

## ELAZIĞ VE YÖRESİNDE KULLANILAN SULARDA SİYANÜR DÜZEYLERİNİN BELİRLENMESİ

İbrahim Pirinççi<sup>1</sup>

Sadettin Tanyıldızı<sup>2</sup>

### Determination of Cyanide Levels in Waters Used in the Regions of Elazığ

**Summary :** *In this study, cyanide levels in the 70 water samples obtained from the regions of Elazığ, were investigated. The cyanide levels in the water samples were colorometrically obtained the oxidation of cyanide by N-Chlorosuccinimide- Succinimide and coupling of Barbituric Acid -Pyridin. The cyanide were determined in 23 water samples. Cyanide levels in this water samples were between 0.005 and 0.05ppm.*

*In conclusion, it was determined that cyanide levels couldn't be toxic effects in the waters used in the regions of Elazığ .*

**Özet:** *Bu çalışmada, Elazığ ve yöresinden temin edilen 70 adet su numunesindeki siyanür düzeyleri araştırıldı. Numunelerdeki siyanür düzeyleri, N-klorosüksinimid -süksinimid tarafından siyanürün yükseltgenmesinden sonra, barbütirik asit-piridin bileşikleriyle bağlanması esasına dayalı olarak kolorimetrik bir şekilde tayin edildi. 23 su numunesinde siyanür tespit edildi. Bu sulardaki siyanür düzeyleri 0.005 - 0.05 ppm arasındadır.*

*Sonuç olarak Elazığ ve yöresinde kullanılan sularda tespit edilen siyanür düzeylerinin toksik etki oluşturacak seviyede olmadığı belirlendi.*

### Giriş

İnsan ve hayvanlarda, siyanür zehirlenmesine gıdalar, su ve solunum ile alınan siyanür bileşiklerinin sebep olduğu uzun yıllardan beri bilinen bir gerçektir. Ülkemizde yetişen birçok bitki türünde oldukça yüksek düzeyde siyanojenik glikozid bulunduğu belirtilmektedir. Bu bitkilerin canlılar tarafından tüketilmesiyle zehirlenmeler meydana gelmektedir. Ayrıca siyanür zehirlenmeleri, savaş gazlarına maruz kalma, uzun süreli sigara alışkanlıkları ve hipertansiyonlu hastalara uygulanan sodyum nitroprussid tedavisi sonrasında da oluşabilmektedir (3,5,14).

Siyanür, endüstride kullanılan temel bir maddedir. Bu madde acryl nitril, sentetik kauçuk, ve plastik gibi ürünlerin imal edilmesinde kullanılmaktadır. Bunların dışında altın ve gümüş gibi değerli madenlerin aranması sırasında,

1: Doç.Dr.,Fırat Üniversitesi,Veteriner Fakültesi, Farmakoloji ve Toksikoloji Anabilim Dalı, ELAZIĞ.

2: Arş.Gör., Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Veteriner Fakültesi, Farmakoloji ve Toksikoloji Bilim Dalı, VAN.

elektroliz usulü ile kaplama işlemlerinde, pestisid üretiminde gerekli olan bir maddedir. Yukarıda sayılan işlemler sırasında kullanılan siyanürlü bileşikler atık ürünler ile birlikte çevreye yayılarak insan ve hayvan sağlığı açısından büyük tehlikeler oluşturmurlar (1,5,7,10).

Siyanürlü bileşiklerin canlılar tarafından alınması sonucunda akut, subakut ve kronik zehirlenmeler oluşur. Akut siyanür zehirlenmesi 0.5-3.5 mg/kg'lık düzeylerde siyanür alınmasına bağlı olarak, subakut zehirlenmeler sodyum nitroprussidin ilaç olarak kullanılmasından sonucunda, kronik zehirlenmeler ise düşük dozlarda siyanürün uzun süreli alınması neticesinde meydana gelir (2,3,4,5, 9,11,16,17).

Vücuda alınan siyanür hızla emilip dolaşım sistemine geçer ve büyük oranda plazma proteinlerine bağlanır. Siyanür iyonları, organizmada solunumda görevli sitokrom oksidazın yapısındaki ferri demirle birleşip bu enzimi kullanılamaz hale getirirler. Sitokrom oksidaz oksidatif fosforilasyonun son basamağını katalize eden bir enzimdir. Oluşan siyanür-enzim kompleksi bu görevi yerine getiremez. Çünkü enzim-oksijen reaksiyonu engellenmiştir. Sonuçta elektron taşınması durur, hasta kanda bulunan oksijeni kullanamaz. Buna bağlı olarak aerobik hücresel solunum sona erer ve histotoksik bir anoksia sonucunda ölüm şekillenir (3,4,5,11).

Oksidatif enzimlerin inhibe edilmesiyle başta beyin olmak üzere kalp ve sinir sistemi fonksiyonları bozulur. Enzim sisteminde meydana gelen değişikliklerden dolayı karbonhidrat metabolizmasında aksaklıklar meydana gelir. Bunun bir sonucu olarak piruvatlardan laktat üretimi artar ve sonuçta laktik asidoz şekillenir (3,5,6,17).

Değişik yollarla vücuda alınan siyanür, organizmada bir kısım enzimlerin etkisi ile detoksifiye edilir. Bu enzimlerden en önemlisi karaciğer, böbrek gibi organlarda bol miktarda bulunan rodenaz enzimidir. Ayrıca eritrositlerde bulunan ve rodenaz ile aynı etkiyi gösteren bir diğer enzimde betamerkaptopiruvat sülfürtransferazdır. Siyanür iyonları bu enzimlerin katalizörlüğünde kan ve dokulardaki tiyosülfat ile birleşerek sülfid ve tiyosiyanat iyonlarını oluşturmurlar. Böylece meydana gelen tiyosiyanat böbreklerden kolayca elimine edilir. Zehirlenme durumlarında organizmadaki tiyosülfat oranı yeterli olamayacağından dışarıdan tiyosülfat verilmesi zorunludur (3,4,5,16).

Canlılarda siyanürlü bileşiklerle zehirlenmelerde zehirin vücuda alınma yoluna ve dozuna bağlı olarak farklı semptomlar gelişmektedir. Siyanojenik bitkilerin oral yolla alınmasından sonra, semptomların hemen veya gecikmiş olarak meydana gelişinde alınan glikozid miktarı ve bundan serbest hale geçen siyanür yoğunluğu rol oynar. Siyanürlü bileşiklerin solunum yolu ile alınması sonucunda zehirlenme semptomları çok hızlı gelişir. Zehirlenmelerde oluşan semptomlar hipoksiyanın neden olduğu belirtiler şeklindedir. Ağızda bol köpüklü salya, hızlı solunum, düzensiz nabız, deri ve mukozalarda kızarıklık, baş ağrısı, görme bozuklukları, döl veriminde azalma, hormonal denge bozuklukları, kas titremeleri, motor ataxi ve hırıltılı solunumu takiben koma ve ölüm görülür. Dolaşım

sisteminde de bir takım bozukluklar meydana gelir. Bunlar sırasıyla , kalpte önce sinüs taşikardi, sonra bradikardi ve düzensiz kalp ritminin ardından hipotansiyon ile periferel vasküler kollaps şeklindeki belirtilerdir. Siyanürle zehirlenen canlılarda tiyosiyanat düzeyleri artarken, hemogloblin ve total serum protein seviyeleri azalmaktadır (5,6,9,12,13,14,15,16,17).

Siyanürlü bileşikler, endüstride, altın ve gümüş gibi bazı madenlerin aranmasında ve pestisid olarak kullanıldığında bitki ve sulardaki siyanür düzeyini artırırlar. Bu bitki ve suların canlılar tarafından tüketilmesi ile zehirlenmeler meydana gelir. Bu durum göz önünde tutularak, bu çalışmada kolorimetrik analizlerin gerçekleşmesi için pratik ve hassas bir metodun laboratuvar şartlarımıza uyarlanması ile birlikte Elazığ ve yöresinde kullanılan sulardaki siyanür düzeylerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

### Materyal ve Metot

Materyal olarak, Tablo-1'de gösterildiği gibi Elazığ ve yöresinden temin edilen 70 adet su numunesi kullanıldı.

Aygıtlar ve Reaktifler

1. Spektrofotometre (Spectronic 21D Millon Roy).
2. Stok Siyanür Solüsyonu: 100 ppm'lik bir solüsyon elde edilmesi için 250 mg KCN 1lt distile su içinde çözülür.
3. Çalışma Solüsyonları: Stok solüsyonu 0.05, 0.1,0.15, 0.2, 0.4, 0.8,1,2,3,4,5,6,7 ve 8 ppm düzeylerinde sulandırılır ve kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasında kullanılır. Bu solüsyonlar taze olarak hazırlanıp kullanılmalıdır.
4. N-klorosüksinimid- Süksinimid Solüsyonu: 10 g süksinimid (Aldrich Chem) 200-300 ml distile suda çözülür ve 1 g N-klorosüksinimid ilave edilir. Distile suyla 1 lt'ye tamamlanır.
5. Barbitürik asit- Piridin Solüsyonu : 3g barbitürik asit, 10 ml distile suda çözülür, 15 ml piridin ilave edilir ve distile suyla 50 ml'ye tamamlanır. Bu solüsyon karanlıkta muhafaza edilir.

Su numunelerinin analizinde, Lambert ve arkadaşları tarafından önerilen metod laboratuvar şartlarımıza uyarlanarak kullanıldı (8).

Kalibrasyon eğrisinin hazırlanması: Hazırlanan çalışma solüsyonlarından 1 ml alınıp 25 ml'lik 14 adet cam balon içerisine sırayla konur . Bu solüsyonların üzerine 1 ml N-klorosüksinimid- süksinimid solüsyonu eklenir, karıştırılır. Daha sonra üzerlerine 1ml barbitürik asit-piridin solüsyonu ilave edilip 25 ml'ye sulandırılır. Sıcaklıkları 25 C'ye ayarlanıp renk gelişimi için 15 dakika beklenilir. Absorbansları, 575 nm'de ölçülür. Okunan değerlere göre kalibrasyon eğrisi hazırlanır (Şek.1).

Siyanür tayini: Toplanan su nürünelerinden 1 ml alınıp 25 ml'lik cam balonlara konuldu. Bunlara 1 ml N-klorosüksinimid - süksinimid solüsyonu ile 1 ml barbitürik asit - piridin solüsyonu damlatılıp karıştırıldıktan sonra distile suyla 25 ml'ye tamamlandı. Sıcaklıkları 25 C<sup>o</sup> ye ayarlanıp renk gelişimi için 15 dakika beklenildi. 575 nm'deki absorbansları ölçüldü (Tablo 1).

## Bulgular

Elazığ ve yöresinden temin edilen 70 adet su numunesi siyanür varlığı yönünde analiz edildi. Analizleri gerçekleştirilen 70 numunenin 23'ünde eser miktarlarda siyanür belirlendi. Geriye kalan 47 numunede siyanüre rastlanılmadı. Numunelerdeki siyanür düzeylerinin 0.005 -0.05 ppm arasında olduğu görüldü (Tablo -1).

Tablo-2'de gösterildiği gibi temin edilen 70 adet su numunesine çalışma solusyonlarından 0.1, 0.2, 0.15, 0.4, 0.8 ppm düzeylerinde ilave edilerek siyanür düzeyleri saptandı. Tablo-2 incelendiğinde görüleceği gibi numunelere katılan çalışma solusyonlarının siyanür miktarları eksiksiz bir şekilde belirlendi. Ayrıca eser düzeylerde siyanür içeren 23 numune incelendiğinde, katılan miktar ile eser düzeylerde bulunan miktarların toplamının elde edildiği görüldü.

## Tartışma ve Sonuç

Ülkemizde kullanılan sularda siyanür düzeylerinin tayini ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Siyanürün alün ve gümüş gibi madenlerin aranmasında ve pestisid olarak bol miktarda kullanılmasından dolayı, bitki ve sulardaki siyanür düzeyleri hızla artmaktadır. Bu bitki ve suların canlılar tarafından tüketilmesi sonucu zehirlenmelerin oluşması bu konunun önemini daha da arttırmaktadır.

Su ve besinlerde bulunan siyanür bileşiklerinin tespit edilmesi ile ilgili olarak değişik metodlar kullanılmıştır. Genel olarak, siyanürün tesbitinde spektrofotometrik yöntemler kullanılır. Bu yöntemler, siyanürün okside edilmesini takiben bağlayıcı bir madde ile bağlanması esasına dayanır (8). Siyanürün oksidasyonunda kloramin-T, bromlu su ve N-klorosüksinimid gibi maddeler ve bağlayıcı madde olarakta barbitürik asit, benzidin, hidantoin, 2,4- quinolinediol, 2,5 piperazinedion gibi bileşikler kullanılır. Araştırmaların çoğunda en iyi oksidan madde olarak N-klorosüksinimid ve bağlayıcı madde olarakta barbitürik asit kullanıldığı için çalışmada bu maddeler tercih edildi.

Tablo-2'ye baktığımızda eser düzeylerde siyanür içeren 23 numunede, katılan miktar ile daha önce bulunan miktarların toplamının elde edildiği görülmektedir. Elde edilen değerler incelendiğinde, yukardaki araştırmacıların kullandıkları metodun (8), ne kadar hassas ve pratik olduğu ve diğer metodlara nazaran daha iyi sonuç verdiği belirlendi. Bu durum yukarıdaki araştırmacıların görüşleri ile paralellik göstermektedir.

Siyanür zehirlenmesi sonucunda canlılarda, döl veriminde azalma, görme bozuklukları, sinir sisteminde deprasyon, düzensiz nabız, laktik asidozis, balıklarda hormonal bozukluklar gibi belirtilerin oluşturduğu bir çok araştırmacı tarafından bildirilmiştir (1,3,4,9,10,12,13,14,15,16,17,). Analizleri yapılan su numunelerindeki siyanür düzeyleri, uzun süre ve devamlı olarak alınmadıkça zehirlenmelere neden olmayacağı görüşündeyiz. Ancak bu sular siyanojenik

glikozid içeren bitkilerle birlikte alındığında zehirlenmelere ve dolayısıyla yukarıda açıklanan semptomların ortaya çıkmasına neden olabilirler.

Siyanürün endüstride kullanımı sonucu deniz,göl, dere ve içme sularında bir kirlilik riski söz konusudur. Siyanürle kontamine olan su ve bitkilerin canlılar tarafından alınması sonucu akut, subakut ve kronik zehirlenmeler oluşur (2,3,4,11,15,16,17). Tablo-1'de görüldüğü gibi analizleri yapılan numunelerin 23'ünde eser düzeylerde siyanürün tespit edilemesi ilk etapda canlılar için bir zehirlenme riski oluşturmaz. Ancak siyanürün endüstride, altın ve gümüş gibi madenlerin aranmasında ve pestisid olarak kullanıldığında canlılar için zehirlenme riski oluşturacağı görüşündeyiz. Bu nedenle, siyanürün endüstride altın, gümüş gibi madenlerin aranmasında ve pestisid olarak kullanıldığı bölgelerde su ve bitkilerin analizleri yapıldıktan sonra tüketilmesi ve içme sularının kontaminasyonunun önlenmesi için gerekli tedbirlerin alınmasının daha uygun olacağı görüşündeyiz.

#### Kaynaklar

- 1-Anonim.(1970): *HCN and Prussic Acid*. American Ind. Hygiene Association Journal, California.
- 2.Arnold, W. P., Longnecker, D. E. and Epstein, R.M (1984): *Photodegradation of SNP Biologic Activity and Cyanide Release*. *Anesthesiology*, 61 (3) 254-260.
- 3.Conn,E.E. (1979): *Biochemistry of Nutrition*. Ed. A. Neuberger and T.H. Jukes.1.A., Vol.27,p.21-43 Univ.Park. Press. Baltimore.
4. Conn,E.E. (1980): *Impact of Toxicology on Food Processing*. Ed.J.C.Ayres, p.104 -121. Davis, California.
5. Ellenhorn, M.J., Barceloux, D.G. (1980): *Medical Toxicology Diagnosis and Treatment of Human Poisoning*". p. 829-834. London.
6. Humpry,H.S. and Nash, D.A. (1988): *Lactic Asidozis Complicating of Sodium Nitroprussid Therapy*. *Annals of Medicine*, 88 (1), 59.
7. Krishna,L. and Katoch , R.C. (1989): *Investigation og Mysterious Disease in Livestock: HCN Poisoning*. *Vet Hum. Toxicol.*, 31 (6),566-567.
8. Lambert, L.J., Ramasamy, J. and Paukstelis,J.V. (1975): *Stable Reagents for the Colorimetric Determination of Cyanide by Modified König Reaction*. *Analytical Chemistry*, 47 (6),916-918.
- 9.Lind,D.T., Smith,L.L. and Broderius,S.J. (1977): *ChronicEffects of HCN onthe Fathead Minnow*. *Journal W.P.C.F.*, 262-268.
10. Merck Catologue.(1987): *Rapid Tesis Hand Book*".p. 108-118. Germany.
11. Michenfelder, J.D. and Tinker, J.H. (1977): *Cyanide Toxicity and Thiosulfate Protection during Chronic Administration of Sodium Nitroprusside in the Dog*. *Anesthesiology*, 47, 441-448.
12. Newton,G.W.,Schmidt,E.S., Lewis, J.P., Conn, E.E. and Lawrence, R. (1981): *Amygdalin Toxicity Studies in Rats Predict Chronic Cyanide Poisoning in Humans*. *The West.J.Med.* 134, 97-103.

13. Olusi, S.O., Oke,O.I. and Odusate, A. (1979): *Effectis Cyanogenic Agents on Reproduction and Neonatal Development in Rats*. Biol. Neonate, 36, 233-243.

14. Schmidt, S.E., Newton,G.W., Sanders,S.M., Lewis, J.P. and Conn, E.E.(1978): *Laetrile Toxicity Studies in Dogs*. J.A.M.A. 239 (10),943-947.

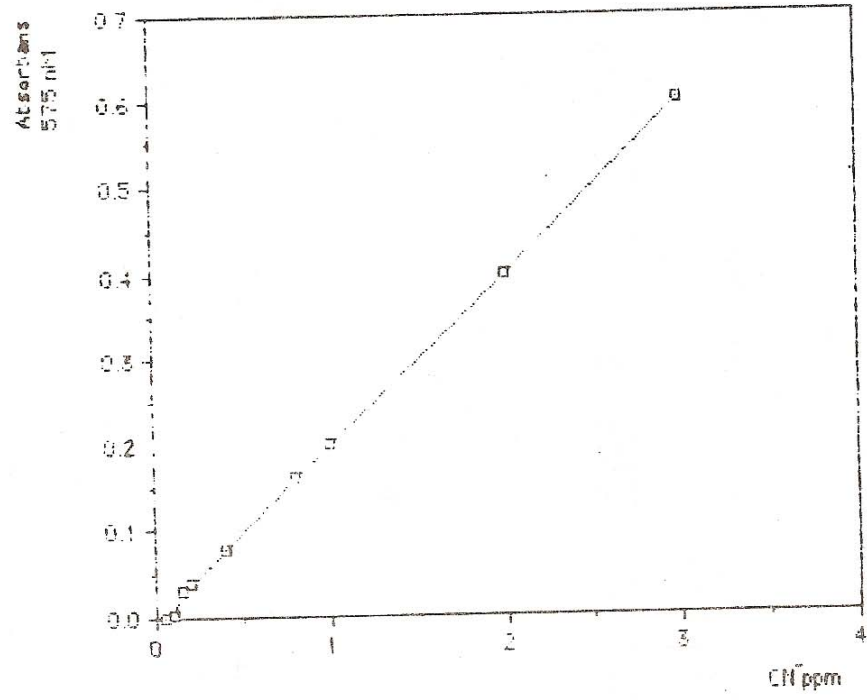
15. Szabo, A., Ruby,S.M, Rogan,F. and Amit,Z. (1991): *Changes in Brain Dopamin Levels,Oocyte Growth and Spermatogenesis in Rainbow Trout,Oncarhnchus mykiss, Following Sublethal Cyanide Exposure*. Arch.Environ. Contam. Toxicol., 21(1). 152-157.

16. Vesey,C.J., Simpson P.J., Adams,L. and Cole, P.V. (1979): *Metabolism of Sodium Nitroprussid and Cyanide in Dog*. Br. Journal Anaesth., 51(2), 89-97.

17. Vesey,C.J., Krapez,J.R., Varley,J.G. and Cole, P.V. (1985): *The Antidotal Action of Thiosulfate Following Acute Nitroprusside Infusion in Dogs*. Anesthesiology, 62(4), 415-421.

Numune Sayısı	CN, Yoğunluğu (ppm)
6	0.005 - 0.01
7	0.01-0.015
3	0.015 - 0.02
4	0.02 -0.025
1	0.025
1	0.04
1	0.05
47	-

Tablo -1 Numunelerdeki siyanür düzeyleri



Graf-1 Sijanür Kalibrasyon Eğrisi

Tablo 2. Numunelerde çalışma solusyonları ilavesi ile elde edilen siyanür düzeyleri

Num No	Siyanür düzeyi (ppm)	İlave edilen Siyanür düzeyi (ppm)	Toplam Siyanür düzeyi (ppm)	Num No.	Siyanür düzeyi (ppm)	İlave edilen Siyanür düzeyi (ppm)	Toplam siyanür Düzeyi (ppm)
1	-	0.1	0.1	36	-	0.4	0.4
2	-	0.1	0.1	37	-	0.4	0.4
3	-	0.1	0.1	38	-	0.4	0.4
4	-	0.1	0.1	39	0.002	0.4	0.402
5	-	0.1	0.1	40	-	0.4	0.8
6	0.05	0.2	0.25	41	-	0.4	0.8
7	0.005	0.2	0.205	42	-	0.8	0.8
8	0.001	0.2	0.201	43	0.01	0.8	0.8
9	0.001	0.2	0.201	44	0.015	0.8	0.81
10	0.002	0.2	0.202	45	-	0.8	0.815
11	0.001	0.4	0.401	46	-	0.15	0.15
12	-	0.4	0.4	47	-	0.15	0.15
13	-	0.4	0.4	48	-	0.15	0.15
14	0.005	0.4	0.405	49	-	0.15	0.15
15	-	0.4	0.4	50	-	0.15	0.15
16	0.04	0.8	0.84	51	-	0.1	0.1
17	-	0.8	0.8	52	-	0.1	0.1
18	0.01	0.8	0.81	53	-	0.1	0.1
19	-	0.8	0.8	54	0.005	0.1	0.105
20	0.02	0.8	0.82	55	0.005	0.1	0.105
21	0.01	0.15	0.10	56	-	0.2	0.2
22	-	0.15	0.15	57	0.01	0.2	0.21
23	-	0.15	0.15	58	-	0.2	0.2
24	0.005	0.15	0.155	59	-	0.2	0.2
25	-	0.15	0.15	60	-	0.2	0.2
26	-	0.1	0.1	61	-	0.4	0.4
27	-	0.1	0.1	62	-	0.4	0.4
28	-	0.1	0.1	63	-	0.4	0.4
29	0.015	0.1	0.115	64	-	0.4	0.4
30	0.015	0.1	0.115	65	-	0.4	0.4
31	0.025	0.2	0.225	66	-	0.8	0.8
32	0.02	0.2	0.22	67	-	0.8	0.8
33	-	0.2	0.2	68	-	0.8	0.8
34	-	0.2	0.2	69	-	0.8	0.8
35	0.005	0.2	0.205	70	-	0.8	0.8