

T.C.
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FARMASÖTİK TOKSİKOLOJİ ANABİLİM DALI

**KONYA BÖLGESİNDE
CIVA MADEN ATIKLARIYLA OLASI KİRLİLİĞİNİN
ÇEVRESEL BİR ÖRNEKLE ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ecz. Mevlüt ULUKAYA

Tez Danışmanı
Prof. Dr. Bensu KARAHALİL

ANKARA
Aralık 2010

T.C.
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FARMASÖTİK TOKSİKOLOJİ ANABİLİM DALI

**KONYA BÖLGESİNDE
CIVA MADEN ATIKLARIYLA OLASI KİRLİLİĞİNİN
ÇEVRESEL BİR ÖRNEKLE ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ecz. Mevlüt ULUKAYA

Tez Danışmanı
Prof. Dr. Bensu KARAHALİL

ANKARA
Aralık 2010

“Osman ve Yasin”ime...

İÇİNDEKİLER

1.GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. GENEL BİLGİLER	6
2.1.Cıva ve Cıva Bileşikleri, Cıvanın Doğada Bulunması	6
2.2.Cıva Kimyası ve Etki Mekanizması	7
2.3 Cıva ve Bileşiklerinin Kaynakları ve Cıvanın Kullanım Alanları	8
2.4.Cıva ve Bileşiklerinin Suda ve Toprakta Daha Zararlı Yapıya Dönüşmeleri	9
2.5.Cıvanın Emilimi	11
2.6.Cıvanın Vücutta Dağılımı ve Metabolizması	12
2.7.Cıva ve Bileşiklerinin Biyolojik Etkileri	14
2.7.1 Elementel Cıva (Hg^0)	17
2.7.2 İnorganik Cıva (Hg^{1+} ve Hg^{2+})	18
2.7.3 Organik Metil / Etil Cıva Hg [$Hg(CH_3)$, $Hg(C_2H_5)$]	18
2.8.Cıva Maruziyeti	21
2.8.1 Besinler Yoluyla Olan Maruziyet	21
2.8.2 Mesleki Maruziyet	21
2.8.3 Çevresel Kontaminasyon Nedeniyle Olan Maruziyet	21
2.8.4 Diş Dolgu Maddesi Olarak Kullanılan Cıvaya Bağlı Maruziyet	22
2.9.Cıva Atıklarının Azaltılması ve Cıva Etkilerinden Korunma	22
2.10.Maden Atıklarının Bertaraf Edilmesi	24
2.10.1 Yerüstü Bertaraf Yöntemleri	25
2.10.2 Yeraltı Ocaklarında Atık Bertarafı	25
2.10.3 Derin Deniz Deşarjı Atık Bertarafı	25
2.10.4 Nehir ve Göl Deşarjı Atık Bertarafı	25

2.11.Tarihsel Süreçte Cıva Toksisitesi	28
2.11.1 Japonya'nın Minamata Körfezi'nde Yaşanan Hg Toksisitesi	28
2.11.2 Japonya'nın Niigata Bölgesi ve Takuyama Körfezi'nde Yaşanan Hg Toksisitesi	30
2.11.3 Çin'in Guizhou Bölgesinde Yaşanan Hg Toksisitesi	30
2.11.4 Kanada'nın Ontario Şehrinde Yaşanan Hg Toksisitesi	30
2.11.5 Faroe Adaları , Seysel Cumhuriyeti ve Yeni Zelanda'da Yaşanan Hg Toksisitesi	30
2.11.6 Irak'ta Yaşanan Hg Toksisitesi	31
2.11.7 Diğer Hg Toksisiteleri	31
2.12.Balıklarda Cıva Düzeyi	31
2.13.Konya Bölgesinde Cıva Maden Ocakları	32
2.13.1 Kapatılan Kurşunlu Cıva İşletmeleri	33
3. GEREÇLER VE YÖNTEM	35
3.1.Kimyasal Maddeler ve Sarf Malzemeler	35
3.2.Balıkların Avlanması	35
3.3.Balıkların Kas Dokularının İzolasyonları ve Saklanması	37
3.4.Kalayklorür (SnCl_2) Çözeltisinin Hazırlanması	37
3.5.Standartlarla Kalibrasyon Eğrisinin Oluşturulması	38
3.6.Standart Referans Madde (SRM) Sonuçları	39
3.7.AAS Yöntemi ve Deneyin Yapılışı	39
3.8.Yöntemin Validasyonu	41
4. BULGULAR	42
5. TARTIŞMA	45

6. SONUÇ	54
7. ÖZET	55
8. SUMMARY	57
9. KAYNAKLAR	59
10. TEŞEKKÜR	71
11. ÖZGEÇMİŞ	72

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
1	Cıvanın biyolojik çevrimi	10
2	Balık örneklerinin toplandığı bölgeler	36
3	Hg madeni işletmesi ile Hg kontaminasyonunun olduğu düşünülen gölet	37
4	Hg standart çözeltileri kullanılarak elde edilen kalibrasyon eğrisi	38

TABLULARIN LİSTESİ

Tablo No	Tablo Adı	Sayfa No
1	Cıvanın fiziksel ve kimyasal özellikleri	7
2	Cıva içeren tıbbi aletler ve alternatifleri	26
3	Cıva içeren kimyasallar ve alternatifleri	27
4	Cıva içeren piller ve alternatifleri	27
5	Etibank tarafından Kurşunlu bölgesinde yıllara göre Hg üretim değerleri	34
6	SRM sonuçları	39
7	Temiz bölge ve Hg ile kontamine olduğu (maden ocağı bölgesi) düşünülen bölgelerden toplanan balık örneklerinin kas dokusundaki Hg miktarları	43
8	Balıkların Hg ölçümlerinin karşılaştırılmasına ilişkin bağımsız T - testi sonuçları	44

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Yerkabuğunda bulunan ve sürekli serbest hale geçen cıva, eser bir elementtir ve metalik, organik ve inorganik formlarda bulunmaktadır. Cıva sanayide yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Fotoğrafçılık, dericilik, boyacılık, tekstil gibi birçok alanın yanı sıra kimya ve orman endüstrileri ve ziraat de önemli ölçüde cıva ve cıva bileşikleri ile ilgilenmektedir. Ayrıca cıvanın çeşitli formları tıpta da dezenfektan, antiseptik, diüretik, herbisit, fungusit ve antiparaziter olarak kullanılmaktadır. Cıvanın sodyum, alüminyum, gümüş, altın ve platin gibi metaller ile amalgam oluşturabilme özelliğinden de diş hekimliğinde diş dolgularının yapımında faydalanılmaktadır.

Birçok kullanım alanı olan cıvaya yaygın kullanımı ve üretimi nedeniyle hem çevresel hem de mesleki olarak maruz kalmak söz konusudur. Çeşitli kaynaklardan toprağa ve suya karışan bütün cıva türleri, yağmur suları başta olmak üzere atmosferden sucul ekosisteme ulaşır. Bu cıva türleri, anerobik ve aerobik şartlarda bakteriler ve kimyasal reaksiyonlarla çok toksik form olan mono veya dimetil metil cıvaya dönüşürler. Atmosferde birikim, en fazla inorganik cıva ile olmak üzere üç formuyla da meydana gelmektedir. Hg^{2+} , yüzey sularından döngüye girer ve diğer formlara dönüşür. Önce indirgenir sonra metilasyonla metil cıvaya (MeHg) dönüşür. MeHg da demetilasyonla Hg^{2+} 'e döner. MeHg, Hg'nin en toksik formudur. Partikül tortularla beraber sedimentlere getirilir ve sonra difüzyon ve resüpsansiyonla salınır. Bu maddeler küçük organizmalar tarafından absorbe edilir. Bu organizmaların küçük balıklar tarafından yenilmesiyle ağır metaller balık vücuduna geçerek balıkların dokularında birikirler. Ve canlılar arasında değişimle metil cıva birikmeye devam eder. Zamanla metil cıva seviyesi en üst değere ulaşır. Metil cıvalı balıklar insanlar tarafından yenildiği zaman da vücuda giren metil cıva kana karışır ve kana absorbe olur. Cıva ve oluşturduğu bileşiklerin emilim, dağılım ve

vücuttan atılmaları, metalin kimyasal yapısına bağlı olarak oldukça değişiklik göstermektedir.

Değişik balıklarda Hg için konsantrasyon düzeyi değişmekle birlikte genellikle güvenli tüketim için kullanılan düzey 0.5-1.0 mg/kg (ppm)'dir. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı ile Sağlık Bakanlığı'nın birlikte hazırlamış oldukları "Türk Gıda Kodeksi, Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi Hakkında Tebliğ (Tebliğ No: 2002/63)" incelendiğinde, hamsilerde cıva için kabul edilebilir en yüksek değer 0.5 mg/kg (ppm) olduğu görülmektedir. ABD'de ise Gıda ve İlaç Dairesi (Food and Drug Administration-FDA) tarafından izin verilen metil cıva düzeyi 1.0 ppm'dir. Avrupa Birliği de değişik balık türleri için 0.5 ppm ve 1.0 ppm değerlerini kabul edilebilir en yüksek düzey olarak belirlemiştir. Alınan metil cıva düzeyi haftada 0.2 mg'ı geçmemelidir. ABD'de Çevre Koruma Kurumu (Environmental Protection Agency-EPA) tarafından belirlenen referans doz günlük 0.1 µg/kg'dır. FDA, günlük ve haftalık maksimum cıva alım düzeyini 0.3 mg/hafta ve 0.03 mg/gün olarak belirlemiştir.

Türkiye'nin maden ihracatında önemli bir yeri olan cıvanın yıllık üretimi 55.201 kilogramdır. Saf cıva İzmir, Konya, Uşak, Niğde, Manisa dolaylarında elde edilmektedir. Cıva yatakları genellikle düzensiz şekilde ve devamsızdırlar. 1980'li yıllarda dünyada üretilen cıva miktarı yılda 6.796.500 kg'dı ve bu miktarın yılda 1.057.676 kg'ı Amerika tarafından üretilmekteydi. 1985 yılında Dünya'da üretilen cıva miktarı aynı kalmakla beraber Amerika'da üretilen cıva miktarı yılda 570.285 kg'a düşmüştür.

Madencilik faaliyetlerinde atık/ürün oranına bağlı olarak büyük miktarlarda atık oluşmaktadır. Atıklar özelliklerine bağlı olarak çevreye tolere edilebilecek seviyenin üzerinde zarar verme potansiyeline

sahip olabilirler. Maden atıkları; üst toprak, atık kaya ve zenginleştirme atıklarından meydana gelmektedir.

Avrupa'da 2000'li yıllara doğru maden atıklarının depolandığı atık barajlarında/havuzlarında meydana gelen kazaların ciddi çevresel sorunlar yaratması bu konu üzerindeki çalışmaları yoğunlaştırmıştır. Büyük yığınlar halinde veya büyük havuzlarda depolanan zenginleştirme atıkları, bu yığınların kayması veya havuzların çökmesi sonucu çevre, insan sağlığı ve güvenliği üzerinde ciddi etkilere neden olabilmektedir.

Madencilik faaliyetleri süresince ortaya çıkan atıkların sebep olabileceği en önemli çevresel etkiler su kirliliği ve duyarsızlık sorunlarıdır. Madencilik faaliyetlerinde atık yönetiminin farklı aşamalarında doğru ve yeterli tedbirler alınmadığı takdirde su kirliliği görülebilir. Su kirliliği sorununu önemli kılan başlıca neden suların hareketli olmasıdır. Kirlilik, akıntılarla ve nehirler yoluyla yüzeyden taşınabileceği gibi, sızma ve süzülme yollarıyla yeraltı sularına karışarak da taşınabilir. Örneğin, yağmur sularının veya madencilik faaliyetleri sonucu oluşan suların atığa sızması çözünmeye neden olabilir. Bu yolla oluşan özüt (liç), sülfid oksidasyonuna ve asit oluşumuna ve böylece ağır metallerin çevreye yayılmasına neden olur.

Cıva bileşiklerinin toksik etkilerini;(i) değişik hücre reseptörlerine olan ilgileri, (ii) ayrışabilirlikleri, (iii) çözünürlükleri, (iv) dağılım ve (v) atılım gibi çeşitli etkenler ile (vi) kimyasal yapıları arasındaki ilişki belirlemektedir.

Maden atıkları bertaraf edilirken yeniden kullanım, tecrit, katı-sıvı ayrımı, dolgu malzemesi ve kimyasal tepkime gibi yöntemlerden birinin veya birkaçının gerçekleşmesi amaçlanmaktadır. Maden atıklarının yönetiminde bu atıklara uygun kuralların yer aldığı yasal düzenlemelerin

geliştirilmesi gereklidir. Çünkü maden atıklarının özellikleri madenden madene değişkenlik göstermektedir. Maden atıklarının çevre üzerindeki olumsuz etkilerini önlemek amacıyla bu atıklara özgü uygun yönetmeliklerin ivedilikle hazırlanması gerekmektedir.

Ağır metaller ve bunların bileşikleri başta kimyasal proses atıkları olmak üzere, çeşitli emisyon kaynakları aracılığı ile çevreye yayılmaktadır. Bu emisyonlar su ürünlerinde, bitkilerin yaprak ve köklerinde depolanmakta ayrıca çevre havasında da bulunmaktadır. Bu toksik cıva ve cıva bileşiklerinin insanlara geçmesi ve ölüme götürebilecek kadar boyutlara erişmesinin sebebinin, bölge halkının su ürünlerini (bilhassa balıkları) gıda olarak tüketmesinden kaynaklandığı yapılan araştırmalarda da tespit edilmiştir. Minamata'da meydana gelen ve birçok kişinin hastalanmasına hattâ 100'den fazla kişinin ölmesine sebep olan bu olay, cıva ve cıva bileşiklerinin (ağır metallerin) insan sağlığını ne derecede tehdit ettiğini ortaya koymaktadır.

Yerel yönetimler, başta sağlık merkezleri, laboratuvarlar ve sanayi tesisleri olmak üzere çeşitli kurumların katılımı ile bölgesel bazda azaltma programları hazırlamalı ve uygulamaya koymalıdır. Bölgedeki kirlilik belli bir plan dâhilinde azaltılmalı ve önlenmelidir. Cıva kullanımının azaltılması ile ilgili sanayici, bakanlık, yerel yönetimler, sivil toplum örgütü ve vatandaşlarla kampanyalar düzenlemelidir.

Sürdürülebilir kalkınmanın gereği olarak, çevreyle uyumlu madencilik faaliyetlerinin gerçekleştirilmesi şarttır. Bu bağlamda ya madencilik ya çevre dayatmasından kaçınılarak madencilik faaliyetlerinin çevreye en az zarar verecek şekilde planlanması ve yürütülmesi sağlanmalıdır.

Atıkların azaltılmasında temel prensip sırasıyla, kirlilik oluşturmuyacak teknolojilerin seçilmesi, en iyi tekniklerin kullanılması, tekrar kullanılması ve uygun metotla bertaraf edilmesidir. Klor alkali tesisleri cıva atığı oluşturmuyacak, teknolojiler kullanmalıdırlar.

Söz konusu cıva metalinin Türkiye'nin ihracatında önemli bir yerinin olması yani yoğunlukla üretilmesi, kullanılması ve maden işletilmesinin kapatılmasından sonra düzenlemelere uygun olarak atıkların bertaraf edilip-edilmediğinin, insan ve çevreye olan toksisitesi gözönüne alınarak kapatılan Hg maden işletmesinin çevreye ve dolayısıyla insanlara olabilecek maruziyetinin boyutunu göstermek amacıyla sunulan tez çalışması gerçekleştirilmiştir.

Bu amaçla, Konya İli Sarayönü İlçesine bağlı Kurşunlu bölgesinde kapatılan Hg madenine yakın bir göletten "dişli sazan" cinsi balık örnekleri ve bu balık örnekleriyle kıyaslanabilmesi için, kontrol olarak Hg ile kontaminasyonun olmadığı düşünülen, Sarayönü İlçesine bağlı, cıva maden işletmesine uzaklığı 4.6 km olan bir balık üretim tesisinden "alabalık" cinsi balıklar kullanıldı. Balıkların kas dokusunda (insanların en fazla tükettikleri kısım) Hg derişimleri soğuk buhar oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS) kullanılarak tayin edilmiştir. Çalışmada, cıvanın indirgenmesi için SnCl₂ kullanılmıştır. Kontrole göre değerlendirilen sonuçlar ile bölge insanının ve çevrenin maruziyet boyutu gösterilmiş ve elde edilen verilere göre önerilerde bulunulmuştur.

2. GENEL BİLGİLER

2.1.Cıva ve Cıva Bileşikleri, Cıvanın Doğada Bulunması

Cıva oda sıcaklığında sıvı durumda (T erg:-38.89 °C) bulunan metallerden biridir¹. Rengi gümüş beyazıdır. Oda sıcaklığında buharlaşma özelliğine sahiptir². Suda çözünmez, suya oranla 13.55 kat daha ağır, havaya oranla daha yoğundur³. 13.53 g/cm³ yoğunluğu ile ağır metaller grubunun bir üyesi olan cıva, periyodik cetvelin 2B grubunda bulunan bir geçiş elementidir. Yer kabuğunda ortalama 0.08 ppm oranında bulunan cıva, deniz suyunda 3×10⁻⁵ mg/L civarında bulunmaktadır. Doğal cıva içeriği havada 0.005-0.006 ng/m³; bitkilerde 0.001-0.3 µg/g (genelde <0.01 µg/g) seviyelerindedir^{1,4}. Cıvanın fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

1980'li yıllarda dünyada üretilen cıva miktarı yılda 6.796.500 kg'dı ve bu miktarın yılda 1.057.676 kg'ı Amerika tarafından üretilmekteydi. 1985 yılında Dünya'da üretilen cıva miktarı aynı kalmakla beraber Amerika'da üretilen cıva miktarı yılda 570.285 kg'a düşmüştür³.

Tablo 1. Cıvanın fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellik	Mercuric Hg (II) (HgCl ₂)	Metil-cıva (CH ₃ Hg ⁺)	Elemental-cıva (Hg ⁰)
Atomik numara	-	-	80
Moleküler ağırlık	271.5	215.63	200.59
Kaynama noktası		Hg(CH ₃) ₂ 92°C/98.66 Kpa	356.9°C/ 101.32 Kpa
Kimyasal hizmet (CAS) no.	7487-94-7	22967-92-6	7439-97-6
İletkenlik	-	-	0.022 cal.s ⁻¹ .cm ⁻³ . °C ⁻¹
Yoğunluk (spec. ağırlık)	5.4	Hg(CH ₃) ₂ : 3.1874	13.534 g cm ⁻³ 25°C' de
Erime noktası	-	CH ₃ ClHg: 170°C	-38.87°C
Balıklarda biokonsant. Faktörü (BCF)	5000	81.670	
K _{oc} (organik karbon)	Yararsız	DOC eriyebilirlik artışı	Yararsız
logK sediment	3.4-4.1	2.9-3.2 (suda indirgenmiş DOC)	-
logK susp. Özellikler	5.35; 4.8-4.9	5.73	-
logK _{ow}	3.3	1.7-2.54	0.62
Yüzey gerilimi	-	-	475 dyn/cm
Buhar basıncı, Pa	1.87x10 ⁻² 34°C	1.13 20°C MeHgCl	0.16 - 20°C 2x10 ⁻³ - 25°C
Suda çözünürlüğü	69 g/L	1 µg/L	25-30 µg/L

2.2.Cıva Kimyası ve Etki Mekanizması

Yerkabuğunda bulunan ve sürekli serbest hale geçen cıva, eser elementtir ve organik ve inorganik formlarda bulunur¹³ :

- 1.Elementel Cıva (Hg⁰)
- 2.İnorganik Cıva (Hg¹⁺ ve Hg²⁺)
- 3.Organik Metil /Etil Cıva [Hg(CH₃), Hg(C₂H₅)]

Cıva, tuzlarının Hg¹⁺ ve Hg²⁺ formlarında bulunması nedeniyle kendisiyle aynı grupta bulunan kadmiyum (Cd) ve çinkodan (Zn) ayrılmaktadır. Cıvanın elementel formu düşük bir kimyasal etkinliğe sahiptir. Buna karşın cıva-kükürt kolaylıkla tepkimeye girerek

merkaptanları oluşturabilir. Cıva bileşikleri düşük yoğunluklarda bile sülfidril (-SH) grubu içeren enzimleri inaktive edebilir ve bundan dolayı da hücre metabolizması ve fonksiyonlarında rol oynamaktadır. Cıvanın toksik etkilerinin temeli de genel anlamda, cıva-kükürt etkileşmesine dayandırılmaktadır. Cıva, kükürdün yanı sıra fosforil, karboksil, amid ve amin grupları ile de birleşerek hücre membranlarının geçirgenliğini değiştirebilmektedir⁵.

Cıva bileşikleri toksik etkilerini göstermede;(i) değişik hücre reseptörlerine olan ilgileri, (ii) ayrışabilirlikleri, (iii) çözünürlükleri, (iv) dağılım ve (v) atılım gibi çeşitli etkenler ile (vi) kimyasal yapıları arasındaki ilişki belirlemektedir^{5,8}.

2.3.Cıva ve Bileşiklerinin Kaynakları ve Cıvanın Kullanım Alanları

Cıva yüksek buhar basıncı nedeni ile oda sıcaklığında bile kısmen buharlaşabilen bir metaldir. Madencilik sektöründe cıva içeren kayaların kırılması, cıva üretimi esnasında ve katı atık depo sahalarından sızma, atık pillerin rastgele atılması, diş hekimliğinde kullanılan amalgam dolgular ve evde kullanılan cıva içeren aletlerin kırılması sonucunda havada ve sudaki cıva oranlarının yükselmesine neden olmaktadır^{4,9}.

Büyük yakma tesislerinde kömür madeninin yanması ve bakır cevherinin işlenmesi sonucu uçucu hale geçen cıva ve cıva bileşikleri bacadan atmosfere atılır. Yeterli arıtmanın yapılmadığı yüksek yakma tesisleri ve bakır cevheri işleme tesisleri çevresinde uçucu kül içinde bulunan cıvanın toprakta veya yüzeysel sularda birikmesi sonucu cıva yüksek konsantrasyonlara çıkabilir. Amerika Birleşik Devleti'nin (ABD) Minnesota bölgesindeki göllerdeki cıvanın en önemli kaynağı kömür yakan

termik santraller, demir elik sanayi, çöp yakma tesisleri ve evsel atık su arıtma çamurları olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle kömür ve maden cevherlerinde cıva konsantrasyonunun tespit edilmesinde yarar vardır³.

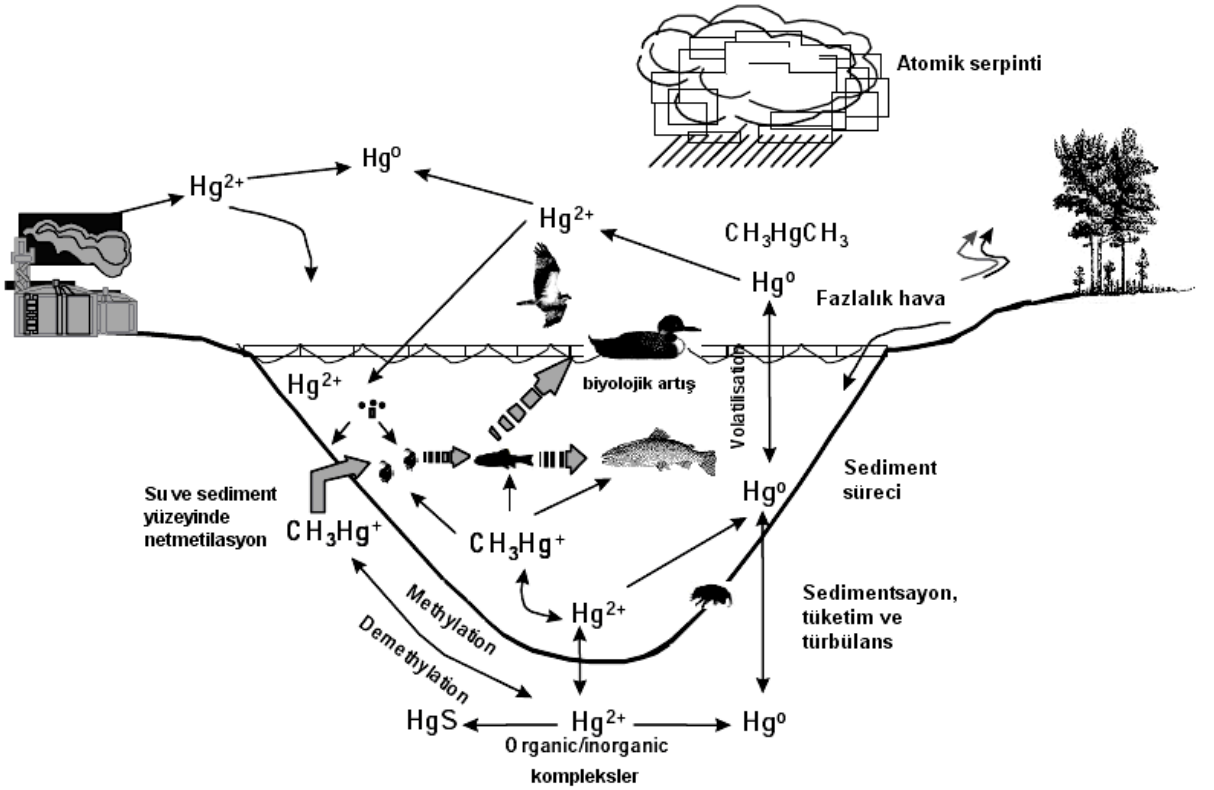
Cıva sanayide yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Fotoğrafçılık, dericilik, boyacılık, tekstil gibi birçok alanın yanı sıra kimya ve orman endüstrileri ve ziraat önemli ölçüde cıva ve cıva bileşikleri ile ilgilenmektedir. Ayrıca cıvanın elementel, organik ve inorganik formları tıpta da dezenfektan, antiseptik, diüretik, herbisit, fungusit ve antiparaziter olarak kullanılmaktadır. Cıvanın sodyum, alüminyum, gümüş, altın ve platin gibi metaller ile amalgam oluşturabilme özelliğinden diş hekimliğinde diş dolgularının yapımında faydalanılmaktadır^{6,10,11}.

2.4.Cıva ve Bileşiklerinin Suda ve Toprakta Daha Zararlı Yapıya Dönüşmeleri

Çeşitli kaynaklardan toprağa ve suya (deniz, göl, yer altı suyu) karışan her türlü cıva maddeleri anaerobik ve aerobik şartlarda bakteriler ve kimyasal reaksiyonlarla çok toksik form olan mono veya dimetil metil cıvaya dönüşürler. Bu maddeler küçük organizmalar (plaktonlar gibi) tarafından absorbe edilir. Küçük canlılar küçük balıklar tarafından yenildiğinde ağır metaller balık vücuduna geçer. Bu madde balıkların dokularında birikir. Küçük balıkları büyük balıklar yer ve metil cıva birikmeye devam eder. Zamanla metil cıva seviyesi en üst değere ulaşır. Metil cıvalı balıklar insanlar tarafından yenildiği zaman vücuda giren metil cıva kana karışır ve kana absorbe olur. Balıklarda bulunan cıvanın %60-90'ı organik cıvadır. Bunun ise %90 mono metil cıvadır. Aynı şartlarda balıklarda bulunan cıvanın ancak %10-15 inorganik cıvadır (Hg^{2+}).

Toprağa karışan cıva biyokimyasal veya kimyasal reaksiyona girerek insan sağlığı ve doğal hayat (bitkiler hariç) için çok zararlı olan metil cıva haline dönüşür. Metil cıva ise bitkiler tarafından absorblanır. Besin zinciri yolu ile insanlara geçer.

Hg, yağmur suları başta olmak üzere atmosferden sucul ekosisteme ulaşır. Atmosferde birikim, en fazla inorganik cıva ile olmak üzere 3 şekliyle de meydana gelir. Hg^{2+} , yüzey sularından döngüye girer ve diğer formlara dönüşür. Önce indirgenir sonra metilasyonla metil cıva ($MeHg$) dönüşür. $MeHg$ da demetilasyonla Hg^{2+} 'e döner. $MeHg$, Hg 'nin en toksik formudur. Partikül tortularla beraber sedimentlere getirilir ve sonra difüzyon ve resüpsansiyonla salınır. Şekil 1'de cıvanın biyolojik çevrimi gösterilmiştir.



Şekil 1. Cıvanın biyolojik çevrimi ¹²

2.5.Cıvanın Emilimi

Metalik cıva daha çok solunum sisteminden, çok az oranda da gastrointestinal kanaldan emilmektedir^{13,14}. Serbest metalik form termometre ve barometrelerde bulunmaktadır. Toksik etkisi sadece solunmasıyla ortaya çıkmaktadır¹⁵. Alveollerde solunan cıva buharının tamamına yakını emilmektedir². Boncuk görünümündeki metalik cıva damlasıyla oynayan çocuklarda cıva buharından etkilenim söz konusu olabilmektedir¹⁶.

Termometre gibi cıvalı araçların kırılmasına yol açan kazalarda, inorganik cıvadan etkilenim söz konusu olabilmektedir. Bunun yanı sıra dişlerdeki amalgam dolgulara çiğneme sırasında uygulanan basınç nedeniyle inorganik cıva etkilenimi olabileceği de ifade edilmektedir¹⁷.

Solunumla alınan inorganik cıva bileşikleri akciğerlerden kolay emilmektedir. Gastrointestinal kanaldan emilimi ise %5-10 düzeyindedir. Organik cıva bileşikleri hem solunum sistemi, hem de gastrointestinal kanaldan emilebilir, ancak yağda iyi çözünmeleri nedeniyle gastrointestinal kanaldan daha kolay emilmektedir^{2,13,14}. Organik cıva bileşikleri deriden çok yavaş emilebilmektedir¹⁶. Metil cıvanın tamamına yakını gastrointestinal kanaldan emilmektedir².

Vücuda absorpsiyonu en fazla olan cıva formu organik cıva $[\text{Hg}(\text{CH}_3), \text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)]$ 'dir. Organik cıva kan-beyin bariyerini geçebilir. Vücuda absorpsiyonu ikinci sırada olan cıva formu elementel cıva (Hg^0)'dir. Vücuda absorpsiyonu en az olan cıva formu ise inorganik cıva (Hg^{1+} ve Hg^{2+})'dir.

Santral sinir sistemine olan afinitelerine göre cıva formları sıralanılacak olursa;

Organik cıva > Elementel cıva > İnorganik cıva

Böbreklere olan afinitelerine göre cıva formları ise,
İnorganik cıva > Elementel cıva şeklinde olmaktadır.

2.6.Cıvanın Vücutta Dağılımı ve Metabolizması

İnorganik cıva kanda plazma ve eritrositlerde bulunur, öncelik olarak böbreklerde depolanır. Organik cıva bileşiklerinin %90'ı hücrelere bağlanır. Organik cıva lipofilik özelliği nedeniyle, kan-beyin bariyeri, plasenta gibi biyolojik zarlardan geçebilir, böylece fetüste ve santral sinir sisteminde depolanır^{2,18}.

Cıvanın vücuttan eliminasyonu oldukça güçtür. Cıva eliminasyonun hızı ve yolu büyük oranda cıvanın metalik, inorganik ya da organik oluşuna bağlıdır. Cıva hangi formda olursa olsun, böbreklere yüksek afinite göstermektedir¹⁴. Böbrekte yüksek konsantrasyonda bulunan inorganik cıva başlıca idrarla atılmaktadır. Bu nedenle eliminasyonu hızlı olmaktadır. İnorganik cıva dışkıyla da önemli miktarda atılır^{2,13}. Terle de bir miktar atılmaktadır².

Organik cıva bileşikleri gastrointestinal kanaldan emildikten sonra plazma proteinlerine ve hemoglobine bağlanır. Karaciğer ve böbrek hedef organlardır. Böbrekte proksimal tüp epitel hücrelerinde depolanmakta, atılımı glomerüler filtrasyondan çok tübüler sekresyonla olmaktadır. Bir miktar gaitayla, kısmen de safra ile atılmaktadır^{2,19}.

Cıvanın önemli bir özelliği organizmada ve besinlerde birikebilmesidir. Bu özelliğe “biyolojik konsatrasyon (biyomagnifikasyon)” denilmektedir. Biyomagnifikasyon, bazı ağır metallerin organizmadaki biriken miktarının besin zinciri içinde artmasıdır. Cıvanın tüm formları değişik düzeylerde birikebilmekle birlikte, metil cıvanın birikimi hepsinden fazla olmaktadır. Metil cıva balık dokusuna çok güçlü bağlandığı için yarılanma ömrü uzundur. Bu nedenle balık yaşlandıkça biriken miktar artar^{20,21}. Metil cıvanın yarılanma ömrü 70 gün iken inorganik cıvanın yarılanma ömrü 40 gündür^{16,18}.

Cıva ve oluşturduğu bileşiklerin emilim, dağılım ve vücuttan atılımları, metalin kimyasal yapısına bağlı olarak oldukça değişiklik göstermektedir. Genellikle elementel cıvanın barsak yoluyla emilmediği ve atmosferden sülfid veya oksit formları şeklinde alınan cıvanın da zehirlenme ve orta şiddetli diürece yol açtığı belirtilmiştir. Ancak elementel cıvanın çok miktarda alınmasından sonra belirtilerin ortaya çıkmadığı durumlar da bildirilmiştir. Bununla birlikte, solunan cıva buharı yeterli düzeydeyse, cıva zehirlenmeye neden olacak şekilde hemen oksitlenmektedir. Solunan cıva buharı akciğerleri kısa sürede terk ederken, cıva dokularda büyük bir olasılıkla da merkaptid formunda kademeli olarak birikmektedir. Cıvanın serbest formda bulunduğu bakır amalgamlı diş dolgularından vücuda sürekli olarak eser miktarda cıva girdiği, buna karşın bağlı formda yer aldığı, kalay-gümüş (Sn-Ag) amalgamlı dolgulara pratik olarak bu durumun söz konusu olmadığı bildirilmiştir^{6,10, 22,24}.

Çözünebilir inorganik cıva bileşikleri ağız yoluyla alındığında, dolaşıma kolaylıkla katılmalarına karşın vücuda giren cıvanın çoğu barsakta ve sindirim sistemine ait diğer mukozalarda tutulmaktadır.

Kalomel gibi çözünemeyen inorganik cıva bileşikleri ise çözünür ve emilir hale gelebilmek için oksidasyona uğramaktadır. Cıva kana geçtiği anda eritrosit ve plazma alfa globulinleri arasında eşit bir oranda dağılırken sonradan ikisinden birine doğru yönelmektedir. Cıva iyonu kandan tekrar dokulara kolayca geçer ve birkaç saatte başta böbrek olmak üzere sırasıyla karaciğer, kan, kemik iliği, dalak, üst solunum mukozaları, barsak mukozaları, deri, tükrük bezleri, kalp, iskelet kası, beyin ve akciğerde bulunur¹¹.

Cıvanın vücuttan atılımı, emilimin hemen sonrasında esas olarak böbrek ve barsaktan, daha az miktarda da safra ve tükrük yoluyla olmaktadır. Sıçanlarda cıva atılımının en azından bir kısmı uçucu elementel formda, hem akciğer hem de deri yoluyla gerçekleşmektedir. Özellikle beynin cıva içeriğindeki düşüş çok yavaş olmaktadır. Cıvanın çoğu miktarı uygulamadan sonraki ilk 6 gün içinde de vücuttan atılmaktadır. Fakat aylar hatta yıllar sonra bile eser miktarda organizmada bulunabilmektedir¹¹.

Cıvanın birikimi, uygulanan cıva bileşiğine göre değişirken, aynı cıva bileşiğinin birikimi, hayvan türleri arasında da farklılık göstermektedir. Böbrek, inorganik cıva bileşiklerinin hemen her durumda, en yüksek yoğunluklarda biriktiği tek organ durumundadır. Subselüler düzeyde ise birikim, cıvaktorür uygulaması sonrasında lizozom ve peroksizomlarda olmaktadır^{5,25,35}.

2.7.Cıva ve Bileşiklerinin Biyolojik Etkileri

Cıvanın etkileri, hangi yolla ve hangi formunun alındığına bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Bu etkiler akut olarak ortaya çıkabileceği

gibi, daha uzun süreli etkilenimde kronik biçiminde de kendini gösterebilmektedir.

Akut cıva etkileniminde, ciddi hava yolu iritasyonu, kimyasal pnömonisi, ağır vakalarda ise akciğer ödemi oluşmaktadır. İnorganik bileşiklerin ağızdan alınması, kusma, kanlı ishal, mide ağrısı gibi gastrointestinal sistem hasarına bağlı semptomlara neden olmaktadır. Daha sonra böbrek fonksiyon bozukluğu ve şok gelişebilmektedir^{2,16}. Gastrointestinal kanama sık görülen bir komplikasyondur¹⁹. Cıva bileşikleri deride lokal iritasyona neden olabilmektedir. Kronik intoksikasyon belirtileri cıva etkileniminin birkaç haftasından sonra ortaya çıkmaya başlamaktadır. Semptomlar etkilenim derecesi ve cıva türüne bağlıdır. Ağız boşluğu, sinir sistemi ve böbreklere ait semptomlar olabilmektedir².

Nefrotoksik etkiler sonucu ortaya çıkan proksimal tübül hasarı nedeniyle $\beta 2$ mikroglobülin tipi küçük moleküllü proteinlerin idrarla atılımında artış olur. Cıva bileşiklerinin yol açtığı glomerül bazal membranına karşı otoimmün reaksiyon, glomerüler hasara neden olur. Cıvaya bağlı nefrotik sendromun nedeni de otoimmün reaksiyondur². Cıva intoksikasyonu olanlarda, cıva ile kontamine ilaçları ya da kozmetikleri kullananlarda membranöz glomerulonefrit gözlenmiştir³⁶.

Özel bir cıva etkilenimi çocuklarda “pembe hastalık (pink disease)” ya da “akrodini” denilen farklı bir sendroma yol açmıştır. Bu sendrom dişlerin çıkmasını çabuklaştırmak için klomel (cıva klorür; $HgCl_2$) içeren toz kullanan çocuklarda tanımlanmıştır. Etkilenen çocuklarda yaygın döküntü ortaya çıkmaktadır. El ve ayakların kızılımsı renkte ve pul pul soyulmuş görünümde olması tipiktir. Bunlara ek olarak huzursuzluk, uyku düzeninde bozukluk, büyüme geriliği, terlemede artış ve fotofobi görülmektedir. Yaklaşık 30 yıl önce oldukça sık rastlanan bu duruma,

dişlerin çıkmasını çabuklaştıran cıvalı tozların neden olduğu saptanmış ve kullanımları yasaklanmıştır².

Cıva hem periferik, hem de santral sinir sisteminde hasara yol açabilmektedir. Cıva buharı etkileniminde en duyarlı yapı santral sinir sistemidir. Santral sinir sistemi etkileniminde eretizm, intansiyonel tremor ve gingivit izlenmektedir. Huzursuzluk, irritabilite, uykusuzluk, dikkatini toplamada güçlük, hafıza zayıflığı, depresyon, çekingenlik, olaylar karşısında aşırı duyarlılık, endişe, günlük gereksinimlere karşı umursamazlık, eretizm oluşturan psikolojik bileşenlerdir. Ana özellik hafıza zayıflığıdır. Buna baş ağrısı, baş dönmesi, huzursuzluk da eklenebilir^{2,37}. Parmaklar, göz kapakları, dudaklar ve dildeki ince tremoru, zamanla kol ve bacaklarda ortaya çıkan kasılmalar izlemektedir².

Bazı araştırmacılar tarafından, sıçanlara enjekte edilen cıvanın karaciğer hücrelerinin lizozomlarında biriktiği ve hidrolitik enzimlerin salgılanmasını arttırdığı ve bunun da hücrel toksisitenin nedeni olduğu iddia edilmiştir. Yapılan bazı araştırmalarda ise subletal dozlarda enjekte edilen cıvaklorürün serum laktat dehidrogenaz (LDH) ve eritrositlerdeki aminolevulinik asit dehidrataz (ALAD) düzeylerini düşürdüğü, Ca^{+2} emiliminde etkin rol oynayan böbrek korteksine ait Na-K-ATPaz'ı, yine böbrekteki mikrozomal Mg^{+2} Na-K-ATPaz'ı ve duodenal Ca^{+2} 'ı inhibe ettiği, böbrekteki metalotiyonein düzeyini yükseltirken karaciğerdeki redükte glutatyon (GSH) düzeyini önemli oranda azalttığı, idrarla Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının atılımını arttırarak iyon dengesizliğine yol açtığı, piroksimal alkalin fosfat (AP), malat dehidrogenaz (MDH), AP düzeylerini azalttığı ve beyinde ise noradrenalin ve dopamin düzeylerini yükselttiği gösterilmiştir^{5,25,38,40}.

Çoğu araştırmacılara göre, sıçanlarda güçlü bir nefrotoksin olan HgCl₂'ün uygulamasının yol açtığı etkiler doza bağımlılık göstermekte ve subletal dozları böbreğin özellikle piroksimal tubulus hücrelerinde nekroza neden olmaktadır. Deneysel amaçlı oluşturulan nefrotoksisite de uygulanan dozun yanı sıra böbreğe ulaşan cıvanın düzeyi, cıva bileşiğinin formu, yoğunluğu ve enjeksiyon bölgesi de önem taşımaktadır^{5,27,30,34,35,39,40}.

Yerkabuğunda bulunan ve sürekli serbest hale geçen cıva, esansiyel eser elementtir ve organik ve inorganik formlarda bulunur¹³:

- 1.Elementel Cıva (Hg⁰)
- 2.İnorganik Cıva (Hg¹⁺ ve Hg²⁺)
- 3.Organik Metil /Etil Cıva [Hg(CH₃), Hg(C₂H₅)]

Cıvanın formlarına göre toksisitesi de farklıdır:

2.7.1.Elementel Cıva (Hg⁰) : Elementel cıva normal oda sıcaklığında sıvı halde, ısıtıldığında ise hızla buharlaşabilen bir metaldir. Hg⁰, doğal olarak çevrede bulunur ve volkanik erüpsiyon ile doğaya karışır. Hg⁰'nin insanlar için en toksik olduğu hali gaz halinde olduğu zamandır. Hg⁰'ya maruziyetin nedenleri en çok mesleksi maruziyet ve Hg dumanıdır⁵⁹. Hg⁰'a maruziyetin belirtileri; öksürük, ateş, dişeti iltihabı, hafıza kaybı, uykusuzluk ve aşırı utangaçlıktır⁶⁰. Hg⁰'nin % 80'den fazlası akciğerler tarafından absorbe edilir. Oksitlenmiş Hg⁰ beyin, karaciğer ve böbrek korteksinde birikir. Biyotransformasyona uğrayan Hg⁰, Hg²⁺ olarak beyin korteksinde birikir ve toksik etkilere neden olur. Hg⁰ asıl olarak idrar ve dışkı ile atılmasına rağmen az da olsa nefes ve ter yoluyla da vücuttan atılır. Başlıca 3 temel etkisi vardır; gingivitis, sinir sistemi hasarı (titreme, yürüme güçlüğü), mental ve ruhsal değişiklikler (Eretizm; aşırı duyarlılık, unutkanlık ve çekingenlikle karakterize hastalıktır).

2.7.2.İnorganik Cıva (Hg¹⁺ ve Hg²⁺): İnorganik Cıva (I-Hg) bileşiklerinin vücuda absorpsiyonu azdır. Kan beyin bariyerini geçemez. İnorganik cıva bileşikleri birçok ülkede Hg zehirlenmesine neden olan önemli bir kaynaktır. I-Hg bileşikleri, ilaçlar, antiseptik kremler, diş tozları ve cilt kremlerinde kullanılmıştır. Günümüzde bu ürünlerin çoğu halen kullanılmaktadır⁶¹. Bazı cilt kremleri % 6-10 oranında cıvaktorür veya bir cıvaktorür bileşiği olan klomel içerir. I-Hg bileşikleri; uykusuzluk, yorgunluk, kilo kaybı, aşırı terleme, salya akıntısı ve böbrek bozukluklarına neden olur⁶². Klomel gibi inorganik cıva tuzlarının diş tozlarına eklenmesi sonucu immunoalerjik reaksiyonlar bildirilmiştir⁶³.

I-Hg'ya maruziyet sonucu en önemli toksik sonuçlar Kawasaki'de görülmüştür ve bu toksik sonuçlar Kawasaki hastalığı olarak bilinir; dudaklarda çatlama, taşikardi, farenjit, avuç içi terlemesi bu hastalığın semptomlarıdır. I-Hg bileşikleri, çocuklar ve bebeklerde yetişkinlere göre çok daha hızlı emilim oranına sahiptir⁶⁴. Ayrıca Kawasaki hastalığı göstermiştir ki; I-Hg bileşiklerine maruz kalanların idrarında Hg konsantrasyonu, kontrol grubundakilerin idrar Hg konsantrasyonuna göre çok daha yüksektir⁶⁵.

Şapka üretiminde çalışanlarda inorganik cıva etkilenimine bağlı sinirlilik, iritabilite ve daha az duygusal davranma gibi psikolojik semptomlarla birlikte, dermatit, gingivitis ve stomatit saptanmıştır¹⁶.

2.7.3.Organik Metil /Etil Cıva [Hg(CH₃),Hg(C₂H₅)] : Vücuda absorpsiyonu fazladır. Kan beyin bariyerini geçer. Organik cıva bileşikleri olan alkoksialkil ve aril bileşikleri kararsız oldukları için inorganik cıva bileşiklerine benzer etkilere sahiptir. Metil cıvanın da içinde bulunduğu, organik cıva bileşiklerinin başka bir grubu olan alkil cıva bileşikleri ise

genellikle nörolojik hastalığa yol açmaktadır. Etkilenim ile semptomların ortaya çıkması arasında tipik bir zaman aralığı vardır. Erken dönemde parestezi gibi duyuşal semptomlar gözlenmektedir. Parestezi ekstremiteilerin distalinden, parmaklardan başlayarak, dile ve özellikle ağız çevresine doğru ilerlemektedir. Daha sonra motor fonksiyonlardaki bozulma sonucu ataksi ve disfazi ortaya çıkmaktadır. Serebellar ataksi organik cıva intoksikasyonlarının tamamına yakınında vardır. Yürüme bozukluğu ve disartri görülür. Görme alanında daralma organik cıva intoksikasyonunun değişmez bulgusudur. Bu bulgu olmadan tanı koymak oldukça güçtür. Ağır olgularda körlük oluşmaktadır. Giderek tam duyma kaybına doğru ilerleyen duyma hasarı da sık görülür. Tremor, atetoz ve rijidite de görülebilir^{16,37,41}.

Çocuklar metil cıvadan erişkinlere göre daha fazla etkilenir². Cıvanın prenatal etkileri de önemlidir¹⁶. Metil cıva gebelik sırasında anneden bebeğe geçebilir¹⁷. Kordonda MeHg konsantrasyonu anne kanındakine göre daha yüksektir. Cenin beyinde MeHg konsantrasyonu anne kanından 5-7 kat daha fazladır⁶⁵. Konjenital metil cıva intoksikasyonu, annede sadece minör semptomlar olmasına rağmen, çocukta serebral palsiye yol açabilmektedir². Gebe kadınlar cıvadan çok az etkilenirken, fetüslerde çok belirgin toksik etkilenim bulguları görülmüştür. Prenatal dönemde etkilenen çocuklarda ağır nörolojik ve psikolojik bozukluklar gözlenmiştir. Serebral palsy, mental retardasyon, körlük, sağırılık, konuşma ve motor koordinasyon bozukluğu sıklıkla bildirilmiştir. Fakat konjenital malformasyonlar nadirdir⁴².

Cıva etkileniminde annede önemli bulgu saptanmazken, bebeklerde ciddi nörolojik bulguların görülmesi fetal beyin dokusunun duyarlılığını kanıtlamaktadır. Metil cıvanın gelişmekte olan fetüse toksik etki yaptığı kesin olarak saptanmıştır¹⁵.

Organik cıva bileşiği olan EtHg tiyomersal formunda topik antiseptik olarak ve çocuklara da vurulan aşılarda koruyucu olarak kullanılmıştır. Tiyomersal % 49.6 oranında Hg içerir ve EtHg ve tiyosalisilat'a metabolize olur. Normal bir çocuk aşısı her 0.5 ml için 12.5-25 mg oranında Hg içerir. Önerilen dozlarda tiyomersal içermesine rağmen bu aşıların kullanılmasından sonra nadir lokal hipersensitivite reaksiyonları bildirilmiştir⁶⁶. Bu reaksiyonların görülmesinin üzerine Temmuz 1999'dan sonra USA ve İtalya gibi bazı Avrupa ülkelerinde tiyomersal içeren aşılar yasaklanmıştır. Fakat gelişmekte olan ülkelerde bu tip aşılar halen kullanılmaktadır. Son yıllarda EtHg'nin dikkat eksikliği, hiperaktivite otizm spektrum bozukluğuna neden olduğu anlaşılmıştır⁶⁷. Yüksek dozda EtHg'nin, MeHg gibi toksik etkileri olduğu ancak düşük dozlarda bu toksisitenin görülmediği anlaşılmıştır^{66,68}. Yeni çalışmalar EtHg'nin nörotoksik etkisinin MeHg'dan daha az olduğunu ortaya koymuştur⁶⁹. İnsan nöronları kullanılarak yapılan bir deneysel çalışmada tiyomersalin hücre zarının geçirgenliğini değiştirdiği ve DNA kırıklarına yol açtığı anlaşılmıştır⁷⁰.

Cıvaya bağlı zehirlenmeler akut, kronik ya da subakut tipte meydana gelmektedir. Akut zehirlenmeler, genellikle ilaç formundaki inorganik cıva bileşiklerinin ağız yoluyla aşırı dozda alınmalarının bir sonucu olsa da bazen elementel cıvanın solunmasıyla, organik cıva bileşikleri ve cıvalı merhemlerin lokal uygulanmaları ile de oluşabilmektedir. Zehirlenme, metalik cıva buharının solunması ya da organik cıva bileşikleri nedeniyle meydana gelmişse uyuşukluk, ateş, öksürük, hızlı soluma, siyanoz, ishal, pnömoni, amfizem, pnömotoraks ve hemoraji görülür. Eğer inorganik cıva bileşiklerinden kaynaklanan bir zehirlenme ise belirtileri, gingivitis, stomatitis, diş kayıpları, uyuşukluk, titreme, konvülsiyon, burun kanaması, kuyruk rotasyonu, alopesi ve anüridir^{6,11,28}.

Kronik zehirlenme ise genellikle endüstriyel kaynaklıdır ya da cıvanın tıbbi amaçlı kullanımıyla ortaya çıkmaktadır. Sedef hastalığı tedavisinde tercih edilen cıvalı merhemler de zehirlenme nedeni olabilmektedir. Kronik zehirlenme belirtileri, gingivitis, stomatis, diş kaybı, kolitis, nefritis, iştahsızlık, beslenme bozukluğu, anemi, hipertansiyon, titreme ve bitkinliktir^{5,11,22,40}.

Cıva zehirlenmelerinin bir başka türü de subakut zehirlenmeleridir. Bu tip zehirlenme, genellikle yanlış ilaç tedavisinden kaynaklanmaktadır. Belirtileri de sinir sistemine ait olanlar dışında kronik tip zehirlenmeye benzemektedir¹¹.

2.8.Cıva Maruziyeti

İnsanların değişik yollarla cıvaya maruziyeti söz konusudur.

2.8.1. Besinler Yoluyla Olan Maruziyet: Organik cıva bileşiklerinden etkilenim kontamine balık ve diğer deniz ürünlerinin yenmesi ile olmaktadır¹⁶. Balıktaki total cıvanın %70-90'ı bir organik cıva bileşiği olan metil cıvadır⁴³. Bir dönem bu bileşiklerin pestisit olarak kullanılması sonucu da etkilenimler gözlenmiştir².

2.8.2 Mesleki Maruziyet: Kullanılan cıvanın işyeri ortamına yayılması nedeniyle ortaya çıkmaktadır². Bu tür etkilenim inorganik ya da metalik cıva bileşikleriyle olmaktadır^{13,16,18}.

2.8.3. Çevresel Kontaminasyon Nedeniyle Olan Maruziyet: Çevreye salınan cıvanın ana kaynağı, endüstride kullanılan cıvadır. Bu salınım başlıca kanalizasyon suları aracılığıyla olmaktadır. Cıvanın endüstride ve

endüstri dışı pek çok alanda yaygın olarak kullanılması, özellikle su kaynaklarının kirlenmesine yol açar^{2,13,14}. Kâğıt, selüloz, pestisit vb. üretimleri yapan fabrikalar nedeniyle nehir ve körfezlerin kirlenmesine bağlı bölgesel sorunlar yaşanmaktadır. Evlerde kullanılan cıva içeren boyalar da bir etkilenim kaynağıdır⁴⁴. Bu tip etkilenim de inorganik ya da metalik cıva bileşikleriyle olmaktadır^{13,16,18}.

2.8.4. Diş Dolgu Maddesi Olarak Kullanılan Cıvaya Bağlı Maruziyet:

Cıvanın diğer metallerle yaptığı alaşımlara amalgam denilmektedir. Amalgam diş dolgularından, özellikle yüksek basınca maruz kalan molar dişlerden, düşük miktarlarda cıva salınır². Ancak günümüzde cıvalı amalgamların kullanımı giderek azalmaktadır. Karahalil ve arkadaşlarının, yaşları eşleştirilmiş 20 diş hekimi ve 9 kontrol grubu arasında 2005 yılında yaptıkları, idrar atılımlarını soğuk-buhar atomik absorpsiyon spektrometrisi yöntemiyle (CV-AAS) ölçtükleri bir çalışmaya göre; diş hekimlerinin idrar örneklerindeki Hg konsantrasyonunun, kontrol grubundakilerin idrar örneklerindeki Hg konsantrasyonuna göre 3 kat daha fazla olduğu gösterilmiştir (6.2 ± 3.5 ve 1.97 ± 0.9 $\mu\text{g/L}$) ($p < 0.001$). Bu çalışma, amalgam hazırlama sırasında dişhekimlerinin Hg'ya maruz kaldıklarını ve hazırlama ve uygulama sırasında korunma önlemlerinin alınması gerektiğini göstermektedir⁵⁸.

2.9.Cıva Atıklarının Azaltılması ve Cıva Etkilerinden Korunma

Başta Çevre ve Orman Bakanlığı olmak üzere Sağlık Bakanlığı, Sanayi Bakanlığı, İthalat ve İhracattan sorumlu kurumlar, Yerel Yönetimler ve sağlık kuruluşları cıva ve bileşiklerinin kullanımının azaltılması ile ilgili plan ve programlar hazırlamalı, cıva kullanımında azaltmaya gidilmelidir.

Yerel yönetimler başta sağlık merkezleri, laboratuvarlar ve sanayi tesisleri olmak üzere çeşitli kurumların katılımı ile bölgesel bazda azaltma programları hazırlamalı ve uygulamaya koymalıdır. Bölgedeki kirlilik belli bir plan dâhilinde azaltılmalı ve önlenmelidir. Cıva kullanımının azaltılması ile ilgili sanayici, bakanlık, yerel yönetimler, sivil toplum örgütü ve vatandaşlarla kampanyalar düzenlemelidir.

Atıkların azaltılmasında temel prensip sırasıyla, kirlilik oluşturmayacak teknolojilerin seçilmesi, en iyi tekniklerin kullanılması, tekrar kullanılması ve uygun metotla bertaraf edilmesidir. Klor alkali tesisleri cıva atığı oluşturmayacak, teknolojiler kullanmalıdırlar.

Hastanelerde cıva ve bileşikleri hem ölçüm hem de analiz amacı ile kullanılmaktadır. Dolayısıyla hastanelerde oluşan hem tıbbi atıklarda hem de atık sulara cıva bulunması kuvvetle muhtemeldir. Hastanelerde ve sağlık merkezlerinde cıva içeren aletler yerine alternatifleri kullanılmalıdır. Benzer şekilde evlerde ve işyerlerinde cıva içeren sağlık aletleri kullanımdan kaldırılmalıdır. Diş hekimliğinde cıva ile kirlenmiş atıklar ayrı olarak toplanmalı ve yakma tesislerinde bertaraf edilmelidir. Dolayısı ile sağlık kuruluşları cıva ve bileşiklerinin azaltılması ile ilgili planlama ve kampanyalar yapmalıdırlar. Benzer şekilde sağlık laboratuvarlarında da cıva ve bileşiklerinin azaltılması ile ilgili planlama ve kampanyalar yapmalıdırlar. Sağlık merkezlerinde çalışanların, hastaların ve halkın eğitimi ile ilgili logolar geliştirilmelidir. Herkese cıva ve bileşiklerini nasıl azaltacağı ve cıvanın sağlık üzerine etkileri anlatılmalıdır. Cıvalı aletler yerine cıva içermeyen veya daha az içeren alternatiflerinin ne olduğu öğretilmelidir. Cıva ile ilgili e-mail yolu ile bilgiler gönderilmelidir ⁵⁸

2.10.Maden Atıklarının Bertaraf Edilmesi

Maden atıkları bertaraf edilirken aşağıdakilerden birinin veya birkaçının gerçekleşmesi amaçlanır:

i. Yeniden Kullanım: Madencilikte atık olarak nitelendirilen birçok madde, uygun yerlerde kullanılması durumunda yararlı hammadde olarak değer kazanabilir. Dolayısıyla, atıkların, mümkün olduğu durumlarda yeniden değerlendirmeye olanak tanıyacak şekilde bertaraf edilmesi ve projelerin bu doğrultuda yapılması gerekir.

ii. Tecrit: Atıkların, doğrudan veya bir etkileşim sonucu çevreyi kirletmesi sözkonusu ise tecrit edilmeleri gerekir.

iii. Katı-Sıvı Ayırımı: Birçok durumda, çamur şeklindeki atıkların içerdiği katı ve suyun birbirinden ayrılması bertaraf yönteminin ana amaçlarındanıdır.

iv. Dolgu Malzemesi: Özellikle katı atıkları madencilik faaliyetleri sırasında, çevre düzenlemesinde veya yol yapımı gibi işlerde dolgu malzemesi olarak kullanmak atık yönetimi ekonomisi yönünden oldukça önemlidir. Değişik boyutlardaki atıklar, madencilik faaliyetleri sırasında, yeraltı ocaklarında, atık barajı seti yapımında veya su yollarının düzenlenmesinde dolgu malzemesi olarak kullanılabilir. Madencilik endüstrisinde oldukça yeni bir teknoloji olan macun dolgu (paste fill) sistemi yeraltı madenciliğinde tahkimat teknolojisinin önemli bir parçası olmuştur.

v. Kimyasal Tepkime: Atıklar; ağır metal, çöktürme, siyanür parçalama ve asit kaya sızıntısının nötürleştirilmesi uygulamalarında olduğu gibi özel olarak kimyasal işleme tabi tutularak, istenilen özelliklere sahip olması sağlanır⁷³. Madencilikte kullanılan atık bertaraf yöntemlerini; atığın türü, uygulanan yöntemin amacı, yeri, yerleşimi, yapım biçimi ve su deşarjı durumuna göre değişik sınıflara ayırmak mümkündür.

Atık bertaraf yöntemleri aşağıda verilmektedir:

2.10.1. Yerüstü Bertaraf Yöntemleri: Setlendirilmiş baraj ve havuzlar, doğaya geri kazandırılan kuru atık depoları, işlenmiş liç yığınları, açık ocak çukurları, özel olarak kazılan çukurlar başlıca yerüstü atık bertaraf yöntemleridir⁷¹.

2.10.2. Yeraltı Ocaklarında Atık Bertarafı: Kazıdolgu ve oda-topuk maden işletme yöntemlerinde gerekli olan dolgu malzemesi atıklardan sağlanabilir. Genellikle suyunu kolay bırakan iri veya kumsu atık kullanılırken son zamanlarda gelişen teknolojiye paralel olarak macun dolgu adı verilen basınçlı filtre ile suyu iyice alınmış çimento katkılı kuru çamurlar da hem tahkimat hem de atık bertarafını aynı anda sağladığı için başarıyla kullanılmaktadır^{72,73}.

2.10.3. Derin Deniz Deşarjı Atık Bertarafı: Cevher zenginleştirme atıkları için kullanılan bir yöntemdir. Bu bertaraf yönteminde atıklar deniz veya okyanuslarda kıyıdan uzaktaki derin zonlara bırakılır. Denizin yakın ve derin, yağışın çok, buharlaşmanın az, yerüstü atık bertaraf yöntemlerinin riskli olduğu bölgelerde uygulanır⁷¹.

2.10.4. Nehir ve Göl Deşarjı Atık Bertarafı: Günümüzde birçok ülkede çevresel duyarlılığın artmasıyla terk edilen bir bertaraf yöntemidir⁷³.

Düğme cıvalı pillerin ağırlığının %20-40'ı cıva oksittir. Kullanılmış cıva oksit piller tehlikeli atıklar sınıfına girer. Bir düğme hücre cıva oksit pili, 800.000 litre içme suyunu kirletir. Yani 800.000 litre içme suyunu cıva kirleticisi bakımından standartların üzerine çıkartır³.

Sağlık kuruluşlarında aşağıdaki tablo 2'de verilen alternatif lambalar kullanılarak cıva atığını minimize etmek m¼mk¼nd¼r. Sağlık kuruluşlarımızın bununla ilgili senaryosu olmalıdır.

Tablo 2. Cıva içeren tıbbi aletler ve alternatifleri³

Cıva İçeren Tıbbi Aletler	Alternatifler
Sphygmomanoeters	Elektronik vakum g¼stergesi Genişleme Anaeroid Modeller
Termometreler	Elektronik (digital) Genişleme Sıcaklık şeritleri Tympanic Gallistan Kırmızı amp¼l Anaeroid Modeller
Cantor T¼bleri Besleme T¼bleri Miller Abbot T¼bleri	Tungsten-ağırlaştırılmış t¼bler
Hemşirecilik ink¼bat¼r termostatları	Cıva yerine alkol içeren termostatlar
Lambalar	Normal Glow Lightlar D¼ř¼k sodyumlu buhar t¼bleri (sarı) Optikler Y¼ksek Enerji Uzun ¼m¼rl¼ Işıklar
Hemşirecilik ink¼bat¼r termostatları	Cıva yerine alkol içeren termostatlar
Termostatlar	Elektronik modeller Snap switchler

Sağlık kuruluşlarında kullanılan cıva ve bileşiklerine alternatif maddeler aşağıda tablo 3’de verilmiştir.

Tablo 3. Cıva içeren kimyasallar ve alternatifleri³

Cıva İçeren Kimyasallar	Alternatifler
Cıva (II) Klorür	Çinko Formalin
Zenker Çözeltilisi	Çinko Formalin
Histological Fixatives	Dondurma-kurutma
Cıva (II) oksit	Bakır Kataliz
Cıva (II) klorür	Magnezyum klorür/sülfürik asit
Cıva (II) Sülfat	Gümüş nitrat/Potasyum/krom(3) sülfat
Cıva İyodür	Fenat Metodu
Cıva nitrat	Amonyum/bakır sülfat
Mercurokrom	Neosporin Mycin
B5 Çözeltilisi	Çinko Formalin Dondurma Kurutma
Hematokilin	Sodyum İyodat Gill hematoksilin Cıvasız hematoksilin

Özellikle hastaneler başta olmak üzere işyerlerinde, sanayide, okullarda ve konutlarda cıva içeren piller yerine alternatifleri kullanılmalıdır. Tablo 4’de cıva içeren piller ve alternatifleri verilmiştir.

Tablo 4. Cıva içeren piller ve alternatifleri³

Cıva İçeren Piller/bataryalar	Alternatifler
Cıva oksit piller/bataryalar	Lityum piller Çinko hava piller Alkali piller

2.11.Tarihsel Süreçte Cıva Toksisitesi

Cıva toksisitesi ilk çağlardan bu yana bilinmektedir. Cıva değişik hastalıkların tedavisi için kullanılmıştır. Özellikle 16. yüzyılda frengili hastaların tedavisinde kullanılan önemli bir ilaç olmuştur. Üç yüzyıl önce Ramazzini tarafından ayna imalatçılarında mesleki olarak cıvaya maruziyet tanımlanmıştır².

Geçen yüzyıl içinde ise, Minamata-Japonya, Niigata-Japonya, Tokuyama-Japonya, Guizhou-Çin, Faroe Adaları, Seyşel Cumhuriyeti, Ontario-Kanada, Yeni Zelanda ve Irak'ta cıva toksikasyonu olayları yaşanmıştır⁴⁵.

2.11.1. Japonya'nın Minamata Körfezi'nde Yaşanan Hg toksisitesi: Japonya'da 1950'lerde yaşanan epidemik metil cıva intoksikasyonu, organik cıva bileşiklerinin güçlü toksik etkilerinin fark edilmesine yol açmıştır. Japonya'nın güneybatısındaki Minamata Körfezi büyük miktarda cıva içeren endüstri atıkları ile kontamine olmuştur. Körfeze 1932-1968 yılları arasında bir asetaldehit fabrikasının atıkları ile 260-600 ton cıva boşaltılmıştır. Cıva deniz suyundaki canlılar tarafından metil cıvaya dönüştürülmüş, bu da balıklarda ve deniz kabuklularında birikmiştir. Yüksek düzeyde cıva içeren balıkların bölge halkı, özellikle de balıkçılar ve onların aileleri tarafından tüketilmesiyle ölümler, konjenital sorunlar ve yaygın nörolojik hastalık tablosu ortaya çıkmıştır¹⁶⁻⁴⁵⁻⁴⁶. 1953 yılının sonunda önemli nörolojik bozukluklar gözlenmeye başlamış, 1956 yılında bu durum bir epidemiyeye dönüşmüştür. Körfezden avlanan balıklarda oldukça yüksek, 30 ppm'in üzerinde cıva düzeyleri ölçülmüştür⁴⁵.

Minamata Hastalığı 1956 yılında yeni bir sendrom olarak tanımlanmış, ancak bunun cıva zehirlenmesine bağlı olduğu 1959 yılına kadar anlaşılamamıştır⁴⁵.

Metil cıva içeriği yüksek olan balıkların tüketilmesi sonucunda ortaya çıkan nöropati “Minamata Hastalığı” olarak tanımlanmıştır. Cıvanın sudaki konsantrasyonu, sudaki bitki ve hayvanlarda ortaya çıkan biyomagnifikasyon, cıva düzeyi yüksek balıkların büyük miktarlarda ve sürekli tüketimi bu sonucun ortaya çıkmasında etkili olmuştur.

İlk vaka 1953 yılında kayıtlara geçen bir çocuktur. Mortalite hızı 1957’de %32.8 olarak saptanmıştır. Etkilenen çocukların tamamında mental bozukluk, koordinasyon bozukluğu ve yürümede güçlük, erişkinlerin tamamında görme alanı daralması, çiğneme ve yutma güçlüğü saptanmıştır. Minamata Körfezi çevresindeki balıkçı kasabalarında serebral palsi insidansı %1-2 iken, genel popülasyonda %0.06-0.6 arasında olduğu gözlenmiştir. Çocukların saç cıva düzeylerinin yüksek olduğu bulunmuştur⁴⁵.

Minamata Hastalığı ile ilgili tıbbi araştırmaların yapılması için 1978 yılında “Minamata Hastalığı Ulusal Enstitüsü” kurulmuştur. Buraya bağlı olarak da 2001 yılında halka da açık olan “Minamata Hastalığı Arşivi” oluşturulmuştur⁴⁷.

Kesin olarak Minamata Hastalığı tanısı konulan kişi sayısı 2001 yılı ortalarında 2955’tir⁴⁸.

2.11.2. Japonya'nın Niigata Bölgesi ve Takuyama Körfezi'nde Yaşanan Hg Toksisitesi: Bir asetaldehit fabrikasının atıklarının boşaldığı nehirdeki balıkların cıva ile kontamine olması ve bunların tüketilmesi sonucu 1964-1965'te Niigata'da diğer bir epidemik cıva intoksikasyonu olayı ortaya çıkmıştır^{15,45}. Bulgular Minamata Körfezi'ndekilerle benzer olup hastaların saç, kan ve idrar cıva düzeyi yüksek bulunmuştur⁴⁵.

İki klor alkali fabrikasının atıkları ile Tokuyama Körfezi 1952-1975 yılları arasında yoğun bir cıva kirliliği yaşamıştır. Balıkçılık faaliyetleri 1973 yılında yasaklanmış, ancak 1983 yılında tekrar başlayabilmiştir⁴⁵.

2.11.3. Çin'in Guizhou Bölgesinde Yaşanan Hg Toksisitesi: Bir asetik asit fabrikasından yakındaki nehre, 1971–2000 yılları arasında büyük miktarda, cıva içeren atık boşaltılmıştır. Tarım arazileri yoğun biçimde kirlenmiştir. Ancak bunun canlılar ve insan sağlığı üzerine yaptığı etkiler bilinmemektedir⁴⁵.

2.11.4. Kanada'nın Ontario Şehrinde Yaşanan Hg Toksisitesi: Kloralkali fabrikasından kaynaklanan cıva kirliliğine bağlı olarak 1960'larda balıkçılarda nörolojik bulgular ortaya çıkmıştır. Ancak bu Minamata Hastalığı olarak adlandırılmamıştır⁴⁵.

2.11.5. Faroe Adaları, Seyşel Cumhuriyeti ve Yeni Zelanda'da yaşanan Hg toksisitesi: Bu üç ülkede balık tüketimi oldukça fazladır. Buralarda gebe kadınların diyetlerindeki cıva miktarını ve intrauterin cıva etkileniminin nörolojik toksisitesini değerlendirmeye yönelik çalışmalar halen sürmektedir⁴⁵.

2.11.6. Irak'ta yaşanan Hg toksitesi: Metil cıvanın tahıl üretiminde fungusit olarak kullanımı da başka cıva intoksikasyonlarına neden olmuştur. Bunlar içinde en önemlileri, cıva bulaşmış tahılların yenmesi sonucu, Irak'ta 1960'ların ve 1970'lerin başlarında ortaya çıkan iki intoksikasyondur^{16,44}. 1960'ların başında, cıva ile kontamine ekmekleri yiyen yüzlerce kişi hastalanmıştır. En yaygın olarak uykusuzluk, ellerde tremor, disartri ve ataksi gibi nörolojik sisteme ait bulgular ortaya çıkmıştır⁴⁴. 1970'lerin başında ortaya çıkan intoksikasyonda ise, 6530 kişi yatarak tedavi edilmiş, bunların 459'u ölmüştür. Duyu, motor ve bilişsel fonksiyon bozukluğunu içeren nörolojik tablo ortaya çıkmıştır¹⁶.

2.11.7. Diğer Hg toksisiteleeri: Fungusitlerle kontamine tahılların yenilmesi sonucu benzer olaylar İsveç, Guatemala, Pakistan, Irak ve Amerika (New Meksiko) tarafından da bildirilmiştir. Fetal nörolojik etkiler hepsinde Minamata ile benzerdir^{15,49}.

2.12. Balıklarda Cıva Düzeyi

Değişik balıklarda düzey değişmekle birlikte genellikle güvenli tüketim için kullanılan düzey 0.5-1.0 mg/kg (ppm)'dir².

Tarım ve Köyişleri Bakanlığı ile Sağlık Bakanlığı'nın birlikte hazırlamış oldukları "Türk Gıda Kodeksi, Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi Hakkında Tebliğ (Tebliğ No: 2002/63)" incelendiğinde, hamsilerde cıva için kabul edilebilir en yüksek değer 0.5 mg/kg (ppm) olduğu görülmektedir⁵⁰.

Kanada'da deniz ve tatlı su balıklarında izin verilen total cıva düzeyi 0.5 ppm'dir²⁰.

ABD'de ise Gıda ve İlaç Dairesi (Food and Drug Administration-FDA) tarafından izin verilen metil cıva düzeyi 1.0 ppm'dir⁵¹.

Avrupa Birliği de değişik balık türleri için 0.5 ppm ve 1.0 ppm değerlerini kabul edilebilir en yüksek düzey olarak belirlemiştir⁵².

Alınan metil cıva düzeyi haftada 0.2 mg'ı geçmemelidir. ABD'de Çevre Koruma Kurumu (Environmental Protection Agency-EPA) tarafından belirlenen referans doz günlük 0.1 µg/kg'dır². FDA, günlük ve haftalık maksimum cıva alım düzeyini 0.3 mg/hafta ve 0.03 mg/gün olarak belirlemiştir⁵³.

EPA, ortalama cıva konsantrasyonu 0.1-0.15 arasında olan balık ve deniz kabuklularının günlük 10 gramdan daha az tüketilmesini önermektedir. Bu da haftada bir adet balıklı sandviçe denk düşmektedir⁵⁴.

2.13.Konya Bölgesinde Cıva Maden Ocakları

Cıva yatakları genellikle düzensiz şekilde ve devamsızdırlar. Konya bölgesinde Hg maden sahası, iki büyük jeolojik ünitenin birleştiği yerdedir. Bir tarafta Anadolu masifi, diğer tarafta Toros dağlarından ibarettir. Lâdik bölgesindeki cevher yatakları dike yakın, sızma bölgesindekiler ise düşük eğimlidirler.

2.13.1.Kapatılan Kurşunlu Cıva İşletmeleri: Kurşunlu Cıva İşletmeleri fabrikası Konya İline bağlı Sarayönü İlçesinin sınırları içerisinde. Konya'nın 45 km kuzeyinde, Sarayönü ilçesinin kuş uçuşu 15 km güney batısındadır. Konya-Afyon devlet yolunun Konya'dan itibaren 40. km'den batı yönüne ayrılan 5 km'lik ham yol ile Hg işletmesine erişmek mümkündür.

İşletmenin en önemli üretim yerini teşkil eden Sızma sahasındaki Hg ile ilgili madencilik çalışmaları çok eski tarihlere gider. Sherpees'e (1908) göre ilk madencilik Frikyalılar tarafından yapılmıştır⁵⁵.

Bölgede ilk modern madencilik devri 1904 yılında bir çobanın bulduğu taşı bir İngiliz madencisine göstermesi ile başlar. Daha sonra işletme ruhsatını alan İngiliz şirketi büyük ocak çevresinde cevher çıkartıp işlemeye başlamıştır. 1906-1911 yılları arasında 1000 şişe yani yaklaşık 32.500 kg Hg çıkarıldığı tahmin edilmektedir. 1912 yılında İngiliz şirketin işletme ruhsatı iptal edilmiştir.

1954 yılına kadar kayda değer bir çalışma yapılmamıştır. 1954-1964 yılları arasında işletme, şahıslar tarafından işletilmiş ve 10.340 şişe (336.050 kg) Hg üretilmiştir.

Modern anlamda gerçek madencilik 1964 yılında bu sahaların Etibank'a geçmesi ile başlar. Etibank'tan önceki Hg üretimlerine ait kesin rakamlar mevcut değildir. Etibank Hg İşletmeleri 1975 yılında bölgede üretimi durdurmuş ve kısa bir süre sonra da kapanmıştır. Etibank tarafından bölgede üretilen Hg değerleri aşağıda tablo 5'de gösterilmiştir⁵⁵.

Tablo 5. Etibank tarafından Kurşunlu bölgesinde yıllara göre Hg üretim değerleri

YILLAR	CEVHER (Ton)	CIVA ÜRETİMİ (Kg)
1966	2763	6279
1967	1530	1104
1968	20459	-
1969	34587	47403
1970	43448	89458.5
1971	60406	122509.5
1972	71784	80695.5
1973	51515	124027.5
1974	48673	117162

3. GEREÇLER VE YÖNTEM

3.1. Kimyasal Maddeler ve Sarf Malzemeler

Kimyasal Maddeler:

Derişik nitrik asit (Merck UN 2031)

Kalayklorür katısı (Merck UN 3260)

Derişik hidroklorik asit (Merck UN 1789)

Deiyonize su

Azot gazı

Cihazlar:

Etüv

Dijital terazi

Termometre

Manyetik karıştırıcı

Isıtıcı

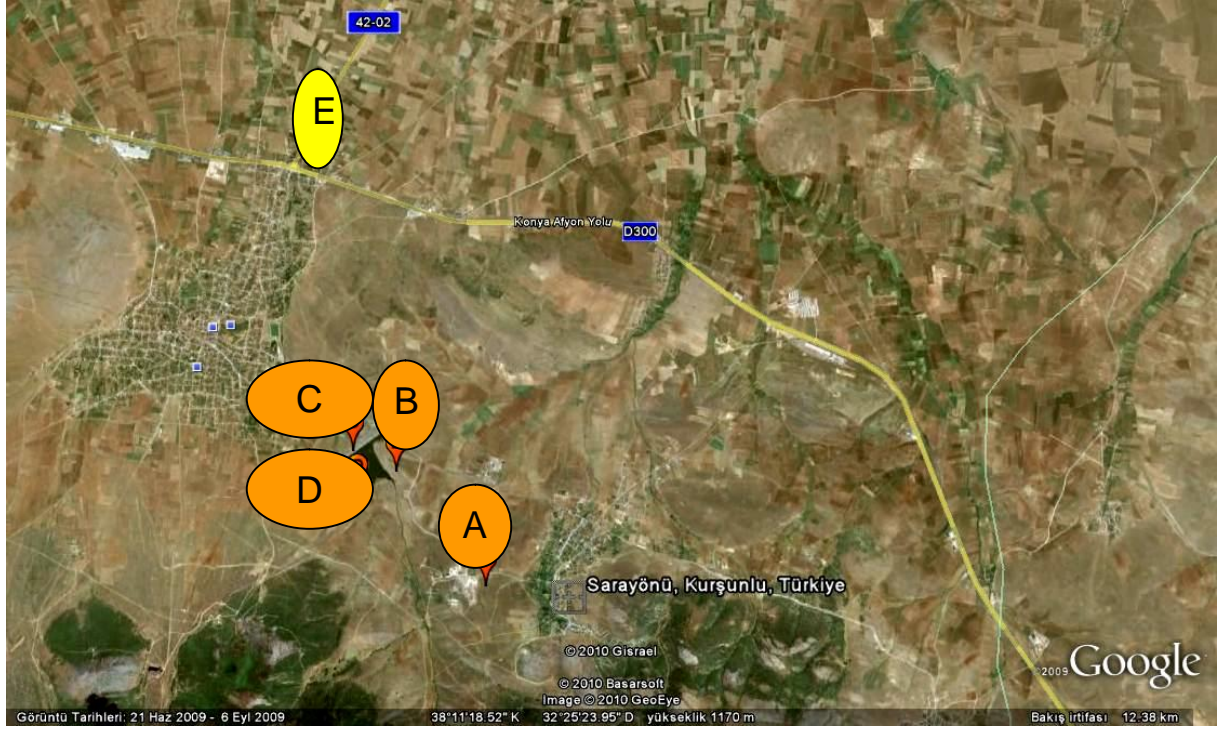
Atomik absorpsiyon spektrometresi

Buzdolabı

Derin dondurucu

3.2. Balıkların Avlanması

Konya İli Sarayönü İlçesine bağı Kurşunlu Bölgesi'nde kapatılan Hg madenine yakın (400m) bir göletten "dişli sazan" cinsi balıklar ve balıkların kıyaslanabilmesi için de Hg ile kontaminasyonun olmadığı düşünölen, Sarayönü İlçesine bağı, Hg maden işletmesine uzaklığı 4.6 Km olan bir balık üretim tesisinden "alabalık" cinsi balıklar olta yardımı ile, özel bir yöntem gere kalmadan avlandı. Balıkların avlandığı bölgeler Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. Balık örneklerinin toplandığı bölgeler

A: Kurşunlu Hg madeni işletmesi

B: Balıkların toplandığı ve Hg ile kontaminasyonun olduğu düşünülen birinci bölge

C: Balıkların toplandığı ve Hg ile kontaminasyonun olduğu düşünülen ikinci bölge

D: Balıkların toplandığı ve Hg ile kontaminasyonun olduğu düşünülen üçüncü bölge

E: Balıkların toplandığı ve temiz olduğu düşünülen bölge

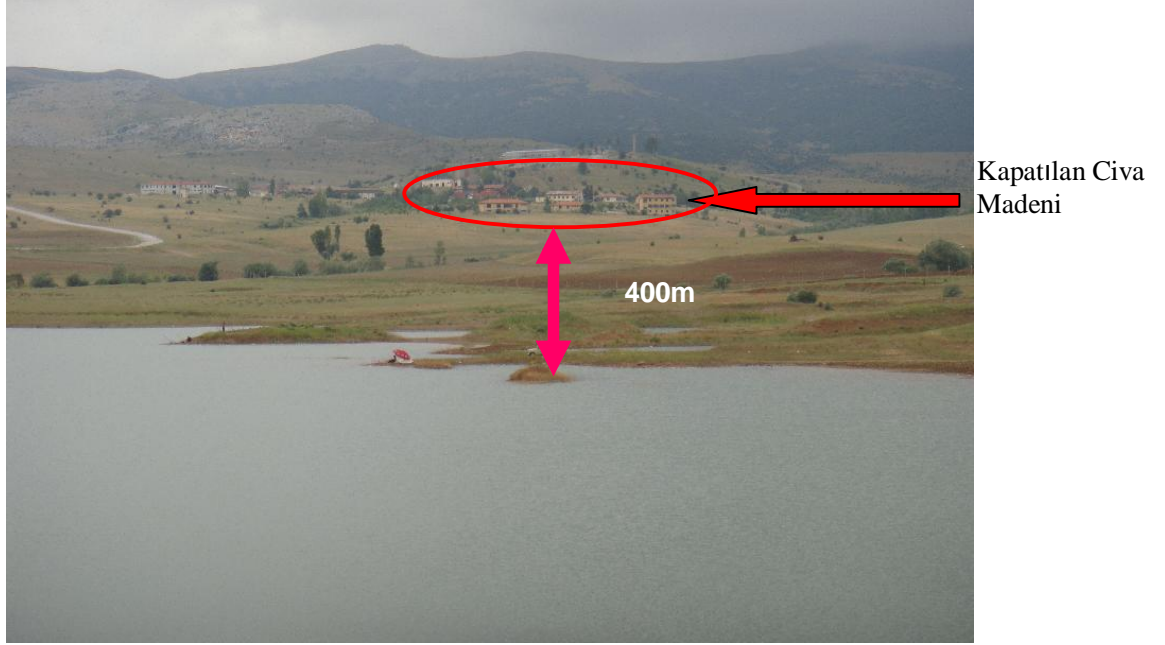
A Bölgesi ile B bölgesi arası ~400 m'dir.

A Bölgesi ile C bölgesi arası ~400 m'dir.

A Bölgesi ile D bölgesi arası ~400 m'dir.

A Bölgesi ile E bölgesi arası 5 Km'dir.

B,C,D bölgeleri ile E bölgesi arası (temiz bölgenin kontamine bölgelere uzaklığı) ~4.6 Km'dir.



Şekil 3. Hg madeni işletmesi ile Hg kontaminasyonunun olduğu düşünülen gölet.

3.3. Balıkların Kas Dokularının İzolasyonları ve Saklanması

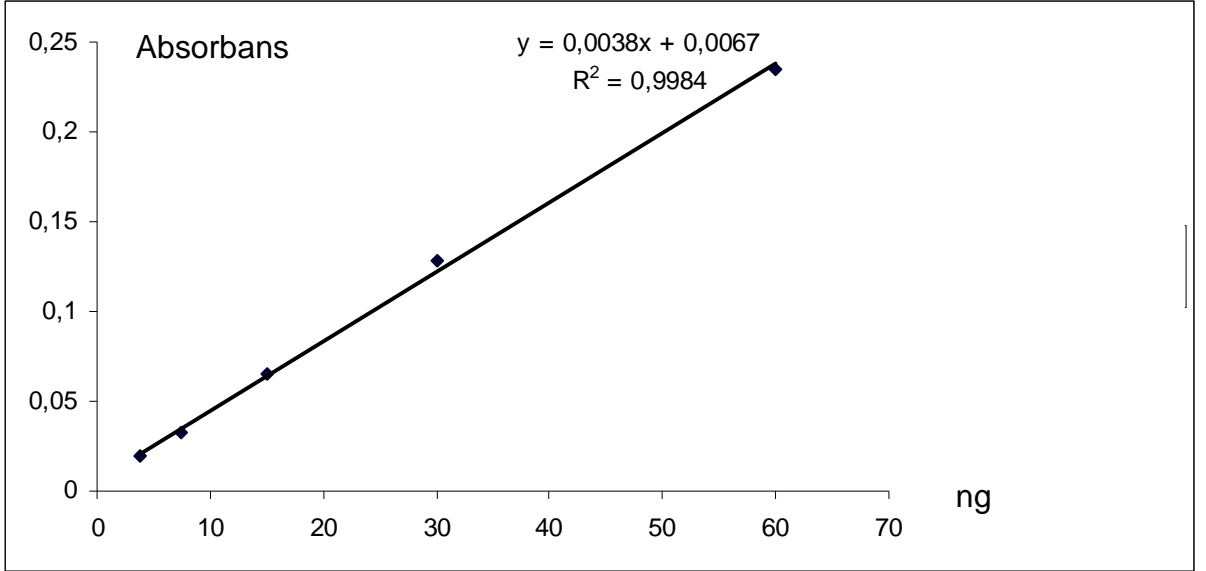
Balıklar olta yardımı ile tutulduktan sonra kâğıt havlu yardımıyla suları alınarak, iyice kurulandı. Her bir balık ağzı açılıp-kapanabilen kapalı bir poşete konularak her bir balık örneğine numaralar verildi. Balıklar, analizin yapılacağı laboratuara buz akülerinde taşındı. Analiz edilinceye kadar -80°C 'lik derin dondurucularda saklandı.

3.4. Kalayklorür (SnCl_2) Çözeltisinin Hazırlanması

12g SnCl_2 tartıldı, bir miktar deiyonize suda çözüldü, 15 ml derişik HCl asit ilave edildi ve 100 ml'ye deiyonize su ile tamamlandı.

3.5.Standartlarla Kalibrasyon Eğrisinin Oluşturulması

Ölçümler öncesi Hg standartları (3.75 ng, 7.5 ng, 15 ng, 30 ng, 60 ng) hazırlanıp alete okutuldu, elde edilen değerlerden Hg için bir kalibrasyon eğrisi çizildi ve analizi yapılacak numuneler elde edilen doğru denklemi ile değerlendirildi. Standart Hg çözeltileri ile oluşturulan kalibrasyon eğrisi Şekil 4'de verilmiştir.



Şekil 4. Hg standart çözeltileri kullanılarak elde edilen kalibrasyon eğrisi

3.6. Standart Referans Madde (SRM) Sonuçları

SRM olarak NRC_DOLT_3 Dogfish Liver kullanıldı. SRM Sonuçları Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 6. SRM Sonuçları

	Tartım miktarları	Absorbans değerleri			Miktar (mg/kg)
1. paralel	0.4019 g	0.120	0.112	0,114	3.45
2. paralel	0.3978 g	0.110	0.108	0.114	3.31
3. paralel	0.3815 g	0.120	0.112	0.122	3.73
Blank	-	0.004	0.003	0.003	-

Sertifika değeri 3.37 ± 0.14 mg/kg ve bulunan değer 3.49 ± 0.21 mg/kg'dir. %95'lik güven aralığı kullanılarak yapılan t-testinde elde edilen sonuç ile sertifika değeri arasında anlamlı bir fark yoktur.

3.7. AAS Yöntemi ve Deneyin Yapılışı

Analiz için balıklar sıra numarası ile derin dondurucudan çıkartılarak balıkların kas dokuları uygun yöntemle ayrıldı. Bunun için plastik bıçak yardımıyla balığın sırt derisi kesilerek dış deri kısmı 2'ye ayrılarak kaldırıldı. Baş derisinden kuyruğa kadar segmentel uzanan kas dokuları plastik bıçak yardımıyla ayrılarak alındı. Alınan kas dokuları etüvde 40 °C'de 48 saat kurutuldu ve homojenize edilerek her bir numune için üçer paralel tartım yapıldı.

Kas dokusunun seçilmesinin nedeni, insanlar tarafından balığın en çok bu kısmının tüketilmesi ve balığın diğer organlarına kıyasla

kas dokusundaki Hg miktarının yılın her ayında birbirine yakın miktarda bulunuyor olmasıdır.⁵⁶

Hg ölçümleri için deteriyum düzeltmeli Unicam 939 marka AAS cihazı kullanıldı. Ölçümlerde Hg oyuk katot lambası 6 mA'de çalıştırıldı. Dalga boyu, Hg'nin en duyarlı olduğu 253.7 nm'ye ve spektral bant genişliği 0.5 nm'ye ayarlandı. Ölçümlerde pik yüksekliği kullanıldı ve en az 3 ölçüm yapıldı. Kullanılan atomlaştırıcı hücresi 160 mm uzunluğuna sahip, iç çapı 10 mm, T bağlantısı 4 mm iç çapında 5 cm uzunluğunda olacak şekilde camdan yapılmıştır. Atomlaştırıcı hücresinin her iki ucu da Hg kaçışını engellemek ve duyarlılık artışını sağlamak için kuartz pencerelerle kapatıldı.

SnCl_2 ile reaksiyonu sonucu oluşan elementel Hg'nin atomlaştırıcıya taşınması için 500 ml/dakika akış hızında azot gazı kullanıldı. Reaksiyon hücresi içerisine uygun hacimlerde numune alınarak üzerine 1 ml SnCl_2 ilave edildi. Bu sürede taşıyıcı azot gazı reaksiyon hücresinin öncesinde ve sonrasındaki vanalar vasıtasıyla doğrudan hücreye yönlendirilmiştir. Kapalı sistemde reaksiyonun tamamlanması için 70 sn boyunca manyetik karıştırıcı yardımıyla reaksiyon hücresinin içeriği karıştırıldı. Reaksiyon için gereken süre tamamlanınca vanaların pozisyonu değiştirilerek; azot gazının reaksiyon hücresinin içinden geçirilmesiyle, oluşan elementel Hg türleri atomlaştırıcıya taşındı ve atomik sinyal kaydedildi. Her bir numune için 3'er paralel hazırlandı ve her bir paralel için en az 3'er ölçüm yapılarak bu ölçüm sonuçlarının ortalamaları kullanıldı.

Hg miktarlarının ölçümü için soğuk buhar yardımı ile indirgeyici olarak SnCl_2 kullanarak atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS) yöntemi kullanıldı. Hg konsantrasyonunun ölçülebilmesi için Hg'nin

atomlaştırıcıda absorbans vermesi ve bunun için organik halde olmaması gerekir. Bu nedenle absorbans ölçülmeden önce balıktaki matriks (organik) halde bulunan Hg türlerinin inorganik Hg haline gelmesi için asitli yıkılama işlemi yapıldı.

Yöntemin basamakları kısaca şöyledir:

1. Bir g civarı numune tartıldı ve 5 ml derişik nitrik asit (HNO_3) ilave edilerek, oda sıcaklığında 15 dakika bekletildi.
2. Önce 60 °C'de 20 dakika, ardından 110 °C'de 30 dakika bekletildi. Sonra sıcaklık 140 °C'ye çıkartılarak 2 saat bu sıcaklıkta beklenerek asitli yıkılama işlemi yapıldı.
3. Yaklaşık 1 ml kalan numune çözeltileri oda sıcaklığına kadar soğutuldu.
4. Numune çözeltileri deiyonize su kullanılarak, 10 ml'ye tamamlandı ve ölçümler gerçekleştirilinceye kadar buzdolabında saklandı.

3.8.Yöntemin Validasyonu

Yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla yapılan yöntem validasyonunda SRM olarak NRC_DOLT_3 Dogfish Liver kullanıldı. 0.4'er g SRM alınarak 3 paralel hazırlandı. Her bir paralel üzerine 5 ml derişik HNO_3 ilave edildi. 15 dakika oda sıcaklığında bekletildikten sonra önce 60 °C'de 20 dakika, ardından 110 °C'de 30 dakika bekletildi. Sonra sıcaklık 140 °C'ye çıkartılarak 2 saat asitli yıkılama yapıldı. Yaklaşık 1 ml kalan SRM çözeltisi oda sıcaklığına soğutuldu. 25 ml'ye deiyonize suyla tamamlandı. Daha sonra belirli hacimde alınıp (0.5 ml) 1 ml SnCl_2 ilave edilerek ölçüm yapıldı. Hazırlanan kör çözeltilisinin absorbans değeri ölçülen absorbans değerinden çıkartılarak hesaplamalar yapıldı.

Çalışmamızda $\text{LOD}=0.98 \text{ ng}$

$\text{LOQ}=2.96 \text{ ng}$ olarak hesaplanmıştır.

4. BULGULAR

Temiz bölge ve Hg ile kontamine olduğu (maden ocağı bölgesi) düşünölen bölgelerden toplanan balık örneklerinin kas dokusundaki Hg miktarları tablo 7'de verilmiştir.

Tablo 7. Temiz bölge ve Hg ile kontamine olduğu (maden ocağı bölgesi) düşünülen bölgelerden toplanan balık örneklerinin kas dokusundaki Hg miktarları

Örnekler	Kontamine olduğu düşünülen bölge	Temiz olduğu düşünülen bölge
	ORT±SD (mg/kg)	ORT±SD (mg/kg)
1	0.29±0.048	0.031±0.01
2	İPTAL	0.028±0.01
3	1.39±0.16	0.027±0.01
4	1.44±0.16	0.02±0.01
5	0.43±0.07	0.03±0.01
6	1.41±0.05	0.02±0.01
7	0.39±0.12	0.03±0.01
8	0.54±0.06	0.025±0.01
9	0.49±0.01	0.02±0.01
10	0.6±0.14	0.03±0.01
11	0.039±0.01	0.3±0.01
12	0.21±0.02	0.03±0.01
13	0.48±0.02	0.03±0.01
14	0.08±0.02	0.02±0.01
15	0.55±0.06	0.03±0.01
16	0.73±0.01	0.04±0.01
17	0.14±0.01	0.03±0.01
18	0.19±0.02	0.03±0.01
19	0.17±0.01	0.04±0.01
20	0.04±0.01	0.03±0.01
21	1.07±0.14	0.04±0.01
22	1.27±0.1	0.04±0.01
23	0.05±0.01	0.04±0.01
24	0.05±0.01	0.03±0.01
25	0.04±0.01	0.04±0.01

Tablo 8'de Hg maden ocağı bölgesinde bulunan balıkların Hg miktarları ile temiz bölgeden alınan balıkların Hg miktarlarının karşılaştırılmasına ilişkin bağımsız t-testi sonuçları verilmektedir.

Tablo 8. Balıkların Hg Ölçümlerinin Karşılaştırılmasına İlişkin Bağımsız T - Testi Sonuçları

BALIK ÖRNEĞİ	N	Ort±SS	T	p
CİVALI BÖLGE	24	0,504± 0,475	4.742	0,0001
TEMİZ BÖLGE	25	0,041± 0,054		

P<0.0001 anlamlı.

5. TARTIŞMA

Sürekli artan dünya nüfusu ve bu artışa paralel olarak da meydana gelen çevre kirlenmesi günümüzün en önemli sorunlarından birini oluşturmaktadır. Çevre kirlenmesi beraberinde gıdalarda kontaminasyona neden olmakta ve insanlar için önemli sağlık sorunları oluşturmaktadır. Geçtiğimiz yüzyıl içerisinde kurşun (Pb), cıva (Hg), kadmiyum (Cd) ve arsenik (As) gibi toksik metallere maruziyetin yaratacağı sağlık riskleri yönünden çevresel maruziyet değerlendirilmiş ve bu konu hakkında tüm dünyada ortak bir bilinç oluşmuştur. 1950'li yılların başında, insan toksisitesi için ciddi zararlı etkileri olduğu tespit edilen cıva, doğal olarak element formunda bulunan bir çevre kirleticisidir. Yapılan araştırmalar cıva kirliliğinin daha çok göl ve akarsularda olduğunu ortaya koymuştur ki 1980'li yılların sonunda ABD, Kanada ve Kuzey Avrupa ülkelerinde başta balıklarda MeHg olmak üzere çeşitli besin ürünlerinde ciddi oranda cıva bulunduğu tespit edilmiştir. Balıklarda yüksek MeHg absorpsiyonu bağırsak duvarlarının bu bileşiğe göre seçiciliğinin yüksek olmasından kaynaklanır. Balıklarda bulunan 4000 µg/kg toplam cıva konsantrasyonunun %95'i MeHg'dir. Yani deniz ürünlerinin düzenli şekilde alınması bu cıva bileşiklerinin vücuda alınmasına neden olur (en azından gram başına birkaç mikrogram). Dünya Sağlık Örgütü 1 ng/mL'lik bir cıva düzeyini içme sularında sınır değer olarak belirlemiştir. EPA ise bu değeri balık dokusu başına kg olarak 300µg MeHg olarak belirlemiştir. Avrupa Birliği ise bu değeri balık dokusu başına kg olarak 500µg olarak belirlemiştir.⁷⁴ İçme suyundaki ve deniz ürünlerindeki cıva türleri insan vücuduna gıda yoluyla girer. Bu cıva türlerinin ölçülmesi hem bu maddelerin toksik özelliklerinin belirlenmesi ve hem de doğadaki değişkenliklerinin saptanması açısından önemlidir. Modern teknolojiye de birçok alanda yaygın olarak kullanılan cıva ve bileşenleri çevresel kontaminasyon ile balık ve deniz ürünlerinden, yapısında cıva bulunan

tarım ilaçlarının kullanımı sonucunda da tarım ürünlerinin yapısından beslenme döngüsüne girerek toksik etkilere neden olmaktadır.

Kapatılan madenler insan güvenliğine ve sağlığına çevresel zararları da kapsayarak gerçek ve potansiyel tehditler olarak görülmektedir. Eğer bir maden kapatılmış ise, kapatılan madenin temizlenmesini, fizyolojik parametrelerin gözlemlenmesini ve iyileştirme sorumluluğunu devletler tam olarak üstlenmemektedir.⁷⁵ Daha önce yapılan çalışmalar maden atıklarının çevre ve insan için zararlı olabileceğini göstermiştir çünkü maden atıkları ciddi oranda cıva konsantrasyonu içerir ve mikrobiyal işlemler ile bu cıva konsantrasyonu MeHg'ya dönüşerek yüzey sularına ve besin zincirine karışarak toksisiteye neden olabilir.⁷⁵ Kapatılan madenlerden oluşan asit akıntıları ve bu madenlerin atıkları da yüzey ve yeraltı suları için zararlı maddeleri içerdiği için önemli konulardan birisidir.⁷⁶

Bu çalışmada Konya İli Sarayönü İlçesi sınırları içerisinde bulunan Kurşunlu Kasabasındaki kapatılan bir cıva madenin atıklarının çevrede yarattığı toksisite, maden yakınındaki bir göletten avlanan dişli sazan cinsi balıkların kas dokularındaki cıva konsantrasyonu ve maden atıklarından etkilenmeyecek bir bölgedeki alabalık cinsi havuz balıklarının kas dokularındaki cıva konsantrasyonları ölçülerek kıyaslanmıştır. SnCl₂'nin indirgeyici olarak kullanıldığı soğuk buhar oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS) yöntemi kullanılarak balıkların kas dokularındaki Hg miktarlarının ölçüldüğü bu çalışmada kontrole göre değerlendirilen sonuçlar ile bölge insanının ve çevrenin maruziyet boyutu gösterilmiştir. Çalışmamızda organik cıva bileşiklerinin mineralize edilmesi ve parçalanması sırasında Hg kaçışına engel olmak konusuna dikkat edilmiş ve bunun için yıkılama işlemi sonucunda bekletilmeden ölçümler gerçekleştirilmiştir.⁷⁷

Doğal cıva kirlenmesi için balıklarda 0.5 mg/kg'a kadar kabul edilebilir sayılmakta olup bu değer, Türk Gıda Kodeksinde de limit değer olarak kabul edilmiştir.⁷⁸

Son araştırmalar Marin County'de bulunan Stinson kıyısında ve Monteney County'de bulunan Elkhorn Slough'da yüksek oranlarda MeHg bulunduğunu göstermiştir. Bu oran ciddi sağlık sorunlarına neden olur. Son olarak Amerika Jeolojik Araştırmalar şirketi balıklardaki cıva konsantrasyonlarıyla ilgili araştırma yapmıştır. 291 dere boyunca tüm Amerika'da balıklardaki cıva düzeyleri llmştr. Bu balıkların yaklaşık dörtte birinde içerdikleri cıva konsantrasyonu Amerika evre Koruma rgtnn belirlediği değerlerinin üstündedir.⁷⁴ Bizim alışmamızda da analizi yapılan 25 balıktan 9 tanesinin Hg konsantrasyonu balıklardaki Hg için limit değer olan 0.5 mg/kg'ı aşmıştır.

Gemici ve arkadaşları 2009 yılında Beydağ- Halıköy'de, kapatılmış bir cıva madenine yakın bir çevredeki toprakta, suda ve su keltirlerinde cıva kontaminasyonunu araştırmışlardır. Analizlerinde endüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometri (ICP-MS) ve soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometri (CVAAS) yöntemlerini kullandıkları tayinlerde en çok kontaminasyonun madene en yakın bölgelerde olduğunu saptamışlardır. alışmalarında sudaki cıva konsantrasyonunu 0.04-1.2 g/L bulmuşlar, ki bu değer USEPA (US Environmental Protection Agency) nin sucul Hg standart değerleri olan 12 ng/L den 100 kat daha büyüktür. alışmalarında su örneklerinde Hg konsantrasyonu genelde 0.03-0.9 g/L arasında bulunmuştur, yalnız 6 örnekten Hg konsantrasyonu 15 g/L arasında bulunmuştur. alışmalarının ortalama Hg konsantrasyon değerleri ise WHO'nun içilebilir sudaki Hg konsantrasyonu olarak belirlediği 1 g/L nin altındadır. Ancak sudaki Hg konsantrasyonu USEPA'nın sucul Hg konsantrasyonu olan 12 ng/L'yi 100 kat açmaktadır. Bu da Halıköy

madeninden kaynaklı kontaminasyonun benzer cıva madenlerinden daha yüksek olduğunu göstermektedir. Çalışmada maden atıklarında Hg konsantrasyonu 0.10-33 mg/kg, ortalama 5.5 mg/kg olarak bulunmuştur. Bu değer USA'da 1984'de yapılan bir çalışmada belirlenen değerden (0.089 mg/kg) 60 kat daha büyüktür ki bu değer Halıköy cıva madeninden kontaminasyonun daha çok olduğunu göstermektedir. Halıköy'de maden atığı Hg konsantrasyonu 2.9-48 mg/kg, toprakta Hg konsantrasyonu 0.10-33 mg/kg çıkmışken, dünyada yapılan diğer araştırmalarda, Wanshan Hg maden atığında Hg konsantrasyonu 5.1-4400 mg/kg, toprakta Hg konsantrasyonu 5.1-790 mg/kg; Nambia-Ekvator'da maden atığında Hg konsantrasyonu 89-1555 mg/kg, toprakta 0.26-5.53 mg/kg olarak bulunmuştur.⁷⁹

Gray ve arkadaşları Alaska'nın güneybatısındaki kapatılmış cıva madenin yakındaki bir nehrin (Kuskokwim Nehri) çökeltilerinde, nehir suyunda ve balıklarda cıvanın dağılımını, özelliklerini ve cıvanın taşınmasını araştırmışlardır. Hg, inorganik Hg, MeHg konsantrasyonlarını CVAAS yöntemini kullanarak ölçmüşler ve çevresel etkilerini ve ekosisteme etkilerini araştırmışlardır. Nehir çökeltilerinde Hg konsantrasyonunu 5500 µg/g olarak ölçmüşlerdir. Cıva madenine yakın kısımdaki nehir çökeltilerinde T-Hg konsantrasyonunu çok, inorganik Hg %5'den az, MeHg konsantrasyonunu ise toplam cıva konsantrasyonunun % 1'inden az bulmuşlardır. Nehir suyunda filtrelenmiş ve filtrelenmemiş kısımdaki yaptıkları çalışmada T-Hg konsantrasyonlarını çok farklı bulmuşlardır ki (filtre olmayan suda T-Hg konsantrasyonu: 500-2500 ng/l, filtreli suda: 50 ng/l) bu da materyal cıvanın çözünmüş cıvadan daha çok taşındığını gösterir. Nehir suyunda inorganik Hg ve MeHg konsantrasyonları: 22 ng/L'den az ve toplam Hg %5'den az olarak ölçülmüştür. Çalışmada balık kas dokusunda ölçülen cıva konsantrasyonu ortalaması 620 ng/g ki bunun %90'dan fazlası MeHg'dir. Bunlara rağmen toplanan balık örneklerinden bazılarında ölçülen cıva miktarı FDA'in

yenilebilir balık cıva miktarı olan 1000 µg/g'ın üzerinde çıkmıştır. Yani toplam cıva ortalaması düşük de olsa bazı balık örneklerinde cıva konsantrasyonu FDA'in tayin ettiği değerden daha yüksek çıktığına göre kapatılmış cıva madeninden çevresel bir toksisite vardır şeklinde değerlendirilebilir.⁸⁰ Bizim çalışmamızda ise Hg kontaminasyonu olduğu düşünülen bölgede avlanan balıklarda Hg ortalaması 0.504 mg/kg, 9 balıkta da Hg konsantrasyonu 0.5 mg/kg'ın üzerinde çıkmıştır. Bu değer, WHO'nun balıklarda bulunması gereken Hg konsantrasyonundan yüksek ama FDA'in yenilebilir balık cıva konsantrasyonundan daha düşüktür.

Li ve arkadaşları Çin'in Guizhou-Wuchuan bölgesindeki cıva madeninde çalışan işçilerde üriner Hg, saçta toplam Hg, saçta MeHg miktarlarını ölçmüşlerdir. Çalışmalarında kıyaslama için maden ocağına yaklaşık uzaklığı 450 km olan başka bir bölgeden de kontrol grubu seçmişlerdir. Cıva buharına inhalasyon yoluyla veya diyetleriyle maruz kalan işçilerde yapılan tayinler sonucunda cıva konsantrasyonu; idrarda 1060 µg/g, saçta tHg; 69.3 µg/g, saçta MeHg; 2.32 µg/g olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar kontrol grubundan oldukça farklıdır çünkü kontrol grubunda çıkan konsantrasyonlar, idrar cıva konsantrasyonu; 1.30 µg/g, tHg; 0.78 µg/g, MeHg; 0.65 µg/g 'dır. Sonuçlarda ayrıca çalışma grubu için idrar β2 mikroglobulin 248 µg/g iken kontrol grubu idrar β2 mikroglobulin konsantrasyonu 73.5 µg/g olarak saptanmıştır. Bu da maden ocağında çalışan işçilerde cıva toksisitesinin özellikle böbreklerde olduğunu göstermektedir. Cıva toksisitesinin işçilerdeki diğer klinik belirtileri; parmak ve göz titremesi, gingivit, diş eti kararması şeklinde belirtilmiştir. Bu çalışma, Wuchuan'da çalışan işçilerin ciddi oranda cıva buharına maruz kaldığını göstermektedir.⁸¹

Qiu ve arkadaşları Çin'in Guizhou-Wuchuan bölgesinde cıva maden atıklarında, toprakta, suda ve pirinçte toplam Hg ve MeHg

miktarlarını araştırmışlardır. Maden atığı T-Hg konsantrasyonunu 79-710 µg/mg, MeHg konsantrasyonunu 0.32-3.9 ng/g olarak ölçmüşlerdir. Toprakta T-Hg miktarı 0.33-320 µg/g, pirinçte Hg konsantrasyonu 260 ng/g çıkmıştır ki bu değer Çin Ulusal Standart Kurumu tarafından önerilen değeri açmaktadır. Pirinç numunelerinde MeHg miktarı 4.2-18 ng/g, su numunelerinde T-Hg miktarı 360 ng/L, MeHg miktarı 5.7 ng/L çıktı. Veriler cıva madeninden kaynaklı, bölgede önemli bir Hg ve MeHg kirliliği olduğunu ortaya koymaktadır. Çalışma için toprak numuneleri madene 20 km uzaklıktan toplanmıştır. Su örnekleri madenin yakınından geçen bir nehirden toplanmıştır.⁸²

Krishna ve arkadaşları, polianilin mikrokolon kullanarak akış-enjeksiyon kimyasal buhar oluşturma endüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometri (FI-CVG-ICPMS) yöntemiyle suda ve tuna balığında inorganik cıva ve metilcıva konsantrasyonlarını araştırmışlardır. Hindistan'daki pil üreten bir fabrikanın yakınındaki bir gölden alınan su örneklerinde cıva konsantrasyonunu 2.92-3.01 µg/L olarak bulmuşlardır. Bu değer WHO'nun belirlediği limit değerlerin üstündedir.⁷⁴

Gemici ve arkadaşları, Türkiye'nin batı bölgelerinde kapatılan cıva madenlerinin çevresel etkilerini araştırmışlardır. Çevreden topladıkları örnekleri soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometrisi ile analiz etmişlerdir. Karaburun Kalecik'te kapatılan cıva madenine yakın yeraltı kaynak sularında Hg konsantrasyonunu 0.01-0.13 mg/L olarak ölçmüşlerdir. Ölçülen bu değer limit değerlerin altındadır. Ödemiş Türkönü'de kapatılan cıva madenine yakın bölgeden toplanan su örneklerinde cıva konsantrasyonunu 9.5 lg/L ölçmüşlerdir. Bu değer WHO'nun 1993 yılında belirlediği limit değer olan 1 lg/L'yi açmaktadır. Alaşehir'de kapatılan cıva madenine yakın bölgeden toplanan su örnekleri için cıva konsantrasyonunu 0.12-0.173 µg/L, yüzey suları için cıva konsantrasyonunu 0.025-0.274 µg/L olarak ölçmüşlerdir. Bu değer Türk

içme suyu standartlarının (1 µg/L) altındadır ancak EPA'nın içme suları için belirlediği 0.012 µg/L'nin üzerindedir.⁷⁶

Marambaa ve arkadaşları, Filipinler'de Manila'nın güneyinde kapatılmış bir cıva madeninin civarındaki yerleşim birimlerinde (10 km yarıçapında) cıvanın çevresel etkilerini ve insanlara etkilerini, içme ve yüzey sularında, kıydan alınan balık örneklerinde, yüzeyden 0-3 cm kazınmış toprak örneklerinde ve kontrol gruplarında araştırmışlardır. Bölgede 1994 yılında Bölge Sağlık Bürosuna alışılmadık şikayetler gelmiş, araştırmalar sonucunda kontrol edilen 43 kişiden 12'sinin (%27.9) kanlarındaki cıva seviyesinin önerilen 20 ppb'nin üzerinde olduğu anlaşılmıştır. Toplanan balıklardaki toplam cıva ve MeHg konsantrasyonlarını sırasıyla 1.65-1152.01 ve 12.9-931.6 µg/kg arasında bulmuşlardır. Kendi yaşamları için başka balıkları yiyen balıklarda cıva konsantrasyonları daha yüksek çıkmıştır. İbis, tabas, lapu-lapu ve torsillo olarak adlandırılan 4 tür balığın MeHg konsantrasyonları 0.3 mg/kg dan daha çok ve toplam Hg konsantrasyonları USFDA'in belirlediği 0.5 mg/kg'dan daha yüksek çıkmıştır. Sonuçları kontrol grubundaki sonuçlar ile karşılaştırdıkları zaman anlamlı bir farkın olduğunu gözlemlemişlerdir. Pirinçteki toplam cıva konsantrasyonunu Guizhou'da ölçülen 144-569 mg/kg'dan çok daha düşük olarak ölçmüşlerdir. İçme suyu örneklerinde yaptıkları çalışmada cıva konsantrasyonunu Filipinler Ulusal Standartlar içme suyu seviyelerine uygun bulmuşlardır. Toprakta yaptıkları ölçümlerde 3 bölge için Hg konsantrasyonunu Primary Remediation Goal (PRG)'nin önerdiği 23 mg/kg'dan daha yüksek bulmuşlardır. Tagburas bölgesinde toplam Hg konsantrasyonu 100 mg/kg'dan daha büyük olarak ölçülmüştür. Hava örneklerinde yaptıkları çalışmada en yüksek Hg konsantrasyonunu Barangay-Tagburas bölgesinde 64.87 ng/m³ olarak ölçmüşlerdir ki bu değer EPA'nın solunabilir havada bulunabilen toplam Hg konsantrasyonu sınırları içerisindedir. Yapılan çalışmada cıvaya maruz kalmış kişilerin saçında toplam Hg ve MeHg oranları sırasıyla; 0.18-13.29 mg/kg ve 0-

13.29 mg/kg olarak çıkmıştır. Bu da saçta MeHg içeriğinin %43.93 ile % 100 arasında olabileceğini ortaya koymaktadır. Kontrol grubunda saçta yapılan araştırmada toplam Hg ve MeHg oranları sırasıyla; 0.19-8.28 mg/kg ve 0.16-8.28 mg/kg'dır. Yani MeHg'nin toplam Hg'ya oranı %10.93'den % 100'e kadar olabilir. Çalışma ve kontrol grubunda bulunan sonuçlar mukayese edildiğinde anlamlı istatistiksel farklılıklar olduğu anlaşılmıştır.⁷⁷ Maramba'nın yaptığı analiz sonuçları ile bizim yaptığımız analiz sonuçları benzerdir. Maramba balıkta yaptığı analizlerde Hg konsantrasyonlarını; 0.0165-1.15 mg/kg olarak bulmuşken, bizim ölçümlerimizde cıva kontaminasyonu olduğu düşünülen bölgede Hg konsantrasyonları 0.04-1.44 mg/kg olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlara dayanarak Filipinler'de Manila'nın güneyinde kapatılmış bir Hg madeni ile Konya Kurşunlu bölgesindeki Hg madeninden balıkların benzer şekilde ve aynı oranda etkilendikleri sonucunu çıkartabiliriz.

WHO'nun 1997 yılında yayınladığı monografda, metalik cıva ve inorganik cıvayla ilgili yapılan çalışmalarda; ABD'deki bir nükleer silah fabrikasında metalik cıvaya maruz kalan işçiler ile maruz kalmayanlar arasında akciğer kanseri riskinde bir fark olmadığı görülmüştür. İsveç'teki bir kloralkali fabrikasında çalışan işçilerde yapılan çalışmada akciğer kanseri riskinde 2 kat fazla artış görülmekle beraber beyin ve böbrek kanseri riskinde de artış olduğu gözlenmiştir. Yine İsveç'te erkek ve bayan dişçiler ve bayan diş hekimleriyle yapılan bir çalışmada her 3 kişiden birinde iki kat beyin kanseri riski bulunmuştur. ABD'de cıva madeninde çalışan silikozlu fertlerde başka bir yerde çalışan silikozlu fertlerden daha yüksek oranda akciğer kanseri riski bulunmuştur. İtalya'da yapılan bir çalışmada ağır cıva ve de arseniğe maruz kalan şapka endüstrisinde çalışan bayan işçilerde akciğer kanseri riski bir artış göstermiştir. Kanada'daki nüfusa dayalı bir durum kontrol çalışmasında genel olarak cıva bileşenlerine maruz kalanlarda prostat kanser riski ve metalik cıvaya maruz kalanlarda akciğer kanser riski bağlantısı belirlenmiştir.⁸³

Aynı monografda organik cıva bileşikleri için yapılan çalışmalar; İsveçte cıva bileşenleri ile tohum dezenfeksiyonu lisansı olan fertlerle yapılan bir çalışmada beyin kanseri riskinde bir artış bulunmamıştır.⁸³

Aynı monografda bazı organik cıva bileşenleri ve inorganik cıva bileşenlerini ihtiva eden mantar öldürücüler bir takım in-vivo testlerinde denenmiştir. Programlanmamış DNA sentezleri, kromatit değişimi, kromozomsal sapmalar ve memelilerdeki öldürücü mutasyonlar yapılan için testler şaşırtıcı sonuçlar vermiştir. Balıklarda ve kara-suda yaşayanlarda kromozomların yapısını değiştirebilen testler daha ikna edici pozitif sonuçlar vermiştir.⁸³

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ile hemen hemen yapılan diğer bütün araştırmalarda bulunan sonuçlar paralellik göstermektedir. Çünkü hem çalışmamızda hem de diğer çalışmalarda kirlenmiş olduğu düşünülen bölge ile temiz olduğu düşünülen bölgelerden yapılan ölçümlerde Hg konsantrasyonları için anlamlı bir fark olduğu görülmektedir.

6. SONUÇ

Çalışmamızda cıva madeninden kontaminasyon olduğu düşünölen bölgeden toplanan balıklarda yapılan ölçümler sonucunda ortalama cıva konsantrasyonu 0.504 mg/kg olarak bulunmuştur. Balıklar için WHO tarafından belirlenen ve Türk Gıda Kodeksinde de limit değeri olarak kabul edilen sınır 0.5 mg/kg olarak göz önüne alındığında Kurşunlu Bölgesinde balıklar için belirlenen cıva konsantrasyonunun aşıldığı ve bir kontaminasyonun olduğu anlaşılmaktadır. Çalışmamızda kontaminasyon olduğu düşünölen bölgede analiz edilen balıklarda en düşük ve en yüksek cıva konsantrasyonları sırasıyla 0.04 mg/kg ve 1.44 mg/kg olarak ölçölmüştür. Analizi yapılan 25 balıktan 9 tanesi limit değeri olan 0.5 mg/kg'ı aşmıştır.

Yapılan ölçümlerde temiz olduğu düşünölen bölgeden alınan balıklar için Hg konsantrasyon ortalaması 0.041 mg/kg olarak bulunmuştur ki bu değeri Türk Gıda Kodeksinde belirlenen limit değeri (0.5 mg/kg) çok altındadır. Temiz olduğu düşünölen bölgede ölçölen en düşük ve en yüksek cıva konsantrasyonları sırasıyla 0.02 mg/kg ve 0.3 mg/kg'dır. Yani ölçüm yapılan 25 balıkta da Hg konsantrasyonları limit değeri altında çıkmıştır. Hg maden ocağı bölgesinden alınan balık örneklerinden elde edilen Hg değeri lerinin oldukça yüksek değeri lere bulunduğunu ve insan sağlığını tehdit eder bir nitelik taşıdığını göstermektedir. Araştırmalar, günde 1 g Hg alındığında, bu miktarının ölümlere yol açtığını ortaya koymaktadır.

7. ÖZET

Kapatılmış madenler önemli bir global endişeye neden olmakta, aynı zamanda çevreye verdiği zararlarla birlikte insan güvenliği ve insan sağlığı açısından önemli bir tehdit oluşturmaya devam etmektedir. Yüzyılın ikinci yarısına kadar, mevcut madenler için yasal, mali ve teknik prosedürler ilgili kurum ve kuruluşlardan talep edilene kadar çok az sayıda ülkenin maden ocakları ile ilgili düzenleme ve iyileştirme politikaları mevcuttu. Civa (Hg) büyük ölçüde kontrol edilemeyen, çevrede kalıcı olan ve dünyanın her yerinde bulunabilen, kontamine edebilen bir ağır metaldir. Yer kabuğunda düşük konsantrasyonlarda oluşur ve diğer metallerle kolayca alaşımlar oluşturur. Birçok ürün ve endüstriyel uygulamalarda kullanıldığından dolayı insanlar hem çevresel hem de mesleki olarak Hg'a maruz kalmaktadırlar. 1980'li yıllarda civanın çevresel etkileri ve insan sağlığına olan zararları konusunda bir farkındalık oluşmaya başlamıştır ve böylece Hg kullanımı hızla azalmıştır. Mesleki Hg maruziyeti dışında Hg içeren besinler (sucul ekosistemdeki metilciva bileşikleri) ve dış amalgamları da (metalik civa) diğer maruziyet kaynaklarıdır. Bu maruziyet düzeyleri genellikle mesleki ortamlarda maruz kalınan miktarlardan daha düşüktür. Sucul ekosistemlerde Hg ile oluşan esas toksikolojik problem, sürekli biyoakümüle olan ve oldukça toksik metal Hg'ya biyotik maruziyetin olmasıdır. Metil Hg sucul gıdalarda biyomagnifiye olarak yüksek konsantrasyonlara ulaşmaktadır ve balıkların insanlar tarafından tüketimi de insan maruziyeti için ana yoldur. Sunulan tez çalışmasında, Hg maden atıklarına bağlı kirliliği araştırıldı. Bu amaçla, 2 farklı bölgeden balık örnekleri toplandı. Grup 1. Konya-Sarayönü'de ki Kurşunlu bölgesi (1906-1974 arasında işletilmiş Hg madeni, daha önce Hg madeni olup, şu an kapatılmış olan bölge) Grup 2. Kapatılan (1975) maden ocağından oldukça uzakta (5km) bulunan ve kapatılan Hg maden işletmesinin kontamine ettiği göletle hiçbir şekilde karışmayan ve birleşmeyen, temiz olduğu düşünülen bölge. Bu bölgelerden toplanan balıkların kas

dokusunda (metalin en fazla biriktiği doku) çevresel maruziyetin biyogöstergesi olarak, Hg miktarları Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS) kullanılarak ölçülmüştür. Grup 1 yani kontamine olduğu düşünölen bölgedeki ortalama Hg konsantrasyonu 0.504 ± 0.475 (mg/kg) iken, temiz bölge olarak düşünölen bölgede 0.041 ± 0.054 (mg/kg) olarak tayin edilmiştir. Grup 1'deki Hg miktarlarının temiz bölge olarak düşöndüğümüz bölgeden yaklaşık 12 kat daha yüksek Hg miktarlarına sahip olduğu izlenmiştir. Sonuçlarımız uzun süre önce kapatılmış olan maden ocağının halen çevreyi ve insan sağlığını tehdit eden bir problem olduğunu göstermektedir. Gelecekte daha fazla maruziyeti önlemek, insan ve çevre sağlığını korumak için kapatılan maden işletmelerinin sağlık açısından tehdit oluşturmaması için gerekli yasa ve düzenlemelerin yerine getirilmesi gerekmektedir.

8. SUMMARY

Abandoned mines are an important global concern and continue to pose real or potential threats to human safety and health including environmental damage/s. Very few countries had government mine regulation and reclamation policies until the latter part of the century when legal, financial and technical procedures were required for existing mining operations. Mercury is a largely uncontrollable heavy metal contaminant in that it is globally ubiquitous, and environmentally persistent. It occurs at low concentrations in the Earth's crust and readily forms alloys with other metals. It has been used in many products and industrial applications. Therefore, humans are exposed to Hg both occupationally and environmentally. In the 1980s, increasing understanding and awareness of the harmful health and environmental effects of mercury started to greatly outweigh its benefits, and usage began to drop sharply. Non-occupational sources of exposure to Hg include food (methyl Hg compounds, mainly in aquatic organisms) and dental amalgam fillings (metallic Hg). These exposure levels are usually lower than those typically detected in occupational settings. The primary toxicological problem with Hg in aquatic ecosystems is biotic exposure to methyl mercury (MeHg), a highly toxic compound that readily bioaccumulates. MeHg can biomagnify to high concentrations in aquatic food webs, and consumption of fish is the primary pathway for human exposure. In the present study, mercury pollution caused by waste mining was investigated. The present study focused on the environmental effects of the abandoned mercury mines on fish. For this purpose, fishes were collected from two different regions. Group 1; Kurşunlu region in Konya-Sarayönü that the mercury mines had been operated between 1906-1974 and they were closed in 1975. Group 2; Region which is supposed to be cleaned and 5 kms far from the abandoned mercury mine. As a biomarker of environmental exposure the levels of Hg in fish which were collected

from these regions, were measured by cold vapor Atomic Absorption Spectrometry (CVAAS). In the muscle of fish, the levels of Hg were $0,504 \pm 0,475$ (mg/kg) in Group 1 and $0,041 \pm 0,054$ (mg/kg) in Group 2. The levels of Hg in Group 1 were approximately twelve times higher than Group 2. Our data suggested that although mercury mine was closed long time ago, (35 years ago) mining waste is still a problem on human and environment health and continues to contaminate the environment. It is essential to set up regulations for the cleaning of mining waste in order to prevent further exposures and to protect human and environmental health.

9. KAYNAKLAR

1. Habashi F, editör. Handbook of Extractive Metallurgy. Volume II. Almanya: WILEY-VCH; 1997.
2. Grandjean P. Health Significance of Metal Exposures Mercury. In: Wallace RB, editör. Maxcy-Rosenau-Last, Public Health and Preventive Medicine. Fourteenth Edition. USA: Apleton and Large;1998. 502-3.
3. Öztürk M. Civa ve Bileşiklerinin Çevre ve Sağlık Üzerine Etkileri [internette]. 2009 [10 Şubat 2010] URL : <http://www.mozturk.net/?Type=1&Id=54>
4. Güven A, Kahvecioğlu Ö, Kartal G, Timur S, et al. Metallerin Çevresel Etkileri-III. Metaluji Dergisi 2009; 138: 1-15.
5. Vallae BL, Ulmer DD. Biochemical effects of mercury, cadmium and lead. Annu Rev Biochem, 1972; 41: 91-128.
6. Friedman HL. Relationship between chemical structure and biological activity in mercurial compounds. Ann.N.Y. Acad. Sci 1957; 65: 461-70.
7. Hughes WL. A physicochemical rationale for the biological activity of mercury and its compounds. Ann.N.Y. Acad. Sci 1957; 65: 454-460.
8. Shoemaker HA. The pharmacology of mercury and its compounds. Ann.N.Y. Acad.Sci 1957; 65: 504-10.

9. Bingham E, Corssen B, Powell C, editörler. Patty's Toxicology. 5th edition. NewYork, USA: John Wiley & Sons; 2001.
10. Breusch FL, Ulusoy E. Genel ve Anorganik Kimya. 10. Baskı. İstanbul: İstanbul Yayınevi; 1965.
11. Harvey CS. Heavy metals. In: Goodman SL. and Gilman A, editörler. The pharmacological basis of therapeutics. 11st edition. Londra: Collier-Mac Millan limited; 1969. s. 958-86.
12. National Guidelines and Standards Office Water Priorities Directorate. Ecosystem Health Science-based Solutions. Ottawa: Directorate; 2003.
13. Taylor JR. Disorders Of The Nervous System. In: Tarcher AB, editör. Principles and Practice of Environmental Medicine. Newyork: Plenum Medical Book Company; 1992. s. 226.
14. Gibson GG. Detoxification mechanisms and the role of nutrition. In: Tarcher AB, editör. Principles and Practise of Environmental Medicine. ISBN.0-306-42093-8. New York: Plenum Medical Book Company; 1992. s. 148.
15. Kurzel RB. Disorders of the Female Reproductive System and Developmental Disorders. In: Tarcher AB, Editör. Principles and Practise of Environmental Medicine. ISBN.0-306-42093-8. NewYork: Plenum Medical Book Company; 1992. s. 420.

16. Taylor JR. Disorders Of The Nervous System. In: Tarcher AB, editör. Principles and Practice of Environmental Medicine. ISBN.0-306-42093-8. New York: Plenum Medical Book Company; 1992. s.233-4.
17. Methymercury in Sport Fish: Information for Fish Consumers [internette]. 2003 [19.01.2010 okundu]. Elektronik adresi: <http://www.oehha.ca.gov/fish/pdf/HGfacts.pdf>
18. Osterloh JD, Tarcher AB. Environmental and Biological Monitoring. In: Tarcher AB, editör. Principles and Practise of Environmental Medicine. New York: Plenum Medical Book Company; 1992. s.504-6.
19. Finn WF. Disorders of the Kidney and Urinary Tract. In: Tarcher AB, editör. Principles and Practise of Environmental Medicine. New York: Plenum Medical Book Company; 1992. s. 337-43.
20. Food Safety Facts on Mercury and Fish Consumption [internette]. 2004 [23.02.2010 okundu]. Elektronik adresi: www.inspection.gc.ca/english/corpaffr/foodfacts/mercury_e.shtml
21. Chemicals, Mercury Assessment Report [internette]. 2004 [21.02.2010 okundu]. Elektronik adresi : www.chem.unep.ch/mercury/Report/Chapter5.htm
22. Eide R, Wesenberg GR. Mercury contents of indicators and target organs in rats after long-term, low level mercury vapor exposure. Environ Res 1993; 61: 212-34.

23. Hayashi H, Yamamoto K, Yoshimura M. Effects of fasting on distribution and excretion of lead following long-term lead exposure in rats. *Arch Environ Contam Toxicol* 1993; 24: 201-5.
24. Yannai S, Sachs KM. Absorption and accumulation of cadmium, lead and mercury from foods by rats. *Food Chem Toxicol* 1993; 31: 351-5.
25. Bartolome J, Whitmore WL, Slotkin TA. Effects of neonatal mercuric chloride administration on growth and biochemical development of neuronal tissues in the rat: Comparison with methyl mercury. *Toxicol Lett* 1984; 22: 100-11.
26. Bose S, Mukhopadhyay B, Chaudhury S, Bhattacharya S. Correlation of metal distribution reduced glutathione and metallothionein levels in liver and kidney of rat. *Indian J Exp Biol* 1994; 32: 679-81.
27. Chan HM, Satoh M, Zalups RK, Cherian MG. Exogenous metallothionein and renal toxicity of cadmium and mercury in rats. *Toxicology* 1992; 76: 15-26.
28. Clarkson WT. The pharmacology of mercury compounds. *Annu Rev Pharmacol* 1972; 12: 375-460.
29. Planas-Bohne F, Taylor DM, Walser R. The influence of administered mass on the subcellular distribution and binding of mercury in rat liver and kidney. *Arch Toxicol* 1985; 56: 242-6.
30. Ryskulov AK. Antidotes for chronic mercury poisoning. *Veterinariya*. 1988; 11: 59-61.

31. Sundberg J, Oskarsson A, Bergman K. Milk transfer of inorganic mercury to suckling rats. Interaction with selenite. *Bio. Trace Elem Res* 1991; 28: 27-38.
32. Thomas DJ, Fisher HL, Sumler MR, Hall LL, Mushak P. Distribution and retention of organic and inorganic mercury in methylmercury treated neonatal rats. *Environ Res* 1988; 47: 59-71.
33. Thomas DJ, Fisher HL, Sumler MR, Hall LL, Mushak P, Marcus HA. Sexual differences in the distribution and retention of organic and inorganic mercury in methylmercury treated rats. *Environ Res* 1986; 41: 219-34.
34. Zalups RK, Barfuss D. Accumulation of inorganic mercury along the renal proximal tubule of the rabbit. *Toxicol and Appl Pharmacol* 1990; 106: 245-53.
35. Zalups RK, Diamond GL. Intrarenal distribution of mercury in the rats. Effect of administered dose of mercuric chloride. *Bull Environ Contam Toxicol* 1987; 38: 67-72.
36. Fischein A, Tarcher AB. Disorders of the Immune System, Principles and Practise of Environmental Medicine. In: Tarcher AB, editör. Plenum Medical Book Company. New York: 1992. s. 392.
37. Gochfeld M. Principles of Toxicology, Mercury, Maxcy-Rosenau-Last, Public Health and Preventive Medicine. In: Wallace RB, editör. Apleton and Large. Fourteenth Edition. USA: 1998; s.429

38. Lakshmana MK, Desiraju T, Raju TR. Mercuric chloride induced alterations of levels of noradrenaline, dopamine, serotonin and acetylcholin esterase activity in different regions of rat brain during postnatal development. *Arch Toxicol* 1993; 67: 422-7.
39. Liu X, Jin T, Nordberg GF. Increased urinary calcium and magnesium excretion in rats injected with mercuric chloride. *Pharmacol Toxicol* 1991; 68: 254-9.
40. McNeill IS, Bhatnagar MT, Turner CJ. Combined toxicity of ethanol and methylmercury in rat. *Toxicol* 1988; 53: 345-63.
41. Yip L, Dart RC, Sullivan JB. Mercury, *Clinical Environmental Health and Toxic Exposures*, Ed: Sullivan JB, Krieger GR, Lippincott Williams & Wilkins, 2001, pp.867-79
42. Hartman DE, Hessel S, Tarcher AB. Neurobehavioral Disorders. In: Tarcher AB, editor. *Principles and Practice of Environmental Medicine*. New York: Plenum Medical Book Company; 1992. s. 248-9.
43. WHO, Mercury, *Air Quality Guidelines for Europe, Second Edition*, European Series, No. 91, 2000, WHO Regional Publications.
44. Rosenman KD. Disorders of the Heart and Blood Vessels. In: Tarcher AB, editor. *Principles and Practice of Environmental Medicine*. New York: Plenum Medical Book Company; 1992. s. 299.
45. Eisler R. Case Histories: Mercury Poisoning in Japan and Other Locations, *Mercury Hazards to Living Organisms*. CRC 2006; 215-37.

46. Güler Ç, Vaizoğlu SA. Çevre Sağlığı, Su Kirliliği, Güler Ç., Akın L., Halk Sağlığı Temel Bilgiler, Hacettepe Üniversitesi Basımevi, 2006, s.521-39.
47. National Institute for Minamata Disease [internette]. 2002 [08.02.2010 okundu]. Elektronik adresi: <http://www.env.go.jp/en/chemi/hs/minamata/nimd.html>
48. Minamata Disease The History and Measures [internette]. 2002 [08.02.2010 okundu]. Elektronik adresi: <http://www.env.go.jp/en/chemi/hs/minamata2002/ch4.html#sec2>
49. Tarcher AB, Calabrese EJ. Enhanced Susceptibility to Environmental Chemicals. In: Tarcher AB, editör. Principles and Practise of Environmental Medicine. New York: Plenum Medical Book Company; 1992. s. 197.
50. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi Hakkında Tebliğ (Tebliğ No: 2002/63), Resmi Gazete: 23 Eylül 2002 tarih ve 24885 sayılı.
51. Mercury in Fish: Cause for Concern? [internette]. 2003 [23.04.2010]. Elektronik adresi: www.fda.gov/fdac/reprints/mercury.html
52. Wenzler B, Mikkelsen B, Kortsen A, Stapel H, Hansen JC. Mercury: An Environmental Problem. Center For Environmental Studies, University Of Aarhus, Denmark, 2000, Printed by Fysisk Institute.

53. Cıva ve Çeşitli Cıva Formlarının Organizma Üzerine Etkileri [internette]. 2003 [18.03.2010]. Elektronik adresi: www.klinikbiyokimya.com/seminer/cıva/cıva.htm
54. EPA. Mercury Update: Impact on Fish Advisories [internette]. 2001 [11.03.2010]. Elektronik adresi: www.epa.gov/waterscience/fishadvice/mercupd.pdf
55. Etibank Genel Müdürlüğü Konya Cıva İşletmeleri Maden Aramaları Ön Raporu. Necdet POLATER Doktor Jeolog. 17 Ağustos 1971
56. Chris JC, Crispin S. Mercury and Selenium Content and Chemical Form in Fish Muscle. Arch Environm Contam Toxicol 1981; 10: 305-19.
57. Anun. Mercury in food. Sci 1973; 38: 1-5.
58. Karahalil B, Rahravi H, Ertas N, Examination of urinary mercury levels in dentists in Turkey. Hum Exp Toxicol. 2005 ;24(8):383-8.
59. Malm O. Gold mining as a source of mercury exposure in the Brazilian Amazon. Environ Res 1998; 77: 73-8
60. Vroom FQ, Greer M. Mercury vapour intoxication. Brain 1972; 95: 305-18.
61. Goldman LR, Shannon MW. American Academy of Pediatrics: committee on Environmental Health Technical report: mercury in the environment: implications for pediatricians. Pediatrics 2001; 108: 197-205.

62. Dyall-Smith DJ, Scurry JP. Mercury pigmentation and high mercury levels from the use of a cosmetic cream. *Med J Aust* 1990; 153: 409-15.
63. Clarkson TW. The three modern faces of mercury. *EHP* 2002; 110(1): 11-23
64. Walsh CT. The influence of age on the gastrointestinal absorption of mercury chloride and methyl mercury chloride in the rat. *Environ Res* 1982; 27: 412-20.
65. Cernichiari E, Brewer R, Myers GJ, Marsh DO, Lapham LW, Cox C. Monitoring methylmercury during pregnancy: maternal hair predicts fetal brain exposure. *Neurotoxicol* 1995; 16: 705-10.
66. Ball LK, Ball R, Pratt RD. An assessment of thimerosal use in childhood vaccines. *Pediatrics* 2001; 107: 1147-54.
67. Geier MR, Geier DA. The potential importance of steroids in the treatment of autistic spectrum disorders and other disorders involving mercury toxicity. *Med Hypotheses* 2005; 64: 946-54.
68. Halsey NA. Limiting infant exposure to thimerosal in vaccines and other sources of mercury. *JAMA* 1999; 282: 1763-6.
69. Magos L. Review on the toxicity of ethylmercury, including its presence as a preservative in biological and pharmaceutical products. *J Appl Toxicol* 2001; 21: 1-5.

70. Baskin DS, Ngo H, Didenko VV. Thimerosal induces DNA breaks, caspase-3 activation, membrane damage, and cell death in cultured human neurons and fibroblasts. *Toxicol Sci* 2003; 74: 361-8.
71. Çetiner EG, Ünver B, Hindistan MA. Regulations Related With Mining Wastes: European Community and Turkey. *Madencilik* 2006; 45 (1): 23-4.
72. Archibald JF. Beneficial Impacts of Paste Tailings on Environmental Hazard Mitigation and Engineering Performance [internet]. 2002 [10.12.2009 okundu]. Elektronik adresi: [Http://mine.queensu.ca/people/faculty/Archibald/PeruEnvironment.pdf](http://mine.queensu.ca/people/faculty/Archibald/PeruEnvironment.pdf)
73. Arol Aİ. 2002; "Madencilik Atıklarının Bertaraf Edilme Yöntemleri", Madencilikte Çevre Yönetimi, TMMOB Maden Mühendisleri Odası.
74. Balarama Krishna M.V, Chandrasekaran K, Karunasagar D. On-line speciation of inorganic and methyl mercury in waters and fish tissues using polyaniline micro-column and flow injection-chemical vapour generation-inductively coupled plasma mass spectrometry (FI-CVG-ICPMS), *Talanta* 2010; 81: 462-72.
75. Marambaa N, Reyesa J, Francisco-Riverab A, Panganibana L, Dioquinoa C, Dandoa N, Timbang R, Akagic H, Castillod T, Quitorianod C, Afuangd M, Matsuyamac A, Eguchic T, Fuchigamic Y. Environmental and human exposure assessment monitoring of communities near an abandoned mercury mine in the Philippines: A toxic legacy, *Environ Management* 2006; 81: 135–45.

76. Gemici U, Somay M, Akar T, Tarcan G. Environmental Effects of the Abandoned Mercury Mines in Western Turkey, *BALWOIS* 2010; 25: 1-12.
77. Welz A, Melcher M. Decomposition of Marine Biological Tissues for Determination of Arsenic, Selenium and Mercury Using Hydride-Generation and Cold-Vapor Atomic Absorption Spectrometries, *Anal Chem* 1985; 57: 427-31
78. WHO: Environmental Health Criteria I. Mercury, Geneva 1976.
79. Gemici U, Tarcan G, Somay M, Akar T. Factors controlling the element distribution in farming soils and water around the abandoned Halıköy mercury mine (Beydag, Turkey), *Appl Geochemist* 2009; 24: 1908–17.
80. Gray J, Theodorakosa P, Bailey E, Turner C. Distribution, speciation, and transport of mercury in stream-sediment, stream-water, and fish collected near abandoned mercury mines in southwestern Alaska, USA, *Sci Total Environ*, 2000; 260: 21-33.
81. Li Y, Chen C, Li B, Li W, Qu L, Dong Z, Nomura M, Gao Y, Zhao J, Hu W, Zhao Y, Chai Z. Mercury in human hair and blood samples from people living in Wanshan mercury mine area, Guizhou, China, An XAS study, *J Inorganic Biochem* 2008; 102: 500–6.
82. Qiu G, , Feng X, Wang S, Shang L. Environmental contamination of mercury from Hg-mining areas in Wuchuan, northeastern Guizhou, China, *Environ Pollution* 2006; 142: 549-58.

83. IARC (International Agency for Research on Cancer), WHO (World Health Organisation) Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Beryllium, Cadmium, Mercury, and Exposures in the Glass Manufacturing Industry, mercury and mercury compounds, 58, 444, 1993.

10. TEŞEKKÜR

Çalışmam süresince benden bilgisini, alakasını hiç eksik etmeyen, sadece okul hayatımda değil, özel yaşamımda da bana yaşam tecrübesi ve ileri görüşlülüğü ile yol gösteren, güler yüzüyle hep destek olan çok değerli ve sevgili hocam Prof. Dr. Bensu KARAHALİL'e;

Bir olaya küçücük bir delikten bakmak yerine, yukarıdan bütünüyle görebilmemi sağlayacak bakış açısını bana kazandıran, hep yardımını hissettiğim sayın hocam Prof. Dr. Ali Esat KARAKAYA' ya;

İlgi ve destekleri için Prof. Dr. İsmet ÇOK ve Prof. Dr. Sema BURGAZ'a;

Deneyin analiz kısmında gerekli malzeme ve bilgiyi sağlayıp, ölçümlerin yapılmasında, yaşanan tüm olumsuzluklara rağmen bana yardımcı olan, Analitik Kimya Ana Bilim Dalı üyesi Uzm. Dr. Orkun ALP'e;

Her ihtiyacım olduğunda bana kapılarını sonuna kadar açarak arkadaşlıklarını ve yardımlarını esirgemeyen F. Toksikoloji Ana Bilim Dalı asistanları sevgili Yrd. Doç. Dr. Ecz. Gonca Çakmak DEMİRCİGİL, Dr. Ecz. Elâ KADIOĞLU, Uzm. Ecz. Emre DURMAZ, Uzm. Ecz. Erdem COŞKUN, Uzm. Ecz. Onur KENAN ULUTAŞ ve Uzm Ecz. Esra EMERCE'ye;

Çalışmam boyunca beni sürekli destekleyip yanımda olan canım annem, babam, abim, ablam, yengem ve yeğenlerim Osman ve Yasin'e;

Sonsuz teşekkür ederim.

11. ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : MEVLÜT ULUKAYA

Doğum Yeri : KONYA

Doğum Yılı : 1983

EĞİTİM VE AKADEMİK BİLGİLER

Yüksek Lisans : 2008-2010 Gazi Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü
Farmasötik Toksikoloji Ana Bilim Dalı

Lisans : 2002-2006 Gazi Üniversitesi Eczacılık Fakültesi

Lise : 1999-2002 Konya Mehmet Akif Ersoy Lisesi

Ortaokul : 1995-1999 Konya Anadolu İmam-Hatip Lisesi

İlkokul : 1990-1995 Özel İdare 100. Yıl İlköğretim Okulu

Yabancı Dili : İngilizce