

EKMEKLİK BUĞDAY VE UN ÖRNEKLERİNDE CIVA KALINTILARI

Yusuf Şanlı*

Sezai Kaya**

Les Residus du mercure dans des échantillons de la farine et du blé

Résumé: On a effectué les analyses du mercure total dans 36 échantillons de la farine et 12 échantillons du blé avec la méthode de la spectrophotométrie d'absorption atomique. Il est clair que toutes les échantillons contenaient le résidu du mercure variant entre les limites de 0.02-15.9 p.p.m. D'après les résultats statistiques évaluations, le niveau de la contamination moyenne des échantillons prélevant aux régions d'Ankara, de Bafra et de Simav est 0.04 ± 0.0204 p.p.m., celui du blé provenant de la province d'Ağrı est 0.504 ± 0.2644 p.p.m. et celui de la farine est 2.777 ± 0.4556 p.p.m. Tandis que, cette valeur est à l'ordre de 2.281 p.p.m. dans toutes les échantillons de la même province. D'après les résultats de la comparaison des conclusions analytiques avec des données scientifiques, nous avons constaté que le niveau moyen du mercure total des échantillons d'Ankara, de Bafra et de Simav correspond à la concentration naturelle; tandis que celui des échantillons d'Ağrı provient d'une contamination extraordinaire. Ainsi, ceci a mis en œuvre que la consommation des aliments préparés avec ces céréales contaminées peut menacer la santé publique et animale.

Özet: Çalışmada, Ağrı, Ankara, Bafra ve Simav yörelerinden sağlanan 36 un ve 12 buğdaydan oluşan toplam 48 örneğin alevsiz atomik absorpsiyon spektrofotometri yöntemiyle total civa analizi yapılmıştır. Örneklerin hepsinde 0.02 - 15.9 p.p.m. arasında civa kalıntısı bulunmuştur. Bireysel analiz sonuçlarının örnekleme yerlerine göre gruplandırılmasıyla yapılan değerlendirmelerde ortalama olarak, Ankara, Bafra ve Simav yöreleri un örneklerinin (11 adet) 0.04 ± 0.0204 p.p.m., Ağrı yöresinden sağlanan buğday örneklerinin (12 adet) 0.504 ± 0.2644 p.p.m. ve un örneklerinin de (25 adet) 2.777 ± 0.456 p.p.m. civa kalıntısı içerdiği anlaşılmıştır. Aynı yöre örneklerinin tümünde hesaplanan ortalama civa kirlilik düzeyinin

* Doç.Dr., A.Ü.Veteriner Fakültesi Farmakoloji ve Toksikoloji Bilim Dalı-Ankara, Turkey.

** Dr. med. vet. A. Ü. Veteriner Fakültesi Farmakoloji ve Toksikoloji Bilim Dalı. Ankara - Turkey.

EKMEKLİK BUĞDAY VE UN ÖRNEKLERİNDE CİVA KALINTILARI

Yusuf Şanlı*

Sezai Kaya**

Les Residus du mercure dans des échantillons de la farine et du blé

Résumé: On a effectuée les analyses du mercure total dans 36 échantillons de la farine et 12 échantillons du blé avec la méthode de la spectrophotométrie d'absorption atomique. Il est clair que toutes les échantillons contenaient le résidu du mercure variant entre les limites de 0.02-15.9 p.p.m. D'après les résultats statistiques évaluations, le niveau de la contamination moyenne des échantillons prélevant aux régions d'Ankara, de Bafra et de Simav est 0.04 ± 0.0204 p.p.m., celui du blé provenant de la province d'Agri est 0.504 ± 0.2644 p.p.m. et celui de la farine est 2.777 ± 0.4556 p.p.m. Tandis que, cette valeur est à l'ordre de 2.281 p.p.m. dans toutes les échantillons de la même province. D'après les résultats de la comparaison des conclusions analytiques avec des données scientifiques, nous avons constaté que le niveau moyen du mercure total des échantillons d'Ankara, de Bafra et de Simav correspond à la concentration naturelle; tandis que celui des échantillons d'Agri provient d'une contamination extraordinaire. Ainsi, ceci a mis en oeuvre que la consommation des aliments préparés avec ces céréales contaminées peut menacer la santé publique et animale.

Özet: Çalışmada, Agri, Ankara, Bafra ve Simav yörelerinden sağlanan 36 un ve 12 buğdaydan oluşan toplam 48 örneğin alevsiz atomik absorpsiyon spektrofotometri yöntemiyle total cıva analizi yapılmıştır. Örneklerin hepsinde 0.02 - 15.9 p.p.m. arasında cıva kalıntısı bulunmuştur. Bireysel analiz sonuçlarının örnekleme yerlerine göre gruplandırılmasıyla yapılan değerlendirmelerde ortalama olarak, Ankara, Bafra ve Simav yöreleri un örneklerinin (11 adet) 0.04 ± 0.0204 p.p.m., Agri yöresinden sağlanan buğday örneklerinin (12 adet) 0.504 ± 0.2644 p.p.m. ve un örneklerinin de (25 adet) 2.777 ± 0.456 p.p.m. cıva kalıntısı içerdiği anlaşılmıştır. Aynı yöre örneklerinin tümünde hesaplanan ortalama cıva kirlilik düzeyinin

* Doç.Dr., A.Ü.Veteriner Fakültesi Farmakoloji ve Toksikoloji Bilim Dalı-Ankara, Turkey.

** Dr. med. vet. A. Ü. Veteriner Fakültesi Farmakoloji ve Toksikoloji Bilim Dalı. Ankara - Turkey.

ise 2.281 p.p.m. olduğu belirlenmiştir. Literatür verileriyle yapılan karşılaştırmalar sonucunda Ankara, Bafra ve Simav yöresi örneklerinde bulunan ortalama cıva düzeyinin doğal değerleri karşıladığı; Ağrı yöresesi örneklerine ilişkin ortalama cıva düzeyinin ise, olağan dışı bir kirlenmenin yansıması olduğu anlaşılmıştır. Böylece benzeri tahıllarla hazırlanan yiyecek ve yemlerin tüketimi halinde ciddi sağlık sakıncalarının doğabileceği görüşüne varılmıştır.

Giriş

Çağımızda insan etkinlikleriyle yaratılan bazı geniş boyutlu çevre ve besin kirlenmelerinin ekosistemleri etkileyecek derecede yayılma eğilimi gösterdiği bilinmektedir. Gelişen endüstrilerin ve daha modern yaşam sağlama çabalarının istenilmeyen bir sonucu olarak ortaya çıkan bu tür olgular, harcanan çok yönlü etkinlik ve iyi niyetli girişimlere rağmen, halen de gittikçe büyüyen bir tehlike halinde önemini korumaktadır. Kirlenmelere katılan mikroşimik artıkların çoğunluğu kalıcı nitelikli olduğundan, ortaya çıkan olumsuz etkilerin daha yıllarca sürebileceği sanılmaktadır. Belirtilen şekilde kirlenmelere yol açan kimyasal madde artıklarının tam bir listesini yapmak çok zor olmakla beraber; aşırı derece sakıncalı ve en sık karşılaşılan kirlenmelerin kalıcı pestisidler, politiklorobifeniller, doymuş ve doymamış hidro karbürler ile cıva, kurşun, bakır ve bizmut gibi metal artıklarından kaynaklandığı bir gerçektir.

Mikroşimik nitelikli kirleticilerden biri olan cıva metali, aynı zamanda yer kabuğunun oluşumuna katılan temel öğelerden biridir. Bu nedenle de toprak, su, hava ve tüm biyosferde doğal olarak iz halinde bulunur (32). Yer yüzü kabuğunun ortalama cıva varlığı 0.5 p.p.m. düzeyine ulaşırken, farklı bileşimdeki toprakların cıva değerleri 0.1-0.2 p.p.m., doğal suların cıva yoğunluğu 0.01-0.05 p.p.b. arasında ve genel atmosferin cıva içeriği de 0.001 p.p.m. den azdır (10,21). Meyve çeşitlerinin doğal cıva içeriği 0.04 p.p.m. den, sebzelerekinde de 0.02 p.p.m. den daha az olmasına karşın, tahılların cıva değerleri 0.05 p.p.m'e ve hatta pirinç çeşitlerinde 0.2 p.p.m.e kadar çıkabilmektedir (3,4,8). Hayvan etlerinin ve diğer hayvansal besinlerin cıva yoğunluğu 0.007 - 0.07 p.p.m. arasında kalırken, su ürünlerinde bu değer genellikle 0.2 p.p.m. dolayında ve hatta bazı su kesimlerinde yaşayan iri yapılı balıklarda 0.5 p.p.m.e çıkabilmektedir (17,30).

Cıvalı artıklarla çevre ve besin kirlenmesine yol açan nedenlerin başında endüstriyel etkinlikler ve tarımsal savaş uygulamaları

gelir. Bu metal, endüstriyel gelişme hızına koşut olarak başlıca klor-alkali, elektrokimya, üretilen-plastik, asetaldehid, boya, kâğıt, metalurji ve diğer birçok üretim dallarında giderek artan miktarlarda tüketilmektedir. Belirtilen alanlardan, yıllık olarak 9000 ton dolayındaki cıvadan 5000 ton kadarının artık ve atıklar halinde çevreye bırakıldığı, bir o kadar cıvanın da doğal olaylarla maden yataklarından ve volkanik etkinliklerden açığa çıktığı sanılmaktadır (14, 15). Diğer yandan, kömür, petrol ve doğal gazlardan oluşan fosil yakıtlarının yakılmasıyla açığa çıkan cıvalı artıkların da çevre kirlenmesinde azımsanamayacak payı vardır (37).

Organik cıvalı bileşiklerin, fungusid ilaç olarak tarımsal savaşta kullanılması, çevre ve besin kirlenmeleri açısından ayrı bir önem taşır. Çünkü cıvalı fungusidler bir yandan bitkiler ve bitkisel yiyecekler üzerinde birikerek doğrudan besin zincirine girerken, diğer yandan da uygulama artışı halinde çevrede birikir ve kalıcı kirlilikler oluşturur (30,31,34). Bu tür uygulamalar kuş türleri yönünden de başlıbaşına önemli sakıncalar yaratır. Çünkü, yüzeysel olarak ekilmiş ya da açıkta kalan ilaçlı tohumların denencil kuşlarca yenilmesi ve bunların da başlıca besinlerini oluşturdukları yırtıcı türler tarafından avlanması sonucu hemen tüm kuş popülasyonlarını etkileyebilen ağır bir kirlenme olgusu şekillenir (30). Böylece de bazı kuş türlerinin azalması ve bazılarının da tümüyle ortadan kalkmasıyla doğal denge bozulur (10,13,15). Bu tipten olguların en çarpıcı örneği 1945-1964 Yılları arasındaki dönemde İsveç'te ortaya çıkmıştır. Gerçekten, bu ülkede 1945 yılında tarımsal savaşta sokulan metilmerkürü disiyen diamid esasına dayanan cıvalı fungusidin yaygın bir şekilde kullanılması sonucu, pek çok kuş türünün azaldığı ve bazı türlerin de tümüyle kaybolduğu anlaşılmıştır (27). Keza aynı durumun Danimarka, Norveç, Finlandiya, Hollanda, İngiltere, Almanya, Kanada ve A. B. D. de yaşayan kuş popülasyonları için de söz konusu olduğu kaydedilmektedir (30).

Cıvalı fungusidlerle ilaçlanmış tahılların ya da bunlarla beslenen hayvanların yanlışlıkla veya bilgisizce insan besini olarak kullanılmasıyla ortaya çıkan çok sayıda toplu zehirlenme olayına tanık olunmuştur (18). Fenilmerkürü asetat ve etilmerkürü-p-toluen sülfonanilid ile ilaçlanmış tohumların ekmeklik un olarak uzun süre kullanılması sonucu, 1961'de Pakistan'da 100'den fazla, 1961-1965 Yılları arasında Irak'da 325, 1963-1964 arasında Guatemala'da 45 (39), ve 1964-1967 yılları arasında da Türkiye'de sayısı tam olarak

belirlenemeyen insan kronik olarak zehirlenmiş ve çok sayıda ölümler meydana gelmiştir (35). Amerika Birleşik Devletlerinde karşılaşılan dolaylı bir zehirlenme olayında ise, metilmerkürü disiyandimid ile ilaçlanmış buğdayla beslenen ve zehirlenme sonucu kesilen domuzların etinden yiyen bir ailenin 7 üyesi zehirlenmiş ve 3 çocuk ölmüştür (9).

Kara kesiminde ortaya çıkan cıvalı artıklar, zamanla erozyon, rüzgâr, yağmur ve sel suları gibi doğal etmenlerle sürüklenerek dere, ırmak, göl ve denizlere taşınır. Ayrıca, endüstri etkinlikleriyle ortaya çıkan artık ve atık maddeler de çoğukez bir arıtma yapılmaksızın sulara boşaltılır. Öte yandan, her yıl 100.000 ton kadar cıvanın da presipitasyon ve yağmurla atmosferden dünya su kesimlerine geçtiği tahmin edilmektedir (15,32). Belirtilen nedenlerle son yıllarda su sistemlerinin daha hızlı bir şekilde kirlenmekte olduğu anlaşılmıştır (8). Gerçekten de hızla gelişen bu olgunun bir sonucu olarak, sadece 1934-1961 Yılları arasındaki dönemde çeşitli su sistemlerinde bulunan cıva yoğunluğunun ortalama 100 katı arttığı belirlenmiştir (30).

Kara ve su ortamlarında bulunan madensel cıva ve inorganik bileşikler bakteriyel etkinlikle metilasyona uğratarak % 90'ı metilmerkürden oluşan alkil-, alkoksiakil- ve aril merkürü şeklindeki organik bileşiklere dönüşür (10,13,14,17). Metilasyon olayı, su canlılarında cıva birikiminin anahtarını oluşturur. Çünkü böylece cıva kirlilikleri etkinlik ve süreklilik kazanır; metilmerkürü halinde bulunan cıvanın canlı yapıda birikme hızı ve toksisitesi ortalama 15 katı artar; kolayca buharlaşarak sirkülasyona katılır (7,8,14,18,22). Bu nedenle de, kirlenme sebepleri ortadan kalksa bile, ortaya çıkan kirlilikler daha 10-100 yıl arasında etkisini sürdürebilir (37,38).

Sulara ulaşan cıva kalıntıları, güçlkle saptanabilecek düzeylere kadar seyredikleri halde, fito- ve zooplanktonlar ile organik maddelerde kolayca birikebildiğinden, su ortamındaki besin zincirinin ilk halkasına kolayca girebilir (14). Biyolojik yoğunlaşma (biyomagnifikasyon) özelliğinden dolayı, besin zincirinin daha ileri halkalarını oluşturan daha gelişmiş canlılarda en yüksek boyutlara ulaşır (17). Bu nedenle kara kesimindeki besin zincirinin bir halkasından diğerine yansıyan kirlilik yoğunluğu 2,3 veya 100 katı ile ifade edilirken, su ortamında bu oran binlerce katına ulaşır (15,17,18).

Son yıllarda insan etkinlikleriyle kirlenmiş tatlı su, körfez ve kapalı denizlerde yaşayan su canlılarının tehlikeli boyutlarda cıva içerdiği anlaşılmıştır (32). Açık deniz ve okyanuslarda avlanan ton,

kılıç ve yunus gibi iribalıklarda da yüksek düzeylerde cıvaya rastlanmış olması, kirlenmenin yaygınlığını açıkça vurgulayacak derecede anlamlı sayılmaktadır (8, 30).

Canlı vücudunda bulunan cıva miktarı, çevredeki cıva yoğunluğuyla doğrudan ilişkilidir. Çevre veya besin zincirinde beliren artıklar, kolaylıkla canlılara da yansır (33). Normal koşullarda, doğal çevre ile canlılar arasında dengeli bir cıva sirkülasyonu vardır; bu durumda canlıya özgü güven sınırını aşmayan bir "vücut cıva yükü" şekillenir. Dolayısıyla ortamın cıva değerlerinde bir değişme olmadığı sürece, vücut cıva yükü de canlı için sakıncasız düzeylerde kalır (17,30).

Alkil bileşikler başta olmak üzere, tüm organik ve inorganik cıva bileşikleri çok yavaş bir hızla organizmadan atılırlar. İnsanlarda metilmerkürü şeklinde bir defada alınan cıvanın ancak % 1'i günlük olarak atılabilir. Bu nedenle de, insan organizmasındaki biyolojik yarı-ömrü 70-80 gün arasındadır (2,23,24). Aynı süre ratlarda 88 (36), kobaylarda 15 (19), tavuklarda 97, kedilerde 39 (38), balıklarda ortalama 110, turna balığında 600, dil balığında 800 ve yılan balığında da 1000 gündür (8,17). Belirtilen farmakokinetik özelliği sayesinde cıva, çok düşük yoğunluklarda bulunduğu ortam ve besinlerden canlı yapıya geçerek, kolayca birikme eğilimi gösterir (2,4,6,13). Bu nedenle kirlenmiş su ürünleri ve tahıllarda 1 p.p.m. den daha düşük düzeylerde bulunan cıva kirlilikleri bile, uzun süre tekrarlanarak alınma sonucu, bilhassa gelişmiş hayvan türlerinde ve insan topluluklarında kronik zehirlenme riski yaratır (15,33,37).

Japonya'nın Minimata Kentinde, 1953 Yılında karşılaşılan toplu zehirlenmelerden elde edilen epidemiyolojik bilgilere göre, uzun süre cıvayla kirlenmiş besin alındığında, tüm kan cıva değeri 0.2 p.p.m.e ulaştığı zaman, farklı duyarlığa sahip bireylerin hepsinde ilk nörotoksik belirtiler ortaya çıkmaktadır. Bunun içinde günlük 0.3 mg. cıva alınması yeterli olmaktadır (6,7,33). Kronik zehirlenmelerde, beyin cıva yoğunluğu ortalama 10 p.p.m.e ulaştığında irreverzibl beyin hasarı şekillenmesi sonucu ölüm meydana gelir. Günlük 1 mg. dolayında cıva alınmakla belirtilen beyin cıva yükünün şekillenebileceği anlaşılmıştır (3,4,10). 0.22 p.p.m. yoğunluğunda metilmerkürü ile kirlenmiş homojenize balıkla beslenen ratlardaki cıva birikim düzeyi, aynı besini tüketen ergin bir bireydeki 0.84 mikrogram/haftalık alım boyutuna eşit bulunmuş olması, besinlerde bulunan cıva kirliliklerinin taşıdığı sakıncaları bütün çarpıcılığıyla ortaya koymaktadır (26).

Kronik zehirlenmelerde, plasenta aracılığıyla foetusun ve anne sütüyle de yeni doğanların cıvanın etkisinde kaldığı anlaşılmıştır (5,37,38). Keza fenil-ve metilmerkürinin soğan hücresinde mitotik değişikliklere (29) ve drozofila yumurtalarında da kromozom kırılmalarına yol açtığı saptanmıştır (7). Bu durumu dikkate alan bazı araştırmacılar (6,29,32,33,38), özellikle organik cıva bileşiklerinin insanlarda kuşaktan kuşağa yansıyan kromozom hatalarına, foetutta somatik hücre yıkımına ve karsinojenik bozukluklara yol açabileceğini ileri sürmektedirler.

Bu çalışmada, zehirlenmelere neden olduğundan kuşku duyulan bazı buğday ve un örneklerinde total cıva analizi yapılmış; bulunan sonuçların besin kirlenmesi ve toplum sağlığı yönünden oluşturabileceği sakıncalar irdelenmiş ve sorunun çözümüne yönelik görüşler bildirilmiştir.

Materyal ve Metot

Analiz nümuneleri :

Çalışmamızda, Kasım-1981 ile Şubat-1982 tarihleri arasında Sağlık ve Sosyal Yardım Bakanlığı Ağrı İli Çevre Sağlığı Başkanlığınca Ağrı Merkez İlçesi ve Akçay Köyünden örneklenerek birimize gönderilen 25 un ve 12 buğday, Bafra ve Simav Hükümet Tabipliklerince alınan 3 un ve Ankara piyasasından sağlanan 7 un olmak üzere toplam 48 örnek kullanıldı.

Ayraçlar :

-Cıva standartları Perkin-Elmer Korporasyonuna bağlı Coleman Firmasından sağlanan ve mililitresinde 1 mg. inorganik cıva tutan merkürü klorür (HgCl₂, Cat. No: 50-120) standart çözeltisi kullanıldı. Analizler sırasında, bu ana çözeltiden 1 mikrogram/ml. lik dilüsyon hazırlandı.

— Derişik sülfürik asit (Merck, Art. 713).

— 2N sülfürik asit çözeltisi: 58.2 ml. derişik H₂SO₄ çift damıtık su ile 1000 ml. ye seryreltilerek hazırlandı.

— 1N nitrik asit çözeltisi.

— Potasyum permanganat çözeltisi: % 6'lık sulu çözelti halinde kullanıldı.

— Hidroksilamin hidroklorür çözeltisi: % 1.5'lük sulu çözeltisi hazırlandı.

— Kalay klorür çözeltisi: 10 g. kalay klorür, 100 ml. lik bir balon jojeye konarak önce bir miktar 2N sülfürik asitte çözdürüldü; sonra da aynı asit çözeltisiyle hacmi 100 ml. ye ulaştırıldı.

Aygutlar ve araçlar :

— Alevsiz atomik absorpsiyon spektrofotometre: Perkin-Elmer, Coleman Model MAS-50 cıva analiz sistemi ve ekleri.

— Elektrikli ben-mari (Heraeus).

— Yıkımlama şişeleri: Ağzı kapaklı ve ısıya dayanıklı.

— Cam havanlar, ölçü silindirleri ve pipetler.

Analizlerde kullanılan bütün cam gereçler 1:3 oranında hazırlanmış nitrik asit çözeltisi ve damıtık su ile çalkalanarak temizlendi.

YÖNTEM:

Örneklerin analize hazırlanması :

Buğday örneklerinden 10 g. alınarak temizlenmiş bir por-selen havanda ince un haline gelene değin ezildi. Aynı işlem, tüm buğday örnekleri için ayrı ayrı tekrarlandı. Daha ileri analiz aşamalarında belirtilen şekilde hazırlanmış veya hazır durumda gönderilen un örnekleri kullanıldı.

Total cıva kalıntı analizi :

Cıva kalıntılarının nicel ölçümünde Perkin-Elmer Korporasyonuna bağlı Coleman Firmasınınca *Hatch ve Ott* (16)'un alevsiz atomik absorpsiyon spektrofotometri yöntemi esasına göre geliştirilen MAS-50 cıva analiz sistemi, Şanlı (38)'nin önerdiği ufak değişikliklerle birlikte uygulandı.

Yıkımlama : Darası alınmış, ağzı cam kapaklı bir yıkımlama şişesi kullanılarak, dikkatlice tartılmış 0.5 g. dolayında un örneği alındı ve üzerine 30 ml. derişik sülfürik asit konuldu. 60 C°'da durağan ısı veren bir ben-maride 2 saat tutulmak suretiyle dokusal çözülme sağlandı. Ben-mariden alınan şişe, 15 dakika süreyle soğumağa bırakıldı; daha sonra akan bir musluk altında soğutulurken, 30 ml. damıtık su, 20 ml. potasyum permanganat çözeltisi katıldı. Yeniden ben-mariye yerleştirilen şişeler, aynı sıcaklıkta bir saat daha tutularak organik maddelerin yıkımlanması tamamlandı. Sıvı içeriğinin rengi açılmayarak koyu esmer halde kalan şişelerde yıkımlanma tamamlanmadığından, 5 ml. daha potasyum permanganat çözeltisi katılarak ısıtma işlemi yinelenildi.

Nicel ölçüm: Yıkımlanma sıvısındaki potasyum permanganat artığı 5 ml. hidroksilamin hidroklorür çözeltisi katılarak indirgendir. Sıvı içerik ve 15 ml.'lik çalkalama sıvısı, MAS-50 civa analiz aygıtının BOD şişesine aktarıldı. Böylece toplam hacmi 100 ml.'ye ulaştırılan sıvıya 5 ml. kalay klorür çözeltisi katıldı; ve ölçüme hazır durumda bekletilen aygıtın barbütörü BOD şişesine takıldı. İki dakika beklenerek aygıtın göstergesindeki en yüksek sapma noktası okundu ve bu değer örneğin içerdiği mikrogram civa düzeyi olarak kaydedildi. Aynı koşullarda yapılmış kör deneyine ilişkin sonuçlanan örneğin civa değerinden çıkarıldı. Bulunan sonuç, örneğin gram cinsinden ağırlığına bölünerek kalıntı yoğunluğu p.p.m. veya mg/kg'a çevrildi.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Total civa kalıntı analizi yapılan buğday ve un örneklerine ilişkin bireysel analiz sonuçlarının örnekleme yeri ve kalıntı yoğunluk düzeylerine göre dağılımı çizelge 1'de sergilenmiştir. Analiz verileri incelendiğinde (Çizelge 1), örneklerin tümünde civa kalıntılarının bulunduğu, bunlardan 31 adedinde (% 65.91) saptanan civa değerlerinin 0.06 p.p.m.'lik doğal değerlere en yakın olan düzeyden daha yüksek ve geri kalanının (% 34.08)'da düşük boyutlarda olduğu görülmektedir. Bireysel analiz verileri örnekleme yeri, ve örnek çeşidi yönünden ele alındığında Kasım-1981 ayında Ağrı İliinden alınan 23 buğday ve un örneğinin hepsinde 0.06 p.p.m.'lik düzeyin üstünde ve Şubat 1982 ayında alınan 13 buğday ve un örneğinin 6'sında belirtilen düzeyin biraz üstünde civa kalıntısı saptanırken, Ankara, Bafra ve Simav yöresi örneklerinde ölçülen tüm civa değerlerinin bu limitin çok altında kaldığı dikkati çekmektedir.

Çizelge 1'deki bireysel analiz verileri, örnek cinsi, örnekleme yeri ve 0.06 p.p.m.'lik kalıntı limitine göre gruplandırılarak istatistik yönden değerlendirilmiştir. Böylece, Bafra'dan sağlanan bir örnek dikkate alınmadığında, Ankara, Bafra ve Simav yörelerinin tüm un örneklerinde saptanan kalıntı değerlerinin 0.02-0.06 p.p.m. limitleri arasında kaldığı ve ortalama civa kalıntı düzeyinin de 0.04 ± 0.0204 p.p.m. olduğu hesaplanmıştır. Buna karşın, Ağrı İliinden gönderilen buğday örneklerinde ölçülen kalıntı yoğunluklarının 0.02-0.82 p.p.m. arasına ve ortalama kalıntı düzeyinin de 0.504 ± 0.2644 p.p.m.e yükseldiği anlaşılmıştır. Un örneklerinde ise, kalıntı limitlerinin 0.04-15.9 p.p.m. boyutlarında olduğu ve orta-

Çizelge I: Buğday ve un örneklerine ilişkin bireysel total civa kalıntı analiz sonuçlarının örnekleme yeri ve kalıntı düzeylerine göre dağılımı.

Civa Kalıntı Limitleri p.p.m. veya mg/kg	Örnekleme Yeri ve Örnek Çeşidine Göre Analiz Sayısı												Toplam
	AĞRI		ANKARA		BAFRA		ÇORUM		KONYA		SİMAV		
	Buğday	Un	Buğday	Un	Buğday	Un	Buğday	Un	Buğday	Un	Buğday	Un	
0.001-0.006	4	1		3		1		2		2		2	15
0.007-0.100	1	2											3
0.101-0.200	2	3											5
0.201-0.300		2										1	3
0.301-0.400	1	3											4
0.401-0.500		4											4
0.501-0.600													
0.601-0.700	2												2
0.701-0.800	1												1
0.801-0.900	1	3											4
0.901-1.000		1											1
1.100-16.000		6											6
TOPLAM	12	25		3		1		2		2		3	48

lama cıva kalıntı düzeyinin de 2.777 ± 0.4556 p.p.m.e ulaştığı göze çarpmaktadır. Öte yandan, örnekleme tarihi ve çeşit ayrımı yapılmaksızın Ağrı İlinde gönderilen tüm örnekler dikkate alınarak yapılan hesaplama sonucunda ortalama genel cıva kirlilik düzeyinin 2.281 p.p.m. olduğu ortaya çıkmıştır.

İstatistik değerlendirmelerle elde edilen veriler, ortalama kirlilik derecesi yönünden karşılaştırıldı. Ağrı İlinde gönderilen örneklerin diğerlerinden ortalama 57 katı daha fazla cıva kalıntısı içerdiği ve sadece un örneklerindeki yoğunluk farkının 70 katına ulaştığı anlaşılmaktadır. Aynı çeşitten tahıl örneklerinin içerdiği doğal cıva değerleri arasında kesinlikle görülmeyen bu durum, Ağrı İlinde gönderilen örneklerin tehlikeli boyutlarda kirlendiğini vurgulamaktadır.

Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve İlaç Örgütüncce yapılan bir çalışmada (4), su ürünleri hariç, diğer gıda çeşitlerinde saptanan doğal cıva varlığının 0.02 p.p.m. den daha düşük boyutlarda kaldığı bildirilmektedir. Yine aynı ülkede, nötron aktivasyon tekniği ve atomik absorpsiyon spektrofotometri yöntemleri kullanılarak yapılan diğer bir çalışmayla (32) 51 adet buğday ve un örneğinde $0.007-0.07$ p.p.m. yoğunlukları arasında cıva kirliliği ölçülmüştür.

Smart (34)'ın yaptığı geniş kapsamlı bir araştırma sonucuna göre, farklı çeşitten besinlerde p.p.m. olarak ölçülen cıva yoğunlukları bazı meyvelerde 0.04 , veya daha az, domateste 0.02 , patateste 0.01 'den fazla, buğday ve arpada 0.02 'den fazla, et ve yumurtada 0.05 ve pirinçte de 0.2 şeklinde ayırım göstermektedir.

İngiltere'de fazlaca tüketilen besinlerin cıvayla kirlenme düzeylerini saptamak amacıyla 4000 örnek üzerinde yapılan rezidü ölçümleri sonucunda, su ürünleri dışında kalan besin çeşitlerinin ortalama 0.005 p.p.m. yoğunluğunda kirlilik içerdiği ortaya çıkmıştır (1,4).

Belçika'da halkın haftalık cıva alım limitinin belirlenmesi için gerçekleştirilmiş ayrıntılı bir çalışmada 28 buğday unu örneğinin $0.003-0.006$ p.p.m. yoğunlukları arasında cıva kalıntısı içerdiği ortaya konmuştur (8).

Dünya Sağlık Örgütüncce 1976 Yılında düzenlenen WHO pestisid Kalıntıları Çalışma Grubu ve FAO Pestisid Kalıntıları Eksperleri komitesi birleşik toplantısında, uluslararası bir uyum sağlayabilmek amacıyla, her çeşit besin maddesinde $0.02-0.05$ p.p.m.

yoğunlukları arasında doğal cıva kalıntısı bulunabileceği benimsenmiştir (11).

Analizi yapılan örneklerin cıva ile kirlenme derecelerini daha iyi irdeleyebilmek için, benzeri tahıl çeşitleri üzerinde yapılmış çok sayıda araştırmadan özetlenen yukarıdaki verilerle yapılan karşılaştırmalardan da anlaşılacağı gibi, Ankara, Bafra ve Simav yöreleri un örnekleri ile Ağrı Toprak Mahsülleri Ofisinden alınan buğday örneklerinde saptanan cıva kirliliği (0.02-0.06 p.p.m. arası) doğal değerleri karşılamaktadır. Halbuki aynı ilden gönderilen tüm un ve buğday örneklerinde ölçülen cıva değerleri olağan dışı bir kirlenmenin varlığını sergilemektedir.

Bitkisel besinlerde bulunan cıva kirlilikleri, genelde insan etkinlikleriyle yaratılan çevre kirlenmeleriyle yakından ilişkilidir. Bununla beraber, mantar hastalıklarıyla savaşmada toprağa, tohumlara ya da gelişme dönemindeki bitkilere uygulanan cıvalı fungusidler en önemli kirlenme kaynağını oluşturur (11). Buğday, çavdar ve çeltik tarlalarına püskürtme şeklinde uygulanan fungusidler % 50 oranında yüzeysel dokulardan emildiği ve en az % 5 oranında da hasat edilmiş tahıllara yansıdığı belirlenmiştir. Dikkatlice ve tarımsal tekniklere göre yapılan cıvalı fungusid uygulamaları sonunda bile, doğal cıva varlığına ek olarak sebze ve meyvelerde 0.1 p.p.m., yer altı yumru-ları ve domatiste 0.05 p.p.m. ve tahıllarda da 0.02 p.p.m. dolayında cıva birikimi olabilmektedir (32,34).

Gelişme aşamasındaki bitkiler, tohumlara uygulanmış veya toprakta bulunan iz halindeki civayı translokasyon yoluyla yapı-larında biriktirebilirler (10,13). Bununla beraber, cıva içeriğince zengin veya kirlenmiş topraklarda yetişen bitkilerin cıva içeriği ço-ğunlukla topraktaki yoğunluktan ve aşılınmış tohumda bulunan düzeyden daha düşüktür (38). *James ve Arkadaşları* (20), ilaçlanmış tohumlardan elde edilen tahılların daha yüksek cıva kalıntısı içerd-iğini dencysel olarak göstermişlerdir. Fakat, *Saha ve Arkadaşları* (31)'da ilaçlanmış ve ilaçlanmamış tohumlardan elde edilen buğ-day ve arpa ürünlerindeki kalıntı yoğunluklarının ancak 0.08-0.016 p.p.m. boyutları arasında değiştiğini belirlemişlerdir.

Yukarıda verilen literatür veriler göz önünde tutulursa, analiz örneklerinde saptanan yüksek cıva kirliliğinin, toprakta bulunan ya da ekimi yapılan tohumlara uygulanan fungusid ilaç kalıntılarının yansması olmayıp, ilaçlanmış buğdayların ya doğrudan ya da başka buğdaylarla karıştırılarak un yapımında kullanılmasından ileri gel-

diği gerçeği ortaya çıkmaktadır. Zaten, zehirlenme olgusuna değgin yörede yapılan soruşturmalardan sağlanan bilgiler, belirtilen olasılığı kanıtlar niteliktedir.

Toplumsal beslenmemizde, tahıl ve tahıl esasına dayanan yiyeceklerin büyük bir yeri vardır. Kesin istatistik veriler bulunmakla beraber; ülkemizde birey başına günlük 500 g. dolayında buğday tüketilmektedir (5). Belirtilen ortalama tüketim miktarı üzerinden, buğday ve un örneklerinde belirlediğimiz ortalama cıva yoğunluğu (2.281 p.p.m.) dikkate alındığında, Ağrı yöresinde kirlenmiş tahıl tüketen bireylerin günlük ortalama 1.14 mg. düzeyinde cıva alabilecekleri ortaya çıkmaktadır. Böylece, cıva bileşiklerinin kronik zehirlenmeye ve sonuçta ölüme yol açan günlük alım miktarlarına ilişkin giriş bölümünde verilen literatür bilgilerin ışığında bir değerlendirme yapılırsa; yöre halkının ciddi bir kronik zehirlenme riskinden soyutlanamayacağı kaçınılmaz görülmektedir. Ancak analiz örneklerinin gönderilme yazılarında zehirlenme olgularından kuşku duyulduğu belirtilmekle beraber; yörede epidemiyolojik bir çalışma yapılmadığından ve bu konuda yetkili kamu kuruluşlarınca da herhangi bir bilgi verilmediğinden, zehirlenme olgularının varlığı ve boyutları hakkında görüş bildirmek çok zordur.

Sakıncalı düzeylerde cıva alınması sonucu doğabilecek kronik toksik etkilere halk sağlığının korunabilmesi için, bazı gelişmiş ülkeler ile WHO ve FAO uluslararası örgütlerce "günlük maksimum cıva alım limiti" olarak kabul edilen bir değere göre, 0.03 mg. veya 0.3 mg./hafta miktarından daha fazla cıva alınmaması öngörülmüştür (6,12). Bunun sağlanabilmesi için de başlıca besinlerde bilimsel esaslara göre saptanmış sakıncasız düzeylerden daha fazla cıva kirliliğinin bulunmaması gerektir (18). Kirliliklerin denetiminde yasal bir ölçüt olarak değerlendirilen söz konusu tolerans limitleri, su ürünleri ve pirinç dışında kalan besin çeşitlerine uygulanmak üzere, A.B.D., Danimarka ve İsveç'te 0.05 p.p.m., Benelüks ülkelerinde 0.03 p.p.m. ve Avustralya'da 0.1 p.p.m. düzeyleri benimsenmiştir (7,32,38). 1966'da toplanan FAO ve WHO Besin Additifleri Ekperler Komitesi de her çeşit besinde 0.05 p.p.m.e kadar olan cıva kirliliklerini sakıncasız bularak tolerans limiti niteliğinde kullanılmamasını önermiştir (11).

Ülkemizde, belirtilen amaçlarla saptanmış yasal limitler bulunmaktadır. Ancak kirlenmiş besin tüketiminin önlenmesi söz konusu olduğunda, uluslararası örgütlerce benimsenmiş birim veya ölçüt-

lerin seçilmesi hemen hemen kural haline gelmiştir. Böyle bir yaklaşımla çalışmamızda kullanılan analiz nünunelerinin durumu ele alınırsa, Ağrı İlinde gönderilen buğday ve un örneklerinin benzeri besinlerde bulunmasına musaade edilen düzeylerden 45 katı daha fazla kirlilik içerdiği, Bafra ve Simav yörelerinden sağlanan örneklerdeki kirliliklerin ise, normal değerlerde olduğu kolayca anlaşılır.

Sonuç olarak, Ağrı İlinde gönderilen buğday ve un örneklerinin çok seyrek rastlanabilen derecede kirlendiği ortaya çıkmıştır. Benzeri buğday ve unlarla hazırlanan yiyecek ve yemlerin tüketilmesi halinde insan ve hayvan topluluklarında etkileyebilen ciddi sağlık sakıncalarının doğabileceği anlaşılmıştır. Kirlenmiş un ve buğdayların çok sayıda ekmek ve un fabrikası ile tüm köye dağılması nedeniyle, yöre halkının topluca zehirlenme riskiyle yüz yüze olduğu sanılmaktadır. Belirtilen tipte çevre ve besin kirlenmelerinin önlenmesi ve halk sağlığının korunabilmesi için, uzun ve kısa sürede alınması gerekli önlemler arasında a) tüm tarımsal ilaçların üretim, taşıma, kullanma ve tüketimlerinin denetime bağlanması, b) ilaçla yapılan tarımsal savaş uygulamalarının yetkili görevlilerce ve tekniğine göre yapılması, c) başlıca kimyasal kirleticiler için ulusal maksimum günlük alm ve tolerans limitleri belirlenerek, buna göre sürekli ve düzenli bir şekilde kalıntı analizlerinin yapılması ve d) bütün bunları gerçekleştirebilecek şekilde yasal ve bilimsel örgütlenmenin sağlanması hususlarının bulunduğu inancındayız.

Literatür

- 1- **Abbott, D.C. and, Tatton, J.O.G.** (1970): *Pesticide residues in the total diet in England and Wales 1966-1967. IV. Mercury content of total diet.* Pesticide Sci., 1, 99-100.
- 2- **Aberg, B., et al.** (1969): *Metabolism of methylmercury (203 Hg), compounds in man.* Arch. Environ. Health, 19, 478-484.
- 3- **Anon** (1972): *Mercury and heavy metals in food part II.* British Food Journal, 74, (847): 37-38-44.
- 4- **Anon** (1973): *Mercury in food. A scientific status summary by the Institute of Food Technologist Expert Panel on Food Safety and Nutrition are published by the Institute of Food Technologist.* 221 N La Salle St., Chicago, 111.60601, pp. 1-6.
- 5- **Anon** (1979): *Dördüncü Beş Yıllık Kalkınma Planı.* T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Yayınları. No. DPT: 1664.
- 6- **Berglund, F. and Berlin, M.** (1969): *Human risk evaluation for various population in Sweden due to methylmercury in fish.* In M.W. Miller and G.G. Berg (1969): *Chemical fallout.* Current Research on Persistent Pesticides. Charles C. Thomas, Springfield, 111, pp. 423-432.

- 7- **Berglund, F., et al.** (1971): *Methylmercury in fish a toxicologic evaluation of risk*. Report From an Expert Group. Nord. Hyg. T. Supp. 4.
- 8- **Bigwood, E.J., Fouassin, A. et Noirfalise, A.** (1973): *Teneur en mercure de la partie comestible des produits de la pêche de la marche alimentaire de Belge*. Revue Des Fermentations et des Industrie Alimentaires, 28, (1): 5-46.
- 9- **Curley, A., et al.** (1971): *Organic mercury identified as the cause of poisoning in humans an hogs*. Science, 172, 65-67.
- 10- **D'Ittri, F.M.** (1972): *The environmental mercury problem*. CRC Press. The Chemical Rubber Co., 18901 Cranwood Parway. Cleveland, Ohio 44128.
- 11- **Fao/Who** (1968): *Report 1967 Joint Meeting FAO Working Party of Experts on Pesticide Residues and Who Expert Committe on Pesticide Residues*. FAO Meeting Report, No. PI. 1967/M/11, WHO Techn. Report Series No. 391, Rome: 272-288.
- 12- **Fao/Who Joint Expert Committe of Food Additives** (1972): *Evaluation of mercury, lead, cadmium and the food additives, amaranth, diethylphyocarbonate and octylgallate*. WHO Food Additive Ser., 4, 1-59.
- 13- **Fishbein, L.** (1970): *Chromatographic and biological aspects of organomercurials*. Chromatographic Reviews, 13, 83-162.
- 14- **Goldwater, L.** (1971): *Mercury in the environment*. Sci. Amer., 224, 15-21.
- 15- **Hammond, A.L.** (1971): *Mercury in the environment, Natural and human factors*. Science, 171 (3973), 788-789.
- 16- **Hatch, W.R. and Ott, W.L.** (1968): *Determination of submicrogram quantities of mercury by atomic absorption spectrophotometry*. Anal. Chem., 40 (14), 2085-2087.
- 17- **Holden, A.V.** (1973): *Mercury in fish and shellfish. A review*. J.Fd.Technol., 8, 1-25.
- 18- **Hugunin, A.G. and Bradley, Jr.R.L.** (1975): *Exposur of man to mercury. A review (1-2)*:
1. Environmental contamination and biochemical relationships. J.Milk.Fd. Technol., 38, (5): 285-300.
- 19- **Iverson, F., et al.** (1973): *Methylmercury: Acute toxicity, tissue distribution and decay profiles in the guina pig*. 1. Toxicol. Appl. Pharmacol., 24, 545-554.
- 20- **James, P.E., Lagerwerff, J.V. and Dubley, R.F.** (1971): *Translocations of mercury from seed traetiment. Present Internat. Sym."* Identification and measurement of environmental pollutants" Ottawa.
- 21- **Jonasson, I.R. and Boyle, R.W.** (1972): *Geochemistry of mercury and origins of natural contamination of the environment*. Can.Mining.Metalurgical Bull., 65, (1): 32-39.
- 22- **Kolby, A.C.Jr.** (1972): *Mercury residues*. Science, 175, 1192-1194.
- 23- **Magos, L. and Butler, W.H.** (1976): *The kinetics of methylmercury administered repeatedly to rats*. Arch.Toxicol., 35, 25-39.
- 24- **Miettinen, J.K.** (1973): *Absorption and elimination of dietary mercury and methylmercury in man*. In M.V.Miller and T.W. Clarkson (1973): *Mercury, Mercurials and Mercaptans*. Charles C.Thomas, Springfield, 111, p.233-243.
- 25- **Mottet, N.K.** (1974): *Effects of chronic low-dose exposure of rat foetuses to methylmercury hydroxide*. Teratology, U.S.A.10, 173-190.

- 26- **Newberne, P.M., Glaser, O. and Firedman, L.** (1972): *Chronic exposure of rats to methylmercury in fish protein.* Nature, 237, (5349): 40-41.
- 27- **Otterlind, G. and Lennerstedt, İ.** (1964): *The Swedish bird fauna and biocide damages.* Fagelvarld., 23, 363-415.
- 28- **Perkin-Elmer Co., Coleman Instruments Division** (1971): *Applications data sheets.* MAS-50, 1-2-6, 42 Madison Street. Maywood Illinois 60153.
- 29- **Ramel, C.** (1969): *Genetic effects of organic mercury compounds: 1. Cytological investigations on allium roots.* Hereditas, 61, 208-230.
- 30- **Rappe, A.** (1973): *Pollution par le mercure et sante publique.* Journal de la Pharmacie de Belgique, 2, 265-277.
- 31- **Saha, J.G. et al.** (1970): *Mercury residues in cereal grains from seeds or oil treated with organomercury compounds.* Can.J. Plant Sci., 50, 597-602.
- 32- **Saha, J.G.** (1973): *Significance of mercury in environment.* Residue Reviews, 42-163.
- 33- **Skerfving, S.** (1972): *Mercury in fish. Some toxicological consideration.* Fd. Cosmet. Toxicol., 10, 545-655.
- 34- **Smart, N.A.** (1968): *Use and residues of mercury compounds in agricultura.* Residue Rev., 23, 1-36.
- 35- **Sungur, T.** (1972): *Organik cıva bileşiklerinin çevremizde yarattığı sağlık tehlikeleri.* A.Ü. Tıp.Fak. Mec., 4, 728-743.
- 36- **Swensson, A. and Ulfwarson, U.** (1968): *Distribution and excretion of mercury compounds in rats over a long period after a single injection.* Acta Pharmacol. Toxicol., 26, 273-283.
- 37- **Şanlı Y.** (1976): *Su ürünlerinin cıva ile kirlenmesi ve ortaya çıkan sağlık sorunları.* A.Ü. Vet. Fak.Derg., 23, (1-2), 186-200.
- 38- **Şanlı, Y.** (1979): *Türkiye'nin Akdeniz Sahillerinde avlanan, kıyılarıımıza bağımlı ekonomik bazı balık türleri ile karideslerde total cıva ve organik cıva bileşikleri rezidü düzeylerinin araştırılması.* A.Ü.Vet.Fak.Derg., 26, (3-4): 151-176.
- 39- **Thomas, B.E.** (1971): *Alkylmercury contamination of foods.* J.A.M.A., 215 (2), 287-288.
- 40- **Ui, J.** (1971): *Mercury pollution fresh water, its accumulation into water biomas.* Rev. Intern.Oceanogr. Med., 22-23, 79-129.