme yeterlidir. 10 µm'den daha küçük parçacıkların örneklenmesi hem halihazırdaki dış ortam hava kalitesi standardı PM₁₀ üzerindeki metal seviyelerine dayandığı için, hem de büyük ölçüde uzun menzilli taşınan ağır metallerin büyük bölümünü içermesi nedeniyle PM₁₀ toplanması tavsiye edilir. Avrupa'da birkaç istasyonda boyut dağılımı yapılmalıdır.

Ağır metal analizi için partikül toplarken kontaminasyonu önlemek için önlem almak gerekir. Kullanılan tüm ekipmanlar dikkatli bir şekilde temizlenmeli ve filtreler her işlemde geçirildiğinde eldiven kullanılmalıdır.

PM_{2.5} ve PM₁₀ partiküllerinin analizi tipik olarak bir gravimetrik analiz olarak gerçekleştirilir. Bunu takiben, partikül madde içeriğindeki metallerin varlığı hakkında daha ayrıntılı bilgi sağlamak için testler ve spesifik kimyasal analizler yapılabilir. Bu daha sonraki testler, kullanılan filtre kağıdının seçimini etkileyecektir.

Bir dizi standart test yönteminin ardından partikül kirliliği seviyeleri izlenirken bir dizi farklı filtre kağıdı/membran kullanılır - bunlar genellikle cam mikrofiber kağıtlar, kuvars mikrofiber kağıtlar ve PTFE membran filtrelerdir, en yaygın kullanılan filtreler şunlardır:

- GF/A – İnce parçacık tutma özelliğine sahip, bağlayıcı içermeyen cam mikrofiber kağıt. PM_{2.5} ve PM₁₀'un gravimetrik analizi ve organik kirleticilerin tayini için kullanılır.
- EPM 2000 – yüksek hacimli PM₁₀ hava örnekleme ekipmanında kullanım için bağlayıcı içermeyen cam mikrofiber kağıt ve ABD EPA yönteminde onaylanmıştır. Gravimetrik analiz ve organik belirleme için uygundur.
- TE Tipi PTFE Membranlar – genel amaçlı PTFE membranlardır, düşük kimyasal girişim için düşük arka plan ile kimyasal olarak dirençlidirler. Metaller için tercih edilir.
- PM_{2.5} PTFE Membran – PM_{2.5} ortam havası izlemede kullanılır. Kimyasal olarak dayanıklı bir PP destek halkasıyla birlikte verilen bu filtre, 40 CFR Kısım 50 Ek L'nin gereklilikleri

kapsamında US EPA PM 2.5 referans yöntemine uygundur. Gravimetrik analiz, ağır metal ve organik belirlemeler için uygundur.

- Cytiva – Whatman 41 kağıt filtre- ince partikül tutma özelliğine sahip düşük arka plan içeriğine sahip metal analizleri için yaygın olarak kullanılan bir filtredir. Çok düşük kül içeriği vardır (%0.007 maksimum).

7.3. İzleme Yöntemleri

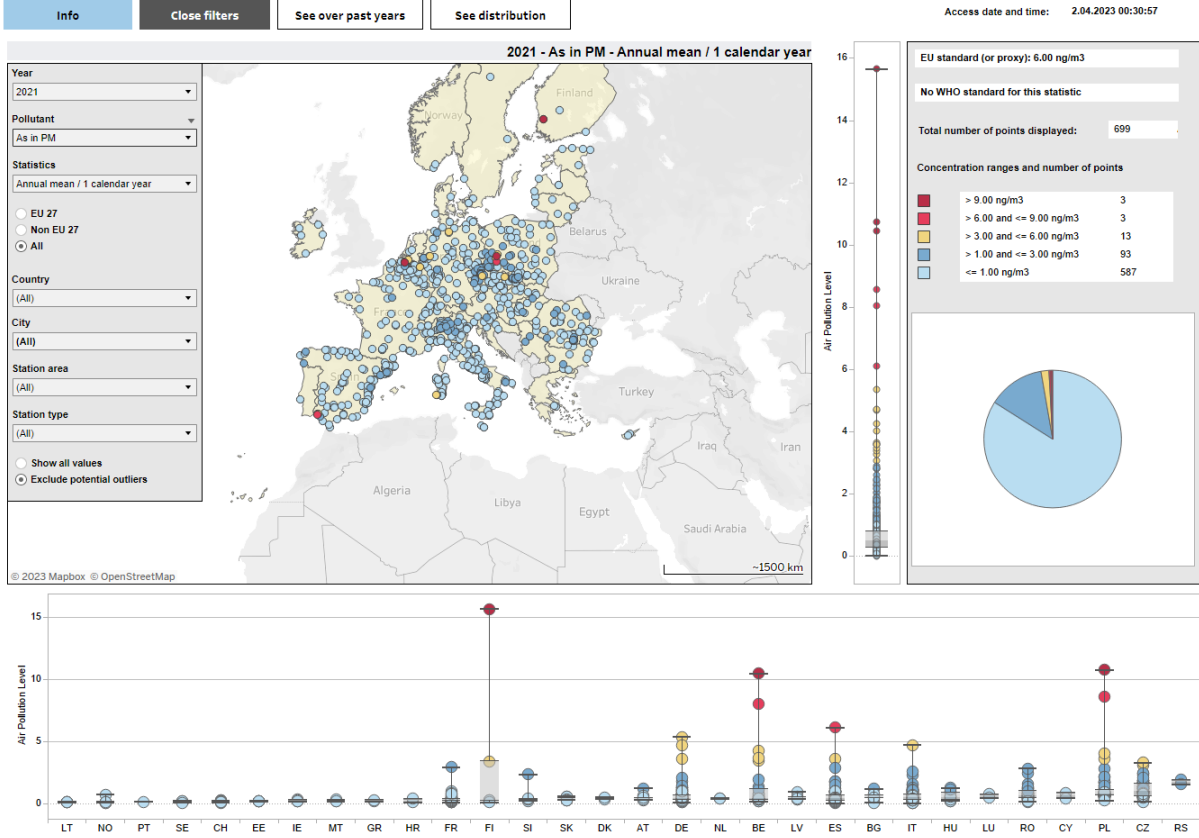
Bazı ağır metaller (As, Cd, Hg, Ni, Pb) de dahil olacak şekilde pek çok hava kirleticisinin izlenmesi; a) insan sağlığı ve çevre üzerindeki zararlı etkileri önlemek, önlemek veya azaltmak, b) ortam hava kalitesinin ortak yöntemler ve kriterler temelinde değerlendirilmesi, c) ortam hava kalitesi hakkında yeterli bilginin elde edilmesi ve diğer hususların yanı sıra uyarı eşikleri vasıtasıyla bunun halka sunulmasının sağlanması ve d) iyi olduğu yerlerde ortam hava kalitesini korumak ve diğer durumlarda iyileştirmek amaçlı olarak hava kalitesi izleme ağları ile kırsal, kentsel, trafik ve endüstriyel alanlarda rutin hava kalitesi izleme çalışmaları ile yürütülmektedir. Bazı ağır metaller (As, Cd, Hg, Ni ve Pb) kanserojen olmaları, çeşitli bitki ve hayvanlarda birikebilmeleri ve besin zinciri yoluyla insanlara geçerek önemli sağlık sorunlarına neden olmaları nedeniyle dış ortamda bulunmalarına müsaade edilen sınır değerler tanımlanmıştır. Ülkemizde yürürlükte olan Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliğinde tanımlanan ilgili limit değerler Tablo-7.7’de özetlenmiştir. Ancak, ülkemizdeki hava kalitesi izleme istasyonlarında halen ağır metallerin rutin ölçümleri yapılmamaktadır.

Tablo-7.7: Ağır metaller açısından Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliğinde tanımlı limit değerler.

Kirletici*	Ortalama Süre	Limit Değer
Kurşun, Pb	Yıllık	0.5 µg/m ³ Sanayi faaliyetlerinden uzun yıllar boyunca kontamine olmuş sanayi kaynakların yakınlarında 1 µg/m ³
Arsenik, As	Yıllık	6 ng/m ³
Kadmiyum, Cd	Yıllık	5 ng/m ³
Nikel, Ni		20 ng/m ³

*PM10 fraksiyonundaki toplam içerik

Avrupa ülkelerinde yer alan istasyonlarda ise 1990’lı yıllardan bu yana farklı türdeki hava kalitesi izleme istasyonlarında PM10 içeriğindeki As, Cd, Hg, Ni ve Pb konsantrasyonları rutin olarak izlenmektedir. Bu çalışmaların sonuçları “<https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/dashboards/air-quality-statistics>” internet adresinden 2013-2021 yılları için görülebilir. Örnek olarak arsenik konsantrasyon dağılımı Şekil-7.3’de gösterilmektedir.



Şekil-7.3: PM10 içeriğinde gözlenen As konsantrasyonlarının 2021 yılı dağılımı²⁷.

Ortam havasındaki ağır metal tayini, insanlar için toksisiteleri nedeniyle çevre araştırmacıları için önemli bir görevdir. Bazı ağır metaller (altı değerlikli krom (Cr), arsenik (As), kadmiyum (Cd) ve nikel (Ni)) kanserojen olarak listelenmiştir. Ayrıca atmosferdeki ağır metaller çeşitli bitki ve hayvanlarda birikebilmekte ve besin zinciri yoluyla insanlara geçebilmektedir. Bu makale, 2006 yılından bu yana dünyanın farklı bölgelerinde atmosferdeki ağır metallerin tayinini incelemektedir. Sonuçlar, çoğu araştırmacının Cr, Cd, Ni, As ve kurşun gibi toksik metaller üzerinde yoğunlaştığını göstermiştir. Birkaç çalışma, ağır metallerin atmosferik seviyeleri için biyo-monitörler olarak bitki materyallerini kullandı. Bazı araştırmacılar, konut ve/veya ticari alanlara kıyasla endüstriyel alanların çevresinde daha yüksek ağır metal konsantrasyonları bulmuşlardır. Çoğu çalışma, atmosferdeki partikül madde ve ağır metallerin ana kaynaklarının endüstriyel emisyonlar, araç emisyonları ve ikincil aerosoller olduğunu bildirdi.

Biyozileme çalışmaları

Biyozileme çalışmaları, atmosferdeki kirleticilerin indikatör organizmanın üzerinde birikerek o bölgedeki kirlilik kaynaklarının uzun süreli etkisini ortaya koyması açısından son yıllarda pek çok sanayi bölgesinde yürütülmektedir⁶⁸. Likenler, karayosunları ve mantarlar, hava kirliliğine karşı toleransı yüksek besince zengin çok çeşitli substratlarda yetişebilmeleri, yol kenarlarındaki ağaçlar, odunlar, çatı kiremidi, duvar ve beton üzerinde, asidik ve kalkerli kayalarda gelişebilen geniş yayılış alanına sahip kozmopolit türler olması nedeniyle, ağır

metallerin birikimini göstermesi açısından tercih edilen bitkiler arasındadır. Likenlerin ağır metalleri biriktirmesi üzerine yapılan çalışmaların büyük çoğunluğu; maden ocakları, enerji santralleri, araç yoğunluğu yüksek otoyollar, kentler ve kırsal alanlardaki kirlenme üzerine odaklanmıştır⁶⁹. Ülkemizde de bu türden ağır metallerin birikiminin değerlendirildiği pek çok biyoizleme çalışmaları mevcuttur⁷⁰⁻⁷⁴.

Hava kirliliğine karşı özellikle belirli liken türlerinin farklı oranlarda duyarlı olduğunun anlaşılmasından sonra, doğrudan canlı organizmalar ile hava kirliliğinin biyolojik olarak ölçülmesi konusunda çalışmalar ve uygulama alanları giderek artmıştır. Geliştirilen çeşitli yöntemler ile biyolojik yoldan (likenler, karayosunları, mantarlar gibi hava kirliliği biyobelirteçleri kullanılarak) ölçüm yapılması sağlanmıştır. Bu biyolojik yöntemlerin uygulanmasında tam bir standart olmamasına rağmen doğru biyobelirteç ve metod seçimi yapıldığında, genellikle büyük şehirler ve sanayi alanları ile sınırlı olan hava kirliliği ölçüm istasyonlarına alternatif olarak kullanılabilenliği görülmüştür.

7.4 Analiz Yöntemleri

Ağır metal analizlerinin yapılması için öncelikli olarak toplanan örneklerin çözündürülerek sıvı faz aktarılması gereklidir. Sıvı faza aktarılan örneklerin analizi için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Doğru analitik yöntemin seçilmesi için kesinlik, duyarlılık, tayin sınırı, derişim aralığı ve seçicilik gibi sayısal ölçütlere dikkat edilmelidir.

Örneklerin çözündürülmesi için kullanılan en bilinen yöntem kral suyu olarak bilinen nitrik asit ile hidroklorik asit karışımı (1:3) ile örneklerin ısıtılarak çözünmesini sağlamaktır.

Filtre üzerinde toplanan partiküller, tam olarak çözündürüldükten sonra çeşitli analiz yöntemleriyle miktar tayini yapılır. Yaygın olarak kullanılan teknikler arasında X-ışını floresan spektrometrisi (XRF), endüktif olarak eşleşmiş plazma spektroskopisi (ICP), Atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS) ve Nötron Aktivasyon Analizi (NAA) yer alır.

X-ışını floresansının (XRF) analizi

X-ışını floresans spektrometresi, genel olarak foton-madde etkileşmesi sonucu meydana gelen karakteristik X-ışınları ve saçılma fotonlarının nicel ve nitel değerlendirilmesinde kullanılır. XRF sistemi; analiz edilen örnekten elde edilen X-ışınlarının enerjisini hesaplayarak elementleri tayin ederken gelen ışınları da sayarak element miktarlarının belirlenmesini sağlar. Hızlı ve duyarlı olması, az örnek gerektirmesi, kullanım kolaylığı ve malzemeye zarar vermeme özellikleri göz önüne alındığında teknolojik ve bilimsel araştırmalarda önemlidir. Bu sistem, katı (mineral, metal, kayaç, toprak), sıvı (su, yağ, petrol ürünleri) ve preslenmiş toz gibi farklı formlardaki numunelerde ağır metal konsantrasyonlarını (Na-U element aralığında) yüzdelik (%) ve milyonda birlik (ppm) cinsinden yarı kantitatif olarak analiz edilmesine olanak sağlar. Uygun standart malzemeler kullanılarak tam niceliksel analiz ppm mertebesinde yüzdelik seviyesine kadar gerçekleştirilebilir.

İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS)

İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS), örneklerin yüksek sıcaklıktaki bir plazmaya genellikle argon gönderilerek moleküler bağların kırıldığı ve atomların iyonlaştırıldığı bir analitik tekniktir. 6000 °K sıcaklıklardaki plazma yardımı ile numunelerin iyonlarına ayrışmasını sağlarken MS ise iyonların kütlelerini kullanarak atomların ayrışmasını gerçekleştirerek kalitatif ve kantitatif ölçümleri yapmaktadır⁷⁵. Bu tekniğin üstünlükleri; izotop analizleri, spektral kolaylık, çok düşük belirleme limitleri (ppb, ppt gibi), aynı anda birden çok elementli kantitatif analiz yapabilme, geniş dinamik limit aralığı ve girişimleri engellemedir.

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromanyetik ışınları absorblaması üzerine kurulmuştur. Absorblanan elektromanyetik ışınlar genellikle mor ötesi ve görünür olan ışınlardır. Bir elementin Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile analizini yapmak için, o elementin önce nötral hale, sonra buhar haline gelmesi daha sonra da bir kaynaktan gelen elektromanyetik ışın demetinin yoluna dağılması gerekir. Bu işlem, ya elementi bileşik halinde içeren bir çözeltinin sis halinde yüksek sıcaklıkta bir alev içine püskürtülmesi ya da elementi bileşik halinde içeren numunenin karbon numune kabına konarak kabın elektrik arkıyla akkor haline getirilmesi ile gerçekleştirilir. Işık kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör ve dedektör kısımlarından oluşmakta ve farklı element girişimleri görülmektedir⁷⁶.

Nötron aktivasyon analizi (NAA)

NAA, partiküllerin elemental bileşimin tayini için günümüzde yaygın olarak kullanılan tahribatsız bir tekniktir. NAA, malzemenin nötronlarla ışınlanıp radyoaktif hale getirdikten sonra yayımlanan gamma ışınlarının algılanıp ve değerlendirilmesine dayanan bir tekniktir. Nötron aktivasyon analizi, pek çok alanda, eser ve minor miktarda elementlerin tayin edilmesinde kullanılmaktadır. Aynı anda birçok elementin (30-40 element) ppm altında belirlenmesine imkân veren bir analiz yöntemidir. Uygun koşullarda element belirlemedeki belirsizlik %0.01 mertebesindedir. Nötron aktivasyon analizi laboratuvarında; toprak, sediment, kayaç, metal ve mineral örneklerinde Ba, Br, Eu, Sb, Tb, U elementlerinin yanı sıra Ce, Co, Cr, Cs, Fe, La, Na, Rb, Sc, Th elementleri yüksek duyarlılıkla tayin edilebilmektedir.

7.5. Sonuçların Yorumlanması

Hava kirliliği çalışmalarında partikül maddenin içerdiği ağır metal düzeylerine yönelik sonuçların değerlendirilmesinde, elde edilen bulgular öncelikli olarak istatistiksel yöntemlerle irdelenmelidir. Verilerin ortalaması, standart sapması, dağılım şekli, zamansal değişiminin eğilimi, farklı mevsimlerden/bölgelerden alınan sonuçların benzerliği/farklılığı vb. değerlendirmeler için istatistiksel analiz çalışmaları yürütülmelidir. Ölçüm sonuçlarının mevcut limit değerler ile kıyaslanması, benzer başka bölgelerdeki bulgularla karşılaştırılması özellikle limit değeri olmayan metaller açısından uygulanan yöntemlerin başında gelmektedir.

Bu değerlendirmeler dışında, izleme çalışmalarından elde edilen sonuçlardan yararlanılarak, kirlenmenin kaynağının ne olduğunu bulmaya yönelik olarak zenginleşme faktörü (EF), korelasyon analizi, Pozitif Matris Faktörizasyonu (PMF), Kimyasal Kütle Dengesi (CMB), Faktör Analizi (FA) gibi çeşitli çok-reseptörlü (multireceptor) modeller kullanılmaktadır. Bu modellerin uygulanmasında örneklerin alındığı dönemdeki hava kütlesinin geri yörüngesinin bilinmesi ve meteorolojik koşullara yönelik bilginin de toplanması gereklidir.

Zenginleşme faktörleri (EF) ilk kez Zoller ve arkadaşları⁷⁷ tarafından atmosfer çalışmalarında kullanılan bir çift normalizasyon tekniğidir. Elementlerin toprak ya da deniz kaynağı referans alınarak iki tür zenginleşme faktörü hesaplanabilir ve bu teknikte partikül içeriğinde ölçülen metallerin bu referans kaynaklara göre atmosfer ortamında ne derecede zenginleşmeye uğradığını anlamak olasıdır^{78,79}.

Bir metalin atmosferik ortamda zenginleşmeye uğradığını söyleyebilmek için bulunması gereken en küçük EF değeri 10'dur. Bu değerin üzerinde bulunan EF değerleri ise o metalin atmosferdeki derişimlerine toprak ya da deniz dışındaki kaynakların ne derecede katkıda bulunduğuna işaret eder. Toprak için referans element olarak sadece topraktan kaynaklanan Al, deniz için ise Na veya Cl kullanılabilir. Partikül madde içeriğinde ölçülen bir metalin toprağa ya da denize göre zenginleşme derecesi aşağıdaki eşitliklerle hesaplanabilir⁷⁷:

$$EF_{\text{toprak}} = (X/Al)_{\text{PM}} / (X/Al)_{\text{toprak}}$$

$$EF_{\text{deniz}} = (X/Al)_{\text{PM}} / (X/Al)_{\text{deniz}}$$

X, Al ve Na derişimleri; alt indis "PM" partikül maddede ölçülen metal derişim oranını; alt indis "toprak" ve "deniz" ise o referans kaynaktaki metal içeriğini simgeler. Tipik toprak referans içeriği olarak üst yer kabuğunun ortalama bileşiminden yararlanılabilir⁸⁰.

Korelasyon analizi, ölçümü yapılan metallerin örnekten örneğe, meteorolojik koşullara bağlı olarak değişimi incelenmektedir. Her bir bileşen için elde edilen korelasyon katsayısı ile kıyaslanan çiftler arasında ilişkinin varlığı ya da yokluğuna karar verilir.

Pozitif Matris Faktörizasyonu (PMF), partikül madde kaynak belirleme çalışmalarında kaynakların büyük bir başarıyla tahmin edilmesine olanak sağlayan bir çok değişkenli bir reseptör modelidir⁸¹. Bu model faktör analizi gibi daha genel reseptör modellerine bir alternatif olarak geliştirilmiş ve son zamanlarda da partikül madde kaynak belirleme çalışmalarında sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır^{82,83}.

Ağır metallerin solunum yoluyla maruziyeti sonucu oluşacak kanser sağlık riski değerlendirmeleri de yapılabilmektedir. Solunum yoluyla maruziyet tahmini, hedef hava kirlenici (kanserojen metaller) derişimlerinin aşağıdaki denklem içerisinde kullanılmasıyla hesaplanmıştır⁸⁴.

$$CDI = \frac{C \times IR \times ED \times EF}{BW \times AT}$$

Burada, C kirlenici derişimi (ng/m³), IR solunum hızı (m³/gün), ED maruziyet süresi (yıl), EF maruziyet sıklığı (gün/yıl), BW vücut ağırlığı (kg), AT yaşam süresi (ED×365gün/yıl) ve CDI

kronik günlük doz'dur. Türkiye için, IR ve BW parametreleri için ortalama değerler sırasıyla 20,43 m³ /gün ve 67,82 kg olarak kabul edilebilir.

Solunum maruziyeti için kanser riski aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanabilir:

$$R = CDI \times SF$$

Burada, R kanser riski, SF kirleticinin risk faktörüdür. As için SF değeri 15.1 (mg/kg/gün)⁻¹, Cd için SF değeri 6.3 (mg/kg/gün)⁻¹, Co için SF değeri 31.5 (mg/kg/gün)⁻¹, Cr için SF değeri 41 (mg/kg/gün)⁻¹, Ni için SF değeri 0.84 (mg/kg/gün)⁻¹ ve Pb için SF değeri 0.042 (mg/kg/gün)⁻¹ dir.

Kaynaklar

- 1- Sağlam N, Cihangir N. Ağır metallerin biyolojik süreçlerle biyosorbsiyonu çalışmaları. Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi, 1995;11:157–161.
- 2- Baş L, Demet Ö. Çevresel toksikoloji yönünden bazı ağır metaller. Ekoloji, 1992;5:42-45.
- 3- Turkyılmaz A, Sevik H, K Isinkaralar, M Cetin. Using Acer platanoides annual rings to monitor the amount of heavy metals accumulated in air. Environmental Monitoring and Assessment, 2018;190:1-11.
- 4- Sternbeck J, A Sjödin, K Andreasson. Metal Emissions from Road Traffic and the Influence of Resuspension –Results from Two Tunnel Studies. Atmospheric Environment, 2012;36(30):4735-4744.
- 5- Finlayson-Pitts, J, N Pitts Jr. Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques, J. Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto and Singapore, 1986.
- 6- Perez G, Lopez-Mesas M, Valiente M. Assessment of heavy metals remobilization by fractionation: comparison of leaching tests applied totroadsidetsediments. Environ Sci Technol, 2008;42(7):2309–2315.
- 7- Özkan G. Endüstriyel Bölge KomÇuluğunda Kıyusal Kırsal Alandaki Hava Kalitesi; Muallimköy’de Toprakta ve Partikül Maddedeki Ağır Metal Kirliliği, Yüksek Lisans Tezi, GYTE, 2009:43-58.
- 8- ATSDR, Toxicological Profile for Arsenic, 2007.
- 9- US EPA. Integrated Science Assessment (ISA) for Lead (Third External Review Draft, Nov 2012). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-10/075C, 2012.
- 10- Cempel M, Nikel, G. Nickel: A Review of Its Sources and Environmental Toxicology. Polish Journal of Environmental Studies, 2006;15:375-382.
- 11- HKDYY. T.C. Başbakanlık, Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği, Resmi Gazete Tarihi: 06.06.2008 ve Sayı: 26898.
- 12- Cafe Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe. <https://www.eea.europa.eu/policy-documents/directive-2008-50-ec-of>.
- 13- Petit D, A Veron, P Flament, K Deboudt, A Poirier. Review of pollutant lead decline in urban air and human blood: A case study from northwestern Europe. Comptes Rendus Geoscience, 2015;347(5-6):247-256.
- 14- Kunt F, Ayturan ZC, Yümün F, Karagöner I, Makgün SM. Measurement and evaluation of particulate matter and atmospheric heavy metal pollution in Konya Province, Turkey. Environ Monit Assess, 2021:193, 637
- 15- Kunt F, Ayturan ZC, Yümün F, Karagöner I, Semerci M, Akgün M. Modeling and Assessment of PM10 and Atmospheric Metal Pollution in Kayseri Province, Turkey. Atmosphere, 2023;14:356.
- 16- Pekey B, ZB Bozkurt, H Pekey, G Doğan, A Zararsız, N Efe, G Tuncel. Indoor/outdoor concentrations and elemental composition of PM10/PM2.5 in urban/industrial areas of Kocaeli City, Turkey. Indoor Air, 2010;20:112–125.
- 17- Cetin B, S Yurdakul, M Keleş, I Çelik, F Öztürk, C Doğan. Atmospheric concentrations, distributions and air-soil exchange tendencies of PAHs and PCBs in a heavily industrialized area in Kocaeli, Turkey. Chemosphere, 2007;183:69-79.
- 18- Aksu A. Sources of metal pollution in the urban atmosphere (a case study: Tuzla, Istanbul). J Environ Health Sci Eng, 2015;13:79.
- 19- Cetin B, Yatkin S, Bayram A, Odabasi M. Ambient Concentrations and Source Apportionment of PCBs and Trace Elements around an Industrial Area in Izmir, Turkey. Chemosphere, 2007;69:1267–1277.
- 20- Balcılar İ, A Zararsız, Y Kalaycı, G Doğan, G Tuncel. Chemical composition of Eastern Black Sea aerosol--preliminary results. Sci Total Environ, 2014 Aug 1;488-489:422-428.
- 21- Öztürk F, Zararsız A, Dutkiewicz VA, Husain L, Hopke PK, Tuncel G. Temporal variations and sources of Eastern Mediterranean aerosols based on a 9-year observation. Atmospheric Environment, 2012;61:463-475.
- 22- Yatin M, Tuncel S, Aras NK, Olmez I, Aygun S, Tuncel G. Atmospheric trace elements in Ankara, Turkey: 1. Factors affecting chemical composition of fine particles. Atmospheric Environment, 2000;34(8):1305-1318.

- 23- Bodor K, Bodor Z, Szép R. Spatial distribution of trace elements (As, Cd, Ni, Pb) from PM10 aerosols and human health impact assessment in an Eastern European country, Romania. *Environ Monit Assess*,2021;193:176.
- 24- Huremović J, Žero S, Bubalo E, et al. Analysis of PM10, Pb, Cd, and Ni atmospheric concentrations during domestic heating season in Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, from 2010 to 2019. *Air Qual Atmos Health*,2020;13:965–976.
- 25- Sinha S, Kumar R, Kumar AR, Prabhu V, Kumar RP, Tripathi AK. Elemental Characteristics of Respirable Particulate Matter in the Urban Atmosphere of Dehradun, Uttarakhand, India. *Curr World Environ* 2021;16(1).
- 26- Duan J, Tan J. Atmospheric Heavy Metals and Arsenic in China: Situation, Sources and Control Policies. *Atmos Environ*, 2013;74:93–101.
- 27- EEA (European Environment Agency) (2021) <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/dashboards/air-quality-statistics>. 2021.
- 28- Nriagu JO. *Global cycles and properties of nickel*, in: J.O. Nriagu (ed.), *Nickel in the environment*, Wiley, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1980:1-26.
- 29- Manalis N, G Grivas, V Protonotarios, et al. Toxic metal content of particulate matter (PM10), within the Greater Area of Athens. *Chemosphere*, 2005;60(4):557-566.
- 30- European Commission DG Environment. Ambient Air Pollution by As, Cd and Ni compounds. Position Paper, October 2000.
- 31- Pacyna EG, Pacyna JM, Sundseth K, et al. Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020, *Atmospheric Environment*, 2010;44(20):2487–2499.
- 32- Clarkson TW. Mercury: major issues in environmental health. *Environ Health Perspect*, 1993;100:31.
- 33- Fu X, Feng X, Qiu G, Shang L, Zhang H. Speciated atmospheric mercury and its potential source in Guiyang, China. *Atmos Environ*, 2011;45(25):4205–4212.
- 34- Schroeder WH, Munthe J. Atmospheric mercury—an overview. *Atmos Environ*, 1998;32(5):809–822.
- 35- Moreno T, Higuera P, Jones T, McDonald I, Gibbons W. Size fractionation in mercury-bearing airborne particles (HgPM 10) at Almadén, Spain: implications for inhalation hazards around old mines. *Atmos Environ*, 2005;39(34):6409–6419.
- 36- Poissant L, Pilote M, Beauvais C, Constant P, Zhang HH. A year of continuous measurements of three atmospheric mercury species (GEM, RGM and Hg p) in southern Quebec, Canada. *Atmos Environ*, 2005;39(7):1275–1287.
- 37- Yatavelli RL, Fahrni JK, Kim M, Crist KC, Vickers CD, Winter SE, Connell DP. Mercury, PM 2.5 and gaseous co-pollutants in the Ohio River Valley region: preliminary results from the Athens supersite. *Atmos Environ*, 2006;40(34):6650–6665.
- 38- Liu B, Keeler GJ, Dvonch JT, Barres JA, Lynam MM, Marsik FJ, Morgan JT. Temporal variability of mercury speciation in urban air. *Atmos Environ*, 2007;41(9):1911–1923.
- 39- Kim SH, Han YJ, Holsen TM, Yi SM. Characteristics of atmospheric speciated mercury concentrations (TGM, Hg (II) and Hg (p)) in Seoul, Korea. *Atmos Environ*, 2009;43(20):3267–3274.
- 40- Xu L, Chen J, Niu Z, Yin L, Chen Y. Characterization of mercury in atmospheric particulate matter in the southeast coastal cities of China. *Atmos Pollut Res*, 2013;4(4):454–461.
- 41- Pyta H, Rogula-Kozłowska W. Determination of mercury in size-segregated ambient particulate matter using CVAAS. *Microchem J*, 2016;124:76–81.
- 42- Qin X, Wang F, Deng C, Wang F, Yu G. Seasonal variation of atmospheric particulate mercury over the East China Sea, an outflow region of anthropogenic pollutants to the open Pacific Ocean. *Atmos Pollut Res*, 2016;7(5):876–883.
- 43- UNEP. *Global Mercury Assessment 2013: Sources, emissions, releases and environmental transport*, United Nations Environment Programme Chemicals Branch, Geneva, Switzerland, 2013.
- 44- Pacyna JM, O Travníkov, F De Simone, IM Hedgecock, K Sundseth, EG Pacyna, F Steenhuisen,

- N Pirrone, et al. Current and future levels of mercury atmospheric pollution on a global scale. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016;16:12495–12511.
- 45- Ayoğlu F. Karabük İlinde Çevresel Cıva Etkilenimi, Cıvaya İlişkin Minamata Sözleşmesi: Türkiye Ön Değerlendirme Projesi (No:1500007).
- 46- Güllü G, H Ölmez, I Aygün, S Tuncel, G. Atmospheric trace element concentrations over the eastern Mediterranean Sea: Factors affecting temporal variability. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1998;103(D17), 2194321954.
- 47- Morton-Bernea O, R Gara-Galindo, E Hernandez-Alvarez, SL Ordonez-Godinez, O Amador-Munoz, L Beramendi-Orosco, J Miranda, İ Rosas-Perez. Atmospheric PM2.5 mercury in the metropolitan area of Mexico City. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2018;100:588-592.
- 48- Siudek P, Falkowska L, Brodecka A, Kowalski A, Frankowski M, Siepak J. Mercury in precipitation over the coastal zone of the southern Baltic Sea, Poland. *Environ Sci Pollut Res*, 2015;22:2546–2557.
- 49- Siudek P, Falkowska L, Urba A. Temporal variability of particulate mercury in the air over the urbanized coastal zone of the southern Baltic. *Atmos Pollut Res*, 2011;2:484–491.
- 50- Beldowska M, Saniewska D, Falkowska L, Lewandowska A. Mercury in particulate matter over Polish zone of the southern Baltic Sea. *Atmos Environ*, 2012;46:397–404.
- 51- Liu B, Keeler GJ, Dvonch JT, Barres JA, LynamMM, Marsik FJ, Morgan JT. Urban– Rural differences in atmospheric mercury speciation. *Atmos Environ*, 2010;44:2013–2023.
- 52- Li J, Sommar J, Wangberg I, Lindqvist O, Wei SQ. Short–time Variation of mercury speciation in the urban of Göteborg during GÖTE–2005. *Atmospheric Environment*, 2008;42, 8382–8388.
- 53- Wang ZW, Zhang XS, Chen ZS, Zhang Y. Mercury concentrations in size–fractionated airborne particles at urban and suburban sites in Beijing, China. *Atmospheric Environment*, 2006;40, 2194–2201.
- 54- Song XJ, Cheng I, Lu J. Annual atmospheric mercury species in downtown Toronto, Canada. *J Environ Monit*, 2009;11:660–669S.
- 55- Xu L, Chen J, Yang L, Niu Z, Tong L, Yin L, Chen Y. Characteristics and sources of atmospheric mercury speciation in a coastal city, Xiamen, China. *Chemosphere*, 2015;119:530–539.
- 56- Zhang X, Siddiqi Z, Song X, Mandiwana KL, Yousaf M, Lu J. Atmospheric dry and wet deposition of mercury in Toronto. *Atmos Environ*, 2012;50:60–65.
- 57- Fang FM, Wang QC, Li JF. Urban environmental mercury in Changchun, a metropolitan city in northeastern China: source, cycle and fate. *Sci Total Environ*, 2004;330:159–170.
- 58- Zhu J, Wang T, Talbot R, Mao H, Yang X, Fu C, Sun J, Zhuang B, Li S, Han Y, Xie M. Characteristics of atmospheric mercury deposition and size-fractionated particulate mercury in urban Nanjing, China. *Atmos Chem Phys*, 2014;14:2233–2244.
- 59- Rothenberg SE, McKee L, Gilbreath A, Yee D, Connor M, Fu X. Evidence for short-range transport of atmospheric mercury to a rural, inland site. *Atmos Environ*, 2010;44:1263–1273.
- 60- Weigelt A, Temme C, Bieber E, Schwerin A, Schuetze M, Ebinghaus R, Kock HH. Measurements of atmospheric mercury species at a German rural background site from 2009 to 2011—methods and results. *Environ Chem*, 2013;10:102–110.
- 61- Steffen A, Bottenheim J, Cole A, Ebinghaus R, Lawson G, Leitch WR. Atmospheric mercury speciation and mercury in snow over time at alert. *Can Atmos Chem Phys*, 2014;14: 2219–2231.
- 62- Berg T, Fjeld E, Steinnes E. Atmospheric mercury in Norway: contributions from different sources. *Science of the total environment*, 2006;368:3-9.
- 63- Liang J, Feng C, Zeng G, Gao X, Zhong M, Li X, et al. Spatial distribution and source identification of heavy metals in surface soils in a typical coal mine city, Lianyuan, China. *Environmental Pollution*, 2017;225:681-690.

- 64- Geng A, X Wang, L Wu, et al. Arsenic accumulation and speciation in rice grown in arsenic acid-elevated paddy soil, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017;137:172-178.
- 65- Chang D, Song Y. Estimates of biomass burning emissions in tropical Asia based on satellite-derived data. *Atmos Chem Phys*, 2010;10:2335-2351.
- 66- Jia Y, Huang H, Sun GX, Zhao F J, Zhu YG. Pathways and relative contributions to arsenic volatilization from rice plants and paddy soil. *Environ Sci Technol*, 2012;46:8090–8096.
- 67- Wai KM, Wu S, Li X, Jaffe DA, Perry KD. Global atmospheric transport and source-receptor relationships for arsenic. *Environ Sci Technol*, 2016;50:3714–3720.
- 68- Işık V, A Yıldız. *Xanthoria parietina* (L.) Th. Fr. likeni kullanılarak yapılan biyomonitörleme (=biyomonitörleme) çalışmaları. MTA Doğal Kaynaklar ve Ekonomi Bülteni, 2021;131:87-99.
- 69- Garty J. Lichens as bioindicators of heavy metal pollution, In: *Plants as biomonitors: Indicators for heavy metals in the terrestrial environment*. Markert, B. (ed), VCH, Weinheim, 1993:193-263.
- 70- Yıldız A, Vardar Ç, Aksoy A, Ünal E, Yaşrin N, Gürkan B, Gürsu G, Turan A, Okuş F, Kunt N. Biomonitoring of Heavy Metals by *Pseudevernia furfuracea* (L.) Zopf in Aksaray city, Turkey. Ankara Üniversitesi 5. Çevre Günleri Uluslararası Sempozyumu Poster Sunumu. İnsanların Doğayla Kenetlenmesi-Kentte ve Doğal Alanda Kutuplardan Ekvatora. 9 Haziran 2017. Ankara, 2017:Poster 9.
- 71- Yıldız A, Vardar Ç, Aksoy A, Ünal E. Biomonitoring of Heavy Metals Deposition With *Pseudevernia furfuracea* (L.) Zopf in Çorum City, TURKEY. *Journal of Scientific Perspectives*, January 2018;Vol:2, Issue: 1.
- 72- Yenisoay-Karakaş S, Tuncel SG. Geographic Patterns of Elemental Deposition in The Aegean Region of Turkey Indicated By The Lichen, *Xanthoria parietina* (L.) Th. Fr.. *Science of the Total Environment*, 2014;329:43–60.
- 73- Yavuz M, Çobanoğlu G. A biomonitoring study on *Xanthoria parietina* (L.) Th.Fr in Isparta,Turkey. *Muzeul Olteniei Craiova. Oltenia. Studii și comunicări. Științele Naturii*. Tom. 35, No. 1/2019 ISSN 1454-6914, 2019.
- 74- Ölgen MK, Gür F. Yatağan termik santrali çevresinden toplanan likenlerde (*Xanthoria parietina*) saptanan ağır metal kirliliğinin coğrafi dağılışı. *Türk Coğrafya Dergisi*, 2012;57:43-54.
- 75- Ebubekir İ, Enes K, Karahan D. Investigation of some metals in honey samples produced in Different Regions of Turkey's Bingöl province by ICP-MS. *Mellifera*, 2021;21(1).1-17.
- 76- Sanz-Medel A, Gomis DB, Fuente E, Jimeno SA. Extractive fluorimetric determination of ultra traces of lead with 18-crown-6 and eosin. *Talanta*, 1984;31(7):515-519.
- 77- Zoller WH, Gladney ES, Duce RA. Atmospheric concentrations and sources of trace metals at the South Pole. *Science*, 1974;183:198-200.
- 78- Duce RA, Hoffman GL, Zoller WH. Atmospheric trace metals at remote northern and southern hemisphere sites-pollution or natural? *Science*, 1975;187:339-342.
- 79- Chester R, Nimmo M, Corcoran PA. Rain water-aerosol trace metal relationships at CapFerrat: A coastal site in the Western Mediterranean. *Marine Chemistry*, 1997;58:293-312.
- 80- Rudnick RL, Gao S. The Composition of the Continental Crust. In: *Treatise on Geochemistry*. Holland, H. D. and Turekian, K. K. (Eds.), vol. 3, 2003:1-64.
- 81- Paatero P. Least Squares Formulation of Robust, Non-Negative Factor Analysis. *Chemom Intell Lab Syst*, 1997;37:23-35.
- 82- Kim E, Larson TV, Hopke PK, Slaughter C, Sheppard LE, Claiborn C. Source identification of PM2.5 in an arid Northwest U.S.City by positive matrix factorization. *Atmos Res*, 2003;66:291–305.
- 83- Hien PD, Bac VT, Thinh NTH. PMF receptor modeling of fine and coarse PM10 in air masses governing monsoon conditions in Hanoi, northern Vietnam. *Atmos Environ*, 2004;38:189–201.
- 84- US EPA. *Exposure Factors Handbook* (1997, Final Report). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/P-95/002F a-c, 1997.

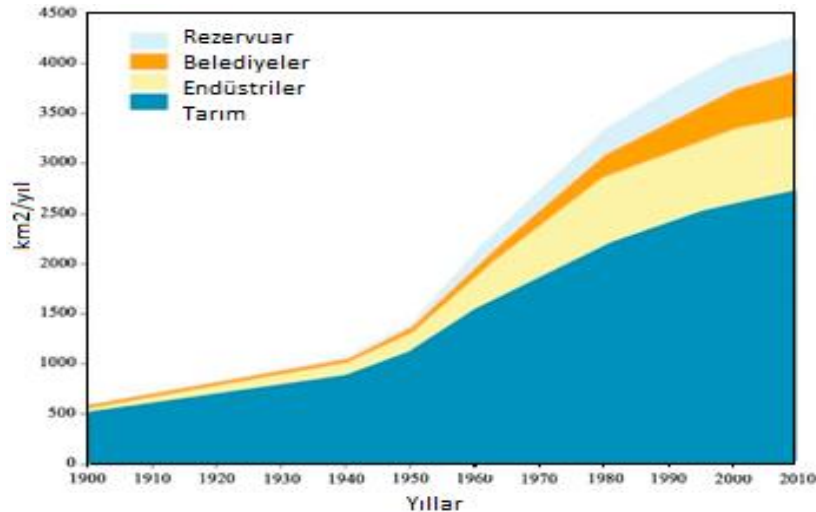
BÖLÜM-8: METALLER ve SU KİRLİLİĞİ

Süreyya Altın^a

8.1. Giriş

Yerkürede hayatın devam etmesini sağlayan kullanılabilir yüzey suyu ve yeraltı suyu oluşumları doğal su kaynakları olarak tanımlanabilir. Doğal su kaynakları kendi ekolojisi içerisinde birçok canlıya ev sahipliği yaparken, aynı zamanda yakın çevresindeki insanların içme ve kullanma suyu temin ettiği doğanın insanlara sunduğu değerli bir hediye gibidir. Yeryüzündeki suyun %3'ü tatlı sudur. Dünyadaki tatlı suyun %2.5'i buzullarda, atmosferde veya yeraltında uygun maliyetle çıkarılamayacak şekilde kullanım dışıdır. Sonuç olarak dünyanın toplam tatlı su rezervinin sadece %0.5'i kullanılabilir durumdadır¹.

Bu kaynakların doğal varlığı ve devamlılığı öncelikle yeryüzüne düşen yağışlara bağlıdır. Küresel iklim değişikliği nedeniyle tatlı su kaynaklarını besleyen yağış türünün azalması, buna karşın nüfusun dolayısıyla su ihtiyacının artması kullanılabilir su kütlesinin gün geçtikçe azalmasına neden olmaktadır. Son yıllarda artan nüfus, endüstriyel faaliyetler, üretim ve tüketim nedeniyle 1900'den bu yana küresel su kullanımı altı kat artmış²⁻⁴ ve her yıl %1'lik bir hızla artmaya da devam etmektedir⁵. Şekil-8.1'de küresel su tüketim hızı grafiksel olarak görülmektedir⁶.



Şekil-8.1: Küresel su tüketim hızı⁶.

^a Prof.Dr., Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü.

Su kullanım artışının yanı sıra endüstriyel, tarımsal ve evsel atıklarla kirlenme de devam etmektedir. Atıksuları su ortamlarına vererek seyreltme ve doğanın özümleme kapasitesinden faydalanarak kurtulma anlayışı sonucu doğal su kaynakları gün geçtikçe daha çok kirlenmekte ve kullanılabilir niteliklerini kaybetmektedir. Nehirler, göller, akarsular gibi doğal su ortamlarının kirlenmesi nedeniyle birçok ülke güvenli içme suyu kıtlığı tehlikesi ile karşı karşıyadır^{7,8}. Bu nedenle su kaynaklarının korunması için acil önlemler alınmalı ve gerekli adımlar atılmalıdır.

Yüzey ve yeraltı suyu kalitesini belirlemek, çevre ve halk sağlığı açısından kullanım potansiyelini tanımlamak için, ulusal ve uluslararası kuruluşlar (TS, EN-ISO, DSÖ, EPA vb) tarafından belirlenmiş olan standartlar⁹⁻¹² (Tablo-8.1) ve sınıflandırmalar¹³ (Tablo-8.2) kullanılmaktadır. Söz konusu standartlar örnek alınması, analiz yöntemi ve sonuçların değerlendirilmesi konularını içermektedir.

Doğal suların kalitesini varsa kirliliğini belirlemede kullanılan önemli parametrelerden biri de ağır metallerdir. Çevresel etkileri ve insan sağlığı üzerindeki yüksek olumsuz etki potansiyeli nedeniyle, ağır metallerin su ortamlarında tespit edilmesi, kontrol altına alınması ve izlenmesi küresel çapta önem taşımaktadır. Tüm kirlilik çalışmalarında olduğu gibi metal kirlenmesinde de kirliliğin tanımlanması ve önlemler alınması için, kirlenici kaynağın ve su ortamının özgün karakteristikleri dikkate alınarak doğru ve güncel bilgilerin toplanması ve değerlendirilmesi gereklidir.

Tablo-8.1: Ulusal ve uluslararası bazı kuruluşlar tarafından belirlenen içme suyu standartlarına göre ağır metal limit değerleri⁹⁻¹².

Metalin adı	Limit (µg/L)			
	Türkiye	DSÖ	AB	EPA
Kadmiyum	5	3	5	6
Bakır	100-2000	2000	2000	1000
Krom	50	50	50	100
Kurşun	10	10	10	15
Civa	1	6	1	2
Nikel	20-50	70		100
Alüminyum ^a	200	-	-	50-200 ^a
Demir ^b	50-200	-	200	300 ^a
Mangan	20-50	400	50	50 ^a
Gümüş	-	-	-	100 ^a
Çinko ^c	100-5000	-	-	5000
Arsenik	10	10	10	10

^a: Maksimum seviye; tatları, kokuları ve sıhhi tesisat armatürlerinin lekelenmesini önlemek için estetik nedenlerle belirlenir.

^b: İçme sularında normal olarak gözlenen derişimlerinde sağlık etkisi yoktur ancak 300 µg/L üzerindeki derişimlerde suyun kabul edilebilirliğini etkileyebilir.

^c: İçme sularında toksik etki oluşturabilecek derişimin altında kalmaktadır.

Tablo-8.2: Yüzeysel Su Kalitesi Yönetimi Yönetmeliği'ne göre Türkiye'de su kalitesi sınıflandırması¹³.

Metalin adı	Su kalite sınıfları (µg/L)			
	I	II	III	IV
Kadmiyum	≤ 2	5	7	> 7
Bakır	≤ 20	50	200	> 200
Krom(VI)	-	20	50	>50
Kurşun	≤10	20	50	>50
Civa	≤0.1	0.5	2	>2
Nikel	≤20	50	200	>200
Alüminyum	≤300	≤300	1000	>1000
Demir	≤300	1000	5000	>5000
Mangan	≤100	500	3000	>3000
Çinko	≤200	500	2000	>2000
Arsenik	≤20	50	100	>100

Son yıllarda su ortamındaki metal kirliliği çevresel toksisitesi, fazlalığı ve kalıcılığı nedeniyle dikkatleri üzerine çekmiştir. Nüfusun hızla artması ile hem endüstriyel hem de tarımsal faaliyetler dünya çapında yoğun artış göstermiştir. Bu yoğun üretimin bir sonucu olarak yüzey suları yüksek miktarda tehlikeli kimyasallar ve özellikle ağır metallerle kirlenmektedir¹⁴. Yerleşim alanlarında bulunan yüzey sularında metal seviyesinin artması yeterince artılmamış evsel ve endüstriyel atık suların deşarjı ile yakından ilişkilidir^{15,16}.

Zhou ve diğ.¹⁷ tarafından yapılan bir çalışmada 1972-2017 yılları arasında 50 yıl ve 5 kıtada bulunan göl ve nehirlerdeki ağır metal kirliliğinin seviyesi ve kaynakları araştırılmıştır. Elde edilen verilere göre WHO ve US-EPA standart değerleri dikkate alındığında tespit edilen ağır metal derişimleri 1990'dan sonra izin verilen seviyelerin üzerinde görölmeye başlanmıştır. Zamanla yüzey sularındaki ağır metal kirliliği tek metal kirliliğinden karışık metal kirliliğine dönüşmüştür. Ağır metallerin eşik değerleri aşması Avrupa ve Kuzey Amerika ülkelerinde daha düşük iken, Afrika, Asya ve Güney Amerika ülkelerinde daha yüksek bulunmuştur. Her kıtada ağır metal kirliliğine neden olan kaynaklar farklılık göstermektedir. Ağır metal kirliliğinin baskın kaynakları; Afrika'da gübre ve böcek ilacı kullanımı, Asya ve Avrupa'da kayaların aşınmasının yanı sıra madencilik ve üretim faaliyetleri, Kuzey Amerika'da madencilik ve imalat, gübre ve böcek ilacı kullanımı, kaya ayrışması ve atık deşarjı olarak tespit edilmiş. Özellikle madencilik faaliyetleri tamamlansa bile uzun yıllar yakınındaki su ortamlarının kirliliğinde etkili olabilmektedir. Tablo-8.3'te 5 kıtada seçilen su kaynaklarından elde edilen ağır metal derişimlerinin hem yıllara, hem de kıtalara göre değişimi verilmiştir¹⁷.

Tablo 8.3: 5 kıtada seçilen su kaynaklarından elde edilen ağır metal derişimlerinin yıllara ve kıtalara göre değişimi ($\mu\text{g/L}$)¹⁷.

Ağır Metal	Yıllara göre tüm kıtaların tamamını kapsayan ortalama değerler					Kıtalara göre alınan örneklerin ortalama değerleri				
	1970-1979	1980-1989	1990-1999	2000-2009	2010-2017	Afrika	Asya	Avrupa	Kuzey Amerika	Güney Amerika
Cd	0.82	0.74	39.22	21.60	25.33	45.0	17.7	5.6	1.12	63.5
Pb	9.38	93.57	257.6	57.39	116.13	83.8	92.7	14.3	163.2	332.9
Cr	-	4.92	117.38	641.45	138.47	388.7	383.9	13.6	5.42	903.7
Hg	-	0.38	2480	3.91	15.93	528.5	4.17	0.15	1.0	40.0
Zn	52.24	60.16	1948	842.8	1180	1169.	889.5	1338	86.9	680.4
Cu	5.91	8.50	84.58	433.6	119.9	190.7	345.85	14.6	15.9	142.6
Ni	1.43	5.73	159.48	59.9	80.9	131.6	54.84	137.4	10.9	33.5
Al	-	-	140	1574	1198.8	945.4	3130.8	569.7	223.3	-
Mn	444.89	312	156	894.3	518.0	483.5	967.7	257.8	57.2	89.3
Fe	967.14	1311	210	2852	1479.5	2012.8	3152.7	243.7	274.0	1203.8
As	-	1.31	19	7.4	317.7	33.46	178.3	18.54	0.33	-
Co	2.29	-	-	20.04	27.07	12.60	28.83	0.36	0.17	6.78

Tablo-8.3'e göre, ağır metal kirliliğinin 90'lardan itibaren yükselmeye başladığı görölmektedir. Avrupa ve Kuzey Amerika'da belirlenen metal derişimleri diğer kıtalara göre oldukça düşüktür. Bunun nedeni üretim prosesleri ve atık yöntemi ile ilgili yasal mevzuata uygun faaliyetler gerçekleştirilmesi, yasal mevzuatın sıkı bir şekilde uygulanmasına bağlanabilir. Bununla birlikte, birçok Avrupa ve Kuzey Amerika kuruluşu endüstriyel faaliyetlerinin bir kısmını Afrika ve Asya'da gerçekleştirmektedir. Bu bölgedeki ülkelerin deşarj limitleri ve üretim prosesi ile ilgili yasal mevzuatında olabilecek eksiklik veya müsaade edilen limit aşımaları nedeniyle yerel su kaynaklarında ağır metal seviyeleri dramatik bir artış göstermiş olabilir. Tabii ki, yerel üretimin etkisi de bu değerlerin artışına katkı yapmaktadır.

Algül ve Beyhan¹⁸ tarafından Türkiye/Bafa Gölü'nde yapılan bir çalışmada metal kirliliği araştırılmıştır. Çalışmada gölde bulunan ağır metallerin su ortamlarındaki kirlilik durumunu belirlemek için göl içinde 4, gölün giriş ve çıkış kanallarından da birer adet örnekleme noktasından 12 ay boyunca örnekleme yapılmıştır. Alınan örneklerde Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd, Pb ve Zn metal analizleri ICP-OES ile yapılmıştır. Sonuçlara göre su örneklerinde yaz mevsiminde metal derişimlerinin belirgin derecede arttığı tespit edilmiştir. Elde edilen derişimler dikkate alındığında göle metal girişi olduğu ve özellikle sedimentte birikimin arttığı belirtilmiştir. Bafa Gölü'nü kirlilik bakımından en yüksek derecede etkileyen ağır metaller Ni, Cd, Cr, Cu ve Fe, daha düşük şiddette etkileyen ağır metaller Al, Zn, Pb ve Co olarak belirlenmiştir. Su kalitesini yüksek derecede etkileyen ağır metallerin özellikle su ve sediment ortamlarındaki bazı konsantrasyonlarının kabul edilen belirli kirlilik kriter seviyelerini aştığı,

diğerlerinin limitlerin altında kalmakla birlikte birikim yapmakta olduğuna değinilmiştir. Göl civarında yoğun balıkçılık faaliyetleri açısından risk potansiyeline dikkat çekilmiştir.

Poyraz¹⁹ tarafından Türkiye'nin farklı coğrafik bölgelerinde 15 lokasyondan alınan içme suyu örneklerinde ağır metal analizleri yapılmıştır. Bu çalışmada elde edilen verilere göre, Mn, Cu ve Pb açısından Marmara bölgesindeki içme suyundan kaynaklanan maruz kalım oranının diğer bölgelerden fazla olduğu belirlenmiş, V, Fe, Zn St ve Mo elementleri bakımından da Ege bölgesinde tüketilen içme sularından ağır metallere maruz kalma durumunun daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Ancak, söz konusu metallerin mevcut derişimleri Dünya Sağlık Örgütü'nün limitlerinin altında kaldığından sorun oluşturmadığı yönünde değerlendirilmiştir¹⁹.

İçilebilir ve kullanılabilir su kaynaklarının iklimsel değışiklikler, kontrolsüz kullanım, kuraklık nedeniyle hızlı bir şekilde azalması, ancak temiz suya ihtiyaç duyan nüfusun ise hızla arttığı düşünülürse su kaynaklarındaki kirlenmenin önemi daha iyi anlaşılabilir. Çevre kirliliğinin hava, su veya toprak, hangi ortamda olursa olsun etkilerinin bölgesel kalmadığı, bir şekilde tüm dünyayı etkilediği göz önünde bulundurulmalıdır. Özellikle sınırlı su kaynaklarına sahip olan Afrika kıtasında, ağır metal derişimlerinin bu kadar yüksek olması hem çevresel, hem de insanların yaşam kalitesi açısından büyük bir risk oluşturmaktadır. Her bölgenin kirlenme durumu ve kirlilik önlemleri kendi yerel şartlarına göre değışir. Bu nedenle doğal su ortamlarının bulunduğu bölgelerde kirlilik kaynaklarının özellikleri, iklimsel şartlar, bölge halkının eğilimleri gibi bölgesel özellikler dikkate alınarak yasal mevzuat oluşturulmalı ve sıkı denetimler yapılmalıdır.

8.1.1. Doğal Sularda Ağır Metaller

Ağır metaller biyolojik olarak parçalanamadığından canlı bünyesinde birikime uğrayarak derişimi toksik sınırları aşacak seviyeye yükselebilir. Özellikle uzun süreli maruziyetlerde kanser dahil olmak üzere bir çok önemli rahatsızlık ortaya çıkabilir. Örneğin, Hg, Pb, As ve Cd gibi toksik maddeleri özellikle çocuklarda bilişsel bozukluklar ve her türlü kanser vakasıyla ilişkilendiren artan kanıtlar vardır^{20,21}. Ağır metal kontaminasyonu, insan vücudundaki bazı temel besinlerin eksiklikleri ile ilişkilidir²². Bu, nihayetinde immünolojik savunmaların azalmasına, malnütrisyonla ilişkili yetersizliklere, intrauterin (anne karnında) gelişme geriliğine, bozulmuş psikososyal yetilere ve üst gastrointestinal kanser oranlarının yüksek prevalansına neden olabilir²². Yüksek konsantrasyonlarda kurşun, arsenik ve diğer ağır metaller sinir sistemini ve böbrekleri etkileyebilir ve üreme bozukluklarına, cilt lezyonlarına, endokrin hasara ve damar hastalıklarına neden olabilir.

Ağır metallerin insanlara geçmesi genellikle ağır metal ile kirlenmiş su kaynaklarının içme ve kullanma veya gıda üretimi amacıyla kullanılması vasıtasıyla gerçekleşir. Bu nedenle özellikle esansiyel olmayan ağır metaller açısından su kaynaklarının çok düşük derişimlerde güvenli sonuç veren yöntemlerle sürekli izlenmesi ve kirlenmelerden korunması gereklidir.

Su ortamlarında bulunan ağır metallerin doğal ve antropojenik olmak üzere iki kaynağı bulunmaktadır. Ağır metaller yerkabuğunun temel bileşenlerindedir, birçok doğal olay

vasıtasıyla farklı ortamlara taşınarak varlıklarını sürdürürler. Doğanın olağan işleyişi içerisinde var olan derişimleri çevre ve halk sağlığı açısından sorun oluşturacak seviyeye ulaşmaz. Ancak antropojenik faaliyetlerin bir sonucu olarak derişimleri birkaç kat artmıştır²³.

Ağır metallerin kaynakları arasında, metal içeren kayaçların aşınması ve su ile teması, ağır metalin yağmur suyu ile topraktan taşınması, volkanların patlamalar ve orman yangınları, atmosferde biriken deniz tuzu ıslak veya kuru su ortamlarına taşınması sayılabilir. Ağır metaller sülfatlar, sülfidler, silikatlar, hidroksidler, oksitler ve fosfatlar şeklinde bulunabilir^{24,25}. Ayrıca, doğal sulardaki ağır metallerin varlığı akifer bölgesinin jeolojik, hidrojeolojik ve jeokimyasal özelliklerine de bağlıdır. Su kütlesinin temas ettiği sediment veya kayacın özelliğine göre suda metal içeriğinin artmasına neden olabilir²⁶.

Antropojenik metal kirlilik kaynakları, hızlı kentleşme ve endüstrileşmenin bir sonucu olarak ortaya çıkmıştır. Endüstrinin üretim prosesine ve kullanılan hammaddeye bağlı olarak metal kirliliğine neden olabilir. Kaplama tesisleri, petrol rafinerileri, petrokimya tesisleri, pestisit üretimi, kimya endüstrisi gibi endüstriyel faaliyetler, kömür kullanan elektrik üretim santrallerinin yanma yan ürünleri²⁴, otomobil egzozu, madencilik faaliyetleri, tarımsal faaliyetler metal kirliliğinde önemli bir yer tutmaktadır. Endüstriyel faaliyetler sonucu çıkan emisyonlar ve atıksular su ortamlarında metal kirlenmesine neden olur. İnsan kaynaklı metal kirlenmesinin diğer bir nedeni de yüzey veya yeraltı suyunun beslenme alanında bulunan madencilik ve tarım faaliyetlerinden yağmur veya rüzgâr gibi doğal olaylarla metal içerikli kirliliğin taşınmasıdır^{27,28}.

Katı depolama alanları da yakınındaki su kaynaklarında metal kirliliği oluşturabilecek bir potansiyele sahiptir. Depolama alanı çevresindeki yüzey veya yeraltı sularının besleme alanları kirlenmeye karşı mevzuatlar çerçevesinde koruma altına alınmıştır, ancak koruma alanı dışında kalmasına rağmen kırıklar ve çatlaklar gibi hidrolik iletkenliği yüksek jeolojik formasyonlar aracılığıyla çöp sahası sızıntı suları veya atık su barajları gibi yapılardan dış kaynaklı bir bulaşma da metal kirlenmesine neden olabilir²⁹. Örneğin Depolama alanından kaynaklanan sızıntı suları asit özelliğe sahip oldukları için çözünebilir metal iyon ve komplekslerinin taşınmasını kolaylaştırabilir³⁰. Bu nedenle, düzenli depolama alanlarının çevresine yeterli sızıntı suyu izleme kuyularının açılması bu tür bir kirlenmeyi takip edebilmek açısından önemlidir.

Endüstriyel atıksular üretim prosesine göre farklı tür ve miktarda ağır metal içerebilirler, Tablo-8.4'te doğal sularda karşılaşılan bazı ağır metaller ve kirleticiler kaynak olması muhtemel endüstriyel faaliyetlere örnekler verilmiştir.

Tablo-8.4: Doğal sularda bulunan bazı ağır metaller ve muhtemel kaynakları²⁴.

Ağır metal	Kirliliğin kaynağı
Ni (Ni)	Metal boru ve konteynerlerin aşınması ³¹
Bakır (Cu)	Gübreler, tabaklama ve fotovoltaik hücreler
Çinko (Zn)	Lehimleme, kozmetik ve pigmentler
Gümüş (Ag)	Bakır, altın, nikel, çinko, mücevherat ve galvanik kaplama endüstrilerinin rafine edilmesi
Krom (Cr)	Deri endüstrisi, tabaklama ve krom kaplama endüstrileri
Arsenik (As)	Arsenik bazlı koruyucular, böcek ilaçları, gübreler, arıtılmamış atık suların salınması, pirit (FeS) ve arsenopirit (FeAsS) oksidasyonu ile işlenmiş ahşap elektrik direkleri
Cıva (Hg)	Kömürün yakılması, belediye katı atık yakma ve volkanik emisyonlar, Kimya endüstrisi, floresan lamba, termometre ve batarya üretimi ³²
Kadmiyum (Cd)	Boyalar, pigmentler, elektrolizle kaplanmış parçalar, piller, plastikler, sentetik kauçuk, fotoğraf ve gravür işlemleri, foto iletkenler ve fotovoltaik hücreler, kaplama endüstrisi deşarji, fosfat içeren gübreler
Kurşun (Pb)	Sanitasyon, tarım, geri dönüştürülmüş PVC kurşun boyalar, mücevherat, kurşun piller, boya ve petrol aktiviteleri, kömür yakma, eritme ve çimento üretimi gibi yüksek sıcaklığa sahip proses kaynaklı aerosoller ³³

Karides yetiştiriciliği yapılan bir yerin yakınında bulunan gölde bakır, kurşun, kadmiyum, mangan, nikel, kobalt, çinko, arsenik, selenyum, krom ve toryum tespit edilmiş, bu metal içeriğinin nedeninin ise endüstriyel, evsel ve tarımsal atıklar, atmosferik kaynaklar ve karides yetiştiriciliğinde kullanılan maddeler olabileceği belirtilmiştir³⁴. Türkiye’de yukarı Dicle Nehri üzerinde yapılan bir çalışmada yüzey suyu ve sedimanlardaki ağır metaller incelendiğinde bir bakır madeni sahasının aşağısındaki akışta yüksek derişimde demir, mangan ve nikel bulunmuştur³⁵.

8.1.2. Ağır Metallerin Sudaki Formları (Türleşme)

Atom numarası 20’den büyük ve atomik yoğunluğu 5 g/cm³’ün üzerinde olan ve metal özelliği gösteren elementler ağır metaller olarak tanımlanabilir³⁶. Ağır metaller yerkabuğunun doğal bileşenleri olarak ekosistemde bazı jeolojik formasyonlarda doğal olarak bulunur^{36,37}. Doğal olarak bulunan ağır metaller genellikle inert bileşiklere bağlanırlar ve çoğu zaman önemli bir sorun oluşturmazlar. Ancak son yıllarda antropojenik faaliyetlerin bir sonucu olarak derişimleri birkaç kat artmıştır²³.

Ağır metaller canlıların metabolik faaliyetleri için gerekli veya toksik olma durumlarına göre gerekli (esansiyel) olan ve gerekli olmayan (nonesansiyel) olarak ikiye ayrılır. Gerekli olanlar canlıların temel faaliyetlerini yürütmek için genellikle 10-15 ppm seviyesinde gerekli olan Cu, Fe, Mn, Co, Zn ve Ni gibi metaller³⁶, esansiyel olmayanlar ise eser miktarda bile metabolizma için zararlı etkiye sahip olan Cd, Pb, Hg, Cr ve Al gibi metallerdir. Ağır metaller çevreye verildiğinde, herhangi bir bozunmaya uğramaz ve yok edilemezler bu yüzden kalıcı kirleticiler olarak tanımlanabilirler.

Metallerin ortam şartlarına göre verebileceği tepkimelere bağlı olarak farklı özellikteki yapılara dönüşmesi ve oluşan metal formlarını ifade etmek için “türleşme” terimi kullanılabilir. Türleşme metalin içinde bulunduğu ortamın pH, iyonik kuvvet, sıcaklık ve diğer maddeler gibi fizikokimyasal özelliklerinin etkisi ile iyon, kompleks, çökebilir-çözünebilir veya bileşik halinde bulunmasını açıklar. Metalin su içindeki formu, toksisitesi, verebileceği tepkimeler, mobilitesi ve analiz yönteminin belirlenmesi ile yakından ilgilidir³⁸.

Türleşme terimi farklı araştırmacılar tarafından tanımlanmıştır. Metal kimyası açısından türleşme; çökme, çözünme, adsorpsiyon ve desorpsiyon, pH, redoks ve kompleksleşme reaksiyonlarına bağlıdır³⁹. IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) tarafından yapılan bir tanımda türleşme⁴⁰; bir elementin bileşimi, elektriksel durumu veya oksidasyon adımı, kompleks veya moleküler türleri arasındaki dağılım olarak tanımlanmıştır.

Bir metalin sahip olduğu oksidasyon adımı, su ortamındaki diğer türlerin varlığını da etkileyebildiğinden önemli bir özelliktir. Örneğin; Cr (VI), Cr(III)'e göre daha yüksek mobiliteye ve toksisiteye sahiptir, As (III) de As(V)'e göre daha toksiktir, Cu²⁺ iyonu balıklar için bakırkarbonat kompleksinden daha toksiktir, dimetil civa, civaklorürden daha toksik ve daha yüksek birikim potansiyeline sahiptir³⁸.

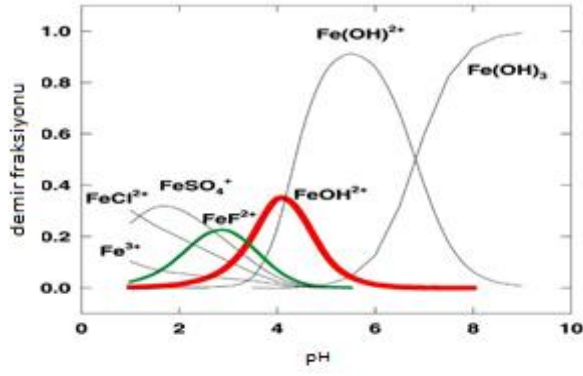
Doğal sistemlerde metalin türleşme mekanizması çok değişkenli olduğundan oldukça karmaşıktır. Metallerin ortamdaki hareketlilikleri, canlılar tarafından kullanılma olasılıkları, buna bağlı olarak canlı bünyesinde birikim potansiyeli, katı-sıvı ortamlar arasındaki dağılımı türleşmenin bir fonksiyonudur. Metalin su ortamında mevcut farklı formlarının ve bunların oranlarının bilinmesi; kirlenmenin kaynağının belirlenmesi, kirleticinin toksisite derecesinin belirlenmesi, kirleticinin su ortamındaki hareket yeteneği (çökme-adsorpsiyon gibi bir sürecin oluşma ihtimali) belirlenmesi, arıtma yönteminin seçilmesinde doğru yaklaşım sağlar.

Metallerin ortamdaki hareketliliği aynı anda birçok faktöre bağlıdır. Bu nedenle metalin formunun tanımlanması ve hareketliliğinin takip edilmesi için tüm ortam değişkenleri de dikkate alınmalıdır. Örneğin, metallerin hareketliliği üzerinde en belirleyici süreç olan adsorpsiyon ortamın pH değerinin, metalin iyonik yapısının ve kompleksleşme özelliğinin bir fonksiyonudur³⁸.

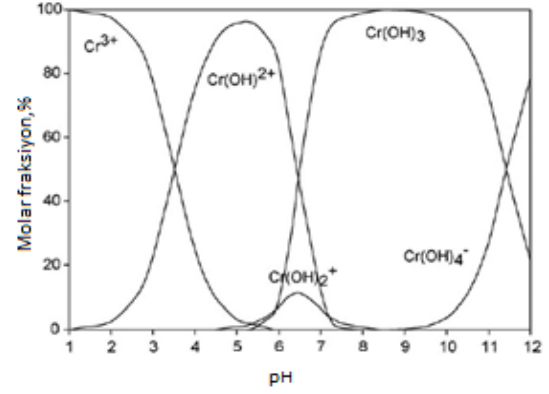
Metaller ortamın şartlarının değişimine bağlı olarak, dinamik türleşme reaksiyonlarına maruz kalabilir. Metal türleşmesinin tanımlanması için analitik test sonuçlarının yanı sıra pH değişimi ve redoks potansiyeline göre oluşturulan diyagramlar da kullanılabilir.

Ortamın pH değeri metallerin çözünürlüğü üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Düşük pH değerlerinde çözünürlükleri artarken, yüksek pH değerlerinde azalır. Sadece birkaç metalde pH çok yükseldiğinde çözünürlüğün tekrar artması mümkündür. Doğal suların pH aralığı 4-9 aralığında olduğu için metallerin bu pH değerlerindeki türleşmeleri sudaki metal varlığının tanımlanması için yeterlidir³⁸.

pE-pH diyagramında grafiğin içindeki paralel düz eğriler suyun kararlı olduğu ortamın sınır şartlarını ifade eder. Farklı metallerin su ortamındaki fraksiyonları ve formları ile ilgili aşağıda bazı örnek grafikler verilmiştir (Şekil-8.2, Şekil-8.3 ve Şekil-8.4).

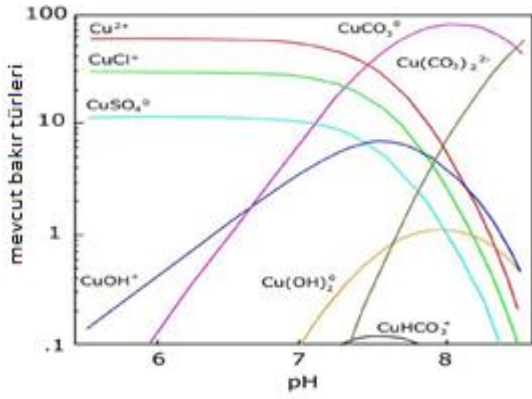


(a)

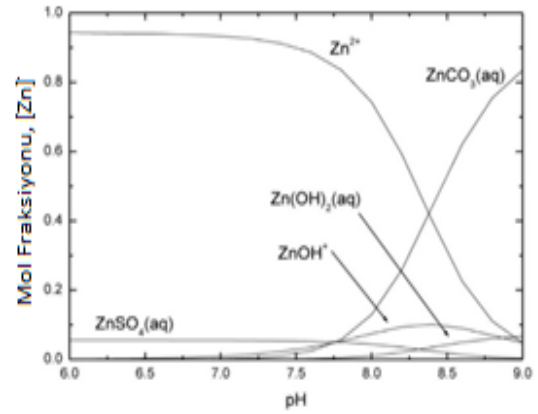


(b)

Şekil-8.2: a) 25°C'de deniz suyundaki Fe(III)'ün pH'ın bir fonksiyonu olarak türleşmesi⁴¹
 b) Cr(III)'ün 25°C'de farklı pH ve 10 mg/L konsantrasyonda türleşmesi⁴².

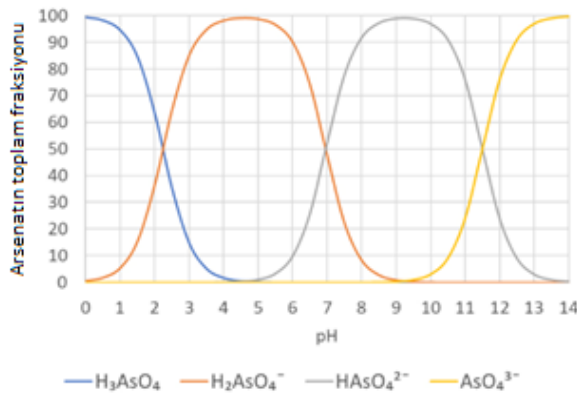


(a)

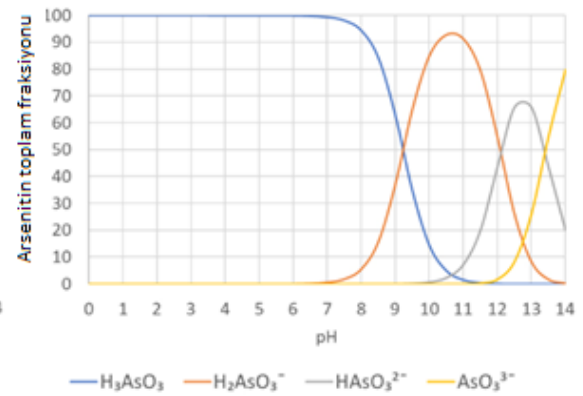


(b)

Şekil-8.3: a) Tuzlu suda bakır türleşmesi⁴³
 b) 25 °C'de tatlı suda Çinko türleşmesi⁴⁴



(a)



(b)

Şekil-8.4: a) pH'ın fonksiyonu olarak arsenat (As^{5+}) türleşmesi,
 b) pH'ın fonksiyonu olarak arsenit (As^{3+}) türleşmesi⁴⁵.

8.1.3. Metallerin Çökme ve Çözünme Süreçleri

Metallerin çözünürlüğü sudaki hidroksit, karbonat, sülfür, fosfat ve klorürlerden önemli derecede etkilenir. Özellikle sülfür varlığında metaller oldukça kararlı çökebilir türler oluşturabilir. Metallerin türleşmesinde olduğu, çökebilmesinde de pH değeri önemlidir. Metalin çökebileceği pH aralığında olması çökme için tek başına yeterli değildir, ortam şartlarında metalin çözünürlük denge değerlerine de bağlıdır. Metaller sulu çözeltilerde ancak çözünürlük sabitinin (K_ç) üzerinde, aşırı doygunluk derişimine ulaştığında çökme gerçekleşebilir.

Metalin çözünen miktarının belirlenmesi, metalin su ortamındaki davranışını açıklamak veya anlamakta yardımcı olur. Metallerin su ortamında çözünmüş türlerinin adsorpsiyon, çökme, kompleks oluşturma veya redoks tepkimelerinden etkilenmesi sonucu miktarı değişebilir.

Askıda metaller genellikle süspansiyon halindeki Fe, Al veya Mn oksihidroksitler ile adsorbe edilerek birlikte çökebilir. Bu durumda sudan uzaklaşarak katı forma geçmiş olur. Metallerin saf metal oksihidroksitler veya metal tuzları olarak suda bulunması ya akarsuyun asit kaya drenajından etkilenmesi veya direkt kirletici bir kaynak tarafından kirlenmeye uğramasına bağlı olabilir³⁸.

Doğal suların sahip olduğu pH değerlerinde (4-9) demir ve alüminyum, hidroksit iyonlarının varlığında çözünmeyen bileşikler kolaylıkla oluşturarak çökebilir. Çökebilecek büyüklüğe ulaşamayan diğer katı metal bileşikleri de demir ve alüminyum hidroksitler üzerine tutunarak (adsorpsiyon) birlikte çökebilir. Aynı şekilde ortamda klorürü bulunması durumunda Demir(III)klorür çökebilir türü de oluşabilir. Çözülmüş bakır, derişimine bağlı olarak hidroksit iyonlarının varlığında pH 7-8'in CuO olarak veya bol miktarda karbonat varlığında bakırkarbonat mineralleri şeklinde çökebilir³⁸.

Civa ve gümüş uygun pH aralıklarında klorür, iyodür ve bromür halojenleri ile güçlü kompleksler oluşturarak çökebilir³⁸. Gümüş, civa ve bakır düşük derişimlerde ve geniş pH aralığında sülfür bileşikleri şeklinde çökebilir duruma geldikleri için sülfür varlığında çözünebilir halde bulunma oranları düşüktür.

Su ortamında bulunabilecek metalleri değerlendirirken öncelikle ilgilenilen suyun tüm elementel analizinin yapılması, pH ve sıcaklığı da dikkate alınarak tespit edilen metal bileşiklerinin potansiyel tepkime ihtimalleri dikkate alınmalıdır. Metallerin su ortamındaki formlarının bilinmesi suda çözünür halde kalması, sürekli yer değiştirmesi ve risk oluşturmaları veya çökme ile sedimente geçerek kısmen sabitlenmesi hakkında yorum yapılmasına imkân verecektir.

8.2. Örnekleme Yöntemleri

Tüm kirlilik tanımlama ve değerlendirme çalışmalarında olduğu gibi su ortamlarının ağır metal profilini ortaya koymak için en önemli adım örnekleme yönteminin belirlenmesi ve

örnek alımının uygun bir şekilde gerçekleştirilmesidir. Çalışmadan elde edilecek verilerin doğru ve güvenilir olması örnekleme noktalarının ve örnek alma yönteminin uygun seçilmesine bağlıdır. Örnek alma yöntemi ve örnekleme noktaları seçilirken su ortamının özellikleri, çalışma bölgesi hakkındaki mevcut bilgiler ve analiz verilerinin kullanım amacı dikkate alınır.

Su ortamlarının yeraltında veya yüzeyde olması, hareketli veya durgun olması, kirletici kaynakların özellikleri (anlık veya sürekli olması, noktasal veya çizgisel olması gibi) örnekleme yöntemi, süresi ve sıklığının belirlenmesinde önemlidir. Bir su ortamından örnekleme yapılmadan önce, su kaynağının beslenme alanındaki tüm doğal ve yapay kirletici kaynakların özellikleri ve kirlilik yükleri tanımlanmalıdır. Kirleticinin ortamındaki davranışının ve etkilerinin belirlenmesi ve değerlendirilmesi için su kaynağının da tüm özellikleri (akış özellikleri, debisi, büyüklüğü, mevsimsel değişimi, ilgili geçmiş verileri vb) bilinmelidir.

Örnek alma yöntemine ve sıklığına karar verilirken, çalışma alanındaki mevcut bilgiler, çalışmanın amacı ve araştırmacının tercih ettiği örnekleme noktaları dikkate alınır. Örnekleme yönteminin yanı sıra, örnek alımında ve saklanmasında analiz yapılacak metallerin türü ve analiz yöntemi de dikkate alınır. Bazı durumlarda örnek alımında yapılması gereken ön işlemler veya özel saklama koşulları gerekebilir.

Herhangi bir ortamdan alınan bir örneğin sahip olması gereken en temel özellik ortamın bütününe temsil etme yeteneğidir. Su ortamlarının veya kirletici kaynağın özelliklerine göre bir veya birçok noktadan, anlık (grab) veya periyodik (günlük, haftalık, aylık, mevsimsel) olarak yapılabilir.

Ağır metal analizleri için örnekleme yöntemi ulusal yönetmelikler veya uluslararası standartlarla benzer şekilde belirlenmiştir. Bu standart ve yönetmeliklere göre gerçekleştirilen örnek alma işlemlerinde, örnekler; güvenli, kontamine olmadan, gerekirse yerinde ön işlem uygulanarak toplanır. Ayrıca, örneğin örnek alımı sırasındaki özelliklerini koruyabileceği şekilde saklanması ve laboratuvara ulaşımı sağlanır.

Eser element için örnek alımı

Eser elementler için örnek alım prosedürü; kullanılacak kapların özellikleri, koruma ve saklama şartları, analizden önce maksimum bekleme süresi ulusal ve uluslararası standartlarla belirlenmiştir (Tablo-7.3). Örnek alma ekipmanı ve kapları metalik olmayan malzemeden yapılmalı ve metal içeren malzemelerden arındırılmış olmalıdır. Yüksek ve düşük yoğunluklu polietilen (PE), polikarbonat veya polipropilen (PP) ve gerektiğinde floropolimerler (FEP, PFA veya PTFE) (Cıva analizi dışında) örnek alma için kabul edilebilir malzemelerdir. Örnekler toplanmadan önce, tüm örnek alma cihazları ve örnek kapları mineral asitler ve reaktif su kullanılarak temizlenir⁴⁶.

Örnek alma işlemi el ile veya ticari olarak temin edilebilen örnekleme cihazları ile yapılabilir^{47,48}. Örnekleme sırasında kontaminasyonu önlemek için eldiven kullanılır, örnek kapları önce asitle yıkanır, örnekleme yapılacak su ile üç kez durulanır, sonra su yüzeyinin altına daldırılarak ağzına kadar boşluksuz bir şekilde doldurulur, metal iyonlarının kabın duvarlarında adsorpsiyonunu önlemek ve metallerin çözünmesini sağlamak için pH<2 olacak şekilde asit HNO₃ eklenir. Örnek +4 °C'de saklanarak laboratuvara taşınır⁴⁶⁻⁴⁹.

Örnek hacmi yapılacak analizler ve uygulanacak yöntemlerde gereken miktar esas alınarak belirlenebilir. Genellikle 2-3 L'lik su örneği yeterli olmaktadır.

Örnek saklama koşulları; öncelikle örneklerin herhangi bir kirlenme riskinden uzak tutulması önemlidir. Kimyasal analizler için analizi yapılacak maddelerin, saklama süresi boyunca orijinal halini koruması ve girişimin önlenmesi için örnek alınırken bazı reaktiflerin kullanılması, örneğin filtrelenmesi, sıcaklığının stabil kalması için ön işlemler gerekli olabilir. Bu ön işlemler analizi yapılacak madde için önerilen standart analiz yönteminde ayrıntılı olarak verilir. Örneğin saklama süresi yine standart yöntemlerde belirlenen süre kadar olmalıdır. Bu Tablo-8.5'ten da görülebileceği gibi genellikle 6 ay ile sınırlandırılmıştır.

Tablo-8.5: Yerüstü ve yeraltı suyu örneklerinin saklanması ve korunması için uygun olan teknikler⁵⁰.

Metal Adı	İlgili uluslararası standart	Örnek kabı malzemesi	Koruma ve saklama şartları	Analiz öncesi en uzun saklama süresi
Arsenik	ISO 15586;2003, ISO5667-3'e atıf yapılmıştır.	PP, PE, FEP		
	ISO 11885:2007 ISO5667-3'e atıf yapılmıştır.	Düşük derişimler için PFA, FEP	HCl ya da HNO ₃ ile pH 1-2 olacak şekilde asitlendirilir.	6 ay
	ISO 17294-2:2003 ISO5667-3'e atıf yapılmıştır.			
	ISO 11969:1996 ISO 5667-3:1994'e atıf yapılmıştır.	PE, BC, HNO ₃ ile yıkanmış (hacimce %10'luk)		
Kadmiyum	ISO 15586;2003, ISO5667-3'e atıf yapılmıştır.	PP, PE, FEP		
	ISO 17294-2:2003 ISO5667-3'e atıf yapılmıştır.	Düşük derişimler için PFA, FEP	HNO ₃ ile pH 1-2 olacak şekilde asitlendirilir	6 ay
	ISO 11885:2007 ISO5667-3'e atıf yapılmıştır.			
	ISO 5961:1994 ISO 5667-3'e atıf yapılmıştır.	PE, BC		

Krom (III)	ISO 15586;2003, ISO 5667-3'e atıf yapılmıştır.	PP, PE, FEP	HNO ₃ ile pH 1-2 olacak şekilde asitlendirilir	6 ay
	ISO 11885:2007 ISO5667-3'e atıf yapılmıştır.	Düşük derişimler için PFA, FEP		
	ISO 17294-2:2003 ISO5667-3'e atıf yapılmıştır.			
Krom (VI)	ISO 23913:2006 ISO 5667-3'e atıf yapılmıştır.	P veya BC		24 saat
	ISO 18412:2005 ISO 5667-3'e atıf yapılmıştır.	P veya BC		4 gün
Kobalt	ISO 15586;2003, ISO5667-3'e atıf yapılmıştır.	PP, PE, FEP	HNO ₃ ile pH 1-2 olacak şekilde asitlendirilir	1 ay
	ISO 11885:2007 ISO5667-3'e atıf yapılmıştır.	Düşük derişimler için PFA, FEP		
	ISO 17294-2:2003 ISO5667-3'e atıf yapılmıştır.			
Bakır	ISO 15586;2003, ISO 5667-3'e atıf yapılmıştır.	PP, PE, FEP	HNO ₃ ile pH 1-2 olacak şekilde asitlendirilir	6 ay
	ISO 11885:2007 ISO5667-3'e atıf yapılmıştır.	Düşük derişimler için PFA, FEP		
	ISO 17294-2:2003 ISO5667-3'e atıf yapılmıştır.			
Kurşun	ISO 15586;2003, ISO 5667-3'e atıf yapılmıştır.	PP, PE, FEP	HNO ₃ ile pH 1-2 olacak şekilde asitlendirilir	6 ay
	ISO 11885:2007 ISO5667-3'e atıf yapılmıştır.			

	ISO 17294-2:2003 ISO5667-3'e atıf yapılmıştır.	Düşük derişimler için PFA, FEP		
		P veya BC		
Cıva	ISO 17852-2006 ISO5667-3'e atıf yapılmıştır.	PTFE, FEB, BC, Kuartz	HNO ₃ ile pH 1-2 olacak şekilde asitlendirilir	6 ay
	ISO 12846:2012 ISO 5667-3'e atıf yapılmıştır	P veya BC	1 ml/100ml HCl eklenir Örneknin kirlenmediğinden emin olunmalıdır	2 gün
			Laboratuvarda potasyum bromür-potasyum bromat raktifleri ile parçalanarak stabilize edilir.	1 ay
Nikel	ISO 15586;2003, ISO 5667-3'e atıf yapılmıştır.	PP, PE, FEP		
	ISO 11885:2007 ISO5667-3'e atıf yapılmıştır.	Düşük derişimler için	HNO ₃ ile pH 1-2 olacak şekilde asitlendirilir	6 ay
	ISO 17294-2:2003 ISO5667-3'e atıf yapılmıştır.	PFA, FE		
Gümüş	ISO 15586;2003, ISO 5667-3'e atıf yapılmıştır.	PP, PE, FEP		
	ISO 11885:2007 ISO5667-3'e atıf yapılmıştır.	Düşük derişimler için	HNO ₃ ile pH 1-2 olacak şekilde asitlendirilir	6 ay
	ISO 17294-2:2003 ISO5667-3'e atıf yapılmıştır.	PFA, FE		
Çinko	ISO 15586;2003, ISO 5667-3'e atıf yapılmıştır.	PP, PE, FEP		
	ISO 11885:2007 ISO5667-3'e atıf yapılmıştır.		HNO ₃ ile pH 1-2 olacak şekilde asitlendirilir	6 ay

ISO 17294- 2:2003 ISO5667-3'e atıf yapılmıştır.	Düşük derişimler için PFA, FE
--	----------------------------------

PFA; perfloroalkoksi, PP; polipropilen, PE; polietilen, BC; borosilikat, PTFE; politetrafloroetilen

Örnekleme noktası seçimi

Eser element analizi için örnekleme noktası seçilirken öncelikle yapılacak çalışmanın amacı dikkate alınmalıdır. Örnekleme yerleri çalışmayı yapanlar tarafından seçilir. Bu seçimler yapılırken bir mantık çerçevesinde yapılması esastır. Öncelikle çalışma sahasının sınırları belirlenmeli, belirlenen bölgenin jeolojik yapısı, hidrojeolojik özellikleri (yan kolların akarsuya dahil olduğu bölgeler vb), kullanım amaçları (yerleşim yerleri veya atık depolama sahaları vb), varsa kirlilik kaynakları (endüstriyel atıksu deşarjı, sulamadan dönen drenaj suları, gibi), detaylı olarak belirlenmeli ve tanımlanmalıdır. Elde edilen bilgiler yardımıyla su ortamının çalışma sınırları içerisinde kalan bölümünden bölgenin tamamını tanımlayacak şekilde uygun noktalardan yeterli sayıda örnek alımı gerçekleştirilmelidir. Örnekleme noktaları seçilirken kirlilik kaynaklarının özelliği, suyun derinliği, kıydan uzaklığı, mevcut jeolojik formasyonlar gibi etki unsurları dikkate alınmalıdır.

Akarsulardan örnek alınırken; yüzeyden yaklaşık 30-40 cm altından örnek kabı akışın ters yönünde tutularak alınmalıdır. Kirlenmeden önce kirlilik kaynağının yakınından ve sonrasında belirli aralıklarla örnekler alınmalıdır. Örnekleme noktaları akarsu yatağının derinliğine ve genişliğine göre detaylandırılmalıdır.

Göl ve okyanuslar gibi su kütlelerinin çok yavaş hareket ettiği veya hareketsiz olduğu derin ortamlardan örnek alma noktalarının belirlenmesi sırasında kirlilik kaynağından yatay ve dikey bir sınır belirlenerek kıydan farklı aralıklarla örnek alma noktaları belirlenmeli ve her bir noktadan aşağıda doğru farklı derinliklerden de örnek alımı gerçekleştirilmelidir. Yeraltı sularından örnek alınırken özellikle hava ile temas etmeyecek su seviyesinin altından alınır.

Örnekleme periyodu

Belli bir zamanda ve belli bir yerden örnek alındığında bu örnek sadece o yeri ve zamanı temsil eder. Örnek alma sıklığı, amaca ve alındığı kaynağa göre farklılıklar gösterir⁵¹. Su ortamının hareketli olduğu veya kirlilik kaynağının zamana bağlı olarak önemli değişim gösterdiği durumlarda örnekleme alma periyodu daha sıktır. Ancak zamanla fazla değişim göstermeyen su kütleleri için örnek alma periyodu daha uzun olabilir. Örnekler günlük, haftalık, aylık ve mevsimlik alınabilir.

Ülkemizde su ortamlarından örnek alma kuralları Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığının "Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Örnek Alma Ve Analiz Metodları Tebliği"⁵² ve Orman ve Su İşleri Bakanlığının "Yer Üstü Suları, Yer Altı Suları Ve Sedimentten Örnek Alma Ve Biyolojik Örnekleme Tebliği"⁵³ nde verilmektedir. Ayrıca farklı su ortamlarından örnek alınması ile ilgili ulusal standartlarımız da bulunmaktadır (Tablo-8.6).

Tablo-8.6: Farklı su ortamlarından örnek alınması ile ilgili ulusal standartlar.

Standart	Kategori	Alt kategori
TS ISO 5667-6	Nehirlerden ve akarsulardan örnek alma	Su Kalitesi-Örnek Alma
TS 6291	Göl ve göletlerden örnek alma	Su Kalitesi-Örnek Alma
TS ISO 5667-11	Yeraltı suyundan örnek alma	Su Kalitesi-Örnek Alma
TS ISO 5667-18	Kirlenmiş sahalardaki yer altı sularından örnek alma	Su Kalitesi-Örnek alma

8.3. İzleme Yöntemleri

Su ortamlarında ağır metal kirliliğinin izlenmesinde; mevcut kirlenici kaynaklar (endüstriyel faaliyetler, tarımsal faaliyetler gibi), su ortamının hidrojeolojik yapısı ve varsa kullanım amacı (içme suyu, sulama suyu, endüstriyel ihtiyaçlar vb.) tanımlanmalı, kirliliğe etkisi ortaya konmalıdır.

Alıcı su ortamına deşarj edilen atıksu özellikleri ve miktarı, tarım faaliyetlerinin artması ile yüzey akışıyla gelen kirlilik gibi kirlenici kaynak sayısının veya özelliğinin değişmesi su ortamındaki ağır metal derişiminin veya çeşitliliğinin değişmesine neden olabilir. Özellikle yaz aylarında buharlaşma ve yağış azlığının nedeniyle, akarsularda su debisinin azalması ağır metal derişiminin artmasına neden olur. Bunun bir sonucu olarak, akarsular tarafından beslenen göl veya durgun sularda da yaz aylarında ağır metal seviyesi artabilir⁵⁴. Sıcaklığın artması su ortamının kalitesinin değişmemesi için sürekli analizler yapılmalı ve kirlenici kaynakların deşarj limitlerinin düşürülmesi gibi önlemler alınmalıdır.

Su ortamındaki metaller büyük oranda sediment içinde bulunmaktadır^{55,56}, ağır metaller su ortamına girdiğinde sediment üzerinde tutunarak hareketsizleşir. Bazı çalışmalarda akarsu türbülansının değişmesi⁵⁶ veya mevsimsel sıcaklık değişimi sedimentten suya metal geçişine neden olabilir. Yaz aylarında su kütlelerinde ağır metal seviyesinin daha fazla olduğu belirlenmiştir⁵⁵. Akarsularda suda çözünen ağır metal seviyesinin artması, bu akarsular tarafından beslenen göl ortamlarına ağır metal kirliliğinin taşınması riskini ortaya çıkarır.

Su kaynaklarında ağır metal kirliliğinin izlenmesinde kirlenici kaynakların ve su ortamı periyodik analizlerle sürekli denetlenmeli, kirlenmenin önlenmesi için gerekli tedbirler alınmalıdır.

Su ortamlarında bulunan toksik ağır metallerin karşılaştırmalı çevresel etki değerlendirmesinin yapılması için ulusal ve uluslararası kabul gören su kalite endeksleri geliştirilmeye çalışılmaktadır. Birçok çalışmada, su ortamlarının ağır metal kirlilik durumunun ortaya konmasında ve değerlendirilmesinde istatistiksel veri analiz yöntemleri kullanılarak, kirlilik değerlendirme ve izleme yaklaşımları için ağır metal kirlilik endeksi (HPI) ve ağır metal değerlendirme endeksi (HEI) kullanılmıştır^{57,58}.

8.4. Analiz Yöntemleri

Çevresel su örneklerinde ağır metallerin analizi oldukça zordur. Çünkü ağır metaller genellikle çok düşük derişim seviyelerinde bulunur. Bazı durumlarda doğal su ortamları fiziksel şartlar ve kimyasal bileşenler açısından oldukça karmaşık bir matrise sahip olmasının yanı sıra, ağır metallerin sulara izin verilen limitleri de çok düşük olduğundan ağır metal analizi yapılırken gelişmiş ölçüm ekipmanlarına ihtiyaç duyulur.

Öncelikle analizi yapılacak metal veya metallerin seçilen ölçüm yöntemi ile belirlenebilir olması gereklidir. Ayrıca örnek içinde bulunan metal derişimi de kullanılacak ekipman için uygun aralıkta olmalıdır. Ölçüm yöntemi; analizin amacına uygun olmalı, kolay uygulanmalı, girişimleri önlemeli, kısa zamanda güvenilir sonuçlar vermelidir. Analiz sonuçlarının doğruluğu hem bilimsel çalışmalar, hem de uyulması gereken yasal sınır değerlerin tutturulması açısından oldukça önemlidir.

Metal analizleri örnek matrisine (karmaşıklığına) ve kullanılan analiz tekniğine bağlı olarak milyonda (ppm), milyarda (ppb) veya trilyonda (ppt) hassasiyetinde yapılabilir. Doğal sulara bulunma ihtimali olan metaller ve bu metallerle ilgili standart değerler oldukça düşüktür. Doğru analiz yapılabilmesi için analizi istenilen metal türü ve tespit edilecek derişim aralığı için uygun yeteneğe ve hassasiyete sahip bir ekipman tercih edilmelidir.

İz metallerin spektroskopi teknikleri kullanılarak analizi, potansiyel olarak mevcut her bir metalin kesin konsantrasyonları ile referans standartların hazırlanmasını gerektirir. Değişen konsantrasyonlarda bir dizi kalibrasyon referans standart çözeltisinin hazırlanır. Kalibrasyon solüsyonlarını örnekle aynı analitik prosedürden geçirdikten sonra, sonuçlar bir 'kalibrasyon eğrisi' oluşturmak üzere çizilir. Bu, örneğin analizinden elde edilen sonuçların karşılaştırılması için bir temel sağlar. Kalibrasyon standart çözeltilerini oluşturmak için kullanılan referans standartlar, örneğin iz metal analizinin sonucunu etkileyebileceğinden, oldukça saf olmalı ve element safsızlıklarından arınmış olmalıdır. Kalibrasyon eğrileri kullanılarak elde edilen sonuçların güvenilirdir, tekrarlanabilir ve karşılaştırılabilir.

Ekipmanların çalışma prensipleri ve ölçüm aralıkları bazı farklılıklar içermektedir. Ölçüm sonuçlarının bilimsel çalışmalar da veya yasal mevzuatta geçerli olabilmesi için uygun ekipmanlar kullanılarak ulusal ve uluslararası kabul gören standart yöntemlere (EPA, ISO, EN-ISO, TS-EN-ISO, vb) göre yapılmış olması gereklidir. Su örneklerinde yapılacak ağır metal analizleri için bazı yöntemler, ölçümde kullanılacak ekipmana göre standardize edilmiştir (Tablo-8.7).

Tablo-8.7: Yüze ve yeraltı su örneklerinde metal analizi yapılan bazı ekipmanlar ve analiz standartları.

Ekipman adı	Analizin türü veya adı	İlgili standart
GFAAS	Ag, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V and Zn	ISO15586:2003 ⁵⁹
LC-ICP-MS	Determination of chromium(VI) and chromium(III) in water	ISO/DIS24384 ⁶⁰
ICP-AES	Su ve toprakta metalin analizi (31 element)	EPA Yöntemi 200.7 ⁶¹
ICP-MS	İçme suyundaki metal kirleticilerin analizi (21 element)	EPA Metodu 200.8 ⁶²
ICP-MS	Arsenik, cadmiyum, bakır, çinko, kurşun, nikel, gümüş ve çinko tayini	EPA- METHOD 1640 ⁶³
GFAA	Eser Elementlerin ile Analizi (16 element)	EPA Method 200.9 ⁶⁴
İyon Kromatografisi	İçme suyu, yeraltı suyu ve endüstriyel atıksularda çözünmüş Cr(VI) tayini	EPA Method 218.6 ⁶⁵
Diferansiyel darbeli anodik sıyırma voltammetrisi	Doğal ve atık sularda Cr(VI) konsantrasyonunu belirlemek.	EPA method 7198 ⁶⁶
FAAS	Krom	APHA Method 3500-Cr B. ⁶⁷
ICP	Krom	APHA Method 3500-Cr C. ⁶⁷

Sudaki iz metallerin analizi yapılırken kullanılan ekipmanın çalışma prensibi ve tespit aralığına göre örneğin bazı ön işlemlerden geçirilmesi gerekir. Örneğin içindeki tespit edilmek istenilen metalin bazen örnekten seçici olarak çıkarılması (solvent ekstraksiyonu gibi yöntemlerle) ve zenginleştirilmesi, bazen de ekipmanın okuyabileceği türe dönüştürülmesi veya seyreltilmesi gerekebilir. Doğru sonuçlara ulaşabilmek için; örnek, uygun, hassas ve güvenilir ön işlemlere tabii tutulmalıdır.

Ön işlemler

Doğal ortamlardan alınan su örnekleri diğer iyonların veya kompleksleştirici ajanların varlığı, renk, bulanıklık gibi analiz sonucunu etkileyebilecek etkenleri içerebilir. Su örnekleri ağır metal analizi yapılmadan önce uygulanacak standart yöntem ve enstrümantal analizin gereksinimlerine göre bazı ön işlemlerden geçirilebilir. Bunun amacı, örneki veya örneknin içerdiği metali analiz için uygun hale getirmek ve analiz sonuçlarında hataya neden olabilecek girişimleri önlemektir

Filtreleme: Su örnekleri, örneğin özelliklerine göre bazı ön işlemlerden geçebilir. Özellikle çözünmüş metal analizi için filtrasyon gerekli bir ön işlemdir. Yüksek bulanıklık veya askıda katı madde içeren örnekler için vakum veya basınçlı filtrasyon gereklidir⁴⁸. Vakum filtrasyon büyük örnek hacimleri ve düşük eser element derişimine sahip

örnekler için uygundur. Basınçlı filtrasyon, nispeten yüksek metal konsantrasyonuna sahip küçük hacimli örnekler için idealdir. Filtreleme yönteminin seçimi esas olarak örnekdeki metallerin konsantrasyonuna bağlıdır. Filtrasyonda genellikle 0.45 µm selüloz asetat membran filtre kullanılır⁶⁸⁻⁷⁰, bunun yanısıra Whatman filtre kağıdı kullanılan çalışmalar da vardır^{71,72}. Bununla birlikte, düşük konsantrasyonlarda, filtrelerin selüloz yüzeyinde metallerin adsorpsiyonu nedeniyle analizde sistematik hatalar meydana gelebilir²⁴. Bu yüzden ağır metallerin düşük derişimlerinde basınçlı filtrasyon tercih edilmeli 0,45 µm gözenek boyutuna sahip şırınga filtreler kullanılmalıdır^{73,74}.

Ekstraksiyon ve parçalama: Ekstraksiyon ve parçalama (asit sindirimi) genellikle atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), endüktif olarak eşleşmiş plazma-atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES), endüktif olarak eşleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) veya endüktif olarak eşleşmiş plazma-kütle spektrometrisi (ICP-MS) analizden önce yapılır. Nguyen ve ark.⁵¹ ICP-MS ile analizden önce HNO₃ ve H₂O₂ karışımı^{75,76}, AAS ile analizden önce ise HNO₃ ve HClO₄⁷⁷ kullanılarak asit parçalama işlemi uygulamıştır. Bununla birlikte mikrodalga destekli asitle parçalama yapılan çalışmalar da bulunmaktadır⁷⁸.

Su örneğindeki eser metalleri konsantre hale getirebilmek için ekstraksiyon ve zenginleştirme ön işlemi yapılır. Bu amaçla sıvı-sıvı ekstraksiyonu kullanılabilir. Birçok çalışmada farklı çözücüler kullanılarak zenginleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir^{79,80}.

Ayırma ve zenginleştirme: Su örneğinin matrisi karmaşık olduğunda, ağır metalleri örnek matrisinde izole etmek veya zenginleştirmek için ön işlem uygulanır. Analizi yapılacak metalin örnekten seçici olarak ayrılması ve zenginleştirilmesi için solvent ekstraksiyonu tercih edilebilir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu (LLE) ve katı faz ekstraksiyonu (SPE), ayırma ve zenginleştirme amaçlı yaygın olarak kullanılmaktadır⁸¹.

Seyreltme: Analizi istenilen metalin örnek içindeki derişimi, kullanılan ekipmanın ölçüm aralığının üstünde olması halinde uygun aralığa gelinceye kadar seyreltilmesi gereklidir.

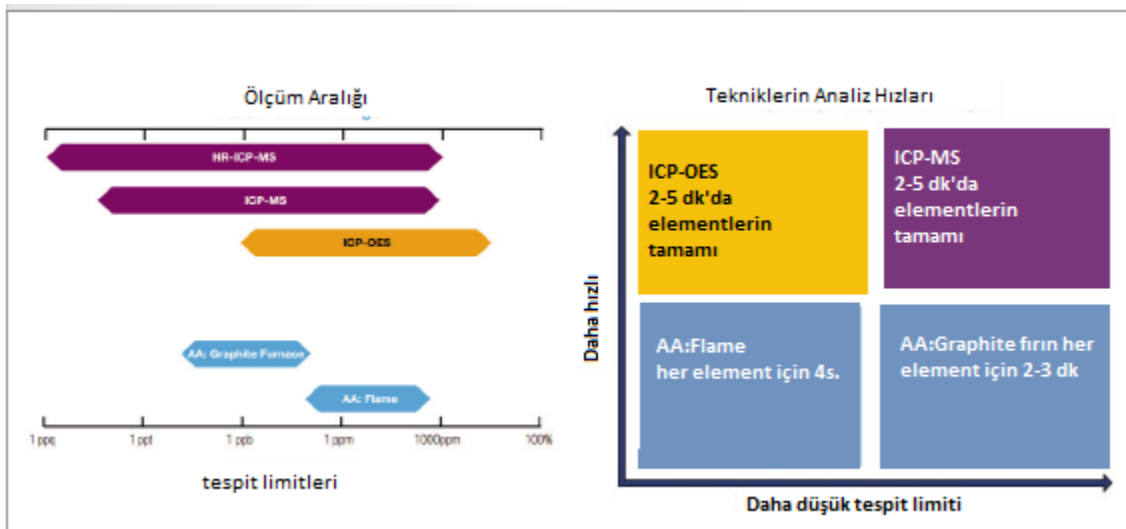
Kullanılan ekipmanlar

Eser metal analizleri için oldukça çeşitli ekipmanlar kullanılabilir. Birçok ekipman daha hassas ölçüm yapabilmek için mevcutların modifiye edilmiş veya ilave teknikler kullanılarak geliştirilmiş halidir. Ağır metallerin analizi için uygulanan enstrumental yöntemler;

1. Atomik Spektrometri (AAS)
 - Atomik absorpsiyon spektrometrisi
 - Grafit fırın atomik absorpsiyon spektrofotometrisi (GFAAS)
 - Alev Atomik Absorpsiyon spektrofotometrisi (FAAS)
 - Atomik Emisyon Spektroskopisi
 - *Endüktif eşleşmiş plazma- optik emission spektrofotometresi*_(ICP-OES)
 - *Endüktif eşleşmiş plazma- kütle spektrometresi*_ (ICP-MS)
 - X-ray Spektroskopi
2. Moleküler Spektrofotometri
3. Sensors

- Elektrokimyasal
- Kolorimetrik
- Optik Fiber kimyasal
- 4. Voltametrik
 - Diferansiyel darbeli anodik sıyırma voltammetrisi
 - Fast Fourier transformation continous stripping cycle
- 5. Kromatografi
 - Ters proses-yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
 - İyon Kromatografisi (IC)

Eser metal analizi için kullanılan yaygın analitik yöntemler arasında atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), endüktif olarak eşleştirilmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) ve endüktif olarak eşleştirilmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) bulunur. Analiz için kullanılacak ekipmanların seçimi yapılırken; su örneğinin özellikleri, analiz edilmesi istenilen metalin örnek içindeki türü ve derişimi, analizden önce örneğe uygulanacak ön işlemler, ekipmanın uygulama kolaylığı, ekipmanın ölçüm aralığı/hassasiyeti, analizin maliyeti ve süresi, uzman personel ihtiyacı gibi faktörler gözönünde bulundurulur. Çalışmanın amacına bağlı olarak, farklı çevresel uygulamalar için, farklı cihazlar seçilebilir. Şekil-8.5'te metal analizinde kullanılan bazı ekipmanlar için ölçüm aralıkları ve analiz hızlarının karşılaştırması sunulmuştur⁸².



Şekil-8.5: Bazı eser element ölçüm ekipmanlarının tespit limitleri ve analiz hızları⁸².

ICP-MS son yıllarda birçok çalışmada tercih edilen analiz cihazlarından biridir. ICP-MS'nin bu kadar yaygın olarak kullanılmasının nedenlerinden biri, ölçebildiği hemen hemen tüm elementler için oldukça düşük (ICP-AES'den 1000 kat daha düşük) algılama limitleri sağlaması ve metal türleşmesini tespit edebilmesidir. ICP-OES ise özellikle yüksek matrisli örnekler için kullanılır. Eğer ICP-MS'in sunduğu düşük ölçüm limitlerine ihtiyaç duyulmuyorsa daha ekonomik bir seçenektir⁶¹.

Birçok metal element ICP-OES ile kolay ve ekonomik bir şekilde analiz edilebilir, ancak arsenik ve kurşun gibi elementlerin içme suyunda düşük limitlerde bulunması nedeniyle ICP-MS ile daha hassas sonuçlar elde edilebilir. Metal analizi, ICP-OES veya ICP-MS'nin lazer ablyasyon cihazlarıyla birleştirilmesi yoluyla doğrudan katı matristen gerçekleştirilebilmesine rağmen, genellikle sıvı formda analiz tercih edilir. Sıvı örneklerde metal elementlerin tamamen çözünmesini sağlamak için analizden önce örneği asitle parçalama işlemine tabi tutmak gereklidir. Analizi yapılacak örneğin matris farkına ve analiz edilecek metal türüne göre asitle parçalama ön işlemi için farklı karışımlar kullanılabilir⁸³.

Eser element analizinde kullanılan ekipmanların ölçüm teknolojileri

Endüktif eşleşmiş plazma- optik emission spektrofotometresi (ICP-OES): ICP-OES kullanan element analizinin prensibi, belirli bir elementin dalga boyu özelliklerindeki elektromanyetik radyasyon emisyonlarına ve element konsantrasyonunu gösteren yoğunluğa bağlıdır. Bu elektromanyetik radyasyon emisyonları, plazma tarafından termal uyarılmalarının temel durumuna atomik gevşemeden kaynaklanır. ICP-OES içine girilen inert argon gazı, 27 veya 40 MHz'de bir manyetik alan oluşturan Radyo Frekansı (RF) nedeniyle yüksek voltajlı bir kıvılcıma maruz kalır ve plazma alevi içinde iyonizasyon ve plazma oluşumuna neden olur^{84,85}.

Endüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS): ICP-MS örneği atomize etmek için plazma kaynağını kullanılır ve sonrasında kütle spektrometresi ile iyonlar tanımlanır. Kütle spektrometresi, iyonları kütle/yük oranlarına göre ayırır. ICP-MS'nin en önemli yeteneği, izotopik analiz yapabilmesi ve ppt (ng/L) seviyesinde çok düşük tespit limitlerine ulaşabilmesidir. Farklı tipte ICP-MS ekipmanları vardır; HRICP-MS (yüksek çözünürlüklü endüktif olarak birleştirilmiş plazma kütle spektrometresi ve MC kütle spektrometresi). HR-ICP ve ICP-MS çoklu toplayıcı endüktif olarak birleştirilmiş plazma MS, iyonları ayırmak ve odaklamak için hem manyetik dedektör, hem de elektrik dedektörüne sahiptir. Böylece kütle çakışmasından kaynaklanan girişimlerin etkisi ortadan kaldırılır. İşlem maliyeti, süresi ve karmaşıklığı yüksektir. Tek bir elementin her izotopunu toplamak için birden fazla dedektörleri vardır, ancak tüm izotopların dar bir kütle aralığında olması gerekliliği, bu cihazları rutin analizden alıkoyar. Ekipmanın bir dezavantajı, arayüzün konileri birikintiler tarafından bloke edilebilir, bu yüzden ICP-MS yüksek toplam çözünmüş katı içeren örneklerin analizini gerçekleştiremez. Örneklerin çözünmüş katı içeriği %0,2 (2 g/L) çözünmüş katı ile sınırlandırılması gerekir, bu da bazı örneklerin seyreltilmesi anlamına gelir⁸⁶.

İyon kromatografisi-endüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (IC-ICP-MS): Metallerin türleşmesi bölümünde anlatıldığı gibi bir elementin tüm türleri toksisiteye eşit derecede katkıda bulunmaz. Türleşme, toksik türleri toksik olmayan türlerden ayırmak ve ölçmek için önemli bir araçtır. Türleşme için en etkili tekniklerden biri IC-ICP-MS kullanmaktır. Metal içermeyen IC, yüksek çözünürlüklü iyon değişim sütunları, basit çevrimiçi bağlantı, yüksek hassasiyetli ICP-MS ve entegre yazılım, hızlı ve verimli metal türleştirme için güçlü bir kombinasyon oluşturur.

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS): Gaz halindeki serbest atomların spesifik optik radyasyonu absorbe ederek atomik bileşimi belirlediği birkaç teknik içerir. AAS, atomizasyon yöntemlerine göre Grafit Fırını Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (GFAAS), Alev Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS), Soğuk Buhar Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (CVAAS) ve Hidrit Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (HAAS) olarak sınıflandırılır. Örnekte bulunan tespit edilen elementlerin konsantrasyon seviyeleri, absorpsiyon yoğunluğuna göre değerlendirilir⁸⁷. FAAS ile katı veya çözelti fazları gibi farklı fiziksel durumlara sahip örneklerdeki 70 element, GFAAS ile 45 elementin analizi yapılabilir. Analiz edilebilen element sayısı ICP-OES'e göre daha azdır. FAAS ucuz ve hızlı olmakla birlikte, ICP-OES'den daha az hassastır ve mg/L aralığında algılama limitlerine ulaşabilir. GFAAS özellikle kadmiyum ve kurşun gibi elementler için ICP-OES ile elde edilen tespit limitleriyle rekabet edebilir, ancak her örnek ve element için 10 dakikaya kadar analiz süresine ihtiyaç duyar. Her iki ekipman da tek element ölçüm tekniğine sahiptir. Çok sayıda elementin analizi için kalibrasyon ve seyreltme sayısı da artar. Bu da teknikleri zaman alıcı hale getirir. GFAAS de, ICP-OES gibi herhangi bir gözetim olmadan kullanılabilir, çünkü her iki teknik de gece boyunca analize izin veren inert gaz (Argon veya Nitrojen) kullanır. Alev atomik absorpsiyon için, asetilen hava veya asetilen-azot oksit gibi yanıcı gaz karışımları kullanılır. Sistem herhangi bir gözetim olmadan çalışamaz, bu nedenle bir gecede analiz temelde imkansızdır. Ayrıca asetilen-azot oksit alevi 2 gaz arasındaki orana göre patlayabildiğinden yönetimi zordur⁶³.

Grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometresi (GFAAS): Elektro-Termal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (ETAAS) olarak da bilinen GFAAS, az miktarda örneğin çözünmesi, ayrıştırılması, buharlaştırılması, küllenmesi ve atomize edilmesi için ısıtılan bir grafit tüpe yerleştirildiği atomik spektrometrik yöntemlerden biridir⁸⁸. Algılama, elemanın bir özelliği olan bir çizgi kaynağından gelen ışığın grafit tüp içinden geçirilmesiyle gerçekleştirilir. Gaz halindeki serbest analit atomlarının mevcudiyetinden kaynaklanan soğurma ölçülür. GFAAS güvenilir ve doğru sonuçlar verir, ancak ölçüm nispeten uzun zaman alır ve diğer AAS yöntemlerine göre saptanabilir öge sayısı daha azdır^{85,89}.

Alev atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS): FAAS, eser metallerin analizi için yaygın olarak kullanılan popüler bir yöntemdir. Örneğin, ince bir aerosole bölünerek nebülizöre bir tüp aracılığıyla aspire edilir. Daha sonra aerosol bir taşıyıcı gaz ile alev taşıyıcı gaz ile atomlarına kadar parçalanır. Analitin çözelti içinde atomizasyonu, yakıt gazının da bir taşıyıcı gaz olarak kabul edildiği bir oksidan gaz ve yakıt gazı karışımı kullanılarak gerçekleştirilir⁹⁰. FAAS, çeşitli örneklerde yüksek konsantrasyonlarda eser metallerin analizi için yaygın olarak kullanılır. FAAS tekniğinin tespit limitleri genellikle ppm aralığındadır ve örneklerdeki mevcut elementlerin analizi 10 ila 15 saniye sürer⁹¹.

Atomik emisyon spektroskopisi (AES): AAS'nin aksine, Atomik Emisyon Spektroskopisi AES'de uyarılmış durumdaki atomları oluşturmak için termal enerji kullanılır. Uyarılmış atomlar temel duruma gevşemek için ışık yayarlar. AES, birkaç farklı atomik türü aynı anda ölçme

avantajına sahiptir⁹². AES yöntemleri arasında lityum, potasyum sodyum ölçmek için bir gaz alevi kullanan bir alev fotometresi, X-ray spektroskopisi, endüktif eşleşmiş plazma (ICP) yer alır.

Kullanılan tüm ekipmanların ölçüm hassasiyeti, kullanım ve temin kolaylığı, metal türlerinin belirlenebilmesi ve analiz edilebilen metal sayısını içeren avantaj ve dezavantajları vardır (Tablo-8.8).

Tablo-8.8: Metal Analizinde kullanılan bazı ekipmanların avantaj ve dezavantajları⁹³.

Analitik Yöntem	Avantaj	Dezavantaj
Atomik Absorpsiyon spektrometresi	<ul style="list-style-type: none"> - Yüksek seçicilik - Güvenilir ve doğru çıktılar sağlar - Hızlı ve kolay 	<ul style="list-style-type: none"> - Ekipman ve işletme maliyeti nispeten yüksek - İyi eğitilmiş ve deneyimli personel ihtiyacı - Kalibrasyon için standartlar hazırlanmasını gerektirir - İzotop ve oksidasyon adımlarının belirlenmesinde kullanılamaz
ICP-OES	<ul style="list-style-type: none"> - Çoklu element tekniği - Hızlı ve kolay - Düşük örnek hacmi 	<ul style="list-style-type: none"> - Ekipman ve işletme maliyeti nispeten yüksek - İyi eğitilmiş ve deneyimli personel ihtiyacı - Kalibrasyon için standartlar hazırlanmasını gerektirir - İzotop ve oksidasyon adımlarının belirlenmesinde kullanılamaz
ICP-MS	<ul style="list-style-type: none"> - Düşük tespit limitleri - Yüksek çözünürlüklü ve ardışık kütle spektroskopisi - Çoklu element tekniği - Düşük örnek hacmi 	<ul style="list-style-type: none"> - Ekipman ve işletme maliyeti nispeten yüksek - İyi eğitilmiş ve deneyimli personel ihtiyacı - Kalibrasyon için standartlar hazırlanmasını gerektirir - Girişimlerin kontrolünü gerektirir.
Spektrofotometre	<ul style="list-style-type: none"> - Basit - Düşük maliyetli - Kullanışlı - Uygun kromojenik reaktifler mevcut olduğunda kesin, doğru ve hassas bir tekniktir. 	<ul style="list-style-type: none"> - Çok zaman alıcı - Organik solventlerin büyük hacimleri gerekebilir.

Sensörler	<ul style="list-style-type: none"> - Yüksek hassasiyette ve özgün gerçek zamanlı ve hızlı ölçümler yapabilir - Sürekli (çevrimiçi) analiz imkanı - İşletimi kolay ve ekonomik 	<ul style="list-style-type: none"> - Sensörler kısa ömürlü olabilir, aynı zamanda hasar ve kırılmalara karşı hassastır. - Özel temizleme ve kalibrasyon çözümleri gerektirir. - Karmaşık analitik yöntemlerden dolayı örnekleri hazırlamak için yetenekli ve eğitilmiş personele ihtiyaç vardır.
Voltametrik	<ul style="list-style-type: none"> - Ucuz maliyet - Kolay üretim - Mükemmel elektrokimyasal özellikler - Hızlı ve ICP-MS sonuçları ile uyumlu sonuçlar 	<ul style="list-style-type: none"> - Sonuçlar nem, pH, sıcaklıktan etkilenerek değişebildiğinden şüphelidir. - Büyük hacimli tehlikeli atığa neden olur - Reaksiyonların gerçekleşmesi için indikatör gerekir.
Kromatografi	<ul style="list-style-type: none"> - Küçük örnek hacimleri - Karmaşık matrisli örneklerde yüksek seçicilik, - Ucuz, güvenli ve çevreyle dost kimyasallar kullanılır. 	<ul style="list-style-type: none"> - Ekipman ve işletme maliyeti nispeten yüksektir - İyi eğitilmiş uzman personele ihtiyaç duyar - Kalibrasyon için standartlar hazırlanması gerekir - Örneğin aşırı yüklenmesi hataya neden olabilir - Verimli ayırma elde etmek için yüksek çalışma basıncı gereklidir - Analiz zamanı nispeten uzundur.

8.5. Sonuçların Yorumlanması

Artan nüfusla birlikte su tüketiminin artması, buna karşın iklim değişikliği nedeniyle yağışların beklenenden az veya sel-taşkın türünde olması nedeniyle mevcut su kaynaklarının yeterince beslenememesi, gün geçtikçe su kaynaklarının azalması ve yok olma tehdidini ortaya çıkarmıştır. Sürekli artan endüstriyel faaliyetlerin bir sonucu olarak atmosfere salınan sera gazlarının iklim değişikliğine katkısı dikkate alınırsa, endüstrilerin atık suların deşarjına ilaveten, su kaynaklarına üzerindeki dolaylı olarak yaptığı olumsuz etki görülebilir. Bunun yanı sıra endüstriyel atık suların yeterince arıtılmadan su ortamlarına deşarj edilmesi endüstrilerin su kirliliğine doğrudan ve en tehlikeli etkisidir. Zaten gittikçe azalan tatlı su kaynaklarının, bir de atık su deşarjları ile kullanılamaz hale getirilmesi maalesef halen dünyanın birçok bölgesinde devam etmektedir. Son yıllarda kirlenmenin küresel olduğu, dünyanın herhangi bir bölgesinde bozulan doğal süreçlerin, diğer bölgeleri de olumsuz etkilediği herkes tarafından bilinen bir gerçektir.

Ağır metaller yeryüzünün doğal bileşeni olarak birçok doğa olayı ve kayaçların aşınması sonucu su ortamlarına karışabilir. Ancak doğal yollarla su ortamlarına dâhil olan ağır metallerin çevre ve insan sağlığı için tehlike oluşturacak seviyeye ulaşma ihtimali yok denecek kadar azdır. Doğal süreçlerle yok edilemeyen, su ortamında bulunan canlılar için toksik özellik gösteren derişimlerde ağır metal kirliliği genellikle antropojenik olarak ortaya çıkar. Ağır metaller besin zincirine dahil olduğunda canlıların yağ dokusunda birikir, bunun sonucunda beslenme piramidinin üstlerine doğru ağır metal derişimi zehirleyici seviyeye çıkabilir.

Su ortamlarının yakınındaki maden işletmeleri, tarım ve balıkçılık faaliyetleri, katı atık depolama sahaları, endüstriyel faaliyetler, yüzey ve yeraltı sularının ağır metal kirlenmesinde önemli bir potansiyele sahiptir. Bu faaliyetler planlanırken bölgenin hidrojeolojik profili ve mevcut jeolojik formasyonları dikkatle incelenmeli, su kaynakları ile herhangi bir teması olmamasına özen gösterilmelidir.

Doğal su kaynaklarının ağır metal kirliliğinden korunması, kirlenici kaynakların kontrol edilmesi ile yakından ilişkilidir. Tüm endüstriyel proseslerin hammadde seçimi ve kullanımı, emisyonları, katı atık ve atıksuları yönetmeliklere uygun şekilde işlem görmeli, çevre için tehlikesiz seviyelere indirgenmelidir.

Doğal su ortamlarında ağır metal kirliliği riskine karşı periyodik örnekleme ve analizler yapılmalı, sürekli denetlenmeli ve korunmalıdır. Örnekleme noktaları ve periyodu su ortamının kirlilik seviyesini ve kirlenme profilini eksiksiz ve doğru olarak yansıtabilecek şekilde seçilmelidir. Örnek alma noktaları seçilirken su kaynağının (göl, akarsu gibi) ve kirlenici kaynağın (noktasal, doğrusal, sürekli, kesikli gibi) özellikleri de gözönünde bulundurulmalıdır. Genellikle araştırmacıların mantıksal yaklaşımına bağlı olarak bütünü temsil edecek şekilde örnek alınması planlanır. Örneğin bir göl ortamından örnek alınırken, göl etrafındaki akarsuların göle giriş yerlerinden, gölün kıyısından ortasına kadar belirli aralıklarla ve farklı derinliklerden örnekleme yapılması önerilir. Böylece kirliliğin göl içerisindeki tüm hareketi tespit edilir.

Ağır metal analizleri için örnekleme yaparken analizi yapılacak metale göre yönetmeliklerde belirtilen özellikte örnek alma kapları kullanılır. Örnek hacmi tüm analizler için yeterli olmalıdır. Genellikle örnek içindeki metalin çözünür halde kalması ve kabın çeperlerine yapışmaması için örnek kabına derişik nitrik asit ilave edilir. Örnek alımı el ile veya otomatik cihazlarla yapılabilir. Örnek alımı sırasında dışarıdan bir kirlenme olmamasına dikkat edilmelidir. Analizin 6 saat içinde gerçekleştirilmesi doğru sonuçlar elde edilmesinde önemlidir.

Su ortamlarındaki ağır metallerin derişimleri eser miktarda olduğundan, analizler yüksek hassasiyete sahip ekipmanlarla yapılmalıdır. Analiz sonuçlarının uluslararası değerlendirmelerde kabul edilmesi için standartlarda önerilen yöntemler kullanılmalıdır. Ağır metaller kirlenici kaynağın veya su ortamının (pH, sıcaklık, diğer kirlenici türlerin varlığı gibi) özelliklerine göre farklı şekillerde (türleşme) bulunabilir (iyon, bileşik, kompleks vb). Metallerin farklı formları, canlılar için farklı toksisiteye sahiptir. Böyle bir durum söz konusu olduğunda seçilen analiz ekipmanı metal türleşmesini belirleyebilecek kapasitede olmalıdır. Ekipmanların

avantaj ve dezavantajları göz önünde bulundurularak, çalışmanın amacına en uygun olanı tercih edilir.

Yeryüzünde canlılığın devam etmesi temiz su kaynaklarının varlığına bağlıdır. Bu nedenle her türlü kirlilikten korunması için gerekli tedbirler acilen alınmalıdır. Dünyanın tüm bölgelerindeki tatlı su kaynakları aynı titizlikle izlenmeli ve korunmalıdır. Sonuçta nerede olursa olsun çevresel kirlenme, bölgesel değil, küresel risk anlamına gelmektedir.

Kaynaklar

1. <https://www.usbr.gov/mp/arwec/water-facts-ww-water-sup.html>
2. Mohanapriya V, Sakthivel R, et al. Nanotechnology-A ray of hope for heavy metals removal. *Chemosphere*, 2023;311:136989.
3. Hoang AT, Pham XD. An investigation of remediation and recovery of oil spill and toxic heavy metal from maritime pollution by a new absorbent material. *J Mar Eng Technol*, 2021;20:159–169.
4. Le TH, Pham MT, Hadiyanto H, et al. Influence of various basin types on performance of passive solar still: a review. *Int J Renew Energy Dev*, 2021;10(4):789–802.
5. UNESCO World Water Assessment Programme, 2020. The United Nations World Water Development Report 2020.
6. FAO. Water for Sustainable Food and Agriculture Water for Sustainable Food and Agriculture, A Report Produced for the G20 Presidency of Germany. 2017.
7. Le NVL, Le TH, Dong TMH, Le VV, Vo DT. Augmentation of solar water distiller performance with PV/T. *Water Conserv Manag*, 2021;5:46–52.
8. Le TH, Ngo THA, Doan VT, Nguyen LMT, Le MC. Preparation of manganese dioxide nanoparticles on laterite for methylene blue degradation. *J Chem*, 2019:1–9.
9. TS266 Nisan 2005; Türk standardı (Turkish standard), sular - insanî tüketim amaçlı sular (water intended for human consumption), Türk Standardları Enstitüsü TS 266 Nisan 2005 ICS 13.060.20.
10. WHO. Guidelines for Drinking-Water Quality. 3th Edition, World Health Organization, Geneva, 2008.
11. EN1998; Council Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption. Adopted by the Council, on 3 November 1998.
12. U.S. Environmental Protection Agency. National Primary Drinking Water Regulations. U.S. EPA, Office of Water. Retrieved November 25, 2008
13. Yüzeysel Su Kalitesi Yönetimi Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik, Resmi Gazete Sayı:29327, 15 Nisan 2015.
14. Islam MS, Han S, Masunaga S. Assessment of trace metal contamination in water and sediment of some rivers in Bangladesh. *J Water Environ Technol*, 2011;12:109–121.
15. Khadse GK, Patni PM, Kelkar PS, Devotta S. Qualitative evaluation of Kanhan river and its tributaries owing over central Indian plateau. *Environ Monit Assess*, 2008;147:83–92.
16. Venugopal T, Giridharan L, Jayaprakash M, Velmurugan PM. A comprehensive geochemical evaluation of the water quality of River Adyar, India. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2019;82:211–217.
17. Zhou Q, Yang N, Li Y, et al. Total concentrations and sources of heavy metal pollution in global river and lake bodies from 1972 to 2017. *Global Ecology and Conservation*, 2020;22.
18. Algül F ve Beyhan B. Bafa Gölü Sediment ve Su Kalitesinin Ağır Metaller Bakımından Değerlendirilmesi. *International Journal of Science and Technology Research*, 2018;2(2):128-138.
19. Poyraz B. Farklı Lokasyonlardan Alınan İçme Sularında Ağır Metal Analizi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 2017;2:16–27.
20. Koger SM, Schettler T, Weiss B. Environmental toxicants and developmental disabilities: A challenge for psychologists. *Am Psychol*, 2005;60:243–255.
21. Obiri S, Dodoo DK, Essumang DK, Armah FA. Cancer and non-cancer risk assessment from exposure to arsenic, copper, and cadmium in borehole, tap, and surface water in the Obuasi municipality, Ghana. *Hum Ecol Risk Assess*, 2010;22:651–665.

22. Arora M, Kiran B, Rani S, Rani A, Kaur B, Mittal N. Heavy metal accumulation in vegetables irrigated with water from different sources. *Food Chem*, 2008;111:811–815.
23. Mason RP, Choi AL, Fitzgerald WF, Hammerschmidt CR, Lamborg CH, Soerensen AL, Sunderland EM. Mercury biogeochemistry cycling in the ocean and policy implications. *Environ Res*, 2012;119:101–117.
24. Singh A, Sharma A, Verma RK, Chopade RL, Pandit PP, et al. Heavy Metal Contamination of Water and Their Toxic Effect on Living Organisms, open Access chapter, *The Toxicity of Environmental Pollutants*, Edited by Junqueira Dorta and Danielle Palma de Oliveira, November, 2022:302.
25. URL; <https://www.unep.org/cep/heavy-metal>
26. Wang S, Mulligan N. *Science of the Total Environment*, 2006;366:701-702.
27. Moss B. Water pollution by agriculture. *Philosophical Transactions of the Royal Society B. Biological Sciences*, 2008;363(1491):659-666
28. Sankhla MS, et al. Heavy metals contamination in water and their hazardous effect on human health—A review. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 2016;5(10):759-766.
29. Isah A, Akinbiyi OA, et al. Detection of groundwater level and heavy metal contamination: A case study of Olubunku dumpsite and environs, Ede North, Southwestern Nigeria. *J African Earth Sci*, 2023;197:104740.
30. Adebayo AS, Ariyibi EA, Awoyemi MO, Onyedim GC. Delineation of contamination plumes at olubonku dumpsite using geophysical and geochemical approach at Ede town, southwestern Nigeria. *Geosci Sci Acad Publish*, 2015;5 (1):39–45.
31. Cempel M, Nikel G. Nickel: A Review of Its Sources and Environmental Toxicology. *Polish J Environ Stud*, 2006;15(3 January):375-382.
32. Li P, Feng XB, Qiu GL, Shang LH, Li ZG. Mercury pollution in Asia: A review of the contaminated sites. *Journal of Hazardous Materials*, 2009;168(September):591–601.
33. Li Y, Yang R, Zhang A, Wang S. The distribution of dissolved lead in the coastal waters of the East China Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 2014;85:700–709.
34. SR Amaraneni. *Environ Int*, 2006;32:294.
35. M Varol, B Şen. *Catena*, 2012;92,1. doi:10.1016/j.catena.2011.11.011
36. Raychaudhuri SS, Pramanick P, Talukder P, Basak A. Chapter6-Polyamines, Metallothioneins, and phytochelatins-Natural defense of plants to mitigate heavy metals, *Studies in Natural Products Chemistry*, 2021;Vol 69:227-261.
37. Odili FE, Njoku KL, Soyoye A. Heavy Metals in Soils and Plants around Industries in Agbara Industrial Estate, Ogun State, Nigeria. *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 2018;Vol.6,No.12,December 10.
38. Langmuir D, Chrostowski P, Vigneault B, Chaney R. Issue Paper on The Environmental Chemistry Of Metals, U.S. Environmental Protection Agency Risk Assessment Forum 1200 Pennsylvania Avenue, NW Washington, DC 20460, August 19, 2004.
39. Forstner U. Land contamination by metals: Global scope and magnitude of the problem. In: Allen, H. et al., eds. *Metal speciation and contamination of soil*. Boca Raton, FL: Lewis Publishers, 1995.
40. Templeton DM, F Ariese, R Cornelis, LG Danielson, H Muntau, HP Van Leeuwen, R Lobinski. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches. *Pure Appl Chem*, 2000;72(8):1453-1470.
41. Millero F. Speciation of metals in natural waters. *The Royal Society of Chemistry and the Division of Geochemistry of the American Chemical Society*, 2001;Vol.8 .
42. Blazquez G, Hernainz F, Calero M, Martín-Lara MA, Tenorio G. The effect of pH on the biosorption

of Cr (III) and Cr (VI) with olive stone. Chemical Engineering Journal, 2009;148(2-3):473–479.

43. Blust R, Fontaine A, Declair W. Effect of hydrogen ions and inorganic complexing on the uptake of copper by the brine shrimp *Artemia franciscana*. Marine Ecology Progress Series, 1991;76:273-282.

44. Powell JK, Brown PL, Byrne RH, Gajda T, et al. Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 5: The Zn²⁺ + OH⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, and PO₄³⁻ systems. Pure Appl Chem, 2013;Vol.85,No.12:2249–2311.

45. <https://services.jacobi.net/pourbaix-diagrams-for-metal-species>.

46. Sibal NL, Espino MPB. Heavy metals in lake water: a review on occurrence and analytical determination. International journal of Environmental Analytical Chemistry, 2018;Vol 98, Issue 6.

47. American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd ed. (American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington D.C., 2012).

48. US EPA. Method 1669: Sampling Ambient Water for Trace Metals at EPA Water Quality Criteria Levels (USEPA: Office of Water Engineering and Analysis Division, Washington, D.C., 1996).

49. HL Nguyen, M Leermakers, J Osán S. Török and W. Baeyens. Sci Total Environ, 2005;340:213.

50. Orman ve Su İşleri Bakanlığında Yer Üstü Suları, Yer Altı Suları Ve Sedimentten Numune Alma Ve Biyolojik Örnekleme Tebliği-Ek3, Resmi Gazete, Sayı 29274, 21 Şubat 2015.

51. Saha P, Paul B. Assessment of heavy metal pollution in water resources and their impacts: A Review. Journal of Basic and Applied Engineering Research, 2016;Vol 3, Issue 8:671-675.

52. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Numune Alma Ve Analiz Metodları Tebliği, Resmi gazete, 10 Ekim 2009, Sayı 27372

53. Yer Üstü Suları, Yer Altı Suları Ve Sedimentten Numune Alma Ve Biyolojik Örnekleme Tebliği, Resmi Gazete, 21 Şubat 2015, Sayı 29274.

54. G.M. Mastoi, S.G.S. Shah and M.Y. Khuhawar, Environ. Monit. Assess. 141, 287 (2008).doi:10.1007/s10661-007-9895-8

55. B. Gülcü-Gür, S. Tekin-Özan and J. Aquac, Eng. Fish. Res. 3, 87 (2017). doi:10.3153/JAEFR17012

56. D.O. Ogoyi, C.J. Mwita, E.K. Nguu and P.M. Shiundu, Open Environ. Eng. J 4, 156 (2011). <https://benthamopen.com/contents/pdf/TOENVIEJ/TOENVIEJ-4-156.pdf>.

57. Prasanna, M.V., Praveena, S.M., Chidambaram, S ve diğ. Evaluation of water quality pollution indices for heavy metal contamination monitoring: a case study from Curtin Lake, Miri City, East Malaysia, Environ Earth Sci (2012) 67:1987–2001, DOI 10.1007/s12665-012-1639-6

58. Asim M., Rao K.N., Assessment of heavy metal pollution in Yamuna River, Delhi-NCR, using heavy metal pollution index and GIS, Environ Monit Assess (2021) 193: 103, <https://doi.org/10.1007/s10661-021-08886-6>

59. <https://www.iso.org/standard/38111.html>

60. <https://www.iso.org/standard/78571.html>

61. https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-08/documents/method_200-7_rev_5_2001.pdf

62. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-06/documents/epa-200.8.pdf>

63. U.S. Environmental Protection Agency Office Of Water Office Of Science And Technology Engineering And Analysis Division (4303), Method 1640 Determination Of Trace Elements In Water By Preconcentration And Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, April 1997.

64. https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-08/documents/method_200-9_rev_2-2_1994.pdf
65. https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-08/documents/method_218-6_rev_3-3_1994.pdf
66. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/7198.pdf>
67. <https://law.resource.org/pub/us/cfr/ibr/002/ap ha.method.3500-cr.1992.pdf>
68. S. Zheng, P. Wang, C. Wang, J. Hou and J. Qian, *Quat. Int.* 286, 94 (2013). doi:10.1016/j.quaint.2012.09.003
69. Z. Wang, L. Yao, G. Liu and W. Liu, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 107, 200 (2014). doi:10.1016/j.ecoenv.2014.06.002
70. L. Xu, T. Wang, J. Wang and A. Lu, *Chemosphere.* 173, 61 (2017). doi:10.1016/j.chemosphere.2017.01.046
71. M. Varol and B. Şen, *Catena* 92, 1 (2012). doi:10.1016/j.catena.2011.11.011
72. S. Nazeer, M.Z. Hashmi and R.N. Malik, *Ecol. Indic.* 43, 262 (2014). doi:10.1016/j.ecolind.2014.03.010
73. A. Rasool, A. Farooqi, T. Xiao, S. Masood, M.A. Kamran and S. Bibi, *J. Geochemical Explor.* 169, 89 (2016). doi:10.1016/j.gexplo.2016.07.013
74. M.R. Abraham and T.B. Susan, *Chemosphere.* 169, 281 (2017). doi:10.1016/j.chemosphere.2016.11.077
75. M. Ahmed, Y.H. Chin, X. Guo and X.-M. Zhao, *J. Environ. Sci.* 55, 1 (2017). doi:10.1016/j.jes.2016.06.014.
76. M.S. Islam, M.K. Ahmed, M. Raknuzzaman, M. Habibullah -Al- Mamun and M.K. Islam, *Ecol. Indic.* 48, 282 (2015). doi:10.1016/j.ecolind.2014.08.016
77. R. Virha, A.K. Biswas, V.K. Kakaria, T.A. Qureshi, K. Borana and N. Malik, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 86, 168 (2011). doi:10.1007/s00128-010-0172-0
78. F.A. Bertolino, A.A.J. Torriero, E. Salinas, R. Olsina, L.D. Martinez and J. Raba, *Anal. Chim. Acta.* 572, 32 (2006). doi:10.1016/j.aca.2006.05.021
79. S. Kamala-Kannan, B. Prabhu Dass Batvari, K.J. Lee, N. Kannan, R. Krishnamoorthy, K. Shanthi and M. Jayaprakash, *Chemosphere.* 71, 1233 (2008). doi:10.1016/j.chemosphere.2007.12.004
80. H. Matsumiya, T. Kageyama and M. Hiraide, *Anal. Chim. Acta* 507, 205 (2004). doi:10.1016/j.aca.2003.11.038
81. X. Guo, M. He, B. Chen, and B. Hu, "Solidified floating organic drop microextraction combined with ETV-ICP-MS for the determination of trace heavy metals in environmental water samples," *Talanta*, vol. 94, pp. 70–76, 2012.
82. <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Reference-Materials/AR-TEA-ICP-MS-Regulations-Monitoring-SPEC-0717-EN.pdf>
83. <https://www.thermofisher.com/qa/en/home/industrial/environmental/environmental-learning-center/contaminant-analysis-information/metal-analysis/comparison-icp-oes-icp-ms-trace-element-analysis>.
84. Jung MY, Kang JH, Choi YS, Lee DY, Lee JY, Park JS (2019) Analytical features of microwave plasma-atomic emission spectrometry (MP-AES) for the quantitation of manganese (Mn) in wild grape (*Vitis coignetiae*) red wines: comparison with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES). *Food Chem* 274:20–25
85. Rutzke M (2018) Atomic absorption, inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, and infrared spectroscopy. *Encyclopedia of Geochemistry*. Springer.
86. https://www.horiba.com/int/scientific/technologies/inductively-coupled-plasma-optical-emission-spectroscopy-icp-oes/icp-oes-and-other-techniques/?gclid=EAlaIQobChMInZutn9ur_QlVGZBoCR0QIQ6NEAAYBCAAEgKW6vD_BwE

87. Zhang Y, Qiao R, Sheng C, Zhao H (2020) Technologies for detection of HRP in wastewater, High-risk pollutants in wastewater. Elsevier, New York, pp 79–100
88. Holcombe JA, Borges DL (2006) Graphite furnace atomic absorption spectrometry. In: Encyclopedia of analytical chemistry: applications, theory and instrumentation
89. Malik LA, Bashir A, Qureshi A, Pandith AH (2019) Detection and removal of heavy metal ions: a review. *Environ Chem Lett* 17:1495–1521
90. Švehla J, Židek R, Ružovič T, Svoboda K, Kratzer J (2019) Simple approaches to on-line and off-line speciation analysis of mercury in flue gases with detection by atomic absorption spectrometry: a pilot study. *Spectrochim Acta, Part B* 156:51–58
91. Baysal, A., Ozbek, N., and Akman, S., 2013. Determination of trace metals in waste water and their removal processes. In: *Waste water-treatment technologies and recent analytical developments*, pp 145–171
92. Bachmann LM, Miller WG (2020) Spectrophotometry. In: Clarke W, Marzinke MA (eds) *Contemporary practice in clinical chemistry*. Academic Press, New York, pp 119–133
93. Elkhayat A.M., Soliman M., Ismail R., Ahmed S. ve diğ., (2021), Recent trends of copper detection in water samples, *Bulletin of the National Research Centre*,45:218, <https://doi.org/10.1186/s42269-021-00677-w>

BÖLÜM-9: METALLER ve TOPRAK KİRLİLİĞİ

Ahmet Altın^a

9.1. Giriş

Toprak ve yeraltı suyu kaynaklarının korunması, üzerinde ciddiyetle durulması gereken bir konudur. Toprak, her şeyden önce canlılar için bir yaşam alanıdır. Hızla artan dünya nüfusunun besin ihtiyaçlarının karşılanması noktasında tarıma elverişli topraklar hayati önem arz etmektedir. Günümüzde, sanayileşme ve modern tarımın uygulamalarının yaygınlaşması ile toprak kirliliği her geçen gün daha da ciddi boyutlara ulaşan önemli bir çevre sorunu haline gelmiştir.

Ham petrol, petrol hidrokarbonları (alifatik, aromatik, polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH)), benzen, toluen, etil benzen ve ksilenler (BTEX), klorlu hidrokarbonlar (PCB gibi), trikloro-etilen (TCE), nitro-aromatik bileşikler, organik fosforlu bileşikler, organik çözücüler, pestisitler ve ağır metaller toprak kirliliğine neden olan başlıca kirleticiler olarak bilinmektedir¹).

Topraklardaki ağır metal kirliliği, antropojenik ve doğal süreçlerin yoğunluğu ile doğrudan ilişkilidir. Sanayileşmiş ülkelerdeki toprakların büyük bir kısmı, tehlikeli kirleticiler olarak kabul edilen toksik element ve bileşikler içerir. Çoğu zaman bu kirleticilere ait konsantrasyon değerleri arka plan değeri olarak tanımlanan bozulmamış alanlardaki değerlerin oldukça üzerindedir²⁻⁴. Madencilik faaliyetleri, metal işleme ve ergitme işlemleri, kimyasal üretim süreçleri, fabrika emisyonları ve kanalizasyon suları ile sulama gibi antropojenik faaliyetler ağır metal kirliliğinin birincil kaynakları olarak bilinir⁵⁻⁸. Özellikle endüstriyel faaliyetler sırasında üretilen/kullanılan tehlikeli kimyasallar, enerji üretimi amaçlı kullanılan petrol/petrol türevleri ve kömür gibi karbon kaynakları topraklarda gözlenen ağır metal kirliliğini derinleşmiştir. Uzun yıllardır kullanılan ve sonuçları öngörülemez bir takım modern tarım yöntemleri (gübreleme ve tarım ilaçları kullanımı gibi) toprak ve yeraltı suyu kaynaklarında ağır metal kirliliğini arttıran bir diğer önemli unsurdur.

Topraktaki ağır metallerin miktarları jeolojik formasyonun türüne göre önemli farklılıklar gösterebilir (Tablo-9.1 ve Tablo-9.2). Eğer toprak bulunduğu konum itibarıyla uzak bölgelerden taşınmamış ise içerisindeki ağır metal miktarı bölgedeki ana kayaç yapısıyla önemli benzerlikler gösterir. Bu nedenle toprak kirliliği araştırmalarında bir metal

^a Prof.Dr., Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü.

zenginleşmesinin olup olmadığı değerlendirilirken, arka plan metal değerleri mutlaka belirlenmeli ve bulguların bölgedeki jeolojik formasyonun yapısıyla uyumluluğu kontrol edilmelidir. Tablo-8.1’de verilen değerler dikkate alındığında Pb, Cd, Sn ve Hg’nin antropojenik faaliyetlerle toprağa verilen metalik kirleticiler olduğu sonucuna varılabilir. Özellikle, topraktaki ortalama Cd konsantrasyonu, yerkabuğundaki ortalama konsantrasyonunun altı katına ulaşmaktadır. Pb, Hg ve Sn konsantrasyonları ise yerkabuğundaki ortalama değerlerinin iki katına dolayındadır.

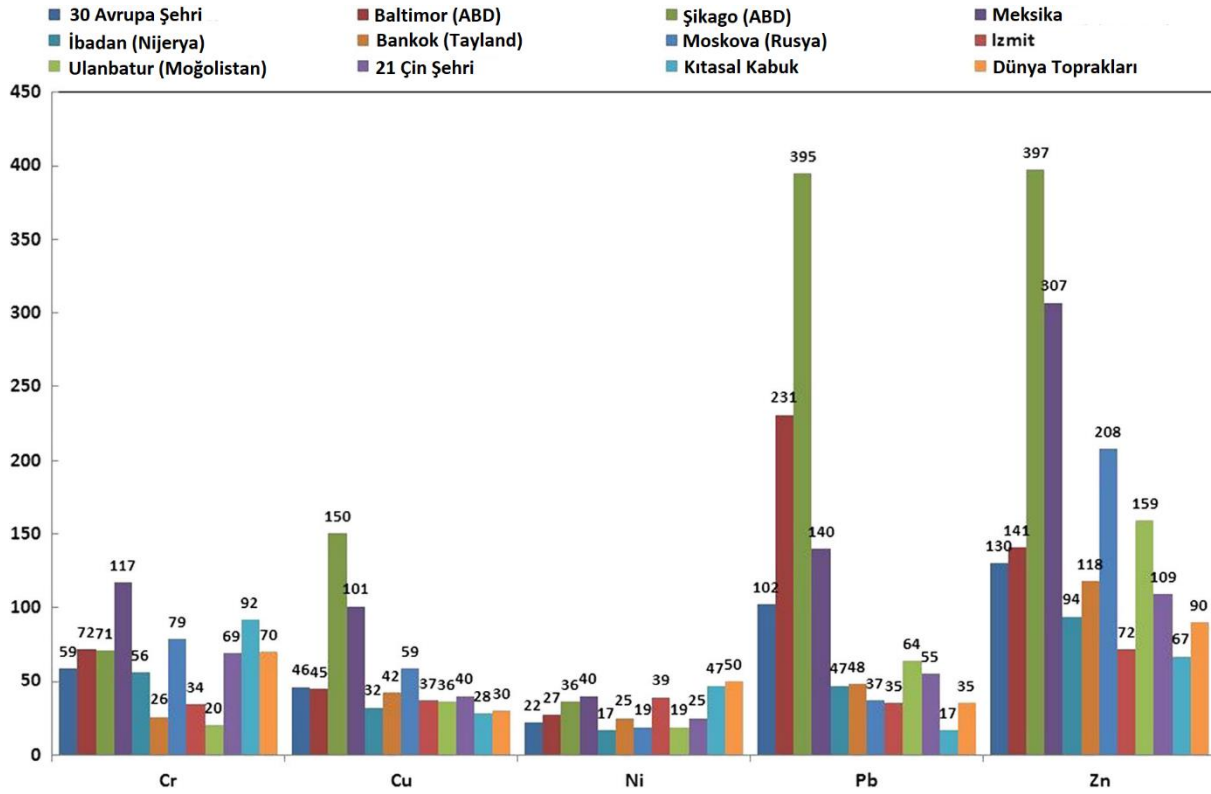
Tablo-9.1: Yerkabuğunun ve sedimentlerin temel bileşimi (demir ve titanyum %, diğer tüm elementler $\mu\text{g/g}$)⁹.

Element	Yerkabuğu	Sediment	Şeyl	Derin	Sığ su	Nehir	Kumtaşı	Kireçtaşı	Toprak
	(Ort.)	(Ort.)	(Ort.)	deniz kili	sedimenti	askıda sediment			
Fe	%4.1	%4.1	%4.7	%6.5	%6.5	%4.8	%2.9	%1.7	%3.2
Ti	%0.6	%0.4	%0.5	%0.5	%0.5	%0.6	%0.4	%0.03	%0.5
V	160	105	130	120	145	170	20	45	108
Cr	100	72	90	90	60	100	35	11	84
Ni	80	52	68	250	35	90	9	7	34
Zn	75	95	95	165	92	350	30	20	60
Cu	50	33	45	250	56	100	30	5.1	26
Co	20	14	19	74	13	20	0.3	0.1	12
Pb	14	19	20	80	22	150	10	5.7	29
Sn	2.2	4.6	6	1.5	2	-	0.5	0.5	5.8
Cd	0.11	0.17	0.22	0.42	-	1	0.05	0.03	0.6
Hg	0.05	0.19	0.18	0.08	-	-	0.29	16	0.1

Tablo-9.2: Dünyadaki kıta kabuğu ve yüzey topraklarındaki ağır metallerin arka plan değerleri (ortalama, mg/kg)⁴.

Element	Kıtasa Yer Kabuğu			Dünya Toprakları				Tarım	ABD	Avrupa
	1.8	4.8	1.7	6.83	6.1	-	0.62	Toprakları (işveç)	Toprakları	Toprakları
As	1.8	4.8	1.7	6.83	6.1	-	0.62	0.25	7.2	11.6
Cd	0.1	0.09	0.13	0.41	0.35	0.06	1.1	0.17	0.01–41	0.28
Cr	100	92	83	59.5	70	20–200	42	22	54	94.8
Co	10	17.3	18	11.3	-	-	6.9	7.1	9.1	10.4
Cu	55	28	47	38.9	30	20	14	17	25	17.3
Hg	0.07	0.05	0.08	0.07	0.03	0.03	0.1	0.043	0.09	0.061
Pb	15	17	16	27	35	10–150	25	18	19	32
Mo	1.5	1.1	1.1	1.1	-	-	1.8	0.58	0.97	0.94
Ni	20	47	58	29	50	40	18	13	19	37
Zn	70	67	83	70	90	10–300	62	65	60	68.1
V	135	97	90	129	-	-	60	69	80	68
Mn	900	-	1000	488	-	-	418	411	550	524

Yoğun endüstriyel faaliyetler sonucunda yirminci yüzyılın ilk çeyreğinden itibaren oluşan emisyonlar gelişmiş ve gelişmekte olan ülke topraklarında önemli ağır metal birikimlerine neden olmuştur (Şekil-9.1). Örneğin, yerkabuğu ortalaması 17 mg/kg olan Pb değeri 30 Avrupa şehrinde 102 mg/kg, Şikago'da ise 395 mg/kg değerine kadar yükselebilmektedir⁴.



Şekil-9.1: Dünyadaki topraklarda bazı ağır metal (Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn) düzeyleri (mg/kg)⁴.

Dünyada Çin, ABD ve Avrupa Ülkeleri başta olmak üzere toprak kirliliğinin zamansal ve mekânsal dağılımının belirlenmesine yönelik pek çok çalışma mevcuttur. Ancak ülkemizde büyük ölçekli ve sistematik şekilde yürütülen bu türden araştırmalar mevcut değildir ve ülke genelinde kirliliğin boyutları net bir şekilde bilinmemektedir. Bununla birlikte endüstriyel aktivitelerin yoğun olduğu Marmara Bölgesinde (Kocaeli, İstanbul, Tekirdağ gibi iller) yapılan münferit araştırmalar endüstriyel kaynaklı ağır metal zenginleşmelerinin varlığını ortaya koymaktadır. Örneğin, Özkul¹⁰ tarafından yapılan bir çalışmada İzmit ve civarı yerleşim bölgelerinde Cu, Zn, Ni ve Co zenginleşmelerinin olduğu, eski SEKA kağıt fabrikası dolayında ise bu metallere ek olarak Hg zenginleşmesine (0.6 mg/kg) rastlanıldığı tespit edilmiştir. Yaylalı¹¹, Gebze ve Dilovası Organize Sanayi Bölgesi içerisinde Cd, Cr, Cu, Pb, As, Mn, Zn ve Hg için sırasıyla 0.05–176, 10–1161, 7.87–725, 1.50–65.6, 17.07–8469, 1.96–10.000, 29.5–10.000 ve 0.009–2.721 mg/kg aralığında ağır metal konsantrasyonlarıyla karşılaşmıştır. Yine aynı bölgede daha geniş ölçekli bir alan için Aslan¹² tarafından yapılan çalışmada oldukça yüksek Pb (1.4-215.3 mg/kg), As (6.9-47.8 mg/kg), Ni (29.1-115.4 mg/kg), Cr (21-145.8 mg/kg), Cu (17.7-128.6 mg/kg), Zn (71.4-796.7 mg/kg) ve Co (8.9-87.1 mg/kg) konsantrasyonları gözlenmiştir.

Meriç-Ergene havzası özelinde Hanedar¹³ tarafından yapılan bir çalışmada endüstriyel aktivitelerin yoğun olduğu havzanın güney doğusunda (Çorlu-Çerkezköy) özellikle As, Cd, Cr ve Pb değerlerinin arka plan değerinin 10 katına kadar çıkabildiği belirlenmiştir.

Endüstriyel aktivitelerin yanı sıra trafik, termik santral ve çimento fabrikaları emisyonları ile tarımsal aktiviteler kaynaklı ağır metal zenginleşmelerini gösteren bazı çalışmalar da mevcuttur. Örneğin, Türkmenoğlu ve ark.¹⁴ tarafından yapılan bir çalışmada Afşin Elbistan-A Termik Santrali yakın çevresindeki topraklar üzerinde oluşan ağır metal kirliliği sekiz adet ağır metal (Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn, Co ve Mn) açısından değerlendirilmiştir. Çalışma sonucunda Ni, Cr, ve Cd değerlerinin (sırasıyla 206, 256, 2.29 mg/kg) yer kabuğundaki ortalama değerlerden oldukça yüksek olduğu anlaşılmıştır. Yaylalı¹⁵, endüstriyel aktiviteler yanında trafik yoğunluğu yüksek olan otoyol kenarlarında da ağır metal toprak kirliliğinin önemli bir sorun olduğunu ifade etmektedir. Bu kapsamda Bursa il merkezinden geçen D-90 karayolu ve O-33 otoyolu çevresinde toprak kirliliğini değerlendirme amacıyla yapmış olduğu bir çalışmada, karayolu boyunca uzanan toprakların yoğun bir şekilde trafikten etkilendiğini ve başta Pb, Cd, Cu, Hg ve Zn olmak üzere ağır metaller tarafından ciddi şekilde kirlendiğini ifade etmektedir. Topçuoğlu¹⁹ tarafından yapılan bir başka araştırmada, Antalya yöresinde sera tarımı yapılan topraklarda Ni ve kısmen As zenginleşmeleri gözlenmiştir. Kara ve ark.¹⁷, Niğde ilinin patates ekim sahalarında yüksek Cd ve Cu içerikleri ile karşılaşmış ve bunun Cd içeren fosforlu gübrelerin ve bakırlı pestisitlerin kullanımından kaynaklanabileceğini belirtmiştir. Aytıp¹⁸, Amik Ovası topraklarında Ni, Cr ve Cd maksimum konsantrasyonlarının (sırasıyla 884, 315, 0.84 mg/kg) tehlikeli seviyelere yükselebildiğini belirlemiştir.

9.2. Örnekleme Yöntemleri

Topraktaki ağır metal kirliliğinin mekânsal dağılımının değerlendirilmesiyle ilgili hedeflere ulaşmak için sağlam ve verimli bir toprak örnekleme rejimi oluşturulması gereklidir. Numune alma programlarının etkinliği örneklemenin konumu, derinliği ve yoğunluğu ile yakından ilişkilidir. Ayrıca, elde edilen verilerin çok değişkenli istatistiksel analize ve coğrafi bilgi sistemi tabanlı jeostatistik analize uygun olması gereklidir^{19,20}. Toprak örnekleme noktalarının seçiminde yekpare bir dağılım elde etmek için genellikle ızgara (grid) türü desen kullanılır ve her ızgarada örnekleme konumları ızgara içerisinde rastgele şekilde veya ızgara merkezinde seçilmelidir²¹⁻²³. Örnekleme sırasında bazen eş ızgara boyutu bazen de farklı arazi kullanım türlerine bağlı olarak (örneğin, konut bahçe alanlarında daha fazla örnekleme yoğunluğunun kullanılması) değişken ızgara boyutları kullanılabilir²⁴. Örnekler tek noktadan alınabilir. Ancak çoğu zaman her numune alma konumunda bir dizi alt numune alınıp birleştirilmesi tercih edilmektedir. Bileşik numune alma olarak isimlendirilen bu teknik, topraktaki ağır metallerin mikro ve orta ölçekli dağılımının oldukça heterojen olması nedeniyle yaygın şekilde uygulanmaktadır. Bileşik numuneler en az 3 alt numunedenden²⁵ veya en fazla 25 alt numunedenden oluşabilir²³.

Toprak kirliliği çalışmalarında belirlenen hedeflere ulaşabilmek için örnekleme noktalarının konumu hayati öneme sahiptir. Küçük ölçekli sahaya özgü toprak kirliliği araştırmaları için, numune alma yerleri kirlenmenin yanal ve dikey boyutunun belirlenebilmesi

için genellikle tarihsel bilgilere ve profesyonel muhakemeye dayalı olarak seçilir. Daha büyük ölçekli bölgesel toprak araştırmalarında, örnekleme yerlerinin seçiminde kullanılan stratejiler çalışmadan çalışmaya farklılık gösterebilir ve genellikle araştırmaya özgü hedeflere bağlıdır. Örneğin, hedef olarak tarımsal aktivitelerden kaynaklanan bir kirlenme belirlenmek isteniyor ise hem düşey hem de yatay düzlemde sadece tarım topraklarından örnekleme yapılması esastır. Bu durumda trafik veya yerleşim alanlarının yakınından (Lu ve ark.²⁶ bu mesafeyi 200 m yarıçapında bir alan olarak ifade eder) örnek alınmasından kaçınılması gereklidir. Özellikle düşey örnekleme tarım toprağının sürekli olarak ters-yüz edilmesi nedeniyle burada ayrı bir öneme sahip olacaktır. Eğer araştırmada kentsel/endüstriyel emisyonlardan kaynaklanan kirliliğin tespiti amaçlanıyor ise tarımsal aktiviteler ile noktasal/çizgisel kirlenme kaynaklarının etkisini izole edebilecek ve öncesinde antropojenik faaliyetin olmadığı bilinen yüzey topraklarından örnekleme yapılması verilerin güvenilirliği için zorunlu bir yaklaşımdır. Örneğin Çoşkun ve ark.²⁷ otoyol veya otoyollardan sırasıyla 50 ve 200 m uzaklıktan örnekleme yapılmasını önermektedir.

Kirlenmiş sahanın niteliğine göre örnek alma derinliği onlarca metreye kadar artırılabilir. Bunun temel nedeni, türüne, hacimsel büyüklüğüne, derişimine ve zeminin jeolojik/minerolojik yapısına bağlı olarak kirlenmenin dikey olarak hareket edebilmesidir. Buna karşın, ağır metal kaynaklı bölgesel toprak kirliliği incelemelerinde örnekleme derinliği çoğu zaman yalnızca yüzey toprağında gerçekleştirilir ve toprağın en üst 20 cm'lik kısmıyla sınırlıdır.

Toprak örneklemesinin yoğunluğu, jeostatistiksel analizin mekânsal çözünürlüğünü belirlemede kritik bir parametredir. Aynı zamanda, bir toprak kirliliği araştırmasının yürütülmesinde karşılaşılabilecek ekonomik maliyet ile de yakından ilişkilidir. ABD ve İngiltere'deki sahaya özgü araştırmalar için, hedeflenmemiş toprak örnekleme yoğunluğu 20 m²'de bir örnek ile 1000 m²'de bir örnek arasında değişir¹⁹. Ancak yoğun nüfuslu kentsel alanlarda, antropojenik kirlilik kaynakları mekânsal olarak yakındır ve yol yoğunlukları yüksektir. Bu nedenle, mekânsal varyasyonu yakalamak için yüksek örnekleme yoğunluğu kullanılabilir. Bazı durumlarda çalışma alanı boyunca düşük yoğunlukta örnek alınırken kentsel alanlarda yüksek yoğunluklu örnekleme yapılması gibi farklı yaklaşımlar da kullanılabilir. Genel bir prensip olarak 100 km²'den büyük araştırma alanlarında km² başına 1 numune veya daha az, 100 km²'den küçük alanlarda ise km² başına 1 numune veya daha yüksek örnekleme yoğunluğu kullanılabilir¹⁹.

Türkiye'de Toprak Kirliliğinin Kontrolü ve Noktasal Kaynaklı Kirlenmiş Sahalara Dair Yönetmelik (TKKNKSDY) uyarınca toprak kirliliğine yönelik araştırmalarda kirliliğin gözle görülebildiği ve sınırlarının tespit edilebildiği durumlar için yüzey toprağından (0-5 cm) en az 3 adet örnek alınmaktadır. Bu örnekler kirlenmenin en yüksek olduğu derişimin belirlenmesi için kullanılmaktadır. Kirliliğin gözle görülemeyen durumlarda ise ızgara (grid) sisteminde örnekleme yolu tercih edilmektedir. Izgara boyutları ve alınacak örnek sayısı belirlenirken aşağıdaki yaklaşım kullanılmaktadır.

- $G=R/\beta$
- $N=A/G^2$

Burada; G: ızgaranın uzunluğu (m), R: olası yoğun kirlilik bölgesinin en küçük dairesel yarıçapı (m), β : yoğun kirlilik bölgesinin bulunamaması için güven aralığı katsayısı (%95'lik güven aralığı için $\beta=0.05$ alınmalıdır), N: örnek sayısı, A: örnekleme alanının toplam büyüklüğüdür (m^2). G uzunluğu gridin yapısına (kare, dikdörtgen, üçgen) ve yoğun kirlilik bölgesinin şekline (daire, elips) göre değişmektedir ve Kirlenmiş Saha Etüt Rehberinde²⁸ verilen abaklar yardımıyla hesaplanabilir.

TKKNKSDY kapsamında kirleticinin düşey dağılımının belirlenmesi ve kirlenmenin geometrisinin çıkarılması için yüzey altı toprak örnekleme de yapılması istenmektedir. Kirlenmenin durumuna göre örnekleme için açılması gereken sondaj derinliği, kirlilik boyunca yeraltı suyuna ya da ana kayaya kadar olabilir. Genel olarak hem kirliliğinin gözle görülebildiği ve geometrisinin tahmin edilebildiği ve hem de kirliliğin gözle görülemediği durumlar için en az 1 m aralıklı düşey örnekleme yapılmalıdır. Bu aralık duruma ve ihtiyaca göre 0.5 m veya daha sık aralıkta yapılabilmektedir.

9.3. İzleme yöntemleri

Sürdürülebilir kullanım ve genel çevre kirliliği kontrolü için toprak kalitesindeki değişikliklerin erken tespiti esastır. Toprak kirliliğinin izlenmesine yönelik araştırmalar, zamansal ve mekânsal değişimleri belirlemek ve kaydetmek amacıyla sistematik olarak kurgulanır. Birçok ülke, toprakları için izleme programları başlatmıştır. Bu yüzyılın başlarından itibaren Avrupa, Amerika ve Çin başta olmak üzere birçok ülkede, toprak izleme ağları kurularak veriler sistematik şekilde izlenmekte, bu verilere yönelik eylem planları oluşturulmaktadır. Ancak toprak izlemenin kapsamı ve amacı ülkeden ülkeye değiştiği için ulusal izleme sistemler arasında bazı farklılıklar görülebilmektedir²⁹.

Ağır metal kirliliğini değerlendirmek amacıyla oluşturulacak izleme ağında, sadece ağır metallerden oluşmayan daha geniş kirletici parametreleri (ağır metaller, kalıcı organik kirleticiler, pestisitler vb.) periyodik olarak değerlendirilmelidir. Bu yaklaşım kirleticilerin birbirleriyle olan ilişkilerinin değerlendirilmesi, kirleticilerin kaynağının tespiti gibi faydalı bilgilerin çıkarılmasında oldukça önemlidir. Bununla birlikte izleme yapılan bölgedeki endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerin bir envanterinin çıkarılması ve değişimlerin bu bağlamda izlenmesi gereklidir. Tüm bunların yanı sıra, ağır metal özelinde atmosferik taşınım/çökelim mekanizmalarının tespiti ve toprak kirliliğine etkisinin belirlenmesi için izleme ağı içerisinde meteorolojik parametrelerin de sürekli ölçümlenmesi ve hava partikül örnekleme yapılmaması zorunludur. Böylece elde edilen verilerden atmosferik taşınım ve hava kirliliği (evsel/endüstriyel) kaynaklı birikiminin istatistiksel olarak modellenmesi mümkün olabilmektedir³⁰.

Ağır metallerle toprak kirliliğinin etkili bir şekilde değerlendirilmesinin anahtarı, bir araç ve kılavuz olarak kabul edilebilecek uygun kirlilik/kirlenme indekslerinin ve göstergelerinin kullanılmasıdır. İndekslerin kullanımı yoluyla uzun vadeli ağır metal birikimi nedeniyle çevresel risklerin ve toprak kalitesindeki bozulmanın tahmin edilmesi sağlanabilmektedir. Ayrıca endeksler, ağır metal birikiminin doğal süreçlerden mi yoksa

antropojenik faaliyetlerden mi kaynaklandığını belirlemeye yardımcı olur ve bu nedenle kirlilik endeksleri antropojenik faaliyetlerin izlenmesinde de faydalıdır⁴.

Sıklıkla kullanılan indeksler tekil indeksler ve entegre indeksler olarak iki gruba ayrılabilir. Bunun dışında ekolojik risk faktörlerinin hesaplanmasında kullanılan indeksler de mevcuttur. Söz konusu indekslerden bazıları Tablo-9.3a, Tablo-9.3b, Tablo-9.4 ve Tablo-9.5'te özetlenmiştir.

Tablo-9.3a: Literatürde sık kullanılan tekil kirlilik indeksleri (4 numaralı kaynaktan uyarlanmıştır).

Tekil Kirlilik İndeksleri		
İndeks	Formül	Açıklamalar
Jeobirikim İndeksi (I_{geo})	$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{c_n}{1.5 B_n} \right)$ <p> $I_{geo} \leq 0$ kirlenmemiş $0 \leq I_{geo} < 1$ Kirlenmemiş-orta derecede kirlenmiş $1 \leq I_{geo} < 2$ Orta derecede kirlenmiş $2 \leq I_{geo} < 3$ Orta-şiddetli derecede kirlenmiş $3 \leq I_{geo} < 4$ Kuvvetli derecede kirlenmiş $4 \leq I_{geo} < 5$ Kuvvetli- aşırı aşırı derecede kirlenmiş $I_{geo} > 5$ Aşırı derecede kirlenmiş </p>	C_n , topraktaki ağır metal içeriği; B_n , ağır metal jeokimyasal arka plan konsantrasyonu
Zenginleşme Faktörü (EF)	$EF = \frac{\frac{c_n \text{ (sample)}}{B_n \text{ (background)}}}{\frac{C_{Ref} \text{ (sample)}}{B_{Ref} \text{ (background)}}}$ <p> $EF < 2$ Minimum zenginleşme $EF = 2-5$ Orta derecede zenginleşme $EF = 5-20$ Önemli derecede zenginleşme $EF = 20-40$ Yüksek derecede zenginleşme $EF > 40$ Aşırı yüksek derecede zenginleşme </p>	C_n (örnek), analizi yapılan örnekteki metal konsantrasyonu; C_{Ref} (örnek), örnekteki referans metal konsantrasyonu; B_n (arka plan), referans ortamdaki metal konsantrasyonu; B_{Ref} (arka plan), referans ortamdaki referans metal konsantrasyonu;
Tekil kirlilik İndeksi (PI)	$PI = \frac{c_n}{B_n}$ <p> $PI < 1$ Kirlenmemiş, az kirlenmiş $1 \leq PI \leq 3$ Orta derecede kirlenmiş $3 \leq PI$ Kuvvetli derecede kirlenmiş </p>	
Eşik Kirlilik İndeksi (PI_T)	$PI_T = \frac{c_i}{c_{TL}}$ <p> $PI_T < 1$ Kirlenmemiş $1 \leq PI_T \leq 2$ Az kirlenmiş $2 \leq PI_T \leq 3$ Orta derecede kirlenmiş $3 \leq PI_T \leq 5$ Kuvvetli derecede kirlenmiş $5 \leq PI_T$ Çok Kuvvetli derecede kirlenmiş </p>	C_i , metal konsantrasyonu; C_{TL} , metal konsantrasyonunun tolerans seviyesi
Kirlilik Faktörü (CF)	$CF = \frac{C_M}{C_{np}}$ <p> $CF < 1$ Düşük kirlenme faktörü $1 \leq CF \leq 3$ Orta derece kirlenme faktörü $3 \leq CF \leq 6$ Önemli derece kirlenme faktörü $6 \leq CF$ Yüksek derece kirlilik faktörü </p>	C_M , ortalama metal konsantrasyonu (en az 5 metal); C_{np} , endüstri öncesi metal konsantrasyonu;

Tablo-9.3b: Literatürde sık kullanılan entegre kirlilik indeksleri (4 numaralı kaynaktan uyarlanmıştır).

Entegre İndeksler		
İndeks	Formül	Açıklamalar
Kirlilik indekslerinin toplamı (PI _{sum})	$PI_{sum} = \sum_{i=1}^m PI_i$	PI _i , ağır metal i'nin tek kirlilik indeksi; m, belirlenen ağır metal sayısı
Yeni kirlilik indeksi (PIN)	$PIN = \sum_{i=1}^m W_i^2 PI_i$ 0-7 Temiz (sınıf 1) 7-95.1 İz kirlenmiş (sınıf 2) 95.1-518.1 Hafif kirlenmiş (sınıf 3) 518.1-25,486 Kirlenmiş (sınıf 4) 2548.6-∞ Yoğun kirlenmiş (sınıf 5)	W _i , kirlilik derecesine göre kirletici sınıfı (1'den n = 5'e kadar)
Entegre eşik kirlilik indeksi (IPT)	$IPT = \frac{1}{n} \left(\frac{1}{n} + \frac{1}{n} + \dots + \frac{1}{n} \right)$	
Kirlilik yükü indeksi (PLI)	$PLI = \sqrt[n]{CF_1 \cdot CF_2 \cdot CF_3 \cdot \dots \cdot CF_n}$ PLI değerinin 1'e yakın olması arka plan düzeyine benzer ağır metal kirliliğini, 1'in üzerindeki değerler ise toprak kirliliğini gösterir.	n, ağır metal sayısı CF ₁ – CF _n , kontaminasyon faktörleri
Nemerow kirlilik indeksi (PI _{Nemerow})	$PI_{Nemerow} = \sqrt{\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n PI_i \right)^2 + \frac{P_{i \max}^2}{2}}$ PI _{Nemerow} ≤ 0.7 Clean 0.7 ≤ PI _{Nemerow} ≤ 1 Uyarı sınırı 1 ≤ PI _{Nemerow} ≤ 2 Hafif kirlilik 2 ≤ PI _{Nemerow} ≤ 3 Orta kirlilik 3 ≤ PI _{Nemerow} Yoğun kirlilik	P _{imax} , tüm ağır metallerin maksimum tekli kirlilik indeksleri

Tablo-9.4: Literatürde sık kullanılan ekolojik risk indeksleri (4 numaralı kaynaktan uyarlanmıştır).

Ekolojik Risk İndeksleri		
İndeks	Formül	Açıklamalar
Ekolojik risk faktörlerinin tekil indeksi (E_r^i)	$E_r^i = T_r^i \cdot C_f^i$ <p>Er < 40 Düşük ekolojik risk 40 < Er ≤ 80 Orta derecede ekolojik risk 80 < Er ≤ 160 Önemli ekolojik risk 160 < Er ≤ 320 Yüksek ekolojik risk Er > 320 Ciddi ekolojik risk</p>	E_r^i , ekolojik risk faktörünün tekil indeksi; C_f^i , tek bir elementin kirlilik katsayısı; T_r^i , bireysel metalin toksik tepki faktörü (Pb (5), Cd (30), Cr (2), Cu (5), Zn (1), Ni (5), ve Mn (1))
Risk indeksi (PERI)	$PERI = \sum_{i=1}^n E_r^i$ <p>PERI < 150 Düşük ekolojik risk 150 < PERI < 300 Orta derecede ekolojik risk 300 < PERI < 600 Yüksek potansiyel ekolojik risk PERI ≥ 600 Önemli derecede yüksek ekolojik risk</p>	
Ortalama ERM oranı (MERMQ)	$MERMQ = \frac{\sum_{i=1}^n C_i / ERM_i}{n}$ <p>MERMQ ≤ 0,1 Düşük öncelik (mevcut toksisite olasılığı %9) 0,1 < MERMQ ≤ 0,5 Orta-düşük öncelik (mevcut toksisite olasılığı %21) 0,5 < MERMQ ≤ 1,5 Yüksek-orta öncelik (mevcut toksisite olasılığı %49) MERMQ > 5 Yüksek öncelik (mevcut toksisite olasılığı %76)</p>	ERM _i , etki aralığı-medyan (%50)
Kirlilik şiddeti indeksi (CSI)	$CSI = \sum_{i=1}^n W_{ia} \left[\left(\frac{C_i}{ERL_i} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{C_i}{ERL_i} \right)^2 \right]$ $W_{ia} = \frac{(loading\ value_i \times eigen\ value)}{\sum_i^n (loading\ value_i \times eigen\ value)}$ <p>SCI ≤ 0,5 Kirlenmemiş 0,5 < SCI ≤ 1 Çok düşük kirlilik şiddeti 1 < SCI ≤ 1,5 Düşük kirlilik şiddeti 1,5 < SCI ≤ 2 Düşük ila orta dereceli kontaminasyon 2 < SCI ≤ 2.5 Orta derecede kontaminasyon 2,5 < SCI ≤ 3 Orta ila yüksek kirlilik şiddeti 3 < SCI ≤ 4 Yüksek kirlilik şiddeti 4 < SCI ≤ 5 Çok yüksek kirlilik şiddeti SCI > 5 Ultra yüksek kirlilik şiddeti</p>	ERL _i , etki aralığı-düşük (%10) W _{ia} , ağır metallerin ağırlığı (PCA/FA testlerinden bulunur)

Tablo-9.5: Bazı metaller için ekolojik risk hesaplarında kullanılan ERL and ERM değerleri (mg/kg)⁴.

Ağır metal	ERL	ERM	Ağır metal	ERL	ERM
As	8.2	70	Cr	81	370
Hg	0.15	0.17	Ni	20.9	51.6
Cu	34	270	Pb	46.7	218
Zn	150	410	Cd	1.2	9.6

9.4. Analiz Yöntemleri

Toprakta ağır metal analizlerinde kullanılabilen endüktif birleştirilmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES), endüktif birleştirilmiş atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES), endüktif birleştirilmiş kütle spektroskopisi (ICP-MS), atomik floresans spektroskopisi (AFS), X-ray floresans spektrometrisi (XRF), nötron aktivasyon analizi (NAA), argon plazma çok elementli atomik emisyon spektrometrisi (DCP-MAES), enerji dağılımlı X-ışını enerji dispersif taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX) ve atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS) gibi birçok teknik/analitik yöntem bulunmaktadır^{31,32}. Söz konusu analitik yöntemlerinin her birinin diğerine göre avantaj ve/veya dezavantajı bulunduğu düşünüldüğünde, ölçülmek istenen ağır metalin türü, beklenen derişimi ve bulunduğu matris gibi birçok husus yöntem seçimi üzerinde önemli bir rol oynamaktadır. Örneğin, çok düşük konsantrasyonlarda bulunan iz elementler veya metaloid içeren bileşiklerin çoklu veya tekil analizi için çoğu kez ICP-MS tercih edilirken, daha yüksek derişimler için (yeni nesil grafit fırınlı AAS cihazları ppt düzeyinde hassasiyetlere ulaşabilmektedir) geleneksel AAS cihazları daha çok kullanılmaktadır. Son dönemde çok düşük okuma hassasiyeti isteyen ağır metaller (Cd ve Hg gibi) dışında ICP-AES toprakta ağır metal tespiti için tercih edilir hale gelmiştir³². Yine çok sayıda ağır metali bir arada ölçebilmesi, geniş okuma aralığı ve yüksek hassasiyette (ppt düzeyinde) ölçüm yapabilmesi gibi avantajları nedeniyle en çok tercih edilen cihaz ICP-MS'dir. Ancak ICP-MS ölçümleri sırasında meydana gelen bazı girişimlerin (özellikle izobarik ve poliatomik girişimler) önlenmesi gereklidir. Bu girişimlere en çok cihazda okuma sırasında kullanılan Argon (Ar) gazı ve çözültide bulunan kalsiyum (Ca) bileşikleri neden olmaktadır. As, Se, Fe gibi metallerin ICP-MS ile analizinde kullanılan gaz karışımının değiştirilmesi (He, NH₃ gibi), metallerin farklı izotoplarındaki farklı bolluk oranlarında çalışılması gibi teknikler girişimlerin önlenmesinde kullanılan başlıca yöntemler arasında gelmektedir.

Topraklarda ağır metal belirlemeye yönelik çoğu yöntem, analitlerin alete çözülti halinde verilmesini gerektirir. Ancak X ışını tabanlı XRF ve EDXRF gibi analiz yöntemleri örneği çözültiye almaya gerek duymadan çoklu veya tekil metal/ağır metal okumalarını sağlayan güvenilir analiz yöntemleridir. Ancak bu cihazların kullanımında örneklerin homejenizasyonu oldukça zordur ve örneğin jeolojik yapısına ve içeriğine benzer uygun nitelikte sertifikalı standart maddeler kullanılmalıdır. Sonuçların okunması, yorumlanması ve hataların öngörülmesi için tecrübeli bir cihaz operatörüne ihtiyaç vardır. Özellikle atom ağırlığı düşük

elementlerin (B, Be, Al gibi) nicel analizi XRF türü cihazlarla ölçülememekte ve/veya düşük hassasiyette sonuçlar alınmaktadır.

Yeni nesil cihazların hemen hepsi çoklu ağır metal ölçümlerini tek ölçümde yapabilmektedir. Bu amaçla karışım standart çözeltiler ve/veya referans materyaller ile matriks genel yapısına yaklaşılmaya çalışılıp bir defada çok sayıda ağır metal analiz edilebilmektedir. Ancak ağır metal analizlerinin ayrı ayrı okunmalar ile belirlenmesi analiz hassasiyetini yükselten bir durumdur.

Çoğu cihazın ağır metal okumasında kullanılabilmek için analitleri parçalama, ekstraksiyon veya süzme gibi yöntemleri kullanarak çözeltiye almak gerekir. Metalleri toprak matrisinden ayırmak için kullanılan solventin türü ve yapısı hayati önem taşır. Topraklardaki ağır metallerin çözeltiye alınmasına yönelik bazı yaklaşımlar tam parçalama (total digestion), psödo tam parçalama (pseudototal digestion), tekli ekstraksiyon ve ardışık ekstraksiyon olarak sıralanabilir³².

Jeokimyasal araştırmalarda ve jeojenik metal konsantrasyonlarını değerlendirmekte toplam element içerikleri tam parçalama yoluyla yapılabilir. Hidroflorik asit (HF), silikatları çözebildiği için toprak örneklerinin tamamen parçalanması için sıkça kullanılmaktadır. HF ile çalışırken hem çalışan ve hem de okuma yapılacak cihaz için kişisel güvenlik önlemleri alınmalı ve cam malzeme kullanılmamalıdır. Örneğin ICPMS ölçümlerinde cihazın/ölçümde kullanılan parçaların kuvars dışında materyaller kullanıldığına emin olunmalı ve parçaların bu tür asit karışımlarına uygun olduğu teyit edilmelidir. Örnek içerisindeki organik madde ve sülfidlerin çözünmesine yardımcı olmak için tam parçalama sırasında nitrik asit (HNO₃), hidroklorik asit (HCl) veya perklorik asit (HClO₄) gibi oksitleyiciler, genellikle HF ile kombinasyon halinde kullanılabilir.

Kirlilik araştırmalarında amaç genellikle antropojenik girdiyi değerlendirmek veya çevrede varsayımsal olarak hareket ettirilip taşınabilecek ve bir alıcıyı etkileyebilecek maksimum metal miktarını tahmin etmektir. Bu amaçla HCl ve HNO₃ karışımları ile uygulanan yalancı parçalama yöntemi (psödo parçalama) yaygın olarak kullanılmaktadır³². Bu yöntemde birincil silikatlar çözülmemesine rağmen, diğer birçok ana toprak bileşeniyle ilişkili metaller serbest kalır. Parçalama işlemlerinin verimliliğini artırmak için toprak içerisindeki organik maddeye bağlı metallerin de çözeltiye alınması zorunludur. Bu nedenle organik içeriği yüksek toprakların analizinde asit karışımlarında hidrojen peroksit (H₂O₂) ve HNO₃ bulunması faydalı olmaktadır.

Hem toplam hem de psödo parçalama bir çeker ocak içine yerleştirilmiş sıcak plaka üzerindeki kolayca gerçekleştirilebilir. Bununla birlikte sıkı takip edilme zorunluluğu, zaman alması ve asit buharlarına maruz kalım gibi hususlar günümüzde mikrodalga destekli numune parçalama sistemlerinin kullanımını artırmıştır³³. Mikro dalga ile parçalama işlemlerinde güvenlik açısından organik madde içeriğinin çok yüksek olmaması gerekir. Bunu sağlamak için çoğu zaman kullanılan örnek ağırlığının azaltılması yoluna gidilir³⁴.

Ağır metallerin buldukları toprak ortamındaki davranışları toprağın ve toprak suyunun yapısıyla doğrudan ilişkilidir. Özellikle ağır metallerin topraktaki hareketliliğinin tespit edilebilmesi kirlilik araştırmaları ve izleme çalışmaları için kritik öneme sahiptir. Bu tür

çalışmaların yapılabilmesi için tam parçalama veya psödo parçalama teknikleri yerine tekli ve/veya sıralı ekstraksiyon tekniklerinin kullanılması faydalı olacaktır. Topraktaki metallerin fraksiyonlanması, toprak bileşenleri ile metal ilişkilerinin anlaşılmasında, metallerin toksik etkilerinin ve çevresel koşullarının değişmesi durumunda hareketlilik özelliklerinin belirlenmesinde de gereklidir. Genel olarak literatürde çok sayıda ardışık ekstraksiyon metodu önerilmekle birlikte Tessier ve ark.³⁵ ile Avrupa Komisyonu Referans Laboratuvarı³⁶ tarafından önerilen (BCR yöntemi) yaklaşımlar daha çok kabul görmüştür. Tessier ve ark.³⁵ yaklaşımında değişebilir, karbonat bağlı, Fe-Mn oksit bağlı, organik madde bağlı ve kalıntı olmak üzere beş ayrı fraksiyon tanımlanmıştır. BCR prosedürü, değiştirilebilir, kolaylıkla indirgenebilir, oksitlenebilir ve kalıntı fraksiyonlarından oluşur. Bu yaklaşımlarda genel olarak, değişebilir fraksiyonlar oldukça hareketlidir. Tessier yönteminde tanımlanan organik olarak bağlı, karbonat bağlı, okside bağlı ağır metal fraksiyonlar, bazı ortam şartlarında olarak biyolojik olarak kullanılabilir olabilir ve çoğu durumda metal hareketliliğinin düşük olduğu söylenebilir. BCR yönteminde tanımlanan indirgenebilir fraksiyonlar Mn ve Fe oksitlerinden oluşur. Doğal ortamda oluşması muhtemel anoksik koşulları simüle eder ve potansiyel olarak biyoelverişli olan elementleri temsil eder. Oksitlenebilir kısım organik maddeye veya oksitlenebilir minerallere (örneğin sülfür) bağlı olan fraksiyonlardır ve çok hareketli veya biyoelverişli olarak kabul edilmez. Her iki yöntemde de var olan kalıntı fraksiyonlar kristal yapıya hapsedilmiş metalleri gösterir ve ekstrakte edilemezler. Bu fraksiyon içeriğinin belirlenebilmesi için kristal yapının tamamen yıkılması gereklidir.

9.5. Sonuçların Yorumlanması

Toprak kirliliği araştırmalarının en önemli ve en zor aşaması, kirliliği oluşturan kaynakların tespiti, mevcut durumun ve sağlık risklerinin değerlendirilmesi ve gelecek projeksiyonlarının ortaya konarak iyileştirme çalışmalarının planlanmasıdır. Bu amaçla saha çalışmalarından ve laboratuvar analiz sonuçlarından elde edilen verilerin birlikte değerlendirilmesi ve faydalı bilgilerin ortaya konması için bir dizi çalışma yapılması gereklidir.

Toprakta ağır metal kirliliği analiz sonuçlarının değerlendirilmesinde ilk aşama temel istatistiksel analizler kullanılarak veri setinin yapısının ortaya konma aşamasıdır. Daha sonra kirlenmenin maruz kaldığı bölgedeki arka plan değerlerinin belirlenmesi ve kirlenmiş bölge analiz sonuçlarıyla birlikte 9.4 alt başlığında verilen indekslerin hesaplanması gereklidir. Bu indeksler bölgedeki kirliliğin alansal ve/veya dikey olarak tespitinde ve kirlenmenin/zenginleşmenin seviyesine karar verilmesinde oldukça faydalıdır.

Kirlenmenin derecesi belirlendikten sonra kirleticilerin birbirleriyle olan ilişkilerinin, çevresel faktörlere bağlı değişiminin ve kirlenme kaynağının tespitine yönelik çalışmalara geçilir. Bu çalışmalar için tek ve/veya çok değişkenli analiz/modelleme tekniklerinden yararlanılmaktadır (Tablo-9.6).

Tablo-9.6: Toprak kirliliği çalışmalarında sık kullanılan istatistiksel yaklaşımlar ve teknikler (20 numaralı kaynaktan uyarlanmıştır).

Yöntem	Kısa Adı	Fonksiyon	Örnekler/Programlar
Temel bileşenler Analizi	PCA	Desen/örüntü tanımlama	Sirius, SIMCA-P, MATLAB, SCOUT
Bulanık kümeleme	FC	Desen/örüntü tanımlama	Sirius
Hiyerarşik kümeleme	HCA/CA	Desen/örüntü tanımlama	Sirius, STATISTICA
Çok kriterli karar verme	MCDM	Desen/örüntü tanımlama, Modelleme, Karar verme	PARETO, ORESTE, NAIADE, PROMETHEE & GAIA, ELECTRE, HDT, MAUT, AHP
Faktör analizi	FA	Reseptör modelleme, Kaynak katkısı	SPSS, Excel
Pozitif matris faktörizasyonu	PMF	Reseptör modelleme, Kaynak katkısı	PMF
Multilineer regresyon	MLR	Tahmin/Regresyon	SPSS, Excel
Temel bileşen regresyonu	PCR	Tahmin/Regresyon	Sirius
Kısmi en küçük kareler	PLS	Tahmin/Regresyon	SIMCA-P/Sirius
Variogramlar, ters mesafe-kare ağırlıklandırma yöntemleri ve kriging		Kaynak tahmini; haritalama (genellikle coğrafi bilgi sistemleri (GIS) ile birlikte kullanılır)	Variowin, SURFER, ARCVIEW, MAPInfo

Çok değişkenli istatistiksel analiz, büyük veri setlerinin altında yatan örüntüleri ortaya koyabilmek ve kirleticilerin kaynaklarını gösterebilecek veya ima edebilecek gizli faktörleri belirlemek için kullanılır ve bu hususta tek değişkenli yöntemlerden daha güçlü bir araçtır²⁰. Çok değişkenli analiz yöntemleri, temel bileşen analizi (PCA), küme analizi (CA) ve daha az yaygın olarak kullanılan diğer birkaç yöntemi daha içerir. Bu analizlerin sağlamlığı için veri setinin mutlaka ideal varsayımları karşılayıp karşılamadığı (örneğin normallik, doğrusallık, bağımsızlık) kontrol edilmeli ve bu tür veri kümeleri üzerinde çalışılırken dikkat edilmelidir. Çalışmalarda en yaygın olarak kullanılan çok değişkenli istatistiksel analiz tekniği PCA, verilerdeki varyansın çoğunu az sayıda bağımsız değişkenle ("temel bileşenler" olarak adlandırılır) açıklamayı amaçlayan bir veri boyutu azaltma tekniğidir³⁷. Bu yöntemde orijinal verilerdeki mümkün olan en büyük varyansı açıklayan ilk temel bileşeni belirlemek için bir ortogonal dönüşüm yöntemi kullanılır. Ardından, sonraki her bileşen, önceki tüm bileşenlere ortogonal olduğu kısıtlamasıyla tanımlanır. Genellikle matris işleminde özdeğer ayrışımı gerçekleştirilir. En yüksek özdeğere sahip özvektörler, veri setinin temel bileşenidir.

Kümeleme analizi (CA), incelenen çalışmalarda en çok kullanılan ikinci çok değişkenli istatistiksel analiz tekniğidir. CA analizi, veriler içindeki doğal gruplamaları ortaya çıkarmak için tasarlanmış bir istatistiksel araçtır. Grup içi değişkenliği en aza indiren ve gruplar arası değişkenliği en üst düzeye çıkaran bir dizi CA algoritması vardır⁸. Topraklardaki ağır metalin

bölgesel dağılımına ilişkin çalışmalarda CA daha çok PCA sonuçlarının doğrulanması için kullanılmıştır³⁸.

Faktör analizi (FA), PCA gibi veri setlerinin boyutunu azaltmayı amaçlayan çok değişkenli bir analiz olup kullanılan matematiksel yöntemler farklıdır. Ağır metal kaynaklı toprak kirliliği araştırmalarda nispeten daha az sıklıkta tercih edilmektedir. Çoklu doğrusal regresyon (MLR), ağır metallerin topraktaki mekânsal dağılımını incelemek için ara sıra kullanılan başka bir yöntemdir. MLR, çoklu öngörücü değişkenler kullanarak basit doğrusal regresyonu genişletir ve faydalı bilgilerin tahmininde kullanışlı bir araç haline gelebilir. Çoğu zaman PCA ile birlikte tercih edilmekle birlikte tek başına kullanıldığı da görülmektedir¹⁹.

Belirli bir kimyasal türün mekânsal değişimini gösteren haritaların hazırlanması, büyük miktarda toprak verisinin sistematik bir şekilde toplandığı bölgesel çalışmalar için uygun yaklaşımdır. Bu amaçla, ters-kare mesafe interpolasyonları, varyogramlar ve kriging gibi jeostatistik araçlar ile koordinatı ve ağır metal içeriği bilinen toprak örneği veri setinden, örnek alınmamış noktadaki değerler tahmin edilip Coğrafi Bilgi Sistemleri (CBS) kullanılarak haritalamalar yapılabilmektedir.

Ağır metal kirlilik araştırmalarında kirlenici kaynağın tespiti ana hedeflerden biridir. Ancak bir toprak örneğinde birden fazla kaynak etkisi gözlenebilir ve bu etkileri ayırt etmek oldukça güçtür. Yukarıda verilen istatistiksel veri işleme teknikleri bu kaynakları birbirinden ayırabilir. Buna karşın kaynakların tanımlanması ayrı bir yaklaşım ve çok sayıda etmenin beraberce değerlendirilmesi ile yapılabilmektedir. Örneğin, antropojenik faaliyetler sonucu meydana gelen atmosferik emisyonlar önemli oranda ağır metal içerebilmektedir. Kuru ve yaş çökme mekanizmaları sonucu bu emisyonlardaki ağır metaller doğrudan toprağa ve/veya suya geçer. Bu konuda yapılacak bir araştırma sonucunda çok değişkenli analiz yaklaşımları uygulandığında belirlenen kaynak türlerinin tanımlanmasında Tablo-9.7a ve Tablo-9.7.b'de verilen ve önceki çalışmalardan derlenmiş bazı bilgiler kullanılabilir.

Tablo-9.7a: Antropojenik faaliyetler nedeniyle toprak kirliliğine katkıda bulunan ağır metallerin emisyon kaynakları^{4,19}.

Muhtemel Kaynak/Faaliyet	Ağır Metaller
Metal madenciliği	As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn
Dökümcüler	As, Cd, Pb
Metalürji, haddeleme, elektronik endüstrisi	Ni, Cd, Pb, Hg, Se
Boyalar ve boya endüstrisi	Pb, Cr, As, Se, Mo, Cd, Co, Ba, Zn
Malzemelerin metal korozyonu	Cu, Pb, Cr, Ni, Co, Cr, Pb
Plastik endüstrisi	Cd, Zn, Pb, Sn
Kimyasal endüstrisi	Pb, Ni, Nb, Hg, Pt, Ru
Fosil yakıtların yanması	Cd, Zn, As, Se, Cu, Mn, V

Tablo-9.7b: Antropojenik faaliyetler nedeniyle toprak kirliliğine katkıda bulunan ağır metallerin emisyon kaynakları^{4,19}.

Muhtemel Kaynak/Faaliyet	Ağır Metaller
Ahşap endüstrisi	Cu, As, Cr
Lastik aşınması, yağlayıcı yağlar	Zn, Cd
Ana kaya (Litelojik)	Cr, Co, Ni Cd, Co, Cr Ba, Mn Ni, Mn, Co Cu, Ni, Cr Co, V As, Cr, Ni, Pb Fe, Mn, Ni Ni, Cr, Co, Fe
Üzüm yetiştiriciliği	Cu, Zn
Meyve yetiştiriciliğinde mantar ilaçları ve pestisit kullanımı	Cu, Zn, Pb, As
Kimyasal ve organik gübre kullanımı	Hg Pb, As, Zn, Cd, Cu Cu, Zn, Fe, Mn, As (kimyasal gübreler) Cd, As, Pb, Hg (fosfatlı gübreler)
Endüstriyel katı atık	Pb
Biokatılar (hayvansal gübreler, kompostlar ve atırma çamurları)	Pb, Ni, Cd, Cr, Cu, Zn
Otoyollar, ana yollar, kavşaklar, yol tozu, trafik faaliyetleri	Pb Cu, Ni, Pb, Zn Hg, Pb Cd, Co, Pb Cu, Pb, Zn Pb, Zn
Evsel ısınma kaynaklı kömür yanması	As
Termik santral (kül ve patiküler madde)	Cd, Zn, As, Se, Cu, Mn ve V

Toprakta ağır metal kirliliği araştırmalarının bir diğer hedefi, kirlenmenin ve kirleticinin ekolojik ve sağlık risklerinin tespit edilmesi aşamasıdır. Ekolojik risk değerlendirmesi için kullanılan model ve yaklaşımlar 8.3 alt başlığında sunulmuştur. Ağır metallere maruz kalan insanlar üzerindeki kanserojen olmayan ve kanserojen etkileri değerlendirmek için US-EPA tarafından geliştirilen bir sağlık riski değerlendirme modeli kullanılmaktadır³⁹. Bu modelde popülasyon yetişkin erkekler, yetişkin kadınlar ve çocuklar olmak üzere 3 gruba ayrılmakta ortalama günlük alım denklemler yardımıyla hesaplanabilmektedir. Toprakta ağır metal kirliliğinin özellikleri göz önüne alındığında, temel olarak yutma, dermal emilim ve inhalasyon

olmak üzere üç maruziyet türü söz konusudur. USEPA'ya göre maruziyet türleri (ADI_{yutma} , ADI_{dermal} ve $ADI_{inhalasyon}$ (mg/kg/gün)) aşağıdaki şekilde hesaplanabilir⁴⁰.

$$ADI_{yutma} = \frac{C_s \times IngR \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-6}$$

$$ADI_{dermal} = \frac{C_s \times SA \times AF \times ABS \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-6}$$

$$ADI_{inhalasyon} = \frac{C_s \times InhR \times EF \times ED}{BW \times PEF \times AT}$$

Burada; C_s , örneklerdeki ağır metal konsantrasyonunu (mg/kg); $IngR$, toprak tüketim oranını (mg/gün); EF , maruziyet sıklığını (gün/yıl); ED , maruziyet süresini (yıl); BW , maruz kalan bireyin ortalama ağırlığını (kg); AT , ortalama maruziyet süresini (gün) (kanserojen olmayan etkiler için $AT = ED \times 365$ gün ve kanserojen etkiler için $AT = 25.550$ gün (70 yıl \times 365 gün/yıl) alınır); SA , maruz kalan cildin yüzey alanını (cm^2); AF , cilt yapışma faktörünü (mg/ cm^2); ABS , dermal emilim faktörünü (boyutsuz); $InhR$, yutma veya inhalasyon miktarı ($m^3/gün$) (yutma için yetişkinler için 200 ve çocuklar için 100 alınır. İnhalasyon durumunda $InhR$, yetişkinler için 15 ve çocuklar için 7,5 kabul edilir); PEF , emisyon faktörünü (m/kg) ifade eder.

Ağır metal kaynaklı kanser olmayan sağlık riski ve kanser riski HQ ve CRI parametreleriyle, ağır metal karışımları için kanser olmayan ve kanser riski ise HI ve CRI parametreleriyle belirlenebilir⁴⁰.

$$HI = \sum HQ_i = \sum \left(\frac{ADI_i}{R_f D_i} \right)$$

$$CRI = \sum CRI_i = \sum (ADI_i \times SF_i)$$

Burada ADI_i , maruz kalış yolları altında "i" ağır metalin günlük ortalama maruz kalımını ($m^3/kg/gün$); $R_f D_i$, "i" maruz kalış yolları altındaki her bir metalin referans dozunu ($m^3/kg/gün$); SF_i , "i" maruz kalış yolları altındaki kanser riski eğim faktörünü ($m^3/kg/gün$) ifade eder. $HQ < 1$ ve $HI < 1$ ise, kanser olmayan sağlık riski önemsizdir. CR ve CRI 1×10^{-4} 'ten büyük olduğunda kabul edilemez kanser riski anlamına gelir. 1×10^{-6} 'dan düşük olduğunda kanser riski yoktur. 1×10^{-4} ile 1×10^{-6} arasında olması, topraktaki ağır metal içeriği için kanser riskinin kabul edilebilir bir aralıkta olduğu anlamına gelir.

Bazı metaller için $R_f D$ ve SF değerleri Tablo-9.8'de verilmiştir. Ancak referans doz konusundaki veri eksikliği nedeniyle, USEPA dermal temas referans dozunu oral referans doz değerlerinden tahmin etmek için aşağıdaki formülasyonu geliştirmiştir. Benzer şekilde dermal absorpsiyona ilişkin eğim faktörü de aşağıdaki diğer eşitlik yardımıyla oral eğim faktöründen tahmin edilebilmektedir⁴¹.

$$R_f D_{ABS} = R_f D_0 \times ABS_{GI}$$

$$SF_{ABS} = \frac{SF_0}{ABS_{GI}}$$

Burada; $R_{fD_{ABS}}$ dermal temas referans dozu (mg/kg/gün), R_{fD_o} oral referans dozu (mg/kg/gün); ABS_{GI} gastrointestinal absorpsiyon faktörü (birimsiz); SF_{ABS} dermal eğim faktörü (mg/kg/gün), SF_o oral eğim faktörü (mg/kg.gün) ve ABS_{GI} gastrointestinal absorpsiyon faktörüdür (birimsiz).

Tablo-9.8: Sağlık riski değerlendirmelerinde farklı maruz kalım yolları için kullanılacak bazı R_{fD} ve SF 'nin parametre değerleri (mg/kg/gün)⁴¹.

Ağır Metal	R_{fD}			SF		
	Yutma	İnhalation	Dermal Temas	Yutma	İnhalasyon	Dermal Temas
(Cr) ^c	0.003	0.0000268	0.00006		42	
(Cu)	0.04	0.04	0.0012			
(Cd)	0.001	0.00001	0.00001	6.3	6.3	
(Pb)	0.0035	0.00352	0.000525			0.0085
(Zn)	0.3	0.3	0.06			

a: Non-carcinogenic reference doses.

b: Carcinogenic slope factor.

c: Cr değeri Cr^{6+} değeri verilenden adapte edilmiştir.

Özetle; toprak kirliliği çalışmalarından elde edilen sonuçların değerlendirilmesine yönelik çalışmalar hedeflenen amaçlara göre oldukça farklı bir içeriğe bürünebilmekte ve istenildiği kadar da genişletilebilmektedir. Bununla birlikte hemen hemen bütün çalışmalarda ağır metallerin alansal dağılımının belirlendiği, bir veya birkaç indeks yardımıyla zenginleşmenin var olup olmadığının ortaya konduğu görülmektedir. Son yıllardaki çalışmalarda, toprakta ağır metal zenginleşmelerinin alansal dağılımına ek olarak zaman içerisindeki değişimlerinin de belirlenmesi, kirlenici kaynakların öngörülmesine yönelik istatistiksel analizlerin kullanılması, ekolojik ve sağlık risklerin hesaplanması gibi farklı ancak bir o kadar da gerekli yaklaşımlar da söz konusudur.

Kaynaklar

1. Megharaj M, Ramakrishnan B, Venkateswarlu K, Sethunathan N, Naidu R. Bioremediation approaches for organic pollutants: a critical perspective. *Environment International*, 2011;37(8):1362-1375.
2. Hijmans RJ, Cameron SE, Parra JL, Jones PG, Jarvis A. Very high resolution interpolated climate surfaces for global land areas. *International Journal of Climatology*, 2005;25(15):1965-1978.
3. Hu Y, Liu X, Bai J, Shih K, Zeng EY, Cheng H. Assessing heavy metal pollution in the surface soils of a region that had undergone three decades of intense industrialization and urbanization. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013;20(9):6150-6159.
4. Weissmannová HD, Pavlovský J. Indices of soil contamination by heavy metals—methodology of calculation for pollution assessment (minireview). *Environmental Monitoring and Assessment*, 2017;189(12):616.
5. Davies BE. Heavy metal contamination from base metal mining and smelting: implications for man and his environment. In: Thornton, I. (Ed.), *Applied Environmental Geochemistry*. Academic Press, 1983.
6. Liu WH, Zhao JZ, Ouyang ZY, Söderlund L, Liu GH. Impacts of sewage irrigation on heavy metal distribution and contamination in Beijing, China *Environ Int*, 2005;31:805-812.
7. Chen K, Huang L, Yan BZ, Li HB, Sun H, Bi J. Effect of lead pollution control on environmental and childhood blood lead level in Nantong, China: an interventional study. *Environ Sci Technol*, 2014;48:12930.
8. Young FJ, Hammer RD. Defining geographic soil bodies by landscape position, soil taxonomy, and cluster analysis. *Soil Science Society of America Journal*, 2000;64(3):989-998.
9. Mirsal I. *Soil pollution: origin, monitoring & remediation*. 2th edition, Springer Science & Business Media, Berlin, Heidelberg, 2008:312.
10. Özkul C. İzmit (Kocaeli) civarında endüstrileşmenin toprak ağır metal derişimine etkisi. *Uygulamalı Yerbilimleri Dergisi*, 2008;7(2):1-9.
11. Yaylalı-Abanuz G. Heavy metal contamination of surface soil around Gebze industrial area, Turkey. *Microchemical Journal*, 2011;99(1):82-92.
12. Aslan B. Kocaeli bölgesinde topraktaki endüstriyel kirlilik etkisinin (ağır metal kirliliği) belirlenmesi. Yüksek Lisans tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2021.
13. Hanedar A. Assessment of airborne heavy metal pollution in soil and lichen in the Meric-Ergene Basin, Turkey. *Environmental Technology*, 2015;36(20):2588-2602.
14. Türkmenoğlu M, Mert BA, Mesut A. Afşin Elbistan-A Termik Santrali Yakın Çevresinde Uçucu Kül Kaynaklı Ağır Metal Dağılımının Gaussian Semivariogram Modeli ile İncelenmesi. *Bayburt Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 2022;5(2):215-222.
15. Yaylalı-Abanuz G. Application of multivariate statistics in the source identification of heavy-metal pollution in roadside soils of Bursa, Turkey. *Arabian Journal of Geosciences*, 2019;12:1-14.
16. Topçuoğlu B. Evaluation of heavy metal pollution characteristics in greenhouse soils of Antalya (Turkey). *Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi*, 2015;8(1):44-49.
17. Kara EE, Pirlak U, Özdilek HG. Evaluation of Heavy Metals' (Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn) Distribution in Sowing Regions of Potato Fields in the Province of Niğde, Turkey. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2004;153:173-186.
18. Aytop H. Evaluation of environmental and ecological risks caused by metals in agricultural areas: an example in the Amik Plain of South Turkey. *International Journal of Environmental Health Research*, 2022.
DOI: 10.1080/09603123.2022.2097203
19. Hou D, O'Connor D, Nathanail P, Tian L, Ma Y. Integrated GIS and multivariate statistical analysis for regional scale assessment of heavy metal soil contamination: A critical review. *Environmental Pollution*, 2017;231:1188-1200.
20. Mostert MM, Ayoko GA, Kokot S. Application of chemometrics to analysis of soil pollutants. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2010;29(5):430-445.
21. Davis HT, Aelion CM, McDermott S, Lawson AB. Identifying natural and anthropogenic sources of metals in urban and rural soils using GIS-based data, PCA, and spatial interpolation. *Environmental Pollution*, 2009;157(8-9):2378-2385.
22. Maas S, Scheifler R, Benslama M, Crini N, Lucot E, Brahmia Z, Benyacoup S, Giraudoux P. Spatial

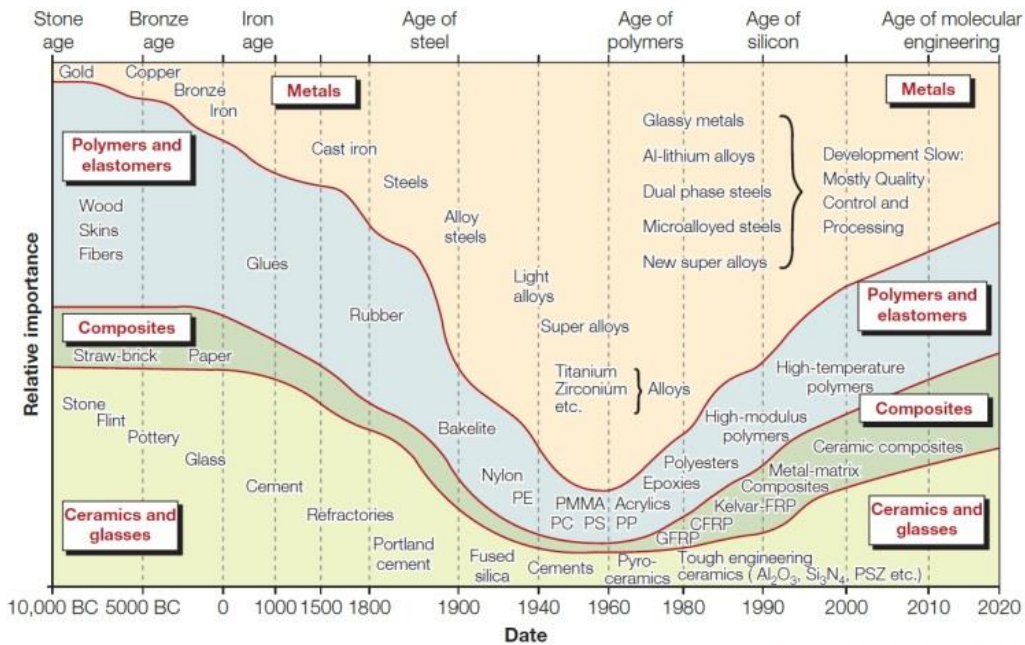
- distribution of heavy metal concentrations in urban, suburban and agricultural soils in a Mediterranean city of Algeria. *Environmental Pollution*, 2010;158(6):2294-2301.
23. Saby N, Arrouays D, Boulonne L, Jolivet C, Pochot A. Geostatistical assessment of Pb in soil around Paris, France. *Science of the Total Environment*, 2006;367(1):212-221.
24. Huang SW, Jin JY. Status of heavy metals in agricultural soils as affected by different patterns of land use. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2008;139:317-327.
25. Kelepertzis E. Accumulation of heavy metals in agricultural soils of Mediterranean: Insights from Argolida basin, Peloponnese, Greece. *Geoderma*, 2014;221:82-90.
26. Lu A, Wang J, Qin X, Wang K, Han P, Zhang S. Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and origin of heavy metals in the agricultural soils in Shunyi, Beijing, China. *Science of the Total Environment*, 2012;425:66-74.
27. Coşkun M, Steinnes E, Frontasyeva MV, Sjobakk TE, Demkina S. Heavy metal pollution of surface soil in the Thrace region, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2006;119:545-556.
28. ÇŞİDB. Kirlenmiş Saha Etüt Teknik Rehberi. Türkiye Cumhuriyeti Çevre Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı, Ankara. 2009. (<https://webdosya.csb.gov.tr/db/cygm/icerikler/kirlenm-s-saha-etut-tekn-k-rehber--20180201150126.pdf>)
29. Teng Y, Wu J, Lu S, Wang Y, Jiao X, Song L. Soil and soil environmental quality monitoring in China: a review. *Environment International*, 2014;69:177-199.
30. Morvan X, Saby NPA, Arrouays D, Le Bas C, Jones RJA, Verheijen FGA, Bellamy PH, Stephens M, Kibblewhite MG. Soil monitoring in Europe: a review of existing systems and requirements for harmonisation. *Science of the Total Environment*, 2008;391(1):1-12.
31. Morrison JM, Goldhaber MB, Lee L, Holloway JM, Wanty RB, Wolf RE, Ranville JF. A regional-scale study of chromium and nickel in soils of northern California, USA. *Applied Geochemistry*, 2009;24:1500-1511.
32. Davidson CM. Methods for the determination of heavy metals and metalloids in soils. *Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability*, 2013:97-140.
33. Hassan NM, Rasmussen PE, Dabek-Zlotorzynska E, Celo V, Chen, H. Analysis of environmental samples using microwave-assisted acid digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry: Maximising element recoveries. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2007;178:323-334.
34. Parat C, Leveque J, Dousset S, Chaussod R, Andreux F. Comparison of three sequential extraction procedures used to study trace element distribution in an acidic sandy soil. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2003;376:243-247.
35. Tessier A, Campbell PGC, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 1979;51:844-851.
36. Ure AM. Trace element speciation in soils, soil extracts and solutions. *Microchimica Acta*, 1991;2:49-57.
37. Borůvka L, Vacek O, Jehlička J. Principal component analysis as a tool to indicate the origin of potentially toxic elements in soils. *Geoderma*, 2005;128(3-4):289-300.
38. Li X, Lee SL, Wong SC, Shi W, Thornton I. The study of metal contamination in urban soils of Hong Kong using a GIS-based approach. *Environmental Pollution*, 2004;129(1):113-124.
39. National Research Council. Risk assessment in the federal government: Managing the process. National Research Council Edition. National Academies Press, Washington, DC, 1983.
40. Li B, Deng J, Li Z, Chen J, Zhan F, He Y, He L, Li Y. Contamination and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Soil and Ditch Sediments in Long-Term Mine Wastes Area. *Toxics*, 2022;10(10):607.
41. Yang Q, Li Z, Lu X, Duan Q, Huang L, Bi J. A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: Pollution and risk assessment. *Science of the Total Environment*, 2018;642:690-70.

BÖLÜM-10: METALLER ve İŞ GÜVENLİĞİ

Murat Can Ocaktan^a

10.1. Giriş

Metaller çok yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, kendine özgü parlaklığı olan, oksijeni bileşimiyle çoğunlukla bazik oksitler veren maddelerdir¹. Metallerin insanoğlu ile olan ilişkisi neredeyse insanlık tarihi kadar eskidir. Bazı kaynaklara göre bakır insanoğlunun ilk kullandığı metaldir. Arkeolojik çalışmalar bakırın ilk kez Mezopotamya bölgesinde binlerce yıl önce kullanıldığını göstermiştir. İnsanoğlu önce taş ile başladığı malzeme kullanımına daha sonra metal malzemelerle devam etmiş ve o çağlar kullanılan metallerin isimleri ile anılmışlardır: Bakır Çağı, Bronz Çağı, Demir Çağı.



Şekil-10.1: Malzemenin tarihsel gelişimi².

^a Dr., Metalurji Yüksek Mühendisi, A Sınıfı İş Güvenliği Uzmanı, TMMOB Metalurji ve Malzeme Mühendisleri Odası.

Prehistorik insanın tanıştığı ilk metaller doğada nabit halde bulunan altın ve gümüştür. Kolay işlenebilmeleri ve ticari bir değer olmaları bu metaller için bir avantaj olmuştur. Daha sonra kolay işlenebilmesi sayesinde bakır, düşük erime sıcaklığı ve alaşımlandırılabilmesi nedeniyle kalay, Romalıların su borusu yapımında kullandığı kurşun ve insanlığın tarihini değiştiren demir olarak sayılabilir³. İnsanoğlu önce taş ile başladığı malzeme kullanımına daha sonra metal malzemelerle devam etmiş ve o çağlar kullanılan metallerin isimleri ile anılmışlardır.

Tablo-10.1: Metallerin tarihsel yolculuğu³.

TARİH	METAL	BÖLGE
M.Ö. 9000	Dövme bakır	Orta Doğu
M.Ö.5000-3000	Bakırın ergitilmesi	Orta Doğu
M.Ö. 2500	Altın, gümüş ve bunların alaşımlarının granülasyonu	Orta Doğu
M.Ö. 2000	Bronz Çağının başlangıcı	Uzak Doğu
M.Ö. 1500	Demir çağı (Dövme demir)	Orta Doğu
M.Ö.700-600	Etrüsklülerin toz granülasyonu	İtalya
M.Ö. 600	Dökme demir	Çin
M.S. 200-300	Amalgam kaplama	Roma İmparatorluğu
M.S. 1200-1450	Demir çağının başlangıcı	Avrupa
M.Ö. 1600	Kumun döküm kalıbı olarak kullanılması	Fransa
M.S.1709	Yakıt olarak kok kullanarak dökme demir üretimi	İngiltere
M.S.1740	Benjamin Huntsman tarafından çeliğin üretilmesi	İngiltere
M.S.1779	Dökme demirin mimaride kullanımı	İngiltere
M.S.1838	Bakırın elektrokaplama	İngiltere/Rusya
M.S.1884	Aluminyumun elektrolitik rafinasyonu	ABD, Fransa

Ateşin bulunması ile beraber insanoğlu hem ısınma, hem aydınlanma, hem beslenme alanlarında konfor alanını artırmış ve ileriki devirlerde ateşi metalleri ergitme^{a,b} için kullanmaya başlamıştır⁴.

10.2. Metal Üretim Süreçleri

Metaller eski çağlarda yerkabuğunda nabit (saf) haliyle insanoğlunun dikkatini çekmiş ve kullanılmaya başlanmıştır. Zaman içerisinde nabit halde bulunan metaller tükenmeye

^a Ergitme (Smelting): Katı bir maddeyi, genellikle cevheri (ore) metalin erime noktasının yukarısına çıkararak sıvı faza geçmesini sağlamak.

^b Eritme (Melting): Katı bir maddeyi ısıtarak sıvı faza geçmesini sağlamak.

başladığı için cevher adını verdiğimiz bileşiklerden metalin elde edilme süreçleri uygulanmaya başlamıştır.

10.2.1. Ön Metalurjik İşlemler (Cevher Hazırlama)

Cevher hazırlama, temel olarak, kıymetli mineralleri cevherden ayırma işlemidir. Endüstriyel ölçekli cevher hazırlama işlemleri birçok aşamadan oluşur. Cevher temelde fiziksel, kimyasal ve fizikokimyasal özelliklerinden oluşan farklılıklara göre ayrılmaktadır. Cevher hazırlama süreçlerinde cevher kırılarak ve öğütülerek tane boyutu küçültülür, elek analizi yapılarak boyutsal olarak sınıflandırılır ve fiziksel ve kimyasal uygulamalarla metalik olarak zengin bir forma kavuşturulur. Bu süreçlerde iş sağlığı ve güvenliği tehlikelerini genel olarak fiziksel, kimyasal ve ergonomik olarak sınıflandırabiliriz (psikosozyal tehlikeler tüm sektörleri kapsadığı için burada ayrıca belirtilmemiştir). Çalışma ortamındaki iş sağlığı ve güvenliği tehlikeleri işletme özelinde yapılacak olan risk değerlendirmesi çalışmalarında detaylı olarak tespit edilmelidir. Bu çalışmalara fikir vermesi bakımından sahada görülebilecek bazı temel tehlikeler aşağıda özetlenmiştir.

Fiziksel Tehlikeler:

- a) Gürültü: Tane boyutu küçültme işlemlerinde kullanılan kırıcılar (çeneli kırıcı, tambur kırıcı vb.), bilyeli değirmenler çok büyük boyutta ekipmanlar olup darbe ile cevheri kırdığı için gürültülü bir ortama neden olmaktadır. Tesisin fiziksel büyüklüğü toplu koruma önlemleri için çok uygun olmadığı için genellikle kişisel koruyucu donanım kullanılması tercih edilerek çalışan sağlığı korunmaktadır. Çalışanların gürültü maruziyeti standartlara/mevzuata uygun olarak test edilmelidir.
- b) Toz maruziyeti: Cevherin kırılması ve öğütülmesi işlemlerinde çalışma ortamında toz oluşmaktadır. Uygun solunum koruyucu kullanılması gerekmektedir. Periyodik olarak çalışma ortamında toz ölçümleri yaptırılmalıdır.
- c) Elektrik: Çalışan ekipmanlar gücünü elektrikten aldıkları için ekipmanların elektrik donanımları standartlara/mevzuata uygun olarak test edilmelidir.
- d) Titreşim: Çalışan ekipmanların yaratacağı titreşim dolayısıyla o sahada çalışan personelin titreşim ölçümleri standartlara/mevzuata uygun olarak test edilmelidir.
- e) Parça fırlaması: Nadir olarak görülsede ekipmanların içerisindeki parçalar dışarıya fırlayabilmektedir. Bu nedenle sahada çalışan herkesin uygun olarak seçilmiş kafa koruyucusu kullanımı sağlanmalıdır.
- f) Kayma/düşme: Kırılan/öğütülen cevherden çalışma ortamına yayılan ince tozlar yerde birikip çalışanların kayıp düşmesine sebep olabilir. Bu nedenle tabanı kaymaya karşı dirençli iş ayakkabısı seçilmelidir.

Kimyasal Tehlikeler:

Cevher hazırlama sürecinde yaş öğütme esnasında, ağır ortam zenginleştirme ve flotasyon işlemlerinde değişik kimyasallar kullanılmaktadır. İnce öğütme esnasında poliakrilik asit ve tuzları, ağır ortam zenginleştirme esnasında organik sıvılar ve inorganik tuzlar,

kompleks cevherlerin (bakır-çinko, kurşun-çinko, bakır-kurşun-çinko vb.) zenginleştirilmesinde kullanılan flotasyon sürecinde ise toplayıcı, pH ayarlayıcı ve bastırıcı ana gruplarında çok sayıda kimyasal kullanılmaktadır⁵. Kimyasal tehlikelerden korunmak için tüm kimyasalların güncel Güvenlik Bilgi Formları (GBF) iş sağlığı ve güvenliği profesyonellerince incelenmeli, formlarda belirtilen tehlikelere karşı önlemler alınmalıdır. Formlarda bulunan piktogramların belirgin olduğu, maruziyet durumunda yapılması gerekenlerin belirtildiği kısa özetler hazırlanıp çalışma alanlarına asılmalıdır.

Ergonomik Tehlikeler:

Bir çok çalışma ortamında olduğu gibi cevher hazırlama işlemleri de rutin işler olarak kabul edilebilir. Bu nedenle rutin işlerde görülen tekrarlayan hareketler, statik duruş, ağır nesnelerin itilmesi/çekilmesi, postürün düz durmaması gibi tehlikelerin yanı sıra çalışma ortamından kaynaklanabilen uygun olmayan termal konfor şartları, yetersiz aydınlatma vb. gibi tehlikelerde cevher hazırlama işlemleri sırasında görülebilir. Ergonomik tehlikelere karşı öncelikli olarak toplu koruma önlemleri alınmalı bunun yanı sıra çalışanlar için de bir vardiyada birkaç kere tekrarlayabilecekleri ekzersizler planlanarak çalışanların ergonomik tehlikelere maruz kalımı azaltılmalıdır.

10.2.2. Metalurjik Süreçler

Yerkabuğunda bulunan metalleri son kullanıcıya uygun hale getirmek için öncelikle cevher hazırlama süreçleri ile cevheri konsantre hale getiririz (Cevherdeki metalin miktarını artırırız. Böylece cevherin tenörünü^a yükseltmiş oluruz.). İstenilen tenöre ulaşan cevher temel metalurjik süreçlerden geçerek metalik bir hale getirilirler. Her metalin üretim sürecini anlatarak üretimleri esnasındaki iş sağlığı ve güvenliği tehlikelerini tartışmak yerine ana metal üretim süreçlerini anlatıp buradaki iş sağlığı ve güvenliği tehlikelerini en çok kullanılan metallere örnekler vererek tartışmak daha doğru olacaktır. Temel metalurjik süreçleri üç ana grupta toplayabiliriz:

- **Pirometalurji:** Yüksek sıcaklıklarda ergitme (smelting) ve saflaştırma (refining) işlemleri ile metali minerallerden elde etme yöntemidir.
- **Hidrometalurji:** Görece daha yeni bir yöntem olan bu metot sıvı çözeltiler kullanılarak istenilen metali elde etmek için kullanılır. (Örn: siyanür liçi)
- **Elektrometalurji:** Hidrometalurjik süreçlerde çözeltiliye alınan metalin elektrik enerjisi yardımı ile üretilmesi ve saflaştırılmasıdır.

10.2.2.1. Pirometalurjik İşlemler

Mitolojide ateşi çalarak insanlara hediye eden -bu nedenle Zeus'un hışmına uğrayan- ve ateş tanrısı olarak anılan Prometheus'un adından esinlenerek sıcaklığa ihtiyaç duyduğumuz metalurjik işlemler "piro" ön ekini alarak pirometalurjik işlemler olarak anılır. Metalurjik

^a Cevherdeki metalin miktarını belirten bir terim.

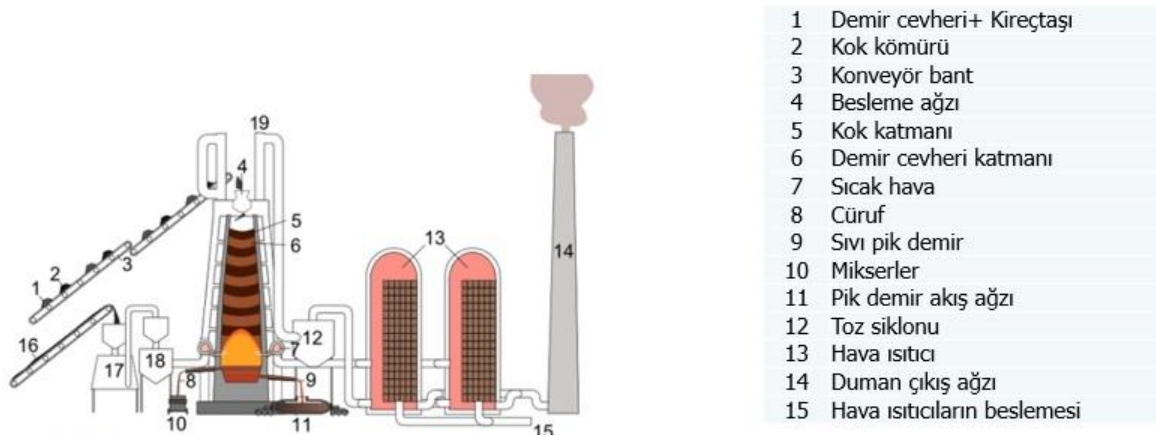
işlemlerde 400-800 °C arası düşük sıcaklık, 800-1200 °C arası orta derece sıcaklık ve 1200 °C üzeri de yüksek sıcaklık olarak adlandırılır. Pirometalurjik işlemler farklı süreçleri içerirler⁶. Bunlardan en çok bilinenlerin örnekleri aşağıda verilmiştir.

➤ **Kavurma (Roasting):** Genellikle kükürlü cevherlerin belli bir sıcaklıkta oksijen ile işleme tabii tutulmasıdır. Reaksiyon ürünü olarak metal oksitler, kükürt dioksit ortaya çıkar. Genellikle orta derece sıcaklıkta gerçekleşen kavurma reaksiyonlarına yönelik bazı örnekler şu şekildedir:

- $2ZnS(k) + 3O_2(g) = 2ZnO(k) + 2SO_2(g) \sim 700\text{ }^\circ\text{C}$
- $2PbS(k) + 3O_2(g) = 2PbO(k) + 2SO_2(g) \sim 800-950\text{ }^\circ\text{C}$
- $2Cu_2S + 3O_2(g) = 2Cu_2O(k) + 2SO_2(g) \sim 600\text{ }^\circ\text{C}$

➤ **Karbotermik indirgeme:** Yüksek fırın süreçleri demir, kurşun, çinko oksit gibi metallerin karbotermik indirgenmesini içerir.

- $3Fe_2O_3(k) + CO(g) = 2Fe_3O_4(k) + CO_2(g) (450\text{ }^\circ\text{C})$
- $Fe_3O_4(k) + CO(g) = 3FeO(k) + CO_2(g) (850\text{ }^\circ\text{C})$
- $FeO(k) + CO(g) = Fe(k) + CO_2(g) (1200\text{ }^\circ\text{C})$



Şekil-10.2: Yüksek fırın demir üretimi.

(Lunghofer E, Pollak R, Feilmayr C, Schatzl M, Saminger-Platz S. Prediction and explanation models for hot metal temperature, silicon concentration, and cooling capacity in ironmaking blast furnaces. Steel Research International, 2021;92(9):2100078)

Dünyada en çok kullanılan metal demir ve çeliktir. Demir ile çeliği birbirinden ayıran en önemli özellik içerisindeki karbon miktarlarıdır. Çelik, üretilen demirin karbon miktarının azaltılması ile elde edilir. Demir üretimi entegre tesislerde cevherin Yüksek Fırında karbotermik indirgeme reaksiyonlarına tabii tutulması ile yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Elde edilen demir bazik oksijen fırınlarında ya da pota fırınlarında karbon oranı azaltılarak çelik haline gelir. Çelik üretiminin bir başka yolu da hurda demir ve çeliklerin Elektrik Ark

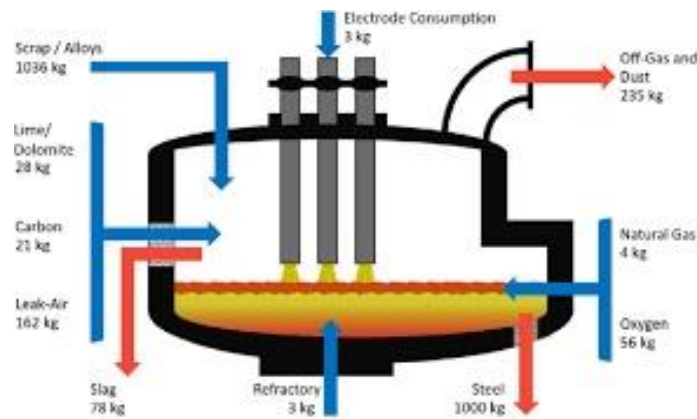
Fırınlarında (EAF) yeniden işlem görmesi ile olur. Ülkemizde çelik üretimi %75 ark ocaklı tesisler, %25 entegre tesislerde (yüksek fırın) gerçekleşmektedir.

Üretim için gerekli olan diğer hammaddelerden taşkömürü, kok bataryalarında koklaştırılarak metalürjik kok olarak yüksek fırın için hazır hale getirilmektedir. Kömür, havasız ortamda ısıtıldığında, yapısındaki organik gruplar parçalanarak gaz ve yoğunlaşabilir katran olarak kömürden ayrılmaktadır. Bu durum da kömürün karbon yüzdesinin artmasına yol açmakta ve elde edilen karbon yüzdesi çok yüksek olan katı maddeye de “kok” denmektedir.

Toz cevherin yüksek fırınlı tesislerde kullanılabilmesi için sinter fabrikasında işlenerek sinter haline getirilmektedir. Diğer taraftan düşük tenörlü demir cevherleri zenginleştirilerek yüksek tenörlü hale getirilmekte olup bu cevherlerin yüksek fırınlı tesislerde kullanılması için pelet tesislerinde pelet haline getirilmektedir.

Yüksek fırının iç hacmi 250-850 m³ kadardır. Ortalama 1m³ fırın hacmi için 24 saatte 0,5 ila 1,4 ton arası ham demir elde edilir. 1 ton ham demir elde etmek için kömürün kalitesine ve cevherin kompozisyonuna bağlı olarak 450-800 kg kok tüketilir. Bir yüksek fırından elde edilen ürün pik demir adını alır. Yüksek fırın doldurulup yakıldıktan 10-15 saat kadar sonra eriyik ham demir alınmaya başlanır. Günde 4-6 kere eriyik alınır. Yüksek fırında kullanılan hammaddeler yaklaşık olarak %55-60 oranında sinter, %30-35 oranında cevher, %10-15 pelettir. Pik demirde %92-93 demir vardır. Geri kalan ise C, Si, Mn, P, S gibi elementlerdir⁷.

Elektrik ark ocaklı tesislerde elektrik enerjisi kullanılarak grafit (karbon) elektrodlarla ark yaratılmakta ve oluşan yüksek sıcaklıkta çelik üretimi gerçekleşmektedir.



Şekil-10.3: Elektrik ark ocağı.

(Hay T, Visuri VV, Aula M, Echterhof T. A review of mathematical process models for the electric arc furnace process. Steel Research International, 2020;91(3):2000395)

Çelik üretiminin en yaygın üretim yöntemi olan Oksijen Üfleme ile Üretim Yöntemi, entegre demir çelik fabrikalarında yapılır. Yüksek fırından çıkan malzeme yaklaşık 1.300 °C 'de

ve %4.3 C içeriğine sahip olur. Ancak, çelik elde etmek için alaşımın içindeki C oranının %2.1'den düşük olması gerekmektedir.

Eriyik pik demir çelikhaneye alınır ve eriyik malzemenin içine oksijen üflenmesi yoluyla, fazla karbonun, oksijen ile birleşerek, karbon monoksit (CO) olarak sistemden atılması sağlanır. Bu tepkime bir yanma (ekzotermik) tepkimesi olduğu için, açığa çıkan yüksek sıcaklığı tekrar istenilen düzeye getirmek amacıyla imal edilecek çeliğin muhteviyatına göre belirlenen bir oranda, eriyik malzemeye hurda yüklemesi yapılır. Bu işlemin dışında üretilecek olan çeliğin özelliklerine göre karbon dışındaki diğer alaşım elementleri de (Mn, Ti, V, vb.) sisteme eklenir. Çeliğin içindeki fazla oksijenin tekrar sistem dışına cüruf olarak alınması için Alüminyum (Al) ve Silisyum (Si) gibi malzemeler de oksijen giderici olarak sisteme çelikhane aşamasına yüklenir⁸.

Pirometalurjik işlemlerle üretilen metalleri demir ve çelik üretimi üzerinden örnekledikten sonra bu süreçlerdeki iş sağlığı ve güvenliği tehlikelerini tartışabiliriz. Fiziksel, kimyasal ve ergonomik tehlikeler bir çok alanda olduğu gibi bu alanda da en sık karşılaşılabileceğimiz tehlikelerdir.

Fiziksel Tehlikeler:

- a) Sıcağa maruziyet: Pirometalurjik işlemler genellikle orta ve yüksek sıcaklıkta gerçekleşen süreçler olduğu için çalışan açısından düşünülebilecek ilk tehlike sıcağa maruz kalımdır. Işınım (radyasyon) yoluyla olan ısı transferi dolayısıyla ortam sıcaklığı artmakta ve çalışanlar sıcağa maruz kalmaktadırlar. Sıcak çarpması insan hayatı açısından tehlikeli durumlar yaratabileceği için çalışanların uygun vücut koruyucular kullanması gerekmektedir. Bunun yanı sıra vücuttaki sıvı kaybından dolayı oluşabilecek istenmeyen durumları önlemek için sık sık sıvı tüketilmesi teşvik edilmelidir.
- b) Sıvı metal sıçraması: İzabe (ergitme) işlemi sonrası eriyik metal fırından/ocaktan potaya transfer edilirken yüksek sıcaklıktaki sıvı metal çevreye sıçrayabilir ve çalışanlarda telafisi imkansız hasarlar yaratabilir. Sıvı metalin üzerinde cüruf diye adlandırdığımız sıvı metale göre yoğunluğu düşük atık malzeme oluşmaktadır. Bu malzemenin potanın üstünden alınması esnasında da sıvı metal/cüruf maruz kalımı olabilir. Bu nedenle bu operasyonlarda çalışanlar alüminize karbon aramid kumaştan yapılmış uygun vücut koruyucular giymelidir.
- c) Gürültü: İzabe (ergitme) tesislerindeki fırınlar/ocaklar/ekipmanlar çalışırken gürültülü bir ortama neden olmaktadır. Tesisin fiziksel büyüklüğü toplu koruma önlemleri için çok uygun olmadığı için genellikle kişisel koruyucu donanım kullanılması tercih edilerek çalışan sağlığı korunmaktadır. Çalışanların gürültü maruziyeti standartlara/mevzuata uygun olarak test edilmeli ve çıkan sonuçlara göre kişisel koruyucu donanım seçimi yapılmalıdır.
- d) Bir nesnenin düşmesi: İzabe tesislerinde pota transferleri yüksek taşıma kapasitesine sahip tavan vinçleri ile yapılmaktadır. Bu taşıma operasyonları esnasında yukarıdan bir nesnenin (somun, civata vb.) düşme tehlikesi her zaman mevcuttur. Bu nedenle izabe tesislerinde kafa koruyucu (baret) kullanımı zorunludur.

- e) Elektro Manyetik Alan (EMA) maruziyeti: İzabe tesislerinin ana enerji girdisi elektrik olup kullanımı esnasında elektro manyetik alan yaratmaktadır. Çalışma ortamında periyodik olarak elektro manyetik alan ölçümleri yaptırılmalı ve sonuçlarına göre aksiyon alınmalıdır.
- f) Toz: İzabe işlemi sırasında çalışma ortamında toz oluşmaktadır. Periyodik olarak yaptırılacak olan toz ölçümlerinin sonuçlarına göre uygun solunum koruyucu kullanılması gerekmektedir.
- g) Elektrik: Çalışan ekipmanlar gücünü elektrikten aldıkları için ekipmanların elektrik donanımları standartlara/mevzuata uygun olarak test edilmelidir.
- h) Titreşim: Çalışan ekipmanların yaratacağı titreşim dolayısıyla o sahada çalışan personelin titreşim ölçümleri standartlara/mevzuata uygun olarak test edilmelidir. Ölçüm sonuçlarına göre gerekli önlemler alınmalıdır.
- i) Potanın nemli/sulu olması: İzabe işlemlerinde çalışan sağlığı açısından sonucu en tehlikeli olarak kabul edebileceğimiz tehlikedir. Potada su veya nem bulunması sıvı metal ile temas ettiğinde şiddetli patlamaya yol açmakta ve genellikle ölüm ile sonuçlanmaktadır. Bu nedenle sıvı metalin fırından/ocaktan alınması öncesi pota kontrol edilmelidir.
- j) Kayma/düşme: İzabe işlemi sırasında çalışma ortamına yayılan ince tozlar yerde birikip çalışanların kayıp düşmesine sebep olabilir. Bu nedenle tabanı kaymaya karşı dirençli iş ayakkabısı seçilmelidir.

Kimyasal Tehlikeler:

İzabe işlemi sırasında çıkan gazlar, fırın/ocak bacalarından filtre edilerek atmosfere verilmektedir. Çalışan sistemde herhangi bir sıkıntı olma durumuna karşı çalışanlar kimyasal tehlikelere karşı bilgilendirilmeli ve gerekli ekipmanlar çalışma ortamında bulundurulmalıdır. Kimyasal tehlikelerden korunmak için tüm kimyasalların güncel Güvenlik Bilgi Formları (GBF) iş sağlığı ve güvenliği profesyonellerince incelenmeli, formlarda belirtilen tehlikelere karşı önlemler alınmalıdır.

Ergonomik Tehlikeler:

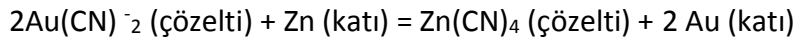
Bir çok çalışma ortamında olduğu gibi izabe işlemleri de rutin işler olarak kabul edilebilir. Bu nedenle rutin işlerde görülen tekrarlayan hareketler, statik duruş, ağır nesnelerin itilmesi/çekilmesi, postürün düz durmaması gibi tehlikelerin yanı sıra çalışma ortamından kaynaklanabilen uygun olmayan termal konfor şartları, yetersiz aydınlatma vb. gibi tehlikelerde izabe işlemleri sırasında görülebilir. İzabe alanında periyodik olarak termal konfor ölçümleri (sıcaklık, bağıl nem, hava akım hızı) yaptırılmalı, sonuçları iş sağlığı ve güvenliği profesyonellerince değerlendirilerek gerek önlemler alınmalıdır. Ergonomik tehlikelere karşı öncelikli olarak toplu koruma önlemleri alınmalı bunun yanı sıra çalışanlar için de bir vardiyada birkaç kere tekrarlayabilecekleri ekzersizler planlanarak çalışanların ergonomik tehlikelere maruz kalması azaltılmalıdır.

10.2.2.2. Hidrometalurjik İşlemler

Hidrometalurjik işlemler kimyasalların kullanıldığı sıvı ortamlarda cevherden, konsantreden veya geri dönüştürülen/atık malzemedен metal kazanım sürecidir⁶. Hidrometalurji temel olarak üç temel adımdan oluşur: Liç işlemi, çözelti arıtımı ve metal kazanımı

Hidrometalurjik işlemler için verilebilecek örneklerden birisi de altın üretiminde kullanılan siyanür liçidir⁷. Siyanür kullanılarak altın üretilmesi ülkemizi de çok yakından ilgilendiren bir durumdur, mevcut durumda ülkemizin bir çok yerinde bu metot kullanılarak altın üretimi yapılmaktadır. Benzer süreç gümüş üretiminde de kullanılmaktadır.

Altın cevherlerinin siyanürlenmesi yaklaşık bir asırdan beri yapılmaktadır. Günümüzde siyanürleme hemen her altın cevheri işletmesinin ana prosesidir⁸.



Çinko tozu ile çöktürülen altın daha sonra kalsinasyon fırınında ergitilerek sıvı metal olarak elde edilir. Bir sonraki aşama altının saflaştırılmasıdır, bu da elektrometalurjik yöntemlerle gerçekleştirilir.

Hidrometalurjik süreçlerde kimyasalların yanı sıra altın, bakır ve uranyum üretiminde “bakteri liçi” dediğimiz yöntem de kullanılmaktadır. Bakteri liçi prosesinde, Acidithiobacillus ferrooxidans, Leptospirillum ferrooxidans ve Acidithiobacillus thiooxidans türü bakteriler kullanılmaktadır. Bu tür bakteriler, liç ortamında gerçekleşen bir seri biyolojik ve kimyasal oksitleme tepkimeleri ile metal bileşiklerini suda çözünen metal sülfatlara dönüştürmektedirler⁹.

Hidrometalurjik süreçlerin üretiminde kullanıldığı bir başka metal de bakırdır¹⁰. Daha çok oksidik cevherlerden veya oksidik ve sülfidik cevher karışımlarından bakır üretmek için kullanılır ve üretim cevherlerin bulunduğu maden sahalarında yapılır. Bu yöntem değerli metal içermeyen ve geleneksel yöntemlerle konsantre edilmesi zor olan cevherlerden bakır üretimi için kullanılır. Proses; kırma, öğütme, liç (daha çok sülfürik asitle), solvent ekstraksiyonu ve elektro kazanımla katot üretimi süreçlerinden oluşur. Oksit mineralleri (karbonatlar, hidrosilikatlar, sülfatlar) ve okside edilen mineraller sülfürik asit tarafından hızlı bir şekilde çözünür.



Liç işleminde cevherdeki bakırın yığına beslenen zayıf asit/sülfürik asit çözeltisine geçmesi sağlanır. Sonrasında “Solvent ekstrasyon” metodu ile bakır konsantre hale getirilir. Cu, Fe ve diğer katyonları içeren liç çözeltisi, tercihli olarak bakırı çözültiden alan organik bir solvent (aldoksim ve ketoksim reaktifleri gibi) ile karıştırılır. Organik solventin kuvvetli bir asit ile yıkanması halinde Cu çözültiye konsantre halde geçer. Sonrasında çözültideki Cu elektrolitik

yöntemle kazanılır ve % 99,99 saflıkta Cu katotlar üretilir. Cu katotlar kullanılarak döküm, haddeleme, ekstrüzyon gibi yöntemlerle ürünlere dönüştürülür.

Fiziksel Tehlikeler:

Hidrometalurjik süreçlerde de iş sağlığı ve güvenliği açısından karşılaşılabileceğimiz fiziksel tehlikeler çok farklı değildir. Liç işlemi açık alanda cevherin küçük bir tepe şeklinde yığın haline getirilmesi ile yapıldığı için bu yapının oluşturulması esnasında parça düşmesi, yığının çökmesi vb. gibi fiziksel tehlikelerle karşılaşabiliriz. Alanda çalışan ekipmanlarını yarattığı gürültü, toza maruziyet vb. gibi fiziksel tehlikeler de bu süreçte gözlenebilir.

Kimyasal Tehlikeler:

Liç işleminde kullanılan kimyasallar çalışan sağlığı açısından tehlike oluşturabilir. Popülerliği açısından bu süreç ile ilgili en çok bilinen kimyasal siyanürdür. Siyanür liçi kapalı bir sistemde yapılmakta olup çalışanın siyanüre doğrudan bir maruz kalımı olmasa da süreç esnasında bir kaçak durumu tehlikeli olabilir. Süreçte kullanılan siyanür geri kazanım ile işlemde tekrar kullanılsa da bir miktarı atık havuzuna atılmaktadır. Atık havuzu yapım standardı çok üst düzey güvenlik önlemlerine sahiptir ve içindeki sıvının etrafa sızmasını önleyecek seviyededir. Ancak ülkemizde zaman zaman gerek toprağa, gerekse de buharlaşarak atmosfere karışması yoluyla siyanür etkilenmesi gündeme gelmekte ve tartışılmaktadır. Siyanürün insan sağlığına etkilerinden en çok bilineni kanda bulunan methemoglobine dönüşümsüz şekilde bağlanmasıdır. Bu özelliği kanın dokulara oksijen perfüzyonunu olumsuz etkilemekte ve ölüme kadar giden etkilenmelere yol açmaktadır.

Biyolojik Tehlikeler:

Bakteri liçinin kullanıldığı yerlerde katalizör olarak kullanılan bakterilerin insan sağlığı üzerindeki etkileri iyi araştırılmalı ve buna uygun önlemler alınmalıdır.

Ergonomik Tehlikeler:

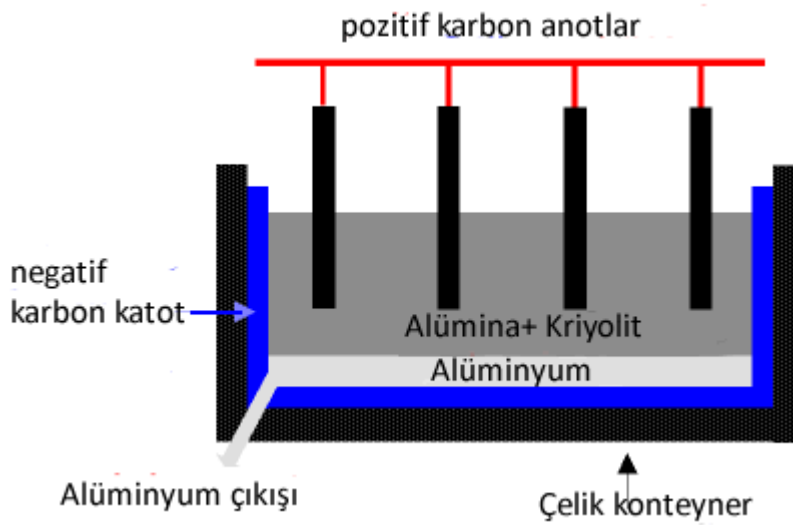
Hidrometalurjik süreçler için yürütümü nedeniyle genellikle açık alanda gerçekleştirilmektedir. Sürecin gerçekleştiği alanda periyodik olarak termal konfor ölçümleri (sıcaklık, bağıl nem, hava akım hızı) yaptırılmalı, sonuçları iş sağlığı ve güvenliği profesyonellerince değerlendirilerek gerekli önlemler alınmalıdır. Alanda yapılan rutin işler iş sağlığı ve güvenliği profesyonellerince gözlemlenmeli, değerlendirilmeli ve rutin işlerde görülen tekrarlayan hareketler, statik duruş, ağır nesnelerin itilmesi/çekilmesi, postürün düz durmaması gibi tehlikelere karşı önlemler planlanmalıdır. Ergonomik tehlikelere karşı öncelikli olarak toplu koruma önlemleri alınmalı bunun yanı sıra çalışanlar için de bir vardiyada birkaç kere tekrarlayabilecekleri ekzersizler planlanarak çalışanların ergonomik tehlikelere maruz kalışı azaltılmalıdır.

10.2.2.3. Elektrometalurjik İşlemler

Elektrometalurjik süreçleri alüminyum üzerinden incelemek konuyu daha anlaşılır hale getirecektir. Alüminyum, yeryüzünde oksijen ve silisyumdan sonra en çok bulunan üçüncü element olmasına rağmen, endüstriyel çapta üretimi 1886 yılında elektroliz yönteminin kullanılmaya başlanması ile gerçekleşmiştir.

Elektrometalurjik işlemler iyon halindeki metalleri bileşiklerden elektroliz veya kimyasal indirgeme ile alma yöntemidir. Elektroliz kendiliğinden gerçekleşmeyen bir kimyasal reaksiyonun elektrik enerjisi ile gerçekleşmesidir¹¹.

Bir alüminyum elektroliz hücresinde alumina (Al_2O_3) ve kriyolit (Na_3AlF_6) karışımı karbon elektrotlar kullanılarak elektroliz edilmekte ve sıvı alüminyum elde edilmektedir.



Şekil-9.4: Alüminyum elektroliz hücresinin kesitsel gösterimi.

(Alüminyum Üretimi. www.makinaegitimi.com)

Fiziksel Tehlikeler:

- Elektrik: Yüksek gerilim ile çalışılan ortamlarda aşırı akım, aşırı gerilimden kaynaklanan tehlikeler görülebilmektedir. Bu tehlikelerin sonucunda elektrik çarpması, yangın, patlama gibi sonuçlar ortaya çıkabilir. Bu tehlikelerden korunmak için hücrelerin elektrik donanımlarının periyodik kontrolü, tesisin de parafudr, kesiciler vb. gibi koruyucu ekipmanlarla korunması gereklidir¹².
- Gürültü: Elektroliz tesislerinde bir holde çok sayıda elektroliz hücresi bulunmaktadır. Hepsi bir arada çalıştığı için çalışma ortamı gürültülü olabilmektedir. Tesisin fiziksel büyüklüğü toplu koruma önlemleri için çok uygun olmadığı için genellikle kişisel koruyucu donanım kullanılması tercih edilerek çalışan sağlığı korunmaktadır. Çalışanların gürültü maruziyeti standartlara/mevzuata uygun olarak test edilmeli ve çıkan sonuçlara göre kişisel koruyucu donanım seçimi yapılmalıdır.

- c) Titreşim: Çalışan ekipmanların yaratacağı titreşim dolayısıyla o sahada çalışan personelin titreşim ölçümleri standartlara/mevzuata uygun olarak test edilmelidir. Ölçüm sonuçlarına göre gerekli önlemler alınmalıdır.
- d) Toz maruziyeti: Çalışılan ortamda periyodik olarak çalışanların maruz kaldığı toz ölçümleri yapılmalı ve ortamdaki tozu zararsız hale getirecek toplu koruma ve kişisel koruma önlemleri alınmalıdır.
- e) Kayma/düşme: Ortamda bulunan toz yerde birikip çalışanların kayıp düşmesine yol açabilir. Düzenli ortam temizliği ve tabanı kaymayan iş ayakkabısı seçimi yapılmalıdır.
- f) Elektro Manyetik Alan maruziyeti: Yüksek gerilim ile çalışılan alanlarda oluşabilecek elektro manyetik alanlar insan sağlığı açısından olumsuz sonuçlara (beyin tümörü, lösemi vb.) yol açabilmektedir. Bu nedenle periyodik EMA ölçümleri yaptırılmalı ve sonuçlar iş sağlığı ve güvenliği profesyonelleri ve uzmanlarca değerlendirilmelidir.
- g) Sıcağa maruziyet: Elektroliz hücresinde alumina seviyesi belli bir düzeyin altına düştüğü zaman “anot efekti” dediğimiz olay görülmekte ve hücrenin yan çeperinde yanma olmaktadır. Hücre çeperi kırılarak alumina eklenerek bu sorun çözülmektedir. Bu işlemi yapan çalışanın sıcağa dayanıklı doğru vücut koruyucu kullanması gereklidir.

Kimyasal Tehlikeler:

Aluminyum üretimi özelinde elektroliz işlemi esnasında CO, CO₂, CF₄ ve C₂F₆ gazları açığa çıkmaktadır. Bu gazların güvenlik bilgi formları (GBF) iş sağlığı ve güvenliği profesyonellerince incelenmeli ve gerekli görülen sıklıkta ortam ölçümleri yaptırılmalı ve sonuçlarına göre önlemler alınmalıdır. Elektroliz yöntemiyle üretilen diğer metallerde de oluşan gazların güvenlik bilgi formları incelenerek benzer önlemler alınabilir.

Ergonomik Tehlikeler:

Elektroliz işlemlerinin yapıldığı tesislerde operasyonlar rutin olarak tekrarlanmaktadır. Bu nedenle rutin işlerde görülen tekrarlayan hareketler, statik duruş, ağır nesnelerin itilmesi/çekilmesi, postürün düz durmaması gibi tehlikelerin yanı sıra çalışma ortamından kaynaklanabilen uygun olmayan termal konfor şartları, yetersiz aydınlatma vb. gibi tehlikelerde izabe işlemleri sırasında görülebilir. Elektroliz tesisinde periyodik olarak termal konfor ölçümleri (sıcaklık, bağıl nem, hava akım hızı) yaptırılmalı, sonuçları iş sağlığı ve güvenliği profesyonellerince değerlendirilerek gerek önlemler alınmalıdır. Ergonomik tehlikelere karşı öncelikli olarak toplu koruma önlemleri alınmalı bunun yanı sıra çalışanlar için de bir vardiyada birkaç kere tekrarlayabilecekleri ekzersizler planlanarak çalışanların ergonomik tehlikelere maruziyeti azaltılmalıdır.

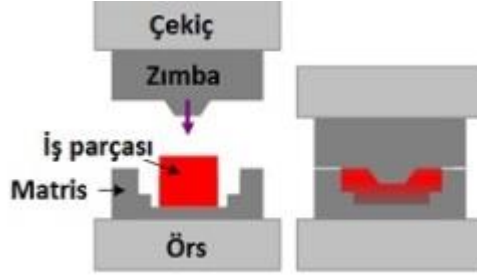
10.3. Yarı Mamul Üretim/İmalat Süreçleri

Sanayide metalleri yarı mamul olarak üretmek için ağırlıklı olarak kullanılan iki süreç döküm ve dövme işlemleridir.

10.3.1. Dövmeye Süreci

Dövmeye işlemi günlük hayatımızda kullandığımız birçok el aletinin, otomotiv endüstrisinde kullanılan krank mili, biyel kolu ve birçok farklı dişlinin yarı maul olarak üretildiği bir yöntemdir. Üretilen bu yarı mamul malzeme talaşlı işleme operasyonları sonucu son ürün olarak kullanıcıya ulaşır. Dövmeye işlemi iki farklı şekilde yapılır:

Sıcak dövmeye (~ 925 – 1250 °C): Sıcak dövmeye en yaygın olarak kullanılan dövmeye işlemidir. Sıcak dövmeye işlemi malzemenin kristalleşme sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa ısıtılıp bir kalıp ve pres yardımı ile istenilen şeklin verildiği işlemidir. Kullanılan presler çok yüksek tonajlı preslerdir. Bu işlem esnasında en büyük iş sağlığı ve güvenliği tehlikesi prese müdahale etmek isterken arada preste ezilmektir. Bu nedenle son dönemde kullanılan presler birden çok güvenlik seviyesi ile kontrol edilmektedir. Bir diğer tehlike de yüksek sıcaklıkta çalışıldığı için sığağa maruziyet ya da dövmeye işlemi sırasında tufal (demir oksit tabakası) diye adlandırdığımız tabakanın sıcak halde sıçramasına maruz kalmaktır. Buralarda çalışanların sıcaklığa dayanıklı iş kıyafetleri kullanması gereklidir.



Şekil-10.5: Sıcak dövmeye işlemi.

(Metallere Uygulanan İmalat Yöntemleri ve Isıl İşlemler.

Web.hitit.edu.tr/dosyalar/materyaller/eminerdin@hititedutr131220176C305X6Z.pdf)

Soğuk dövmeye (Oda sıcaklığı): Soğuk dövmeye daha sünek malzemelerde kullanılan bir plastik şekil verme işlemidir. İşlem oda sıcaklığında yapıldığından sıcak dövmeye nazaran daha yüksek dövmeye yükleri ortaya çıkmaktadır¹². Burada da yüksek kapasiteli presler kullanıldığı için sıcak dövmeye işleminde karşılaştığımız iş sağlığı ve güvenliği tehlikeleri mevcuttur.

10.3.2. Döküm Süreci

Döküm ergimiş sıvı metalin istenilen geometrideki boşluğa sahip bir kalıp içine dökülerek katılaştırılması işlemidir. Katılma sırasında parça kalıbın şeklini alırken katılma sonunda bir miktar büzülerek küçülür. Çok büyük veya karmaşık şekilli parçalar, plastik şekillendirme için yeterli sünekliğe sahip olmayan malzemeler ve ekonomik sebepler nedeniyle tercih edilen bir imalat yöntemidir. Kum kalıba, kokil kalıba, strofor (köpük) kalıba döküm, hassas döküm, basınçlı döküm, sürekli döküm gibi türleri bulunur. Kum kalıba dökümde ergimiş metal bir yolluk sistemiyle kumdan hazırlanmış 2 parçalı bir kalıp boşluğuna dökülerek katılaştırılır ve sonra kum kalıp bozularak katılmış parça çıkarılır. Kalıp boşluğu, parça geometrisine sahip bir model kum kalıplar arasında sıkıştırılarak elde edilir.

Döküm Süreci Adımları

- Maça üretimi
- Kalıp üretimi
- Ergitme
- Döküm
- Temizleme

Döküm sürecinin ergitme ve döküm adımlarında karşılaşılabileceğimiz iş sağlığı ve güvenliği tehlikeleri pirometalurjik işlemlerde değindiğimiz tehlikelerden çok farklı değildir. Döküm işleminde en yoğun kullanılan ocak türü indüksiyon ocağıdır, bunun yanı sıra kupol ocakları da dökümhanelerde kullanılmaktadır. Döküm işlemi sırasında ergimiş metal ocaktan potaya alınırken en büyük tehlike potanın nemli olması veya bir şekilde içinde su bulunmasıdır. Böyle bir potaya boşaltılan ergimiş metal patlamaya yol açacaktır. Kum kalıba yapılan dökümlerde çalışma ortamında oluşacak tozlara karşı uygun solunum koruyucu ekipman kullanılmalıdır. Çalışanların sağlık gözetimleri zamanında yapılmalı ve toz maruziyetinden etkilenip etkilenmedikleri tespit edilmelidir. Zaman zaman kalıba döküm esnasında aşılama veya alaşımlandırma amaçlı eklenen elementler olabilmektedir. Bu durumda bu elementlerin oluşturabilecekleri tepkimeler iş sağlığı ve güvenliği profesyonellerince iyi incelenmeli ve neden olabilecekleri gaz çıkışlarının çalışan sağlığına olumsuz bir etkisi olup olmadığı analiz edilmelidir.

Maça diye tabir edilen parça dökünün içerisindeki boşluklar için hazırlanır. Soğuk ve sıcak maça üretimi şeklinde iki farklı yöntemle üretilir. Her iki yöntemde de farklı kimyasallar bağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Sıcak maça üretimi esnasında furfuril alkol, formaldehit, üre ve fenol gibi farklı monomerlerden oluşan polimerlerle bağlayıcılık sağlanırken soğuk maça üretiminde sertleştirici olarak Trietilamin (TEA); N,N-Dimetilettilamin (DMEA); N,N-Dimetilzopropilamin (DMIA) ve ya Dimetil-N-propilamin (DMPA) kullanılmaktadır. Bu adımda kullanılan kimyasalların güvenlik bilgi formları iş sağlığı ve güvenliği profesyonellerince detaylı olarak incelenmeli ve kimyasalların piktogramlarının da bulunduğu özetler çalışma ortamına asılmalıdır. Maçahanelerde kuvvetli havalandırma sistemleri olmalı ve yaptırılan ortam ölçüm sonuçlarına bağlı olarak çalışanlar filtreli tam yüz/yarım yüz maskeleri kullanmalıdır.

Derece diye tabir edilen ve içerisine kum doldurduğumuz alt ve üst çerçevede döküm boşluğu yaratmak için kullanılan parçaya model adı verilir. Sanayide sıklıkla kullanılan döküm kumlarını silis (SiO_2), zirkon kumu (ZrSiO_4), kromit kumu (FeCr_2O_4) ve olivin kumu (MgSiO_4) olarak sayabiliriz. Modeller modelhanelerde üretilmektedir. Eskiden modeller ahşap malzemeden yapılmaktaydı, günümüzde daha gelişmiş malzemeler model üretiminde kullanılmaktadır. Hala ahşap model kullanılan dökümhaneler de mevcuttur. Ahşap model üretiminde karşılaşılabileceğimiz iş sağlığı ve güvenliği tehlikeleri hemen hemen bir marangozhane ile aynıdır. Koruyucusu olmayan şerit ve rulo testerelerle yapılan çalışmalarda testere ile temas en büyük tehlikedir. Bunun yanı sıra ahşabın yaş olması, içerisinde çivi vb. gibi yabancı cisimlerin olması da önemli bir iş sağlığı ve güvenliği tehlikesidir. Ayrıca ahşap

talaşının/tozunun solunması da çalışan sağlığı açısından olumsuz durumlar yaratabilir. Bu tip durumlarda öncelikle toplu koruma önlemlerine ağırlık verilmelidir.

Döküm sürecinin son adımı temizliktir. Dökülen parçanın üzerinde katılaştıran kum ve istenmeyen maddeler çelik biye püskürtülerek temizlenir. Bu işlemin kapalı bir sistem kurularak yapılması çalışanı hem gürültüye maruziyetten hem de toza maruziyetten koruyacaktır. Bazı parçaların geometrisi nedeniyle emek gücü kullanılarak temizlenmesi gerekmektedir. Bu durumda ise uygun vücut koruyucu ve oksijen beslemeli solunum koruyucu kullanılarak işlem gerçekleştirilmelidir. Burada dikkat edilmesi gereken bir nokta da hava üreten kompresörün BS EN 12021-2014 (Solunabilir Basıncılı Hava Standardı) standartına uygun bir ekipman olmasıdır.

10.4. Mamul Üretim Süreçleri

Döküm ve dövme süreçlerinde üretilen yarı mamul malzemeler talaşlı işleme ile kullanıcıya ulaşacak son ürün haline getirilir. Son ürün üretiminde sıklıkla kullanılan bir başka metot ise kaynaklı imalattır. Bunların yanı sıra toz metalurjisi ve eklemeli imalat ile üretilen ürünler de vardır.

10.4.1. Talaşlı İmalat

Talaşlı imalat yöntemi döküm ve dövme olarak üretilen yarı mamullerin torna, freze, matkap, testere, honlama, broş vb. gibi tezgahlarda kesici takım kullanımı ile yüzeyinden metal talaş kaldırarak yapılan üretim şeklidir. Talaşlı imalat, kesici takım ve/veya iş parçasının birbirlerine göre izafi hareketi ile iş parçası üzerinde, gerilim oluşturarak gerçekleştirilir.



Şekil-10.6: Manuel torna tezgahı (sol), CNC torna tezgahı (sağ).

(www.globalpiyasa.com/en/product-detail/tt-550-twin-turret-cnc-lathes-cmp/254680)

www.kreamakina.com/machining/)

Yirminci yüzyılın son çeyreğinden itibaren teknolojinin gelişmesi ile talaşlı imalatta kullanılan tezgahlar bilgisayar destekli bir hal almıştır. Bu tip tezgahlar CNC (Computer Numerical Control) olarak adlandırılmaktadır ve emek gücü ile kullanılan manuel tezgahlara göre kapalı bir sistemde çalışmaktadır. Günümüzde teknolojinin gelişimine paralel olarak işleme merkezi dediğimiz daha gelişmiş CNC tezgahlar sıklıkla kullanılmaktadır. Bu tip

tezgahların yanısıra hala manuel olarak kullanılan talaşlı imalat tezgahları da üretimde kullanılmaktadır. Yeni bir talaşlı imalat tezgahı alınırken (2006/42/EC) no'lu avrupa birliği direktifine göre hazırlanmış olan "Makine Emniyeti Yönetmeliği"ne uygunluğu teyit edilmelidir. Manuel ve CNC olarak üretilmiş olan torna tezgahları şekil 5'te verilmiştir. Yukarıda da belirtildiği gibi CNC tezgahlar dış müdahalelere karşı daha güvenli bir şekilde tasarlanmıştır, manuel tezgahlar için bunu söylemek çok mümkün değildir.

Talaşlı imalat üretimi esnasında karşılaşılabileceğimiz iş sağlığı güvenliği tehlikeleri üç ana grupta aşağıda irdelenmiştir.

Fiziksel Tehlikeler:

- a) Elektrik: Talaşlı imalat tezgahları 380 V gerilim altında çalışırlar. Elektrik donanımındaki bir uygunsuzluk elektrik çarpmasına veya yangına neden olabilir. Bu nedenle tezgahların elektrik aksamı güncel mevzuat ve standart hükümlerine uygun olmalıdır. Tüm tezgahların topraklaması yapılmış olmalı ve mevzuat hükümlerine uygun periyotlarda ölçülmelidir.
- b) Gürültü: Bilhassa manuel tezgahlarda ses izolasyonu olmadığı için çalışanlar gürültüye maruz kalmaktadırlar ve bu durum da kalıcı veya geçici duyma kaybı yaratabilir. Bu nedenle bu tezgahlarda çalışanların bireysel dozimetrik ölçümleri periyodik olarak yaptırılmalı ve sonuçlar iş sağlığı ve güvenliği profesyonellerince değerlendirip aksiyon alınmalıdır.
- c) Titreşim: Talaşlı imalat tezgahlarında çalışanlar tezgah çalıştığı sürece titreşime maruz kalmaktadırlar. Bu nedenle bu tezgahlarda çalışanların bireysel titreşim ölçümleri periyodik olarak yaptırılmalı ve sonuçlar iş sağlığı ve güvenliği profesyonellerince değerlendirip aksiyon alınmalıdır.
- d) Hareketli makine aksamına temas: Bilhassa manuel tezgahlarda sık karşılaşılabilecek bir tehlikedir ancak CNC tezgahlarda da kapı emniyet anahtarı (switch) iptal edilmekte ve böylece yüksek hızda dönen tezgah aksamına temas edilebilmektedir. Tehlike risk değerlendirmesinde risk değerlendirme ekibi tarafından değerlendirilerek gerekli önlemler alınmalıdır.
- e) Talaş fırlaması/parça fırlaması: Bilhassa manuel tezgahlarda parçanın işlenmesi esnasında oluşan metal talaş çalışana sıçrayabilmekte ya da parçanın tezgaha iyi bağlanmamasından dolayı parça fırlayabilmektedir. Bu tip tehlikeleri önlemek için koruyucusu olmayan tezgahlara güncel mevzuat ve standartlara uygun koruyucu tasarlanmalı ve uygulanmalıdır (TS 3840 "Makinalarda iş kazalarına karşı genel güvenlik kuralları", ISO 14120 :2015 "General requirements for design and construction of fixed and removable guards").
- f) Kayma/düşme: Talaşlı imalat tezgahlarında kullanılan kesme ve soğutma sıvılarının nakilleri sırasında ya da tezgahın arızasından dolayı yağ kaçırmaması durumunda zemin kaygan hale gelebilmektedir. Zeminin düzenli temizliği, nakil sırasındaki dökülmelerin önlenmesi ya da tezgah arızasının giderilmesi bu tehlikeyi ortadan kaldıracaktır.
- g) Bir parçanın düşmesi: talaşlı imalat tezgahlarında işlenen yarı maul parçalar boyutlarına göre tavan vinci ya da pergel vinç dediğimiz kaldırma ekipmanları kullanılarak tezgaha yüklenir. Bu yükleme işlemi sırasında eğer parça iyi bağlanmadıysa veya kancanın emniyet

kilidi yoksa düşme tehlikesi vardır. Emniyet kilidinin düzenli olarak göz kontrolü ve kanca altı taşıyıcı ekipmanın periyodik kontrolü bu tehlikeyi önleyecektir.

- h) Basınçlı ekipman bağlantı noktaları: Talaşlı imalat tezgahlarında parça işleme operasyonu tamamlandıktan sonra genelde iç yüzeylerde kalan metal talaşını çıkarmak için basınçlı hava tutulmaktadır. Hava tabancası bağlantı noktalarındaki bir zayıflık hortumun çıkmasına ve çalışanın üzerine savrulmasına neden olabilir. Bu nedenle bu tip küçük ekipman bağlantılarının güncel mevzuat ve standartlara uygunluğu iş sağlığı ve güvenliği profesyonellerince değerlendirilmelidir.
- i) Kesi: Tezgahda biriken talaşın temizlenmesi esnasında ya da parçaların talaşlarının toplandığı konteynerde yapılan temizlik esnasında uygun müdahale araçları kullanılmazsa talaş ciltte kesiye neden olabilir.
- j) Sıkışma/Ezilme: Parçanın tezgaha bağlanması esnasında talimatlara uygun hareket edilmezse ya da parça geometrisi ile kalıp geometrisi tam oturmuyorsa çalışanın eli kalıp ile parça arasına sıkışabilir. Sorunun kök nedeni iş sağlığı ve güvenliği profesyonellerince bulunup gerekli önlem alınmalıdır.

Kimyasal Tehlikeler:

Talaşlı imalat esnasında kesme sıvısı ve soğutma sıvısı olarak kullanılan kimyasallar mevcuttur. Operasyonlarda kullanılan kimyasalların güvenlik bilgi formları iş sağlığı ve güvenliği profesyonellerince dikkatli incelenmeli ve çalışma esnasında alınacak önlemler belirlenmelidir. Kesme sıvıları parçanın işlenmesi esnasında sürtünmeden dolayı oluşan sıcaklık nedeniyle buharlaşmaktadır. Bu nedenle tezgahların olduğu atölyelerde bu buharı toplayacak sistemler olmalıdır. En çok kullanılan kesme sıvısı bor yağı olarak adlandırılan kimyasaldır.

Biyolojik Tehlikeler:

Kullanılan kesme sıvılarının biriktiği kaplarda bakteri/mantar oluşumu görülebilir. Bu nedenle bu biriktirme kaplarının sıklıkla temizlenmesi gereklidir.

Ergonomik Tehlikeler:

Talaşlı imalat tezgahlarında yapılan işler rutin işler olarak adlandırılır ve buralarda çalışanlar sürekli tekrarlayan hareketleri yaparlar (parçayı tezgaha yükleme-parçayı işleme-parçayı tezgahdan alma). Bu da ergonomik bir tehlike teşkil etmektedir. Ayrıca zaman zaman parçayı tezgaha yükleme ve boşaltma esnasında kaldırma ekipmanı kullanmadan bu işlemler elle yapılmaktadır. Bu da birikimsel olarak düşünüldüğünde kas ve iskelet sistemi hastalıklarına sebep olabilir. Çalışma ortamındaki termal konfor (ortam sıcaklığı, bağıl nem, hava akım hızı), aydınlatma ölçümleri periyodik olarak yaptırılmalı sonuçları iş sağlığı ve güvenliği profesyonellerince değerlendirilmelidir.

10.4.2. Kaynaklı İmalat

Kaynak, iki metal malzemeyi sıcaklık, basınç veya her ikisini birden kullanarak; ilave bir kaynak malzemesi katarak/katmayarak birleştirme sürecidir.



Şekil-10.7: Kaynak operasyonu.

(www.aquasolwelding.com/fiback)

Yaklaşık 80 civarında kaynak ve ilişkili süreç mevcuttur. En çok kullanılanları aşağıda sıralanmıştır:

- Elektrik Ark Kaynağı
- Gazaltı Kaynağı (TIG/MIG)
- Tozaltı Kaynağı
- Oksi-Asetilen Kaynağı
- Sürtünme Kaynağı
- Laser Kaynağı vb.

Fiziksel Tehlikeler:

- a) Elektrik: Talaşlı imalat tezgahları 380 V gerilim altında çalışırlar. Elektrik donanımındaki bir uygunsuzluk elektrik çarpmasına veya yangına neden olabilir. Bu nedenle tezgahların elektrik aksamı güncel mevzuat ve standart hükümlerine uygun olmalıdır. Tüm tezgahların topraklaması yapılmış olmalı ve mevzuat hükümlerine uygun periyotlarda ölçülmelidir.
- b) Gürültü: Bilhassa manuel tezgahlarda ses izolasyonu olmadığı için çalışanlar gürültüye maruz kalmaktadırlar ve bu durum da kalıcı veya geçici duyma kaybı yaratabilir. Bu nedenle bu tezgahlarda çalışanların bireysel dozimetrik ölçümleri periyodik olarak yaptırılmalı ve sonuçlar iş sağlığı ve güvenliği profesyonellerince değerlendirip aksiyon alınmalıdır.

- c) Titreşim: Talaşlı imalat tezgahlarında çalışanlar tezgah çalıştığı sürece titreşime maruz kalmaktadırlar. . Bu nedenle bu tezgahlarda çalışanların bireysel titreşim ölçümleri periyodik olarak yaptırılmalı ve sonuçlar iş sağlığı ve güvenliği profesyonellerince değerlendirilip aksiyon alınmalıdır.
- d) Hareketli makine aksamına temas: Bilhassa manuel tezgahlarda sık karşılaşılabilecek bir tehlikedir ancak CNC tezgahlarda da kapı emniyet anahtarı (switch) iptal edilmekte ve böylece yüksek hızda dönen tezgah aksamına temas edilebilmektedir. Tehlike risk değerlendirmesinde risk değerlendirme ekibi tarafından değerlendirilerek gerekli önlemler alınmalıdır.
- e) Talaş fırlaması/parça fırlaması: Bilhassa manuel tezgahlarda parçanın işlenmesi esnasında oluşan metal talaşı çalışana sıçrayabilmekte ya da parçanın tezgaha iyi bağlanmamasından dolayı parça fırlayabilmektedir. Bu tip tehlikeleri önlemek için koruyucusu olmayan tezgahlara güncel mevzuat ve standartlara uygun koruyucu tasarlanmalı ve uygulanmalıdır (TS 3840 “Makinalarda iş kazalarına karşı genel güvenlik kuralları”, ISO 14120 :2015 “General requirements for design and construction of fixed and removable guards”).
- f) Kayma/düşme: Talaşlı imalat tezgahlarında kullanılan kesme ve soğutma sıvılarının nakilleri sırasında ya da tezgahın arızasından dolayı yağ kaçırması durumunda zemin kaygan hale gelebilmektedir. Zeminin düzenli temizliği, nakil sırasındaki dökülmelerin önlenmesi ya da tezgah arızasının giderilmesi bu tehlikeyi ortadan kaldıracaktır.
- g) Bir parçanın düşmesi: talaşlı imalat tezgahlarında işlenen yarı maul parçalar boyutlarına göre tavan vinci ya da pergel vinç dediğimiz kaldırma ekipmanları kullanılarak tezgaha yüklenir. Bu yükleme işlemi sırasında eğer parça iyi bağlanmadıysa veya kancanın emniyet kilidi yoksa düşme tehlikesi vardır. Emniyet kilidinin düzenli olarak göz kontrolü ve kanca altı taşıyıcı ekipmanın periyodik kontrolü bu tehlikeyi önleyecektir.
- h) Basınçlı ekipman bağlantı noktaları: Talaşlı imalat tezgahlarında parça işleme operasyonu tamamlandıktan sonra genelde iç yüzeylerde kalan metal talaşını çıkarmak için basınçlı hava tutulmaktadır. Hava tabancası bağlantı noktalarındaki bir zayıflık hortumun çıkmasına ve çalışanın üzerine savrulmasına neden olabilir. Bu nedenle bu tip küçük ekipman bağlantılarının güncel mevzuat ve standartlara uygunluğu iş sağlığı ve güvenliği profesyonellerince değerlendirilmelidir.
- i) Kesi: Tezgahda biriken talaşın temizlenmesi esnasında ya da parçaların talaşlarının toplandığı konteynerde yapılan temizlik esnasında uygun müdahale araçları kullanılmazsa talaş ciltte kesiye neden olabilir.
- j) Sıkışma/Ezilme: Parçanın tezgaha bağlanması esnasında talimatlara uygun hareket edilmezse ya da parça geometrisi ile kalıp geometrisi tam oturmuyorsa çalışanın eli kalıp ile parça arasına sıkışabilir. Sorunun kök nedeni iş sağlığı ve güvenliği profesyonellerince bulunup gerekli önlem alınmalıdır.

Kimyasal Tehlikeler:

Talaşlı imalat esnasında kesme sıvısı ve soğutma sıvısı olarak kullanılan kimyasallar mevcuttur. Operasyonlarda kullanılan kimyasalların güvenlik bilgi formları iş sağlığı ve

güvenliği profesyonellerince dikkatli incelenmeli ve çalışma esnasında alınacak önlemler belirlenmelidir. Kesme sıvıları parçanın işlenmesi esnasında sürtünmeden dolayı oluşan sıcaklık nedeniyle buharlaşmaktadır. Bu nedenle tezgahların olduğu atölyelerde bu buharı toplayacak sistemler olmalıdır. En çok kullanılan kesme sıvısı bor yağı olarak adlandırılan kimyasaldır.

Biyolojik Tehlikeler:

Kullanılan kesme sıvılarının biriktiği kaplarda bakteri/mantar oluşumu görülebilir. Bu nedenle bu biriktirme kaplarının sıklıkla temizlenmesi gereklidir.

Ergonomik Tehlikeler:

Talaşlı imalat tezgahlarında yapılan işler rutin işler olarak adlandırılır ve buralarda çalışanlar sürekli tekrarlayan hareketleri yaparlar (parçayı tezgaha yükleme-parçayı işleme-parçayı tezgahtan alma). Bu da ergonomik bir tehlike teşkil etmektedir. Ayrıca zaman zaman parçayı tezgaha yükleme ve boşaltma esnasında kaldırma ekipmanı kullanmadan bu işlemler elle yapılmaktadır. Bu da birikimsel olarak düşünüldüğünde kas ve iskelet sistemi hastalıklarına sebep olabilir. Çalışma ortamındaki termal konfor (ortam sıcaklığı, bağıl nem, hava akım hızı), aydınlatma ölçümleri periyodik olarak yaptırılmalı sonuçları iş sağlığı ve güvenliği profesyonellerince değerlendirilmelidir.

Kaynaklar

1. Metal. Türk Dil Kurumu Sözlüğü. (www.sozluk.gov.tr)
2. Kalemtaş A. Malzemelerin Tarihsel Gelişim. (depo.btu.edu.tr/dosyalar/metalurji/Dosyalar/Ayse_Kalemtaş_Malzeme_Bilimi_Malzemelerin_Tarihsel_Gelişimi.pdf)
3. ASM International. The Discovery of Metals. (www.azom.com/article.aspx?ArticleID=6101)
4. Baldonado F. 6 interesting facts about metal smelting. (https://castmastereliteshop.com/blogs/news/6-interesting-facts-about-metal-smelting#)
5. Bulut G, Göktepe F. Madencilik ve cevher hazırlama işlemlerinde kullanılan kimyasallar. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 2012; XXV (1): 37-56.
6. Anderson CG. Pyrometallurgy. Reference Module in Material Science and Materials Engineering, 2016.
7. Hydrometallurgy. (chem.libretexts.org/Courses/University_of_Missouri/MU%3A__1330H_(Keller)/23%3A_Metals_and_Metallurgy/23.3%3A_Hydrometallurgy)
8. Bayraktar İ, Yazar B. Altın cevherlerinin zenginleştirilmesi ve altının ekstraksiyonu. (www.maden.org.tr/resimler/ekler/f88c7c5d7d94ae0_ek.pdf)
9. Akçıl A, Çiftçi H. Metal kazanımında bakteriyel liç mekanizmaları. Madencilik, 2006; 45(4):19-27.
10. Güngör A. Bakır Üretim Prosesleri. (webdosya.csb.gov.tr/db/ippc/duyurular/dem-r-disi-proses-bakir-prof.-dr.-al-gungor-doc.-dr.-eng-n-gedik-20190307131955.pdf)
11. Beşergil B. Elektroliz (electrolysis). (bilsenbesergil.blogspot.com/p/blog-page_335.html)
12. İncekara NG. Yüksek ve Orta Gerilim İletiminde İş Sağlığı ve Güvenliği Sorunları ve Çözüm Önerileri. T.C. Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı, İş Sağlığı ve Güvenliği Genel Müdürlüğü, İş Sağlığı ve Güvenliği Uzmanlık Tezi, Ankara, 2008.
13. Kılıçaslan C, İnce U. Soğuk dövme kalıplarında meydana gelen kırılma sebeplerinin numerik olarak incelenmesi. Mühendis ve Makine, 2016;65(678):65-71.