

Metallerin Çevresel Etkileri -I

Özge KAHVECİOĞLU, Güldem KARTAL, Aybars GÜVEN, Servet TİMUR

İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

Antik çağlarda bu metallerin cevherleri işlenmeye başlandığından beri metaller insan faaliyetleri sonucu olarak doğal çevrimler dışında atmosfere, hidrosfere ve pedosfere yayılmaya başlamışlardır. Yüzyıllar boyunca insanlar ağır metalleri etkilerini bilmeden takı, silah, su borusu vb çeşitli amaçlar için kullanmışlardır. Sanayileşme ile birlikte ağır metal içeren kömürlerin yakılmaya başlanması ile endüstri bölgelerindeki ağır metal kirliliği aşırı boyutlara ulaşmış ve ağır metal kirliliğinden kaynaklanan ilk tanımlanan zehirlenmeler Japonya'da ortaya çıkmıştır.

Son zamanlarda ağır metal tanımı ile kimyasal maddelerin ekolojik sisteme verdikleri zarar genelleştirilerek gazete haberlerinde sık sık ağır metallerin, çevresel problemlere neden olduklarını yer almaya başlamıştır. Bunun nedeni çevresel problemler söz konusu olduğunda "ağır metal" tanımı sanki çok tanımlı ve kesin bir grupmuş gibi bu kavramın çok sık "nispeten yüksek yoğunluğa sahip ve düşük konsantrasyonlarda bile toksik veya zehirleyici olan metal" olarak kullanılmasıdır. Bu yaygın kaniya, ağır metallerin belirli bir zaman aralığında canlı organizmada diğer metallere kıyasla akümülyasyonunun fazla olması ve bunun sonucu negatif etkinin giderek artması yol açmaktadır. Gerçekte ağır metal tanımı fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 ten daha yüksek olan metaller için kullanılır. Bu gruba Kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, cıva ve çinko olmak üzere 60 tan fazla metal dahildir. Bu elementler doğaları gereği yer kürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde stabil bileşik olarak veya silikatlar içinde hapis olarak bulunurlar. Her ne kadar metallerin yoğunluk değeri üzerinden hareketle ekolojik sistem üzerindeki etkileri tanımlanmaya/gruplandırılmaya çalışılıyorsa da gerçekte metallerin yoğunluk değerleri onların biyolojik etkilerini tanımlamaktan çok uzaktır. Örneğin yoğunluğu $3,65 \text{ g/cm}^3$ olan Baryumun veya $4,51 \text{ g/cm}^3$ olan titanyumun biyolojik sistemlere kadmiyum ($8,65 \text{ g/cm}^3$), kurşun ($11,34 \text{ g/cm}^3$) veya lantanit grubu metallerden ($5,25 - 9,84 \text{ g/cm}^3$) çok farklı etkide bulunduğu kesindir. Bir elementin yoğunluğu aslında periyodik sistemdeki (grup ve gruptaki sıra) yerinin, kimyasal özellikleri de elementin ait olduğu grubun fonksiyonudur. Metallerin ekolojik sistem üzerine etkilerinden bahsederken aslında metalin ait olduğu grubun ele alınması ve bu özelliğın vurgulanması biyolojik etki açısından çok daha anlamlıdır.

Ağır metaller, su kaynaklarına, endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağı ve dolayısı ile bileşimde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşmasıyla geçerler. Sulara taşınan ağır metaller aşırı derecede seyrelirler ve kısmen karbonat, sülfat, sülfür olarak katı bileşik oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede zenginleşirler. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan dolayı da suların ağır metal konsantrasyonu sürekli olarak yükselir. Ülkemizde de başta tuz ihtiyacımızı karşıladığımız tuz gölü olmak üzere kapalı göllerimizde yeterli çevresel önlem almadığımız ve su havzalarında

kontROLSÜZ sanayileşmeye izin verdiğimizden dolayı ağır metal konsantrasyonu sürekli yükselmektedir.

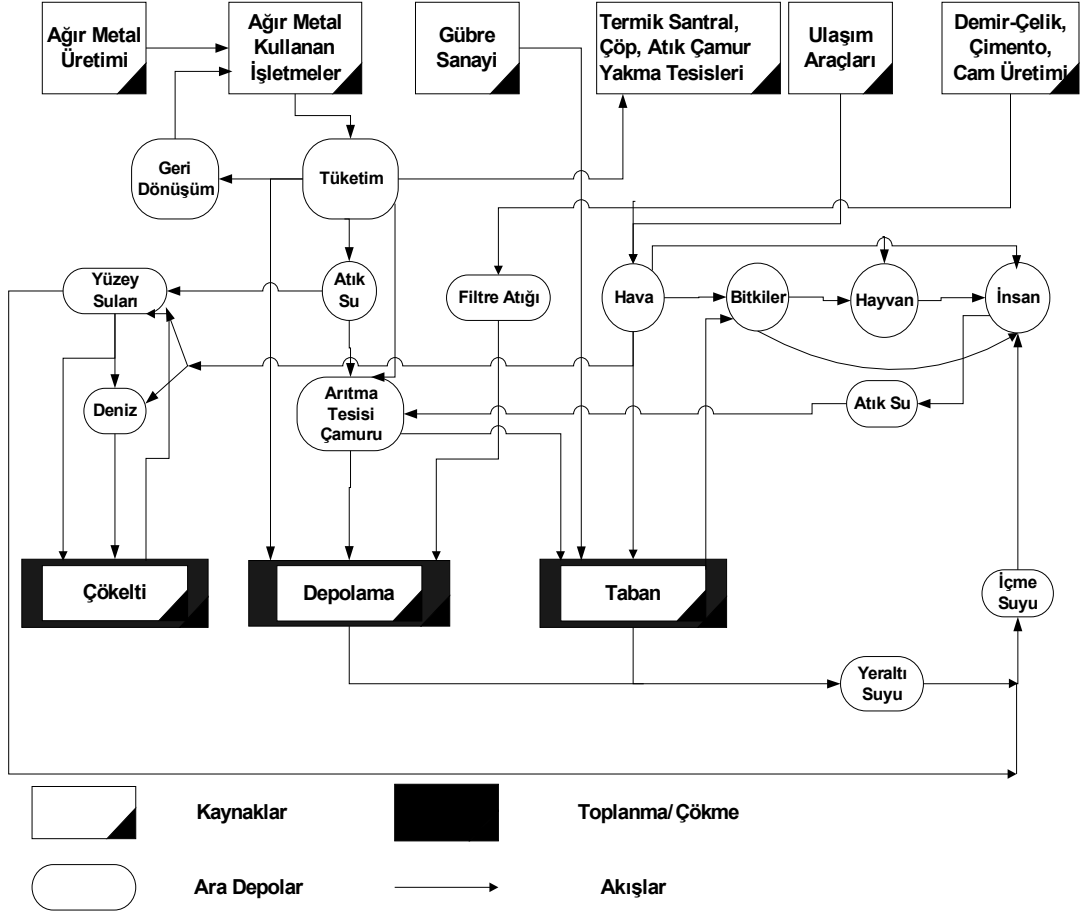
Ağır metallerin ekolojik sistemde yayınımları dikkate alındığında doğal çevrimlerden daha çok insanın neden olduğu etkiler nedeniyle çevreye yayınımları söz konusu olduğu görülmektedir. Sürekli ve kullanıma bağlı kirlenmenin yanı sıra kazalar sonucu da ağır metallerin çevreye yayınımları önemli miktarlara ulaşabilmektedir. (1979 Lengrich'te çimento tesisinden talyum kaçağı*). Yıllık olarak doğal çevrimler sonucu 7600 ton Cd, 18800 ton arsen, 3600 ton cıva 332000 ton kurşun atmosfere atılmakta iken insan faaliyetleri sonucu deşarj edilen miktarlar dikkate alındığında ise selen (19 kat), kadmiyum (8 kat), cıva, kurşun, kalay (6 kat), arsen, nikel ve krom (3 kat)) daha fazladır. [2-3]

Ağır metallerin çevreye yayınımlarının da etken olan en önemli endüstriyel faaliyetler çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir. Tablo 1 de temel endüstrilerden atılan metal türleri genel olarak gösterilmiştir. Havaya atılan ağır metaller, sonuçta karaya ve buradan bitkiler ve besin zinciri yoluyla da hayvanlara ve insanlara ulaşırlar ve aynı zamanda hayvan ve insanlar tarafından havadan aerosol olarak veya toz halinde solunurlar. Ağır metaller endüstriyel atık suların içme sularına karışması yoluyla veya ağır metallerle kirlenmiş partiküllerin tozlaşması yoluyla da hayvan ve insanlar üzerinde etkin olurlar.

Tablo 1 temel endüstrilerden atılan metal türleri [2]

Endüstri	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt Endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor-alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-Çelik San	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji Üretimi (Termik)	+	+	+	+	+	+	+	+

Ağır metallerin doğaya yayınımları dikkate alındığında çok çeşitli sektörlerden farklı işlem kademelerinden biyosfere ağır metal atılımı gerçekleştiği bilinmektedir. Şekil 1 de farklı sektörlerden biyosfere ağır metal yayınımları şematik olarak verilmiştir.



Şekil 1 Şematik olarak ağır metallerin doğaya yayınımları [2,4]

Atık suda bulunan ağır metallerin önemli bir miktarı arıtma çamurlarında bulunurlar. Çözünmüş kısımlar ise yüzey suları ve denizlere ulaşarak bu bölgelerde kalırlar. Buralardan ağır metaller tekrar mobilize olarak içme sularına ve besin zincirine ulaşabilirler. Besin zincirine ulaşan ağır metaller kimyasal veya biyolojik olarak bünyeden atılamazlar ve akümüle olurlar. Buna rağmen canlı organizmalarda her ne kadar taban, hava veya sulara rastlanılan konsantrasyonlardan çok daha yüksek oranda ağır metal konsantrasyon değerlerine ulaşılsa dahi, çok nadir olarak hayvan ve insanlarda sağlık riski doğuracak ağır metal akümülyasyon sınırına ulaşılır.

Ağır Metallerin Etkileri

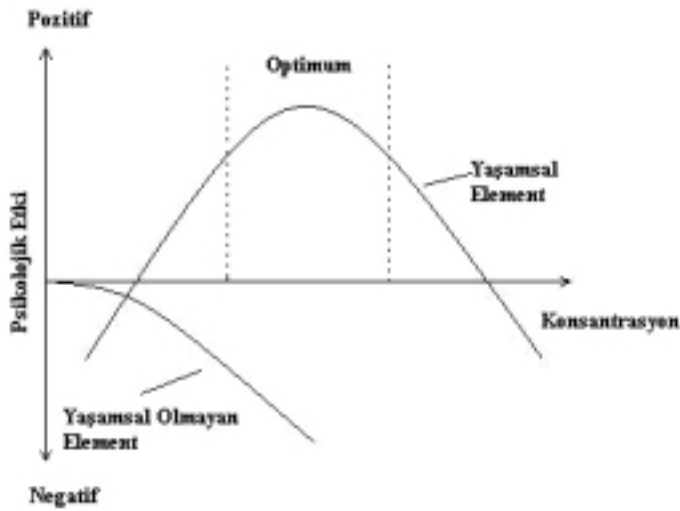
Ağır metaller biyolojik proseslere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlananların organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gereklidir ve bu metaller biyolojik reaksiyonlara katıldıklarından dolayı düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları zorunludur. Örneğin bakır hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve bir çok oksidasyon ve redüksiyon prosesinin vazgeçilmez parçasıdır. [1].

Buna karşın yaşamsal olmayan ağır metaller çok düşük konsantrasyonda dahi psikolojik yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilmektedirler. Bu gruba en iyi örnek kükürtlü enzimlere bağlanan cıvadır [4].

Bir ağır metalin yaşamsal olup olmadığı dikkate alınan organizmaya da bağlıdır. Örneğin nikel bitkiler açısından toksik etki gösterirken, hayvanlarda iz elementi olarak bulunması gerekir.

Bazı sistemlerde ağır metallerin etki mekanizması konsantrasyona bağlı olarak değişir. Bu tür organizmalarda metallerin konsantrasyonu dikkate alınmalıdır. Şekil 2 de ağır metallerin vücut sıvısındaki konsantrasyona bağlı olarak etkileri şematik olarak verilmiştir.

Şekilden görüldüğü gibi ağır metaller konsantrasyon sınırını aştıkları zaman toksik olarak etki gösterirler. Bu genel gösterimin aksine ağır metaller canlı bünyelerde sadece konsantrasyonlarına bağlı olarak etki göstermezler, etki canlı türüne ve metal iyonunun yapısına bağlıdır (çözünürlük değeri, kimyasal yapısı, redoks ve kompleks oluşturma yeteneği, vücuda alınış şekline, çevrede bulunma sıklığına, lokal pH değeri vb.). Bu nedenle özellikle düzenli olarak tüketildiğinden dolayı içme sularının ve yiyeceklerin içerebileceği maksimum konsantrasyon sınır değerleri sınırlandırılmıştır ve yasal kuruluşlar tarafından düzenli olarak kontrol edilmesi zorunludur.

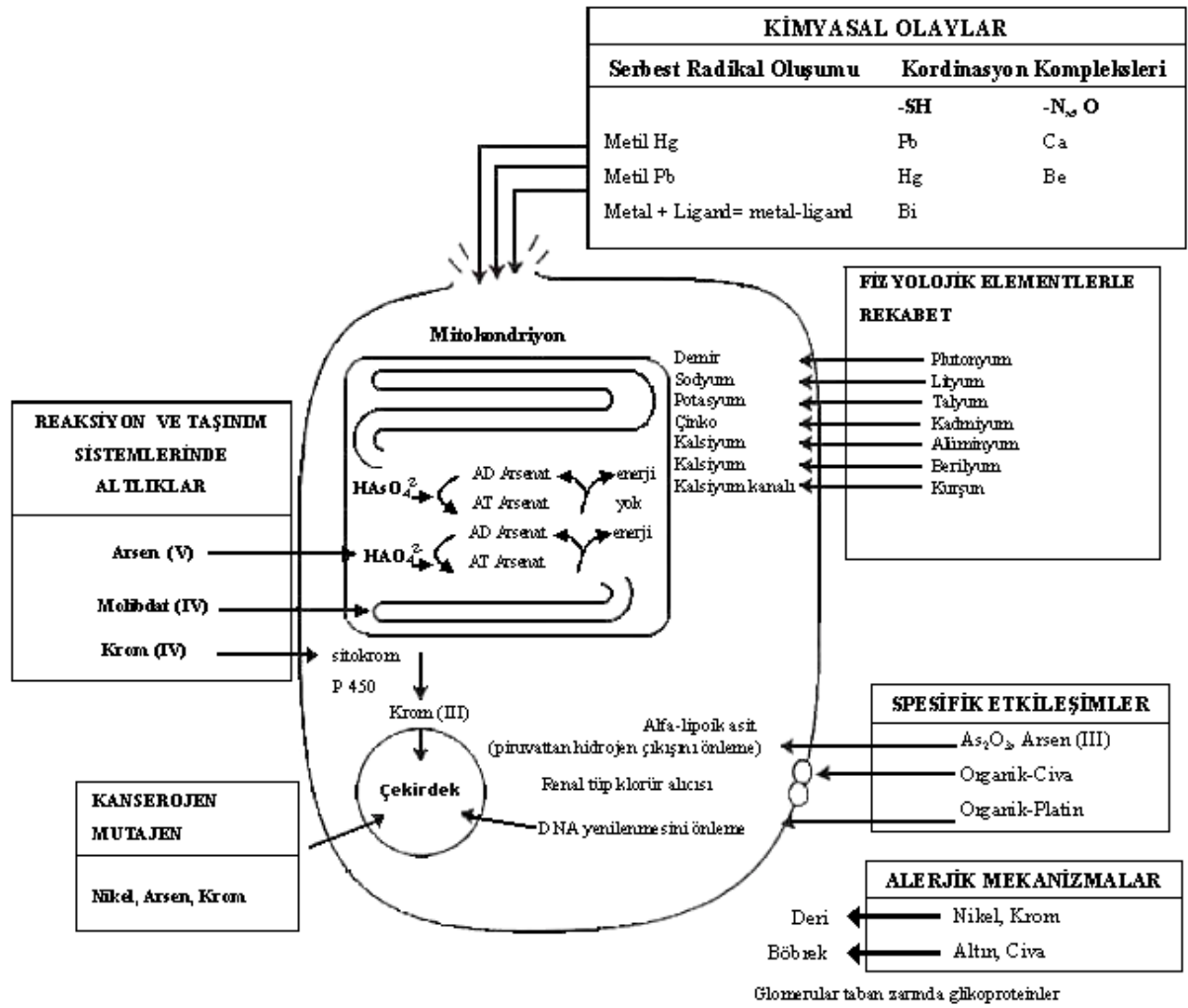


Şekil 2 : Vücut sıvısındaki konsantrasyona bağlı olarak ağır metallerin etkileri

Ağır metallerin insan metabolizmasında oluşturdukları etki ve etkin oldukları aşamaları ana sistemler açısından kısaca ele alırsak bunları

- Kimyasal reaksiyonlara etki edenler
- Fizyolojik ve Taşınım sistemlerine etki edenler
- Kanserojen ve mutojen olarak yapı taşlarına etki edenler
- Alerjen olarak etki edenler ve
- Spesifik etki edenler olarak sıralamak mümkündür.

Yukarıda sayılan bu reaksiyon sistemlerini şekil 3 te şematik olarak göstermek mümkündür. Ancak canlı sistemlerde metallerin neden oldukları biyolojik ve kimyasal reaksiyonlara bağlı olarak ortaya çıkan semptomların ve buna bağlı olarak ortaya çıkan etkilerin incelenmesi ve araştırılması tamamen farklı bir uzmanlık alanı gerektirdiğinden ve bu çalışmada katkı sağlayanların uzmanlık alanının mühendislik olmasından dolayı daha bir genel yol izlenerek metallerin etkileri, fizyolojik sistemlerde ele alınmayarak çalışmanın takip eden kısımları metal üretim ve işleme sektöründe çalışan kesimin bilgilendirilmesine yönelik olarak başta ağır metaller olmak üzere mümkün olduğunca her metal için tek tek ele alınacaktır.



Şekil 3: Ağır metallerin insan vücudunda etki mekanizması [**Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.**]

PBG = porphobilinogen ; ATPase = adenzin trifosfataz ; ALA = aminolaevulinic asit

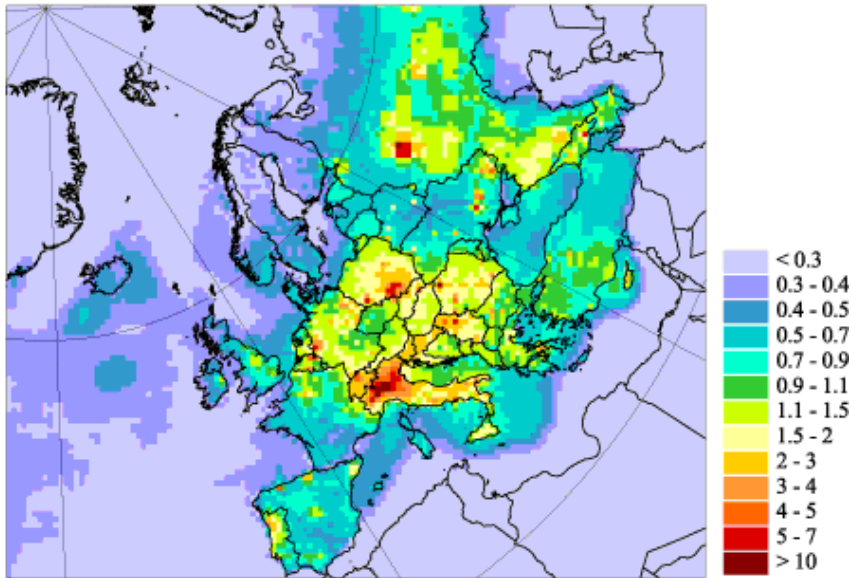
Metallerin ekolojik sisteme ve özellikle insanlara etki yönünden ele alınış sıralamasında gruplar veya kimyasal özellikler yerine çevresel etki açısından tipik olmaları dikkate alınacaktır. Öncelikle en yüksek yayınıma sahip olan kurşun, toksikolojik olarak en büyük hasara yol açan kadmiyum ve yaşamsal özellik

göstermesine rağmen aldığı değeriğe göre kanserojen özellik gösteren krom öncelikli olarak ele alınacaktır.

Kurşun (Pb)

Biyosfere insan faaliyetlerine bağlı olarak önemli oranda yayılan kurşun, günümüzden 4000-5000 yıl öncesinde, antik uygarlıklar tarafından gümüş üretimi esnasında yan ürün olarak keşfedilmiş ve tarih boyunca kurşun üretimi ve kullanımı giderek artış göstermiştir. Kurşun, Roma İmparatorluğunda su borularında, su saklama haznelerinde kullanılmıştır ve günümüz bilim adamları ve tarihçiler bu kullanım şeklinin Roma İmparatorluğunun sonunu hazırladığı görüşünü ortaya atmaktadırlar. Kurşun zehirlenmesi sonucu, yönetici sınıfının düşünme kapasitesinin düşmesi, doğum oranlarındaki azalış ve kısalan yaşam süresinin bu çöküşün temelini oluşturduğu iddia edilmektedir.

Kurşun insan faaliyetleri ile ekolojik sisteme en önemli zararlı veren ilk metal olma özelliği taşımaktadır. Kurşun atmosfere metal veya bileşik olarak yayıldığından ve her durumda toksik özellik taşıdığından (Çalışma ortamında izin verilen sınır $0,1 \text{ mg/m}^3$) çevresel kirlilik yaratan en önemli ağır metaldir. 1920' lerde kurşun bileşikleri (Kurşuntetraetil $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$) benzine ilave edilmeye başlanmıştır ve bu kullanım alanı kurşunun ekolojik sisteme yayınımlarında önemli rol oynar (227.250 ton/yıl ABD). Günümüzde kurşunsuz benzin kullanımı ile atmosfere kurşun yayınımları azalmakla beraber kurşunsuz benzin bileşiminde bulunan kurşun bir çok birincil metal üretim aşamasından atmosfere kurşun ve bileşiklerinin yayınımları devam etmektedir. Dünyada en yaygın kurşun kullanımı kuzey amerikadadır ve yıllık tüketim 1,300,000 ton seviyelerine ulaşır ve bu kullanım koşullarında atmosfere atılan miktar yıllık 600,000 ton seviyelerine ulaşır. Şekil 4 te avrupa üzerinde kurşun emisyonu dağılımı verilmiştir. Kurşun dağılımı incelendiğinde sanayileşme ve araba kullanımı ile kurşun yayınımları arasındaki ilişki açıkça ortaya görülmektedir.



Şekil 4 : Kurşun yayınımları (katı ve sulu ortam toplam) $\text{kg/km}^2/\text{yıl}$ (2001) [6]

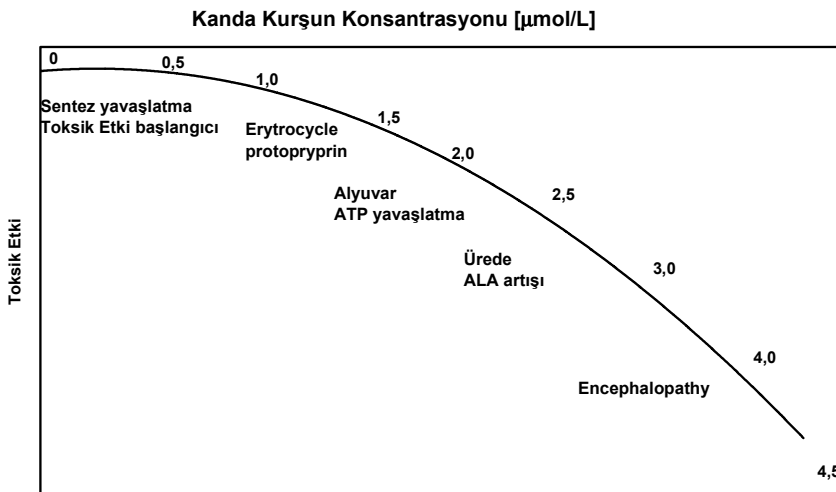
Kurşun 20. y.y.'da yüksek oranlarda paslanmaya karşı oksit boya hammaddesi olarak kullanılmıştır. Kurşun oksidin hafif tatlımsı bir tadının olması çocukların bu boya maddelerinin döküntülerini yemelerine ve dolayısıyla özellikle kurşuna karşı

hassasiyetleri daha fazla olan küçük çocuklarda ciddi problemlere sebep olmuştur. Almanya ve diğer gelişmiş ülkelerde 1971' de boya maddelerindeki kurşun kullanımı ve 1979' da ise yemek saklama kutularındaki kurşun kullanımını sınırlayıcı yasalar çıkarılmıştır. Kurşunun diğer önemli kullanım alanları ise; teneke kutu kapakları, kurşun-kalay alaşımli kaplar, seramik sırları, böcek ilaçları, aküler vb. alanlardır.

Kurşunlu benzin ve boya maddelerinin yanı sıra yiyecekler ve su da kurşun kaynağı olabilmektedir. Özellikle endüstriyel ve şehir merkezlerine yakın yerlerde yetişen yiyecekler; tahıllar, baklagiller, bahçe meyveleri ve birçok et ürünü bünyesinde normal seviyelerin üzerinde kurşun bulundurur. Su borularında kullanılan kurşun kaynaklar ve eski evlerde bulunan kurşun tesisatlarda, kurşunun suya karışmasına sebep olabilmektedir. Kozmetik malzemelerde bulunan birçok pigment ve diğer ana maddelerde kurşun bulundurulur. Diğer taraftan sigara ve böcek ilaçları da kurşun kaynakları arasında sayılabilirler. Endüstriyel olarak kuyumculuk sektöründe altın rafinasyon ve geri kazanımı esnasında uygulanan "Kal" işlemi illegal olarak önemli oranda kurşunun oksit halinde atmosfere atılmasına neden olmaktadır.

İnsan vücudundaki kurşun miktarı tahmini ortalama olarak 125-200 mg civarındadır ve normal koşullarda insan vücudu normal fonksiyonlarla günde 1-2 mg kadar kurşunu atabilme yeteneğine sahiptir. Birçok kişinin maruz kaldığı günlük miktar 300-400 mg ı geçmemektedir. Buna rağmen çok eski iskeletler üzerinde yapılan kemik analizleri günümüz insanı kemiklerinde, atalarımızdakinin 500-1000 katı kadar fazla kurşun bulunduğunu göstermektedir. [01,7]

Kurşunun vücutta absorpsiyonu çocuklarda daha yüksek olmakla beraber normalde % 5 gibi düşük bir oranda gerçekleşmektedir Bu oran dahi kalsiyum ve demir gibi birçok mineralin vücut tarafından emilimini azaltmaktadır. Kana karışan kurşun buradan kemiklere ve diğer dokulara gitmekte ya da dışkı ve böbrekler yoluyla vücuttan atılmaktadır. Kemiklerde biriken kurşun zamana bağlı olarak (yarılanma ömrü yaklaşık 20 yıl) çözünerek böbreklerde tahribata neden olur. Kurşun bir nevi nörotoksindir ve anormal beyin ve sinir sistemi fonksiyonlarına sebep olmaktadır. Çocuklar üzerinde yapılan araştırmalarda kanda kurşun miktarı arttıkça IQ seviyesinin düştüğü tespit edilmiştir. Diğer taraftan kurşun nörotoksik özelliğinden dolayı sinir sisteminde iletimin azalmasına da yol açmaktadır. Şekil 4 te kanda bulunan kurşun miktarına bağlı olarak ortaya çıkan fonksiyon bozuklukları verilmiştir.



Şekil 5 : Kanda bulunan kurşun miktarına bağlı olarak ortaya çıkan semptomlar [05]

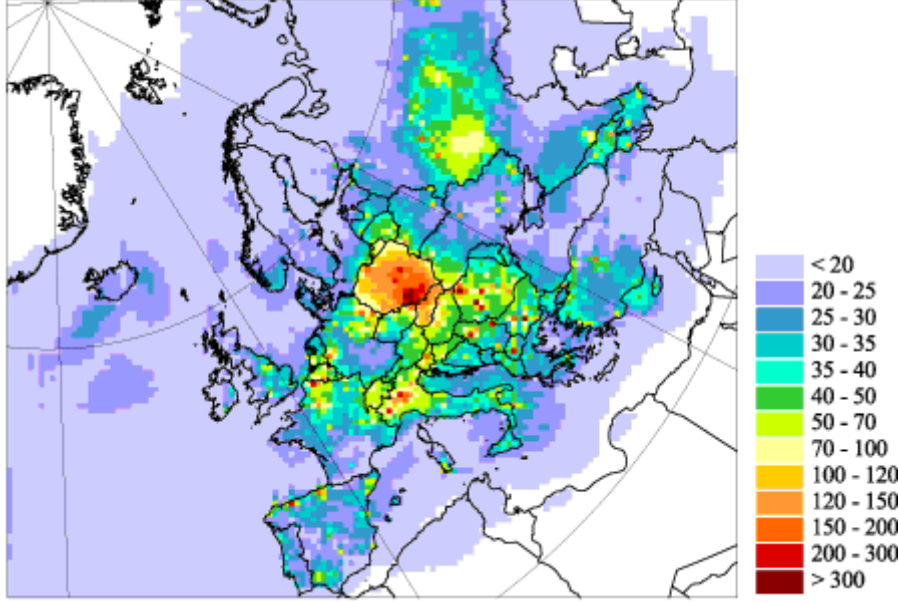
Kurşunun çoğu kemiklerde depolanmasına rağmen beyne, anne karnındaki cenine ve anne sütüne de geçebilmektedir. Bebekler ve çocuklarda düşük olan kurşun oranı, ilerleyen yaşla beraber, kurşuna maruz kalınmasıyla artış göstermektedir. Kanda 40 mg/l seviyesini aşınca tansiyon artırıcı etki de ortaya çıkar. Diğer taraftan kronik kurşun alınımı ile sprem sayısı ve morfolojisinde sınırlanır. Dünya sağlık örgütü sınıflandırmasına göre (1995) kurşun 2. sınıf kansorejen gruptadır. [8]

Ekolojik olarak kurşun katı olarak çökme eğilimindedir ve özel durumlar dışında kompleks oluşturmaz. Genellikle doğaya salınan kurşun zor çözünür bileşikler ($Pb_3(PO_4)_2$, $Pb_4O(PO_4)_2$, $Pb_5(PO_4)_3OH$), $(PbCO_3)$ (PbS). Oluşturur, bu nedenle beslenme zincirinde yer alan bitkilerden kurşun alınımı sözkonusu değildir. [02,10] Besin zincirinde kurşun yayılımı genellikle midye türü kalsiyumlu kabuklular üzerinden ve kalsiyuma bağlı olarak gerçekleşir. Tek hücreli canlıların ve balıkların 0,04 – 0,198 mg/l inorganik kurşun içeren suları tolere edebildikleri ancak daha düşük miktarlarda kurşunun besin yoluyla alınmasında akut zehirlenme gösterdikleri bilinmektedir.[08]

Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum, çinko üretimine eşlik eden metal olarak üretilmiştir. Çinko üretiminde ortaya çıkıncaya kadar havaya, yiyeceklere ve suya doğal süreçlerle önemli miktarlarda karışmamıştır. Ancak günümüzde kadmiyum da çevre kirliliğine sebep olan ağır metaller arasında yerini almıştır. Günümüzde kadmiyum endüstriyel olarak nikel/kadmiyum pillerde, korozyona karşı özellikle denizel koşullara dayanımı nedeniyle gemi sanayinde çeliklerin kaplanmasında, boya sanayinde, PVC stabilizatörü olarak, alaşımlarda ve elektronik sanayinde kullanılır. Kadmiyum empürüte olarak fosfatlı gübrelerde, deterjanlarda ve rafine petrol türevlerinde bulunur ve bunların çok yaygın kullanımı sonucunda da önemli miktarda kadmiyum kirliliğine ortaya çıkar.

Kadmiyumun yıllık doğaya yayılım miktarı 25,000 – 30,000 tondur ve bunun 4,000 – 13,000 tonu insan faaliyetlerine bağlı olarak ortaya çıkar. Şekil 6 te Avrupa üzerinde kadmiyum yayılımı görülmektedir. İnsan yaşamını etkileyen önemli kadmiyum kaynakları; sigara dumanı, rafine edilmiş yiyecek maddeleri, su boruları, kahve, çay, kömür yakılması, kabuklu deniz ürünleri, tohum aşamasında kullanılan gübreler ve endüstriyel üretim aşamalarında oluşan baca gazlarıdır. Endüstriyel olarak kadmiyum zehirlenmesi kaynak yapımı esnasında kullanılan alaşım bileşimleri, elektrokimyasal kaplamalar, kadmiyum içeren boyalar ve kadmiyumlu piller nedeniyledir. Kadmiyum önemli miktarda gümüş kaynaklarda ve sprey boyalarda da kullanılmaktadır. [10]



Şekil 6 : Kadmiyum yayınıını (katı ve sulu ortam toplam) kg/km²/yıl (2001) [11]

Kadmiyum ve çinko yerkürede bir arada ve benzer yapılar da bulunurlar. Bu iki metal insan vücudunda da benzer strüktürel ve fonksiyonel özellikler göstermektedirler. Kadmiyum, önemli enzim ve organ fonksiyonlarında çinkonun yerini alabilmektedir ve bu fonksiyonların gerekli şekilde gerçekleşmesini engellemektedir. Zn ve Cd'nin vücut içindeki oranları Cd zehirlenmesi Zn yetersizliğiyle arttığından çok önemlidir. Tahılların rafinasyon işlemi bu oranı düşürmekte ve dolayısıyla Zn eksikliği ve Cd zehirlenmesi fazla rafine edilmiş tahıl ve unların tüketimiyle artış göstermektedir.

Kadmiyum diğer ağır metallere içinde suda çözünme özelliği en yüksek olan elementtir. Bu nedenle doğada yayılım hızı yüksektir ve insan yaşamı için gerekli elementlerden değildir. Suda çözünebilir özelliğinden dolayı Cd²⁺ halinde bitki ve deniz canlıları tarafından biyolojik sistemlere alınır ve akümüle olma özelliğine sahiptir. İnsan vücudundaki Cd seviyesi ilerleyen yaşla beraber artış gösterir ve genellikle 50' li yaşlarda maksimum seviyesine ulaştıktan sonra azalmaya başlar. Yeni doğmuş bebeklerde hiç kadmiyum bulunmaz ve kadmiyum, kurşun ve cıvanın aksine plasenta ya da kan yoluyla anne karnındaki bebeğe geçmemektedir. Normal olarak vücudumuzda 40 mg' a kadar kadmiyum bulunabilmektedir ve günlük olarak da 40 µg'a kadar kadmiyum vücuttan atılabilir. Bu seviyeler, kadmiyumun çoğunu topraktan yani yiyecekler yoluyla alması nedeniyle bölgelere göre değişiklik gösterebilmektedir. Yiyecekler yoluyla alınan kadmiyumun yanı sıra su boruları yoluyla, sigara dumanı ve endüstriyel metal üretimi sonucu çıkan fabrika atıkları da diğer önemli kadmiyum kaynaklarıdır. Endüstri bölgelerinde havadaki kadmiyum oranı kırsal alanlara oranla çok daha yüksektir.

Kadmiyum vücutta %20 lik gibi bir oranla çok iyi absorbe edilemiyor olsa bile, bu diğer birçok metale kıyasla oldukça yüksek bir orandır. Kadmiyum içeriği 0,01 mg/m³ havanın 14 günden daha fazla solunması durumunda kronik akciğer rahatsızlıkları ve böbrek yetmezliği ortaya çıkar. Çünkü kadmiyum ve bileşikleri genellikle böbrekler ve

karaciğerde birikirler ve ilerleyen yaşlarla böbreklerdeki birikim yüksek tansiyona da sebep olabilmektedir. Kısa süreli olarak 0,05 mg/kg kadmiyum alınımı mide rahatsızlıklarına neden olurken, uzun süreli (>14 gün) 0,005 mg/kg/gün dozu böbrek ve kemiklerde önemli problemlere neden olmaktadır. [12]

Kadmiyumdan kaynaklanan akut zehirlenmede öncelikle halsizlik, baş ağrısı, ateş, terleme, kaslarda gerilme ve ağrıya beraber kusmayla 24 saat içinde ortaya çıkar ve 3. gün en şiddetli belirtileri göstererek 1 hafta içinde yeni bir yüklenme sözkonusu değil ise kaybolmaya başlar. Kronik kadmiyum zehirlenmesinde ortaya çıkan en önemli etki özellikle akciğer ve prostat kanseridir. Kronik zehirlenme böbrek hasarı ile ortaya çıkar ve idrarda düşük molekülü protein görülür. Aşırı dozda kadmiyum alınımı (60-480 µg/g_{böbrek}) böbrekler üzerinde tahrip edici etkinin ortaya çıkmasına yol açar ve etki kuşlarda dahil olmak üzere tüm canlılarda görülmektedir. Kadmiyum zehirlenmesine bağlı olarak kemik erimesi ve buna bağlı hastalıklarda görülür. Diğer taraftan kansızlık, dişlerin dökülmesi ve koku duyusunun yitilmesi de önemli etkilerdir. [12,13] Dünya sağlık örgütü sınıflandırmasına göre (1993) kurşun 1. sınıf kansorejendir. [07]

KROM

Vücutta insulin hareketini sağlayarak karbonhidrat, su ve protein metabolizmasını etkileyen krom, doğada her yerde bulunan bir metal olup havada > 0.1 µg/m³ ve kirlenmemiş suda ortalama 1 µg/L bulunur. Pek çok toprakta az miktarda krom (2 - 60 mg/kg) bulunurken, kirlenmemiş bazı topraklarda bu değer 4 g/kg' a kadar çıkmaktadır [015,017]. İlk kez 1789 da fransız L. N. Vauquelin tarafından üretilmiş ve çok renkliliğinden dolayı yunanca renkler anlamına gelen krom olarak adlandırılmıştır. Günümüzde özellikle alaşım elementi olarak kullanılmaktadır.

Krom içeren minerallerin endüstriyel oksidasyonu ve fosil yakıtların, ağaç ve kağıt ürünlerin yanması neticesinde doğada (hexavalent) altı değerlikli krom oluşmaktadır. Okside krom havada ve saf suda nispeten kararlı iken ekosistemdeki organik yapılarda, toprakta ve suda üç değerliğe geri redüklenir. Kromun kayalardan ve topraktan suya, ekosisteme, havaya ve tekrar toprağa olmak üzere doğal bir dönüşümü vardır. Ancak yılda yaklaşık olarak 6700 ton krom bu çevrimden ayrılarak denize akar ve okyanus tabanında çöker.

Kromun başta insan bünyesinde olmak üzere canlı organizmalardaki davranışı oksidasyon kademesine ve oksidasyon kademesindeki kimyasal özelliklerine ve bulunduğu ortamdaki fiziksel yapısına bağlıdır.

Günde ortalama krom alımı (tüm değerliklerde) ortalama 30-200 µg'dır bu oranda alınan kromun toksikolojik bir etkisi yoktur ve yetişkin bir insanda günlük krom ihtiyacını karşılar. Günde 250 µg' a kadar alınan kromun vücut sağlığına zararı yoktur. Yaklaşık olarak alınan Cr³⁺ ün % 0.5 – 3'ü vücut tarafından adsorbe edilirken Cr⁶⁺'ın sindirim sistemindeki adsorbsiyonu Cr³⁺'nın 3-5 kat (yaklaşık %3-6 Cr⁶⁺) daha fazladır. Adsorbe olan krom genelde üre bileşiği olarak olarak atılır ve günlük atılan krom 0.5 - 1.5 µg olup bu da günlük alınan kroma yaklaşık olarak eşittir. Çözeltideki krom deri tarafından hemen adsorbe edilir ve kırmızı kan hücreleri vasıtasıyla böbrekler gider ve dışarı atılır [15,017].

Günlük alınan krom miktarı tüketilen besin maddeleri ile ilintilidir. Et, hububat, bakliyat ve baharatlar en iyi krom kaynağıdır, süt ürünleri, pek çok sebze ve meyve ise az miktarda krom ihtiva eder. İnsan vücudundaki krom eksikliği, şeker hastalığı olarak kendini gösterir. [18] Krom eksikliği, kurşunun toksikliğini artırırken, biyolojik sistemlerdeki aşırı Cr^{6+} farklı tipte kanser oluşumuna sebep olmaktadır.

Kromat bilenen en genel alerjen maddedir. Ancak krom kaynaklı cilt kanserine rastlanmamıştır. Pek çok araştırma sonucunda, solunum ve deri teması sonucunda kroma maruz kalan kişilerin sağlık sorunu ile karşılaştıkları tespit edilmesine rağmen kesin sınır değerleri belirlenmemiştir. Cr^{6+} 'nın hava yoluyla vücuda alınması ile burun akmaları, burun kanamaları, kaşınma ve üst solunum yollarında delinmelerin yanı sıra kroma karşı alerji gösteren insanlarda da astım krizleri görülmektedir. Cr^{3+} 'nın hava ile alınması solunum yollarına Cr^{6+} kadar negatif etki yapmamaktadır. Yetişkin bir insan için ağızdan alınan öldürücü doz 50 - 70 mg Cr^{6+} /kg'dır [15]

Hegzavalent krom (Cr^{6+}) trivalent kroma (Cr^{3+}) göre daha toksiktir [17,18]. Krom üç bileşikler kullanılan işletmelerde çalışan insanlarda kanser vakalarına rastlanmamıştır, ayrıca Cr^{3+} ile yapılan testlerde deney hayvanları üzerinde her hangi bir negatif etki gözlenmemiştir. Kimyasal ve biyolojik olarak stabil özellik gösteren Cr^{3+} (oksidant değildir, tahrip edici değildir, hücre zarına geçmez...) kanserojen bir madde olarak düşünülmemektedir. Ancak Cr^{6+} hücre zarından kolaylıkla geçerek Cr^{3+} a indirgenir hegzavalan kromun biyolojik etkisi bu indirgenmede reaksiyonundan kaynaklanır. Cr^{6+} hücre içindeki öğelere Cr^{3+} gibi bağlanarak bu öğelerin fonksiyonlarına zarar ve bu redüksiyonun toksik özellik taşıdığı varsayılmaktadır [15].

Yüksek dozda Cr^{6+} bileşiklerinin alınmasına bağlı olarak şiddetli ve sıklıkla ölümle sonuçlanan patolojik değişimler ortaya çıkar. Günlük doz sınırları içinde alınan Cr^{3+} bileşiklerinin insanlara veya hayvanlara zararları görülmemiştir. Altı değerlikli krom bileşikler deri, sindirim sistemi ve akciğerler için temas ettikleri durumlarda tahrip edici ve korozif özellik gösterirler. Hegzavalent krom bileşiklerinden en yaygın olanı kromik asit (CrO_3) tir. Kromik asit banyolarının, laboratuvar cam malzemelerinin ıslatılmasında ve temizlenmesinde kullanılmaktadır ve ortak laboratuvar koşullarında bu uygulama hayati risk oluşturmaktadır.

Laboratuvar denemelerinde Cr (VI) nın kanserojen özelliği tespit edilmiştir ve kanserojen etki özellikle bronş sisteminde etkindir. Krom uzun süreli temas durumunda kimyasal kanser. Kromatlaşma yapan ve krom üretiminde çalışan işçiler üzerinde yapılan araştırmalarda, cevherden dikromatların ($Cr_2O_7^{2-}$) üretilmesinde ve izolasyonunda çalışan işçilerde bronşit kanserinin arttığı tespit edilmiştir. Kanser oluşum mekanizması kesin olarak bilinmemekle beraber Cr^{6+} 'nın çift-iplikli deoksiribonükleik asit (DNA) ile bağlandığı kabul edilmektedir. Dolayısıyla, Cr^{6+} gen kopyalanmasını, onarımını ve duplikasyonunu değiştirmektedir [15].

Krom, metal alaşımlandırmada ve boyalar, çimento, kağıt, kauçuk ve diğer malzemeler için pigment olarak kullanılmaktadır. Düşük seviyelerde kroma maruz kalındığında, deride iritasyon ve ülser meydana gelir. Uzun süreli maruz kalındığında böbreklerde ve karaciğerde hasara yol açabildiği gibi kan dolaşım sistemini ve sinir dokularını tahrip edebilir. Krom daha çok sulu ortamlarda birikerek çoğalır. Dolayısıyla yüksek seviyelerde kroma maruz kalmış balık yemek oldukça tehlikelidir.

Kaynakça

1. B. Bigersson, O. Sterner, E. Zimerson, Chemie und Gesundheit "Eine verständliche Einführung in die Toxikologie", VCHVerlagsgesellschaft, 1988, ISBN 3-527-26455-8
2. Alexander Rether, 2002, Doktora Tezi, Münih Teknik Üniversitesi, Entwicklung und Charakterisierung wasserlöslicher Benzoylthioharnstoff-funktionalisierter Polymere zur selektiven Abtrennung von Schwermetallionen aus Abwässern und Prozesslösungen
3. www.umweltbundesamt.de/uba-info-daten-t/daten/umweltkatastrophen.htm. [15.12.97].
4. John H. Duffus, Howard G.J. Worth, "Fundamental toxicology for chemists", Cambridge, UK : Royal Society of Chemistry Information Services, c1996
5. Baldwin DR, Marshall WJ. "Heavy Metal Poisoning and Its Laboratory Investigation" (Review Article), Annals of Clinical Biochemistry 1999; 36: 267-300.
6. http://www.msceast.org/hms/res_field.html
7. John H. Duffus, "Environmental toxicology", New York : Wiley, 1980
8. European Commission DG ENV. E3 Project ENV.E.3/ETU/2000/0058, "Heavy Metals in Waste" February 2002, Danimarka
9. A. F. Holleman, E. Wiberg, "Lehrbuch der Anorganischen Chemie", Walter de Gruyter Verlag, New ork, 1995, ISBN 3-11-012641-9
10. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/phs5.html>
11. http://www.msceast.org/hms/res_field.html
12. <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/minimize/cadmium.pdf>
13. <http://www.osha-slc.gov/SLTC/cadmium>
14. Informationen des Umweltbundesamtes: Umweltkatastrophen. [Online]. Available: <http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-daten-t/daten-t/umweltkatastrophen.htm>. [15.12.97].
15. <http://www.inchem.org>
16. <http://www.healthy.net>
17. Walter Mertz, "Trace Elements in Human And Animal Nutrition-15th Edition" Volume 1 1987 Academic Press
18. "Trace Elements in Human Nutrition And Health" World Health Organization Geneva 1996