



# Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

*Araştırma Makalesi*

## Endüstriyel faaliyetler ve Arsenik

Bayram POYRAZ

*Merkez Araştırma Laboratuvarı, Düzce Üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE*

*\* Sorumlu yazarın e-posta adresi: bayrampoyraz@duzce.edu.tr*

### ÖZET

Arsenik zehirlenmeleri dünyanın bir çok yerinde karşılaşılan ve ciddi sağlık sorunlarına yol açan bir durumdur. Yapılan çalışmanın amacı Ege bölgesinde faaliyet gösteren bir maden işletmesinin atık depolama alanında meydana gelen kazanın çevre içme sularındaki Arsenik konsantrasyonunu etkileyip etkilemediğini gözlemlemektir. Çalışma kapsamında maden işletmesinin bulunduğu noktadan başlayarak nüfusun yoğun olduğu şehir merkezine kadar yer alan 9 farklı lokasyondan içme suyu örnekleri alınmış ve içerisindeki arsenik konsantrasyonları ICP-MS cihazıyla belirlenmiştir. Çalışma sonucunda içme sularındaki arsenik konsantrasyonun 2 lokasyon haricinde dünya sağlık örgütünün belirlediği içme sularındaki tolere edilebilir limitlerin altında olduğu gözlenmiştir. Çalışmanın bölge içme suyu kalitesinin yükseltilmesine katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** *Arsenik, İçme suyu, İşletme kazaları*

## Industrial Activities and Arsenic

### ABSTRACT

Arsenic poisonings is a case that leads serious health problems and also encountered frequently in many places around the world. The aim of this survey is to observe whether waste of the mining plant, which running in Ege region, permeate to drinking water through accident that took place in plant storage space. As part of this study, nine drinking water samples were taken from starting point where accident carried out to places which have intense populations and their Arsenic concentrations were determined by ICP-MS. As a result of this study, it was observed that mean concentrations of 7 out of 9 drinking water samples are under the tolerable limits determined by World Health Organization. It is thought that this survey will contribute to obtain qualified drinking water which is suitable WHO standart

**Keywords:** *Arsenic, Drinking water, Plant accidents*

## I.GİRİŞ

**E**NDÜSTRİYEL faaliyetler, hızla artan şehirleşmeyle birlikte zararlı olan kimyasalların insan vücuduna girme olasılığını artırır. İnsan vücudu için son derece zararlı olan pek çok kimyasaldan biride hiç şüphesiz Arseniktir. Uluslararası kanser araştırma enstitüsü (IARC) Arseniği kanserojen sınıf olan Grup-I de değerlendirmektedir. Yoğunluğu 5,35 gr/cm<sup>3</sup> olup yarı metal bir element olan Arseniğin inorganik ve organik formları farklı yükseltgenme basamaklarında bulunur.

Arsenik, yükseltgenme potansiyeline sahip sulara ortamın pH ve elektrot potansiyeline bağlı olarak (As<sup>+5</sup>) değerlikte olan H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ve AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> formlarında bulunurken, indirgenme potansiyeline sahip sulara ise toksisitesi daha yüksek olan ve (As<sup>+3</sup>) değerliğinde olan H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HAsO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ve AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup> formlarında bulunur. Yeraltı suları ve dip sulara Arsenit (As<sup>+3</sup>) formunda bulunan Arsenik, yüzey sulara yükseltgenerek Arsenat (As<sup>+5</sup>) formuna geçer. Arsenit'in Arsenat'a dönüşümünde çoğu suda bulunabilen bir element olan Demir önemli rol oynar. Ortamın pH sına bağlı olarak +2 ve +3 formda bulunan Demir Yeraltı suyunun yüzeye geçişinde oksijenle reaksiyona girerken Fe<sup>+2</sup> iyonu Fe<sup>+3</sup> e dönüşür. Fe<sup>+3</sup> de Arsenit'i Arsenat formuna dönüştürmek için gerekli e<sup>-</sup> alışverişini sağlar [2]. Genel ifadeyle sulardaki Arsenik, metilasyonun olmadığı durumlarda, bu iki bileşiğin döngüsü içerisinde dir.

Arseniğin pek çok bileşiği de mevcut olup farklı kullanım alanlarına sahiptirler. Arsenik bileşikleri arasında genel olarak Arsin, en zararlı olan türdür. Bunu insan sağlığına olumsuz etkileri bakımından Arsenit, Arsenat ve organik formları takip ederken bazı organik formlar in-vivo ve in vitro ortamda Arsenat'tan daha toksik etki gösterebilir. Arsenit için öldürücü değer 1,5 mg/kg da iken bu değer Dimetilarsenik için 500 mg/kg dır [3]. Akut Arsenik zehirlenmelerinde ise 1,2-21 mg/L nin toksisite etkisi gösterdiği görülmüştür [4].

Arsenik maruziyetinin kaynağında pek çok neden olabilir. Bunların en sık karşılaşılanları antropojenik kaynaklar, evsel atıklar, yeraltı suları, maden ve endüstriyel aktivitelerdir. 1940-1967 yılları arasında A.B.D. nin Takoma şehrindeki bir Bakır madeninde 2082 personel üzerinde Arsenik maruziyetine yönelik bir çalışma sonucunda Akciğer kanserine yakalanma oranının, madende çalışmayanlara oranla 338 kat daha fazla olduğu saptanmıştır. Benzer bir çalışma Çinin Yunan kentindeki Kalay madeninde de yapılmış ve benzer sonuçlar görülmüştür [5]. Ayrıca bu madenlerde solunan ortalama Arsenik miktarının 16000-45000 µg/m<sup>3</sup>-yıl olduğu belirlenmiştir. Arsenik maruziyetinin bir diğer kaynağında sulardır. Arjantin, Tayvan ve Şilide artezyen sularının kullanılması sonucu insanlar 350-1140 µg/L konsantrasyonları arasında Arseniğe maruz kalmış ve bu durumun sonucunda ciddi sağlık sorunları görülmüştür. Japonyada da fabrika atığı olan Arsenik sülfidin (Kral sarısı) kuyu sularına karışması sonucu 3 ppm kadar Arseniğe rastlanmıştır [6]. Dünya sağlık örgütünün raporuna göre içme suyunda izin verilen Arsenik konsantrasyonu 10 µg/L olarak belirlendiği düşünülürse maruz kalınan bu değer limitlerin çok üzerindedir [7].

Arsenik vücuda alındıktan 24 saat içinde kan yoluyla karaciğer, akciğer, böbrek, bağırsak ve ciltte gözlenir [8]. Ardından metilasyon süreciyle Metilarsenikasit ve Dimetilarsenikasite dönüşür çoğunluğu idrar yoluyla atılırken bir kısmı saç ve tırnaklarda keratinin sülfhidril bağlarıyla bağ oluşturarak depolanır [9]. Bu nedenden dolayı Arsenik analizinde seçilen kan, idrar, tırnak ve saç analizleri arasından biomarker olarak saç ve tırnak analizi daha çok tercih edilir [10].

Arsenik maruziyetinde karşılaşılan sağlık sorunlarından şüphesiz en kötüsü ve geri dönülmezi akciğer kanseridir. Bunun yanısıra kangren, cilt problemleri, kas ağrıları, solunum problemleri, kansızlık ve gastrointesitinal rahatsızlıklarda görülmektedir [11]. Arseniğin vücuttaki yol açtığı olumsuzluklara maruz kalan kişinin akciğer ve diğer organlarında, oksitativ strese sebep olan reaktif O<sub>2</sub> türleri üretilir. Bu durum hücredeki antioksidanların korunmasında aktif görevi olan glutatini azaltır ve sonucunda lipid peroksidasyonu, protein ve enzim oksidasyonu görülür. Bunlara ilave olarak Arseniğin piruvat dehidrojenezle etkileşimi sonucu ATP üretiminde azalır [12]. Bunlarla birlikte Arseniğin birçok enzimin inaktivasyonuna neden olduğu için genotoksik ve sitotoksik etkiside bulunur [13].

Uluslararası yetkili kurumlar tarafından ülkemizin kaynakları Arsenik açısından kirlenen sular arasında gösterilmesede gelişmiş Avrupa ile hızlı gelişmekte olan Asya'yı birbirine bağlaması açısından giderek önem kazanan lokasyonu ve buna paralel bir gelişme gösteren endüstri faaliyetleri Arseniğin sularımızla ve dolayısıyla vücudumuzla karşı karşıya gelme olasılığını artırır.

Ağır metal analizlerinde kullanılacak cihazın önemi büyüktür. Çünkü sulara ağır metallerin dedeksiyon limitleri çok yüksek değildir. Bu analizlerde matriks denilen ortamdaki ağır metal konsantrasyonlarının birbirleriyle izoprotik ve poliatomik girişim probleminden dolayı cihazın girişim etkileşimlerini ortadan kaldırması gerekir. Ayrıca analiz esnasında cihazdan istenilen kesinlik, doğruluk ve hassasiyet gibi analitik parametrelerin ihtiyacı karşılaması gerekir. İçme suyunda ağır metal analizi için birçok cihaz kullanıldığı gibi birçok elementi aynı anda verebilmesi (simultane) ve ppb seviyelerinin altında (ultra trace) analiz edebilmesi açısından ICP-MS cihazı en çok tercih edilen spektroskopik cihazdır.

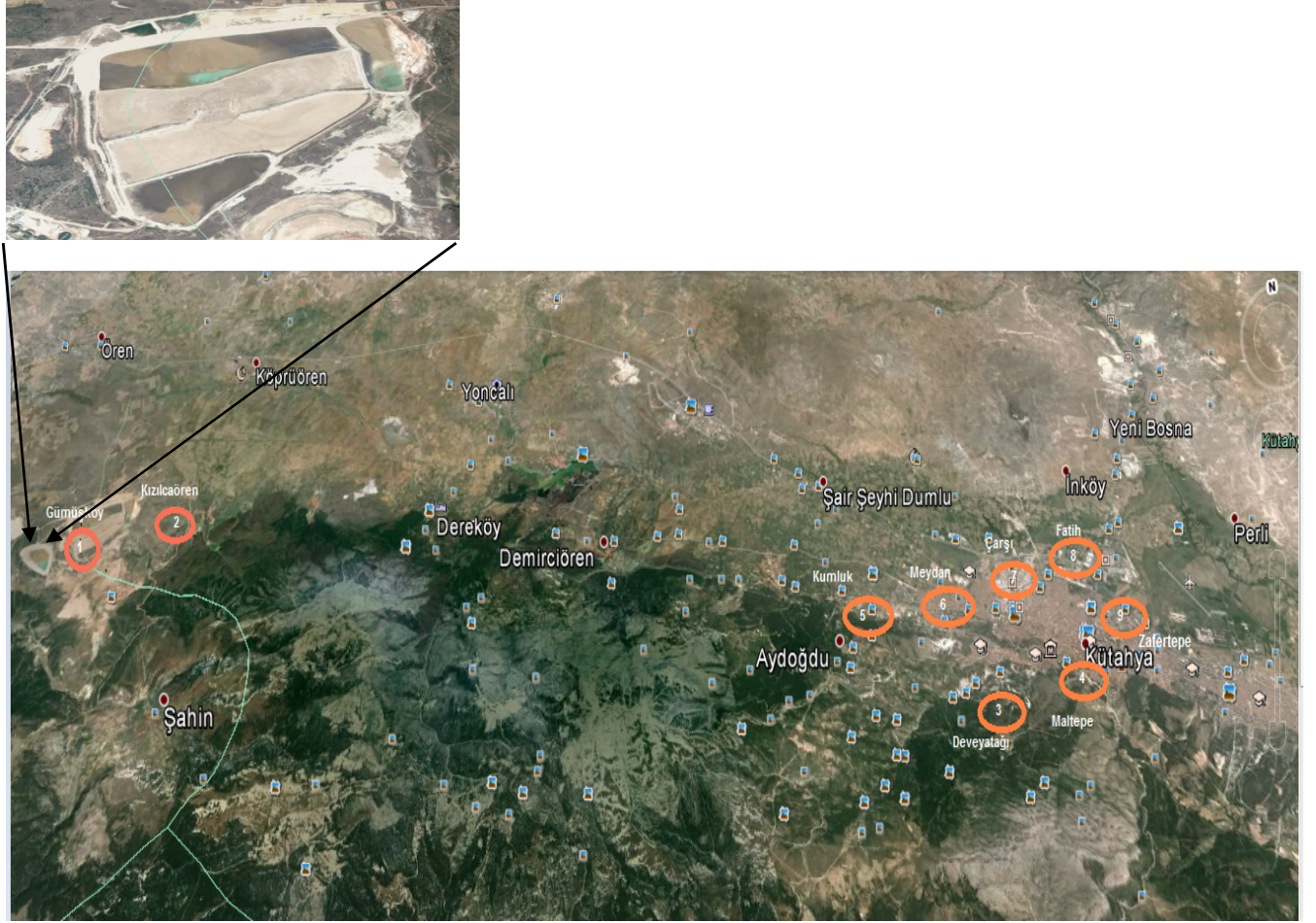
## II.DENEY

Analiz edilecek numuneler 9 ayrı lokasyondan (Şekil 1) 50 ml'lik polipropilen kaplara alınmıştır. Bu alınan numunelerin pH'ları % 67'lik konsantrasyona sahip suppure HNO<sub>3</sub> ile 2 olarak ayarlanmış ve kapakları kapatılıp Düzce Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarına gönderilmiştir. Laboratuvara getirilen numuneler 0.45 µm gözenek boyutuna sahip poliester membran filtrelerden geçirildikten sonra analiz zamanına kadar +4 °C de saklanmıştır. Analizde ICP-MS cihazı olarak Thermo Scientific Element X2, Ultra saf su cihazı olarak Thermo scientific TKA smart pure 2, pH metre olarak HANNA HI 2221 cihazları kullanılmıştır. Ana stok ve ara stok olarak hazırlanan standart çözeltiler ve kimyasallar analitik saflıktadır. Kalibrasyon grafiği için hazırlanan standartlar suppure özellikte % 67 derişime sahip Nitrik asit kullanılarak hazırlanmıştır. Ayrıca hazırlanan standartlardaki ana stok çözeltilerinin konsantrasyonu 1000 ppm olup Chem Lab markasından temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan ultra saf suyun iletkenlik değeri 0.055 µS'dir. Hazırlanan stok çözeltilerde polipropilen kaplarda muhafaza edilmiş ve cihazda okuma işlemi yapılmıştır. Ayrıca cihazın analitik performansını değerlendirmek için sertifikalı referans materyal (LGC ERM-CA011b Hard Drinking water UK Metals) kullanılmıştır. Analizde kullanılan metod EPA 6020 dir. ICP-MS cihazı çalışma şartlarında Tablo 1 de verilmiştir

**Tablo 1.** ICP-MS cihazı çalışma şartları

Cihaz Ayarları	Değer
Radyo Frekans gücü	1373 W
Örnek derinliği	150 mm
Örnek süzücü huni	Ni
Peristaltik pompa	0,2 l/min
Spray odacığı sıcaklığı	2°C
Süpürme zamanı	20 s
<b>Argon akış oranı</b>	
Plazma	13 l/min
Yardımcı	0,7 l/min
Nebulizer	0,91 l/min

Analiz edilmek üzere alınan içme suyu numunelerinin lokasyonu maden işletmesinin olduğu bölgeden başlayarak nüfusun yoğun olarak yaşadığı yerleşim alanlarına doğru yapılmıştır (Şekil 1).



**Şekil 1.** Numune alınan lokasyonlar ve Maden tesisi.

### III. BULGULAR ve TARTIŞMA

Ege bölgesindeki Maden işletmesinin bulunduğu noktadan başlayarak nüfusun yoğun olduğu şehir merkezine kadar yer alan 9 farklı lokasyondan içme suyu örnekleri alınmış ve içerisindeki Arsenik konsantrasyonları belirlenmiştir. Tablo 2 ve 3'te cihazın analitik performansını değerlendirmek amacıyla dedeksiyon limiti, kalibrasyon eğimi ve sertifikalı referans materyelle yapılan çalışmaların sonuçları verilmiştir. Burada elde edilen kalibrasyon eğimlerinden ve cihazın inebileceği dedeksiyon limitlerinden de görüldüğü gibi cihazın analitik performansı oldukça yüksektir. Ayrıca Tablo 4'te görüldüğü gibi sertifikalı referans materyalin analiziyle ortaya çıkan değerler cihazın yüksek bir performansa sahip olduğu noktasında destek olmuştur.

*Tablo 2 . Dedeksiyon limiti ve kalibrasyon eğimi*

Element <sup>a</sup>	Dedeksiyon Limiti (µg/L)	Kalibrasyon Eğimi	Çalışma aralığı (µg/L)
<sup>75</sup> As	0,12	0,99972	5-40

<sup>a</sup>. elde edilen değerler 3 ölçümün ortalamasıdır.

*Tablo 3 . Sertifikalı referans materyal analiz sonuçları*

Örnek <sup>a</sup>	Element	Sertifika Değeri (µg/L)	Bulunan Değer (µg/L)
LGC ERM-CA011b Hard Drinking water UK -Metals	As	10,15 ± 0,34	10,44 ± 1,69

<sup>a</sup>. elde edilen değerler 3 ölçümün ortalamasıdır., Ortalama±Std. sapma

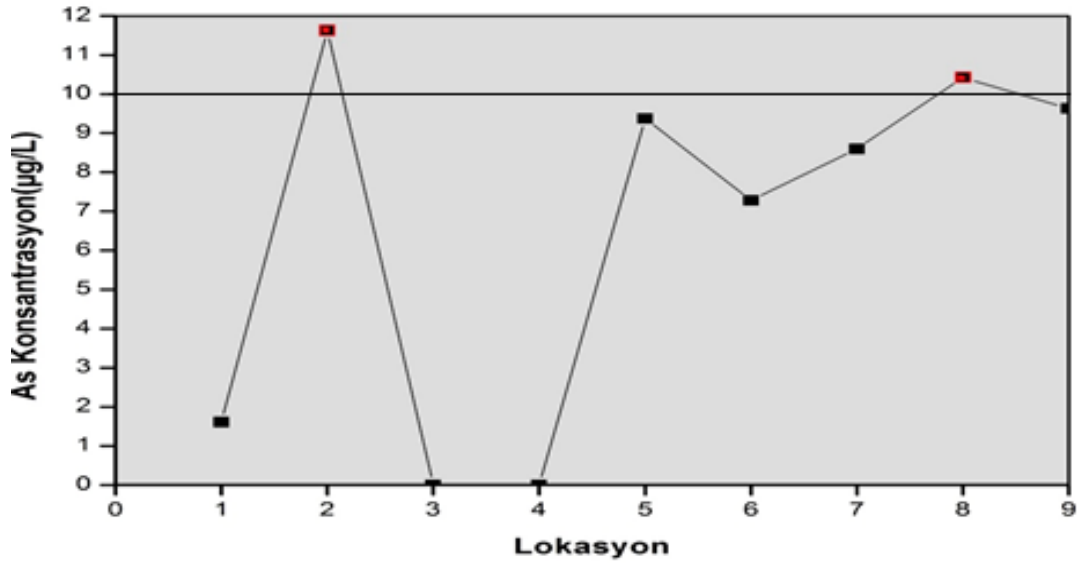
Bu amaçla belirlenen lokasyonlardan alınan içme sularındaki As konsantrasyonları Tablo 4'te verilmiştir.

*Tablo 4. Alınan lokasyonlardaki As konsantrasyonları*

Lokasyon <sup>a</sup>	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Sonuç(µg/L)	1,61 ± 1,39	11,63 ± 0,86	DLA	DLA	9,64 ± 2,30	9,40 ± 0,54	7,28 ± 2,76	10,42 ± 0,95	8,60 ± 1,38

<sup>a</sup>. elde edilen değerler 3 ölçümün ortalamasıdır, Ortalama±Std. Sapma, DLA; Dedeksiyon limiti altı,

Ayrıca çıkan sonuçlar grafiksel olarak Şekil 4 te gösterilmiş ve sınır limiti geçen lokasyonlar kırmızıyla işaretlenmiştir.



*Şekil 2. Lokasyonlardaki As konsantrasyonu*

Bölge ilinin jeolojik yapısından dolayı maden sektörü oldukça gelişmiştir ve bu durum çevresel problemlerle karşılaşma oranını artırmaktadır. 2 ve 8 no lu lokasyonlarda Arsenik konsantrasyonları Dünya sağlık örgütünün belirlediği limitlerin (10 µg/L) üzerinde ve sırasıyla 11,63;10,43 µg/L çıkarken 3 ve 4 no'lu lokasyonlardaki Arsenik konsantrasyonları dedeksiyon limitlerinin altında gözlenmiştir. 3 ve 4 nolu lokasyonların diğer lokasyonlardan farkı yerleşim yerlerinin şehir merkezinden yüksek bölgelere kurulmuş olmalarıdır. 1, 5, 6, 7 ve 9 no lu lokasyonlardan 1 no lu loaksyon hariç diğer lokasyonlar nüfusun yoğun yaşadığı yerleşim alanlarıdır ve bu noktalarda değerler sırasıyla 9,64; 9,40;7,28 ve 8,60 µg/L çıkmıştır. Çıkan bu değerler WHO limitlerinin altında olmasına rağmen tolere edilebilir limitlere oldukça yakındır.

#### IV. SONUÇ

Dokuz farklı lokasyondan içme suyu alınarak yapılan çalışma sonucunda içme sularındaki Arsenik konsantrasyonlarının < DLA – 11,63 µg/L arasında olduğu görülmüştür. 2 ve 8 no'lu lokasyonlardaki içme suyunda bulunan Arsenik konsantrasyonunun WHO'da belirtilen tolere edilebilir seviyelerin üzerinde olduğu (10µg/L), nüfusun yoğun bulunduğu bölgelerde ise konsantrasyonların WHO'ya göre sınır seviyelere yakın ve altında olmakla beraber Avustralya limitinin (5µg/L) üzerinde olduğu gözlenmiştir. Şehir merkezine göre yüksek rakımda bulunan yerleşim alanlarında ise Arseniğe rastlanmamıştır. Mesafe ile Arsenik konsantrasyonu arasındaki ilişki incelendiğinde şehir merkezinden 25 km mesafedeki maden işletmesinin atık depolama ünitesinde meydana gelen kazanın içme sularındaki Arsenik konsantrasyonunu önemli ölçüde etkilemediği görülmüştür. Bu veriler ışığında içme sularında gözlenen Arsenik konsantrasyonunun bölgede faaliyet gösteren diğer işletmeler ve fabrikalarla birlikte bölgenin jeolojik yapısı, antropojenik kaynaklar ve tarım aktivitelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu çalışma ile elde edilen veriler bölgede bulunan içme sularının içerdiği Arsenik konsantrasyonunun yetkili kurumlar tarafından düzenli aralıklarla kontrol edilmesi gerekliliğini ortaya koymuştur.

**TEŞEKKÜR:** Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Merkez Araştırma Laboratuvarına katkılarından dolayı teşekkür ederim.

## V. KAYNAKLAR

- [1] A. R. Kumar, P. Riyazuddin, *Trends in Analytical Chemistry* **29(10)** 2010 1212.
- [2] J.P. Buchet, R. Lauwerys, P. Mahieu, *Arch Toxicol Supplement* **5** (1982) 326.
- [3] [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/arsenic.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/arsenic.pdf).
- [4] SL. Wagner, JS. Maliner, *Arch Dermatol* **115** (1979) 1205.
- [5] Y.T. Liu, Z. Chen, *Lung Cancer* **14** (1996) 137.
- [6] J.P. Buchet, D. Lison, M. Ruggeri, *Arch Toxicol Supplement* **70(11)** (1966) 773.
- [7] SM. Nagvi, C. Vaishnavi, H. Singh, Arsenic in the environment, part II: human health and ecosystem effects. New York: *John Wiley and Sons Inc*; 1994 55.
- [8] S.M. Cohen, L.L. Arnold, M. Eldan, A.S. Lewis, B.D. Beck., *Crit Reviews in Toxicol* **36** (2006) 99.
- [9] C.D. Klassen, McGraw-Hill, *Casarett and Doull's toxicology* **6** (2001) 114.
- [10] <http://www.who.int/ipcs/assessment/public-health/arsenic/en/>.
- [11] M. B. Arain, T.G. Kazi, J.A. Baig, M.K. Jamali, H.I. Afridi, N. Jalbani, R.A. Sarfraz, A. Shah, G.A. Kandhro, *Science of Total Environment* **407** (2009) 5524.
- [12] L. Jarup, G. Pershagen, *Am J Epidemiol* **134** (1991) 545.
- [13] H.Y. Chiou, Y.M. Hsueh, S.Y. Chen, M.M. Wu, C.J. Chen. *JAMA* **292** (2004) 2984.