

Bu Makale 'https://www.bodrumguncelhaber.com/dr-esref-atabeyin-yazisi-hayatimizdaki-siyanur/' linkinden de yayımlanmıştır.

SİYANÜR

DR. EŞREF ATABEY

Jeoloji Yüksek Mühendisi / Tıbbi Jeoloji Uzmanı-Araştırmacı yazar

Siyanür denince zehirli bir madde ve sonrasında altın madenciliği hep zihninizde canlanır. Siyanür nedir; nerede bulunur; hayatımızın başka alanlarında siyanür var mıdır; nasıl elde edilir; nerelerde kullanılır; siyanürün çevreye ve insan sağlığı için etkisi nedir; siyanür kanser yapar mı? Tüm bu sorulara cevapları bu yazıda bulabilirsiniz.

Bir tehlikenin varlığı ya da düşüncesinin kişide yarattığı duygu korkudur; kaynağı ise bilgisizliktir. Altın madenciliği denilince hemen aklımıza zehirli bir madde olan siyanür gelir; sonrasında endişe ve korkuya kapılırız. Ancak siyanür bileşikler sadece altın üretiminde değil, diğer sanayi dallarında da yoğun olarak kullanılmaktadır. Siyanürün zehirleyici boyutundan söz edildiğinde, her şeyden önce türünün ne olduğunun bilinmesi gerekiyor. Siyanür zehirlenmesi dendiğinde akla ilk gelen **hidrojen siyanür**dür. Siyanür, organizmalarda birikmeyen, maruz kalındığında o anlık öldürücü etkisi olan bir zehirdir.

SİYANÜR NEDİR?

Siyanür, Yunancada mavi anlamına gelen "Cyanine" kelimesinden adını almıştır. 1782'de Scheele tarafından keşfedilmiştir. Karbon (C) ve azotun (N) üçlü bağ ile birbirleriyle birleşmelerinden oluşan bir bileşiktir. Bu ikisi bir araya geldiğinde serbest siyanür (CN), bunlara hidrojen katılırsa hidrojen siyanür (HCN) ya da hidrosiyanik asit oluşur [1]. HCN, renksiz bir gazdır. Keskin ve bayıltıcı, bademe benzer kokusu vardır. Beyaz katı maddeler olan sodyum ve potasyum siyanür ise nemli havada aynı keskin kokuyu yaymaktadır. Havada daha çok gaz formunda hidrojen siyanür olarak bulunan siyanür, küçük miktarlarda ince toz partikülleri olarak da bulunabilir [1]. Siyanürler, kimyasal bileşimleri bakımından; serbest, basit, kompleks ve organik olmak üzere dört ana grupta sınıflandırılırlar. Serbest siyanürler; moleküler hidrojen siyanür (HCN) ve siyanür iyonunun (CN⁻) toplamıdır. Basit siyanürler; bir baz (sodyum, potasyum, amonyum) veya metal ile siyanür iyonundan oluşur. Kompleks siyanürler bünyesinde, baz ve metali bir arada barındıran bileşiklerdir. Organik siyanürler ise siyanojenik (nitriller) glikosidler ile temsil edilirler.

SİYANÜR BULUNAN YİYECEKLER NELERDİR?

Siyanür doğada manyok (sütleğengillerden büyük bir ağaç), yonca, keten, şeftali, badem ve fasulye dâhil, 70-80 bitki ailesine ait en az 800 tür, hidrojen siyanür açığa çıkaran siyanür bileşikler üretir. Bambu, fasulye filizi, ıspanak, kaju, soya fasulyesi, kayısı, kiraz, elma, mercimek, zeytin, patates, bazı ceviz türleri, kestane, mısır, nektarin, yer fıstığı kategorisindeki çekirdekli meyveler, sebzeler ve kabuklu yemişler siyanür üretirler [2, 3]. Siyanür binlerce hayvan, bitki, böcek, mantar ve bakteri tarafından doğal olarak üretilir. Siyanür üreten bitki ve besinlerin yenmesiyle ya da pişirilmesiyle açığa çıkan siyanürün düzeyi yüzlerce ppm'e ulaşabilir. Bu bitkilerin yenmesi, hayvanlarda ölüme, insanlarda zehirlenmeye neden olabilir [2, 4]. Tütündeki, sigara dumanındaki siyanür tartışma konusu bile değildir. Bundan başka, volkanik faaliyetler, biyo-kütle yakılması da siyanür salınmasına kaynak oluşturur [2].

HANGİ İLAÇLARDA SİYANÜR VARDIR?

Kanser tedavisinde kullanılan amigdalin, vitamin B17, Amigdalin B-17 yüksek tansiyon tedavisinde kullanılan etken maddesi sodyumnitroprussid (Na₂[Fe(CN)₅NO]) olan ilaç siyanür içerir [2, 3].

SANAYİDE SİYANÜR NERELERDE KULLANILIR?

Hidrojen siyanür yapay elde edilmekte, yapıştırıcı, elektronik parça, yangın geciktirici, kozmetik ürün, boya, naylon, ilaç, plastik, cam, kauçuk, sentetik polimerlerin (ipekli, pamuklu, poliüretan, polyester, vb) imali, sentetik kumaş, tekstil, metal işleme ve kaplama, roket yakıtı, mücevhercilik, fotoğrafçılık, tarım kimyasalları, sofralık ve yol tuzunda kullanılmaktadır [2, 3]. Poliüreten, ipek ve yünün yanmasından hidrojen siyanür gazı açığa çıkar.

SİYANÜR NASIL ELDE EDİLİR?

Altın kazanımı için gereken serbest siyanürün elde edilmesinde, sodyum siyanür (NaCN), potasyum siyanür (KCN) ve kalsiyum siyanür ($\text{Ca}(\text{CN})_2$) gibi inorganik tuz bileşikleri kullanılır. Bu bileşiklerin çeşitli çözeltilerde ayrışma reaksiyonları asitlik-baziklik (pH) ile yakından ilgilidir. Ortamın asiditesi (pH) 9 civarında iken HCN ve CN iyonu derişimi eşittir. Ortamın pH'ı azalırken buna paralel olarak CN iyonu derişimi azalmakta, pH 7'nin altına düştüğünde ortamda sadece HCN görülmektedir. Buna karşın pH yükselirken de HCN varlığında azalma izlenmekte, pH 11'in üzerinde ise ortamda HCN yok gibidir [1]. Seyreltik siyanür çözeltisinde ve oksijen varlığında, altın, CN iyonu ile tepkimeye girer. Bunun için, ortam pH'nın yüksek olması, HCN bulunmaması gerekir, çünkü HCN oluşması, siyanür kaybı, yani maliyet artışı demektir [2]. Altını kazanmak amacıyla kullanılan siyanür çözeltileri, istenmemesine karşın, metalik mineralleri de az ya da çok çözer. Sonuçta; ortamda basit, zayıf, orta kuvvetli, kuvvetli metal ve diğer siyanür tepkime ürünleri oluşur. Çinko, kadmiyum, gümüş ve nikel gibi güçsüz bağlara sahip bileşikler suda çözünerek kolayca serbest siyanür iyonları oluştururlar. Bunlar da, kimyasal bozundurma yoluyla bertaraf edilirler. Demir ve bakır gibi güçlü bileşikler ise serbest siyanür iyonu salıvermediklerinden sulu atıklar için önemli bir sorun oluşturmazlar.

SİYANÜR ÜRETİMİ VE KULLANIMI

Dünyada katı, sıvı ve gaz halinde, ABD'de Dupont, İngiltere'de ICI, Almanya'da Degussa Co. isimli üç kuruluş siyanür üreticisi durumdadır. Yıllık siyanür üretimi yaklaşık 1.5 milyon ton olup, yılda %1-2 oranında arttığı belirtilmektedir [2, 3]. Türkiye'de yıllık siyanür kullanımı 300.000 ton olarak hesaplanmakta; bunun %1,5'lik kısmı yani 4.500 tonu altın madenciliğinde kullanılmaktadır [5]. Dünyada yılda tüketilen yaklaşık 1,5 milyon ton siyanürün %18'i (270.000 ton) madencilik sektöründe, geri kalan %82'si ise tekstil, sentetik kumaş, naylon, kauçuk, oto lastiği, metal işleme-çelik sertleştirme, elektro kaplama, galvanizleme, kuyumculuk ve mücevherat, ilaç sanayi, haşere ve böcek zararlıları ile mücadelede, çivit imali, optik parlaticılar ve fotoğrafçılıkta kullanılmaktadır [6].

ALTIN MADENCİLİĞİNDE SİYANÜR NASIL KULLANILIR?

Dünyadaki altın üretiminin %85'i siyanürlü yöntem ile yapılmaktadır. Siyanürler madencilikte, iki ayrı amaçla kullanılır. Birincisi, cevherde mikron boyutundaki altın taneciklerinin, seyreltik siyanür çözeltisinde (litrede 200-800 mg siyanür), altın-siyanür karmaşık iyonu olarak çözündürülmesidir (sıvı faza alınması). Bunun için; cevher kırma, öğütme, sınıflandırma, ön zenginleştirme, oksitleme gibi hazırlama aşamalarından geçtikten sonra, siyanür ile çözeltiye alınır. Genellikle, cevherin altın içeriği tonda 3 gramdan az ise yığın, daha fazla olduğunda tank liçi (özütleme) yöntemi kullanılmaktadır. İkincisi, sülfürlü metalik minerallerin köpüklü yüzdürmeyle ayrılmasında, çözeltide, çökmesi istenen mineralin bastırılarak çöktürülmesinde de siyanür kullanılabilmektedir.

Yığın liçi: Düşük tenörlü cevherlere uygulanır. Cevherli malzeme, geçirgenliğine bağlı olarak iri bir boyuta (25 mm altı) kırılarak geçirimsizliği sağlanmış bir zemin üzerine yığılır. Seyreltilmiş alkalın siyanür çözeltisi (genelde sodyum siyanür) bu yığının

üzerinden fiskelemeyle püskürtülür. Tepkimenin süresi ve verimi, siyanür çözeltisinin içerisinde süzülmesine izin verecek biçimde yığının geçirgenliğine bağlıdır [7].

Karıştırılmalı liç: Günümüzde en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. İnce öğütülmüş cevher (4 mm'nin altında), çevreden yalıtılmış çelik tanklar içerisinde mekanik karıştırıcılarla siyanürlü çözeltiliyle karıştırılır. Altın ve gümüş, oksijen varlığında, siyanür çözeltisi içerisinde çözünür [7].

Madencilikte siyanür için önlemler: Siyanürün olası çevresel etkilerini bertaraf için; cevher özelliklerine, tesisin bulunduğu yerin jeolojik yapısına, coğrafik durumuna ve iklimine bağlı farklı yöntemler uygulanmaktadır. Artıkların atılması öncesinde siyanürü geri kazanma, artıktaki siyanürlü bileşiklerin parçalandığı ya da pasifize edildiği kimyasal ya da biyolojik bozundurma ve bir de doğal bozundurma olmak üzere, üç temel yaklaşım vardır.

SİYANÜRÜN ÇEVREYE ETKİLERİ NELERDİR?

Siyanürlü atık sular; madencilik, altın ve gümüş madenciliği, kömür koklaştırma, cevher liçi, metal temizleme, kaplama, elektro kaplama, metal işleme, otomobil parçaları üretimi, çelik sertleştirme, fotoğrafçılık, tarım ilaçları, plastikler gibi çeşitli sanayiden kaynaklanır. Elektro kaplama ve metal perdahlama tesislerinde oluşan atık sular, 10.000 ila 30.000 mg/l toplam siyanür içerebilir. Bazı elektro kaplama atık suları 100.000 mg/l toplam siyanür içerdiği tespit edilmiştir [5]. Dolayısıyla bu tür sanayi dallarının oluşan atık sular ciddi şekilde izlenmeli ve kontrol altında tutulmalıdır. Bu tür sanayilerde siyanür içeren atık sular, arıtılmadan kanalizasyon sistemine verildiği zaman siyanür evsel atık su içinde siyanogen klorür gazına dönüşebilir. Suda oldukça yüksek oranda çözünen **siyanogen klorür** gazı çok zehirlidir. Bu gaz kanalizasyon sistemi içinde çok zehirli bir ortam oluşturur. Ayrıca siyanogen klorür gazı içeren kanalizasyon atık suyu arıtılmadan deniz, göl ve akarsu gibi yüzeysel su kaynaklarına verildiği zaman balıkların toplu ölümlerine neden olur. Zaman zaman göl, akarsu gibi yüzeysel sularda toplu balık ölümlerinin ana nedenlerinden biri bu olabilir.

Siyanürün en önemli etkisi aslında toprakta hareketsiz duran ağır metalleri, yani kurşun, cıva, antimon ve çinkoyu hareketli hale getirmesidir. Bu ağır metaller toprakta hareketsiz iken, bitki kökleri tarafından alınamıyor; ama hareketli hale geçince, bitki kökleri tarafından alınıyor ve bitkinin bünyesine geçiyor. Siyanür, yüksek derişimlerde toprak mikroorganizmaları için toksiktir (zehirlidir) ve toprak yoluyla yer altı suyuna geçebilir.

Altın madeni atık barajı yıkılmalarında ve membran sızdırmalarında nehir, göl ve deniz sularına siyanür karışabilmekte ve suda yaşayan balık ve diğer küçük canlıların ölümüne sebep olduğundan doğal dengeyi bozmaktadır [8, 9]. Dünya'daki resmi veriler altın madenlerinin yol açtığı felaketlerin başında siyanür sızıntısının geldiğini gösteriyor.

SİYANÜR SIZINTILI ALTIN MADENİ FELAKETLERİ OLAN ÜLKELER NELERDİR?

Dünya'daki resmi veriler altın madenlerinin yol açtığı felaketlerin başında siyanür sızıntısının geldiğini gösteriyor. 1971-2015 yılları arasında kayıtlaya geçen 16 altın madeni kaynaklı felaketin 7'si siyanürlü suyla bağlantılıdır. Ayrıca söz konusu 16 felaketin 6'sı Kanadalı şirketlerin işlettiği madenlerde yaşanmıştır. 1971 ve 2000'de Romanya, 1984 ve 2000'de Papua Yeni Gine, 1995'de Guyana, 1995, 1998, 2014 ve 2015'de Kanada, 1996'da Filipinler, 1998'de Kırgızistan, 2003'de Honduras, 2004'de Gana, 2005'de Laos, 2009'da ABD'de, 2015'de Arjantin'de altın madeni kaynaklı felaketler olmuştur [10].

SİYANÜRÜN İNSAN SAĞLIĞINA ETKİSİ NASILDIR?

Canlılar için bilinen zehirlerin en tehlikelisi hidrojen siyanür gazıdır. Siyanür; hava, içme suları, toprağa temas eden cilt yoluyla, siyanür bulaşmış yiyeceklerin tüketilmesiyle vücuda alınabilir. Siyanür; içme suyunda 50 µg/l [11], meyve sularında 1

mg/kg, sert çekirdekli meyve konservelerinde 5 mg/kg, nugalara ve badem ezemelerinde 50 mg/kg'ı geçmemelidir. Ortam havası m³'ünde; 20-40 mg düzeyindeki siyanüre maruziyet insana etkisinin hafif olacağı, 50-60 mg olduğunda kişinin 20 dakika ile 1 saat dayanabildiği, 120-150 mg'ın 0,5-1 saat aralığında, 150 miligramın yarım saat, 200 mg 10 dakikadan sonra ve 300 miligramın ise anında ölüme neden olacağı belirtilmektedir. Solunarak değil de ağızdan alınan en düşük ölümcül dozun, vücut ağırlığının kg başına 0.54 mg olarak belirtilirken, öldürücü seviyenin ortalama tahmini değeri ise 1.4 mg olarak verilmektedir [12]. Siyanür, kısa sürede beyin ve kalbi etkileyerek koma ve ölüme neden olabilir. Düşük düzeyde siyanüre uzun süre maruz kalma sonucunda solunum güçlükleri, kalp ağrısı, kusma, kan değışiklikleri, baş ağrısı ve triot bezinde büyüme ortaya çıkabilir. Cilde siyanür teması irritasyon ve yaraların açılmasına neden olabilir. İnsanda gösterilememekle birlikte, hayvan deneylerinde siyanürün doğumsal bozukluklara neden olabildiği ve üreme sisteminin etkilendiği gösterilmiştir. Hidrojen siyanür ve karbonmonoksit gibi kanın kırmızı renkli maddesi olan ve havanın oksijenini akciğerlerden hücrelere taşıyan hemoglobinin demirine karşı oksijenden daha fazla etkileşimi vardır. Bundan dolayı eser miktardaki HCN oksijenin büyük bir kısmını hemoglobinden uzaklaştırarak onun yerine geçebilir. Dolayısıyla dokular oksijensiz kaldığından öldürücü etki yaratmaktadır. Aynı şekilde serbest siyanür iyonları (CN⁻) metal siyanür kompleksleri ve siyanür türevleri az ya da çok yukarıda belirtilen etkilere neden olduklarından tehlikeli ve zehirli maddeler olarak kabul edilirler [13].

SIYANÜR KANSER YAPAR MI?

Siyanürün kanser yaptığıyla ilgili, EPA (US. Environmental Protection Agency) 2005'de elde veri yok sonucuna vardı; aynı kurum 2010 yılında siyanürün genotoksik (DNA'yı zehirleyerek mutasyon ya da kansere neden olabilen madde) olmadığını gösterdi [14]. ATSDR (Agency for toxic Substances and Disease Registry) yayınladığı raporda siyanürün kanser yapıcı olmadığı belirtilmiştir [15]. Gerekçe olarak; *'siyanür vücuda girdiğinde Rhodanese adı verilen savunma aracı devreye sokulur. En fazla karaciğerde bulunan Rhodanese, siyanür iyonu ile tepkimeye girerek, ona sülfür verir; hızla ve kolaylıkla tiyo-siyanat (SCN⁻) denen, zararlılığı azaltılmış bir bileşiğe dönüşür. Oluşan bileşik idrar yoluyla vücuttan atılır'*. Dolayısıyla solunarak, deri ya da ağız yoluyla alınan siyanürün ne kanda, ne de dokularda biriktiği düşünülmektedir. Siyanürün zehirliliği zamana yayılı olmayıp, zehirleyici etkisi saniye, dakika, saat ya da gün gibi kısa sürede olur. Buradan siyanür insan ya da hayvan vücudunda bertaraf edilip zararlaştırılır, sonucu çıkarılmaz. Belli miktarda yani dozda alınan siyanüre karşı vücut bir yere kadar üstesinden gelir; ancak öyle bir doz vardır ki, siyanür kişiyi zehirler, hatta öldürür [2]. Siyanürün vücuda girdikten sonra tiyo-siyanata dönüşmesi ayrı bir sağlık sorununa yol açmaktadır. Tiyo-siyanat vücutta iyot alımını engelleyen bir madde olup, guatr nedenlerinden biridir [16].

SIYANÜR YASAĞI

"Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, İzni ve Kısıtlanması Hakkında Yönetmelik"te 29 Kasım 2019 tarihli yapılan değışiklikle halka, piyasa ve internet ortamında siyanür bileşiklerini içeren maddelerin satışı yasaklandı. Ayrıca siyanürlü bileşiklerin satışı ve takibinin kontrol altına alınması için "son kullanıcı beyannamesi" bildirme zorunluluğu getirildi. Yönetmeliğe göre, siyanürlü bileşikler olarak adlandırılan hidrojen siyanür, hidrosiyanik asit, kalsiyum siyanür, kadmiyum siyanür, diciva disiyonür oksit, sodyum siyanür, bakır siyanür, potasyum siyanür ve çinko siyanürün satışına ilişkin düzenleme yapıldı [17].

Siyanür için şunu söyleyebiliriz; acı badem, şeftali çekirdeği, manyok gibi siyanür içeren bitkilerin zehirliliği Antik Mısır'da bile bilinen, kimyasal özellikleri ise 200 yılı geçkin bir süredir araştırılan, kimyası, dolayısıyla da riskinin nasıl yönetileceği iyi bilinen siyanür açısından ana sorun, eksiksiz denetim, bilgilenme ve toplumun güveninin kazanılmasıdır.

KAYNAKLAR

- [1] Karadeniz, M. 1996. Cevher zenginleştirme tesis artıkları, çevreye etkileri önlemler. İstanbul Ofset Basım Yayın San. Tic. A. Ş., İstanbul.
- [2] Karadeniz, M. 2015. Altın: Bir yılan hikayesi. 640s. Cinius yayınları, İstanbul.
- [3] Rouse, J. V. 1990. Cyanide and the environment. Supplement to Mining Journal.
- [4] Mudder, T.I. ve Botz, M. 2004. Cyanide and society: A critical review. The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection. V.4. No.1.
- [5] Öztürk, M. 2018. Endüstriyel atık suda siyanür ve krom-6 giderimi (http://www.cevresehirkutuphanesi.com/assets/files/slider_pdf/PrMkUEGGWYE.pdf).
- [6] <https://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Altin>.
- [7] Heinen, H.J., Peterson, D.G. ve Linstrom, R.E., 1978, Processing gold ores using heap leach- carbon adsorption methods; U.S. Bureau of Mines, Information Circular 8770
- [8] Atabey, E. 2010. Türkiye’de antropojenik (insan kaynaklı) unsurlar ve çevresel etkileri. MTA Yerbilimleri ve Kültür Serisi-7. Ankara.
- [9] Atabey, E. 2015. Elementler ve sağlığa etkileri. Hacettepe Üniversitesi Mezotelyoma ve Medikal Jeoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi yayın No: 1. Ankara.
- [10] <https://tr.euronews.com/2019/08/07/dunyada-altin-madeni-felaketleri-listenin-basinda-siyanur-ve-kanadali-sirketler-var>
- [11] Atabey, E. 2018. Suyun Hikayesi. 615s. Asi Kitap: 65, Araştırma: 45,1. Baskı Şubat 2018. İstanbul.
- [12] Simeonova, F. P. Ve Fishbein, L. 2004. Hydrogen cyanide and cyanides: Human health aspects.
- [13] Scott, J.S. and Ingles, J.C. 1981. Removal of cyanide from gold mill effluent. Canadian Mineral Processors 13th Annual Meeting, ottowa, Ontario, 20-22.
- [14] US. Environmental Protection Agency (EPA). 2010. Toxicology Review of hydrogen cyanide and cyanide salts.
- [15] Agency for toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2006. Toxicological profile for cyanide.
- [16] Özpinar, A. 2010. Çevresel guatrojenler ve subklinik hipotrodizm. Acıbadem Üniv. Sağlık Bil. Derg. ¼, 214-219.
- [17] Resmi Gazete. 29 Kasım 2019. Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, İzni ve Kısıtlanması Hakkında Yönetmelikte Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik.

Bu makale, 'Eşref Atabey ve Mehmet Karadeniz, 16 Eylül 2019. Herkese Bilim Teknoloji portalında yayımlanan 'Altın madencilğinde kullanılan siyanürü anlamak' başlıklı makalenin genişletilmiş halidir (<https://www.herkesebilimteknoloji.com/haberler/saglik/altin-madenciliginde-kullanilan-siyanuru-anlamak>).



