

AMFİBOL - ASBEST MİNERALLERİNİN ELEKTROKİNETİK ÖZELLİKLERİ

Mustafa TEFEK (*)

ÖZET

Karain Köyü halkında görülen akciğer ve karın kanserleri, köyün jeolojik yapısına bağlı olarak gelişen tremolit minerali nedeniyle oluşmaktadır.

Tremolit ve aktinolitın elektrokinetik özellikleri üzerinde yapılan deneyler, amfibollerin benzer yüzey özellikleri taşıdığını göstermiştir. Aktinolitın pH 3 ve tremolitın ise pH 3,4 değerlerinde izoelektrik noktaları oluşturdukları bulundu.

Mineral parçacıklarının oluşturduğu hastalıkların incelenmesinde minerallerin yüzey özellikleri önemli bir yer oluşturur. Amfibol minerallerinin lifsi yapı göstermeleri nedeniyle, bir yüz ve kenar kısımları vardır. Mineral yüzeyindeki toplam yük kenar ve yüz kısımlarındaki yüklerin fonksiyonudur.

ABSTRACT

The lung and gastrointestinal cancers among the habitants of Karain are caused by the tremolite depending on the geologic structure of the village.

Experiments on the electrokinetic properties of tremolite and actinolite showed that amphiboles have similar surface properties. The isoelectric point of the mineral actinolite was found to occur at pH 3 and that of tremolite at pH 3,4.

The importance of the surface properties of mineral particles in the development of mineral related disease is an area where little is known. Due to the manner in which amphibole fibres are formed there is an edge and face structure on the amphibole fibre surface. The total surface charge on the amphibole fibres is therefore a function of the combined face and edge charge.

(*) Dr. Maden Yük. Müh. D.M.M. Akademisi; ESKİŞEHİR.

1. GİRİŞ

Genellikle bütün ince boyuttaki mineral parçacıkları (tozlar), insan sağlığına zararlıdır. Tozlar, fiziksel ve kimyasal etkiler sonucu, herhangi bir biyolojik organın işlevini önemli ölçüde azaltarak tehlikeli hastalıkların oluşmasını sağlar. Solunum yoluyla alınan tozun yarısı burun aracılığıyla süzülür. Ayrıca bir kısım toz, dokular yardımıyla dışarı atılır. Geriye kalan kısım, akciğer alveollerinde birikerek bileşimine göre ciğer fibrozu, pnömokonoz gibi hastalıklara neden olur.

Özellikle, anfibol - asbest tozları kanserojen olmaları nedeniyle insan sağlığı için büyük tehlike oluştururlar. Uzun devrede anfibol - asbest mineralleri asbestosiz, akciğer kanseri, gastrointestinal ve mesothelioma kanserleri gibi tehlikeli hastalıklara neden olurlar, özellikle mesothelioma kanseri asbest tozlarına aşırı konsantrasyonlarında kısa zamanda oluşabilir.

Nevşehir ili Ürgüp ilçesine bağlı Karain köyü halkında yoğun bir şekilde akciğer ve karın kanserlerine rastlanmaktadır. Organik bir nedene dayanmayan bu hastalıkların nedenlerini saptamak amacıyla uzun bir süre önce başlatılan çalışma sonucunda, bu hastalıkların bölgenin jeolojik yapısı nedeniyle anfibol - asbest minerallerine bağlı olarak geliştiği görülmüştür. Gerçekten de Karain Köyü jeolojik açıdan volkanik ve metamorfik bir yapı göstermektedir. Anfibol - asbest mineralleri metamorfizmaya bağlı olarak gelişmiştir. Köylülerce harç ve sıva yapımında kullanılan metamorfik kireç taşlarının önemli ölçüde anfibol - asbest mineralleri içerdiği dikkati çekmiştir. Bu nedenle çeşitli konutlardan alınan sıva numuneleri üzerinde yapılan mikroskobik çalışmaları sonucu numunelerde tremolit ve tremolit cinsi anfibollerin varlığı saptanmıştır. Zamanla sıva içerisinde havaya karışacak olan tremolit tozlarının solunum yoluyla akciğerlere yerleşerek kanser oluşturması doğaldır. Akciğer kanseri nedeniyle ölen bir köylünün akciğeri üzerinde, elektron mikroskobu ile yapılan inceleme sonucunda tremolit mineralinin saptanması yukarıdaki görüşü doğrulamaktadır (1). Ayrıca, köyde pekmez yapımında kullanılan pekmez toprağı üzerinde yapılan çalışmalar yine tremolit varlığını ortaya koymuştur. Doğal olarak, pekmez içerisinde kalabilecek bir kısım tremolit'in ağız yoluyla mide ve bağırsaklara yerleşeceği ve gastrointestinal kanserine yol açacağı kuşkusuzdur.

Kanserojan olarak bilinen bu minerallerin yüzey özelliklerini daha detaylı tanımak ve bu özelliklerin çeşitli biyolojik koşullardaki değişimini incelemek bu çalışmanın konusunu oluşturmaktadır. Çalışmanın tıp bilimine de katkısı olacağı ümit edilmektedir.

Minerallerin yüzey özellikleri birçok kimyasal tepkimelerde önemli bir yer oluşturmaktadır, özellikle minerallerin biyolojik etkilerini incelemek için ilk aşamada yüzey özelliklerini saptamak gerekir. Fakat yüzey özelliklerinin saptanması, karışık bir konu olup, duyarlı yöntemlerin uygulanmasını gerektirir. Birçok mineral yüzey özellikleri açısından birbirine benzerlik gösterebilir. Buna karşın mineralleri yüzey özelliklerine göre sınıflandırmak güçtür.

Anfiboller kayaç yapıcı bir mineral grubudur. Genel olarak, $(WXY)_{7,8} (Z4OIO2 (0,0H,F)_2)$ formülüyle gösterilirler. Burada W = Ca, Na, K, X = Mg, Fe⁺², Mn, Y = Ti, Al, Fe⁺³ ve Z = Si, Al katyonlarını gösterir.

Kristal yapıları açısından bantlı silikatlar grubuna girerler. Bu yapıda, simetrik silika tetraedr birimleri birbirlerine eklenerek uzun bir zincir oluştururlar (2). Bu zincirleri birimlere ayırmak güçtür. Zincirler birbirlerine metal katyonları aracılığıyla bağlantılıdır. Bu bağlantıların zayıf olup kolayca ayrılabilmesi nedeniyle mineraller lifi bir yapı gösterirler.

Doğada çok yaygın durumda bulunmalarına karşın, bu minerallerin yüzey özellikleri üzerine yapılan çok az çalışma vardır. Pooley ve Prasad, amosit ve krokidolit üzerinde yaptığı çalışmalarda, bu minerallerin birbirine benzer yüzey özelliği gösterdiklerini, pH 3 ve pH 3,4 değerlerinde izoelektrik noktaları oluşturduklarını saptamışlardır (3). Paul Ney, antofillit ve tremolit üzerinde yaptığı çalışmalarda, tremolitin yüksek pH değerinde (pH 9,5) antofillitin ise düşük pH değerinde izoelektrik noktaları oluşturduklarını bulmuştur (4).

2. YÖNTEM VE MİNERALLER

2.1. MİNERALLER

Çalışma için, amfibol grubu minerallerinden tremolit $[Ca_2(Mg, Fe)_5 (Si_4O_n)_2]$ ve akünolit $[Ca_3 (Mg,Fe)_8 (\beta UOuh (OH)_2)]$ seçildi.

Tremolit ve aktinolit numuneleri, M.R.C. Research Unit (11 and-ough, Penartf, Cardiff Enstitüsü tarafınca sağlandı. Bu mineral numuneleri, anfibol minerallerinin biyolojik etkilerini incelemek amacıyla enstitüce hazırlanmıştı. Deneylerde kullanılan mineral süspansiyonları üzerinde elektron mikroskobu ile yapılan çalışmalarda, mineral parçacıklarının iki ucu sivri dikiş iğnesi şeklinde olduğu saptanmıştır.

Bütün deneylerin yapımı sırasında, Analar değerde kimyasal malmeme ve damıtık su kullanıldı. Süspansiyonlarda pH ayarlaması HCl ve NaOH ile yapıldı.

22. YÖNTEM

Herhangi bir mineralin yüzey özellikleri birçok kimyasal yöntemle belirlenebilir. Bu çalışmada yüzey özelliklerinin belirlenmesi için elektrokinetik ölçmeler esas alınmıştır.

Mikron değirmeninde öğütölen minerallerin —3 mikronluk kısımları dekantasyonla elde edilecek zeta potansiyel ölçümleri için kullanıldı, ölçmeler dikdörtgen kesitli mikroeletroforesis hücresi kullanılarak yapıldı (4). Hazırlanan —3 mikronluk kısım istenen pH değerde 10 dakika kondisyonlandı. Her pH değerde 20 ölçme yapılarak ortalamaM alındı. Elektriki mobilité, mikron/sn/volt/cm olarak ifade edildi ve zeta potansiyele dönüştürüldü. Oda sıcaklığında, Z=14,2 U dur. Burada Z=zeta potansiyel (mv), Immobilité (mikron/sn/volt/cm) dir.

3. DENEY SONUÇLARI

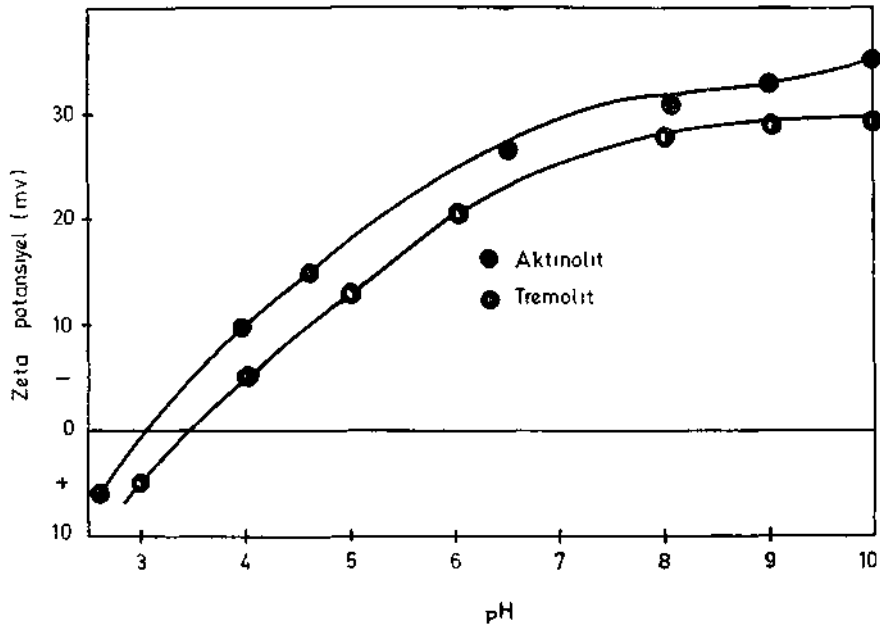
31. ZETA POTANSİYELİN ASİTLİK DERESESİNE (pH) GÖRE DEĞİŞİMİ

Tremolit ve aktinolit yüzeyinde oluşun zeta potansiyelin pH değerdeğine göre değışimi Şekil 1 de verilmektedir. Görüldüğü gibi her iki mineral yüzeyinde negatif yük oluşmakta ve bulunan zeta potansiyel değerdeği yaklaşık olarak aynı olmaktadır. pH değerdeğinin düşmesi zeta potansiyelin azalmasını pH değerdeğinin yükselmesi ise zeta potansiyelin artmasını sağlamaktadır. Potansiyeldeki artma OH⁻, azalma ise H⁺ iyonlarına bağıdır. pH değerdeğinin fazla düşmesi sonucu minerallerin yüzeyindeki yükün işareti negatiften pozitifeye doğru değışmektedir. Bu değışim aktinolit için pH 3, tremolit için de pH 3,4 değerdeğlerinde olmaktadır (Zero point of charge). Zeta po-

tansiyelin pH değerlerine göre değişiminin yaklaşık olarak doğrusal olması, H⁺ ve OH⁻ iyonlarının potansiyel oluşturan iyonlar olduklarını göstermektedir.

3.2. ANYONİK AYIRACIN ZETA POTANSİYEL ÜZERİNE ETKİSİ

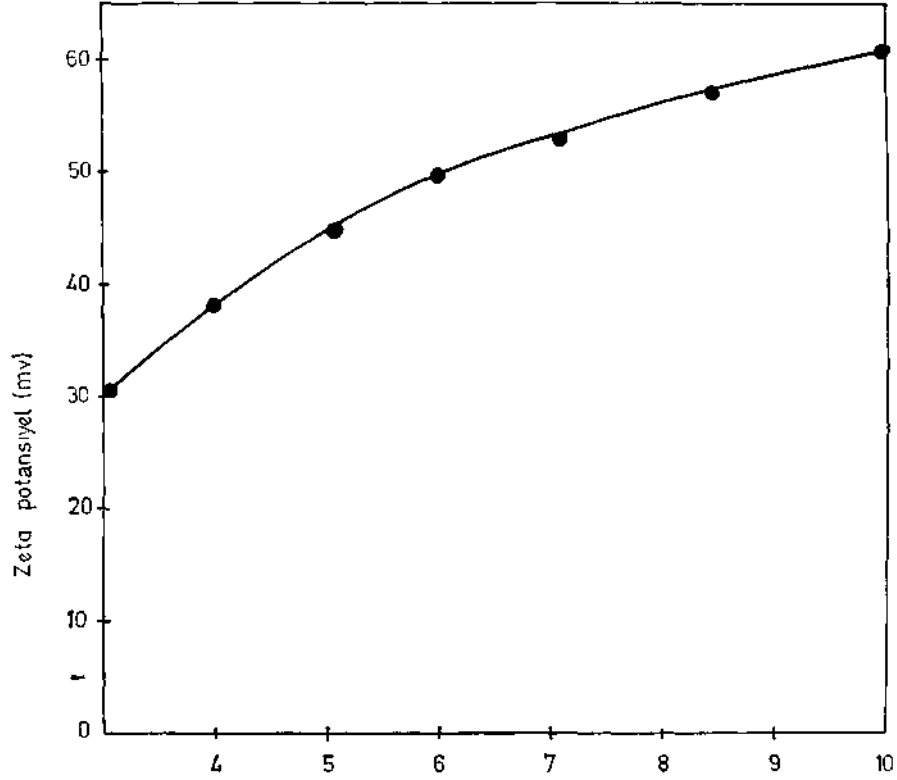
Anyonik bir ayıracın amfibol minerallerinin zeta potansiyeli üzerindeki etkisi, sodyum dodesil sülfat kullanılarak incelendi. İlk bakışta tremolit ve aktinolit yüzeylerinin negatif yük içermeleri nedeniyle (Şekil 1) anyonik bir reaktifi adsorbe edemeyeceği görüşü ileri sürülebilir. Fakat deneyler bu görüşün yanlışlığını ortaya koymuştur.



Şekil. 1 — Aktinolit ve Tremolit Zeta Potansiyelinin pH Değerlerine Göre Değişimi.

10⁻³ Mol sodyum dodesil sülfat solüsyonu içerisinde zeta potansiyelin pH değerlerine göre değişimi Şekil 2 de verilmektedir. Şekil 1 ve 2 arasında bir karşılaştırma yapıldığı zaman dodesil sülfat solüsyonunda elde edilen zeta potansiyel değerlerinde önemli bir artma olduğu kolayca görülebilir. Bu durum, tremolit ve aktinolit yüzeylerinde bulunan pozitif kısımların dodesil sülfat iyonları tara-

findan nötrleştirilmesi sonucu, mineral yüzeyindeki negatif yükün artmasıyla açıklanabilir. Kristal yapıları göz önüne alınırsa, amfibol minerallerinin kırılması sırasında oluşan parçacık yüzeylerinde katyonların yer alabileceği söylenebilir. Bu katyonlar nedeniyle de anyonik bir ayıraç (reaktif) parçacık yüzeyine kolayca adsorbe olabilir.

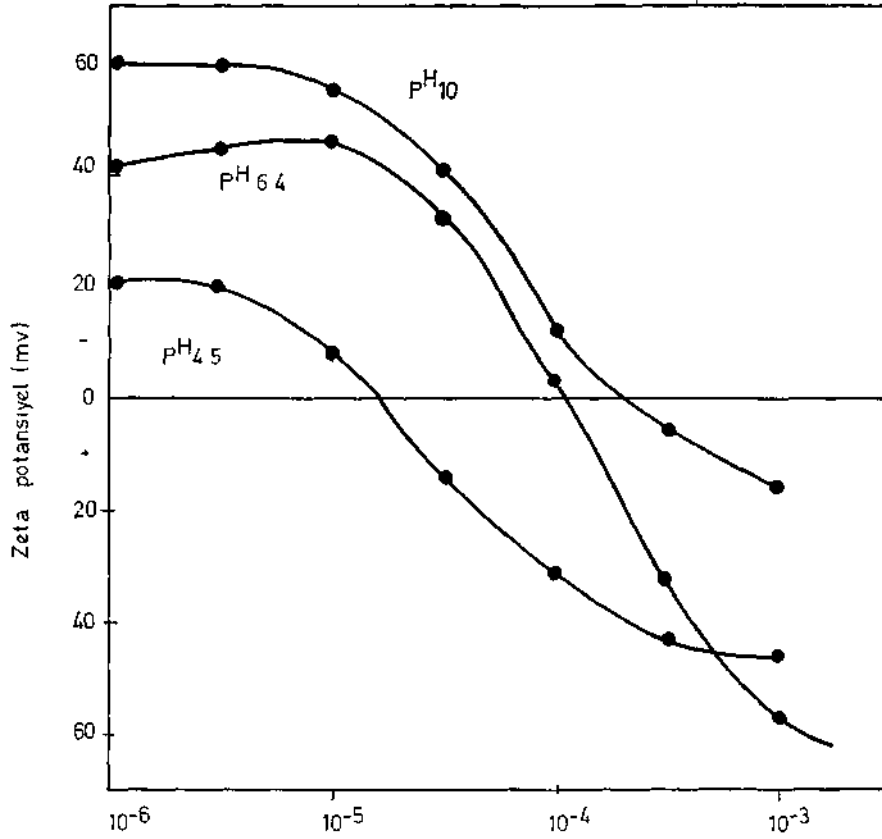


Şekil. 2 — Aktinolit ve Tremolit Zeta Potansiyelinin 10-* Mol Sodyum Dodesil Sulfat Solüsyonundan Değişimi.

3.2. KATYONİK AYIRACIN ZETA POTANSİYEL ÜZERİNE ETKİSİ

Katyonik ayıraç (reaktif) dodesil amonyum asetatın zeta potansiyel üzerine etkisi Şekil 3 de verilmektedir. Görüldüğü gibi tremolit ve aktinolit katyonik ayıraca karşı ilgisi aynı olmaktadır. Dodesil asetat iyonları düşük pH değerlerinde minerallerin yüzeyindeki yükü kolayca azaltabilmekte ve dodesil amonyum asetatın

yüksek konsantrasyonlarında ise mineral yüzeylerindeki negatif yük pozitif yüke dönüşmektedir. Bu dönüşüm düşük pH ve konsantrasyon değerlerinde daha kolay olmaktadır. Bu durum teorik formüle uygun olarak, mineral yüzeylerinde yer alabilecek metal kanyonları nedeniyle olabilir.



Şekil. 3 — Aktinolit ve Tremolit Zeta Potansiyelinin Dodesil Amonyum Asetat Solüsyonlarında Değişimi.

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Tremolit ve aktinolit aynı yüzey özelliklerini göstermektedirler. Her iki mineral yüzeyi negatif yük içermektedir. Amfibollerin genel kimyasal analizi % 60 silikat % 40 metal kanyonları göstermektedir. Bu nedenle yüzey özellikleri büyük ölçüde minerallerin sili-

ka kısmına bağlı kalmaktadır. Amfibollerin lifi yapı oluşturmaları nedeniyle bir amfibol lifi yüzeyinde kenar ve yüz kısımları bulunur. Buradan bir amfibol yüzeyindeki toplam yükün, kenar ve yüz kısımlarındaki yüklerin fonksiyonu olduğu söylenebilir. Yüz kısmındaki yükten silika, kenar yükünden ise silika tabakaları arasında sıkışmış metal katyonları sorumlu olmaktadır.

Pozitif yüklü dodesil amonyum asetat iyonları düşük pH değerlerinde bile kolayca minerallerin yüzeyindeki negatif yük değerini azaltmaktadır. Bu durum mineral yüzeylerinde pozitif kısımların varlığına işaret etmektedir. Gerçekten de sodyum dodesil sülfat solüsyonunda yapılan deneyler, amfibollerin yüzeyinde pozitif kısımların var olduğunu göstermiştir. Bu ölçmeler sonucu daha yüksek bir negatif potansiyel eldesi, dodesil sülfat iyonlarının kenar kısmına adsorbe olması sonucu pozitif yükün azalmasıyla negatif yük değerinin artması şeklinde açıklanabilir. Diğer bir deyişle, amfibol minerallerinin hem pozitif hem de negatif iyonları adsorbe edebilme yetenekleri vardır.

Bir amfibol minerali parçacığı ile insan hücresi temas durumunda bulunduğu zaman oluşabilecek herhangi bir tepkimenin, hücre ve hücre elemanları ile mineralin yüzey özelliklerine bağlı olması gerekir. Buna göre amfibol mineralleri yüzeyinde oluşan negatif ve pozitif yüklerin bu tepkimede etkinliği söz konusudur. Yüzey özelliğinin yanı sıra amfibol minerallerinin kristal yapılarının da bazı hücre elemanlarına benzer yapı göstermeleri oluşan tepkimelerden sorumlu diğer bir etken olması gerekir. Şöyleki amfibol kristalleri simetrik silika tetraedrlerinin birbirlerine bağlanması sonucu uzun bir yapı oluştururlar, iki silika zincirinin metal katyonları ile birbirlerine bağlanması sonucu oluşan yapı hücre zarına veya düz bir DNA molekülüne benzetilebilir (5). Buna göre yük ve yapı göz önüne alındığında pozitif ve negatif yüklü (genelde pozitif) bir DNA molekülüyle negatif ve pozitif yüklü (genelde negatif) bir amfibol taneciğinin kolayca tepkimeye girmesi beklenebilir.

Şu anda hiçbir tedavi edici ilaç kanser için geliştirilmemiştir. Kanserli bir hücrenin fiziksel ve kimyasal özellikler açısından normal bir hücreden farklı olduğu göz önüne alınarak, anti - kanser virüslerinin bir gün geliştirileceğini söylemek hayalcilik olmasa gerek.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmayla elde edilen sonuçlar şu şekilde sıralanabilir :

— Karain Köyü halkında görülen akciğer ve karın kanserleri, köyün jeolojik yapısına bağlı olarak gelişen tremolit minerali nedeniyle oluşmaktadır,

— Tremolit ve aktinolit birbirlerine benzer yüzey özellikleri gösterirler.

— Tremolit ve aktinolit izoelektrik noktaları pH 3,4 ve pH 3 değerlerinde oluşmaktadır. Bu mineralin yüzeyindeki potansiyeli H^+ ve OH^- iyonları oluşturur.

— Amfibol mineralleri yüzeylerinde hem pozitif hem de negatif yük taşırlar.

— Amfibol minerallerinin biyolojik etkinliklerinin nedeni yüzeylerindeki negatif ve pozitif yükler ve kristal yapıları olmalıdır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada yardımları görülen Ürgüp Kaymakamlık Makamına ve Karain Köyü Sağlık Ocağı yetkililerine teşekkürü borç bilirim.

KAYNAKLAR

- 1 — F.D. Pooley, ile yapılan özel görüşme ve çalışmalar.
- 2 — «Floatability of silicates» Monograph Warren Spring Laboratory, London (1971).
- 3 — N.A. Prasad and F.D. Pooley, «Characteristics of amhibole - asbestos dust surfaces in aqueous» Department of Mineral Exploitation, University College, Cardiff (1973).
- 4 — P. Ney, «Zeta - Potentiale und flotierbarkeit von mineralen» Springer - Verlag, Wien New York (1973).
- 5 — H. Ti Tien, «Membranes : their interfacial chemistry and biophysics» Surface chemistry and colloids, p. 25, Butterworths, London (1972).

