ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA HİJYENİ VE TEKNOLOJİSİ
ANABİLİM DALI

ERZURUM İLİNDEKİ BAZI İŞLETMELERDE ÜRETİLEN ALABALIKLARIN AĞIR METAL YÖNÜNDEN İNCELENMESİ

Nuri Kuzu

Tez Yöneticisi

Doç. Dr. Ziya Gökalp CEYLAN

Yüksek Lisans Tezi

ERZURUM–2010

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Sağlık Bilimleri Enstitüsü
Gıda Hijyeni ve Teknolojisi Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Programı

ERZURUM İLİNDEKİ BAZI İŞLETMELERDE ÜRETİLEN ALABALIKLARIN AĞIR METAL YÖNÜNDEN İNCELENMESİ

Nuri KUZU

Tezin Savunma Tarihi	**: 25.06.2010**
Tez Danışmanı	**: Doç.Dr.Ziya Gökalp CEYLAN**
Jüri Üyesi	**: Prof. Dr.Mustafa ATASEVER**
Jüri Üyesi	**: Prof.Dr.Mükerrem KAYA**
Jüri Üyesi	**: Prof.Dr.Salih ÖZDEMİR**
Jüri Üyesi	**: Doç.Dr.Ahmet ERDOĞAN**

Prof. Dr. İsmail CEYLAN

Sağlık Bilimleri Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEŞEKKÜR I

SİMGELER VE KISALTMALAR..... II

TABLOLAR DİZİNİ IV

ÖZET..... V

SUMMARY.....VI

1. GİRİŞ VE AMAÇ.....1

2. GENEL BİLGİLER 4

2.1. Ağır Metallerin Genel Özellikleri …….4

2.2. Sularda Ağır Metal Kirliliği ve Kirliliğe Yol Açan Etmenler……....4

2.3. Ağır Metallerin Balıklardaki Düzeyleri…….. ……..6

2.4. Ağır Metallerin Sağlık Üzerine Etkileri 11

2.5. Çalışılan Ağır Metaller Hakkında Genel Bilgiler…….....13

2.5.1. Kadmiyum (Cd).....13

2.5.2. Bakır (Cu) 16

2.5.3. Çinko (Zn) 18

2.5.4. Kurşun (Pb).....18

2.4.5. Civa (Hg) 20

2.5.6. Arsenik (As).....23

3. MATERYAL VE YÖNTEM.....25

3.1. Materyal.....25

3.2. Yöntem 25

3.2.1. Örneklerin Analize Hazırlanması.....25

3.2.2. Örneklerin Çözümlenmesi 25

3.2.3. Örneklerin Ağır Metal Düzeylerinin ICP-OES Sistemiyle Belirlenmesi……..26

3.2.4. Hesaplama.....26

3.2.5. Deneme Deseni ve İstatistiksel Değerlendirmeler 27

4. BULGULAR…….. 28

5. TARTIŞMA.....33

6. SONUÇ.....36

KAYNAKLAR.....37

TEŞEKKÜR

Çalışma konumun seçilmesinden sonuçlanma aşamasına gelinceye kadar ki süreçte değerli katkılarından dolayı danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ziya Gökalp CEYLAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Konuya ilişkin engin tecrübelerinden yararlanma fırsatı verdiği için Atatürk Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dekanı Sayın Prof. Dr. Mustafa ATASEVER'e, değerli meslektaşım Vet. Hekim Bnb. Korhan ÖZTURAN'a, ICP-OES'de ağır metal analizlerinin yapılmasında emeği geçen Gıda Müh. Selçuk DİLER'e ve ihtisas eğitimimin gerçekleşmesinde teşvik ve katkılarından dolayı değerli meslektaşım Vet. Hekim Bnb. Tolga YAROĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmam esnasında bana desteğini esirgemeyen eşim Sayın Neslihan KUZU'ya ve kuzucuklarım Canberk ve Cansu'ya teşekkür ederim.

Nuri KUZU

SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

Ar .....: Argon

As .....: Arsenik

B.....: Bor

CaF_2.....: Kalsiyum florür

Cd.....: Kadmiyum

Co.....: Kobalt

Cr.....: Krom

Cu.....: Bakır

Fe.....: Demir

g.....: Gram

Hg.....: Cıva

HCl.....: Hidroklorik asit

HNO_3.....: Nitrik asit

H_2O_2 .....: Hidrojen peroksit

H_2SO_4 .....: Sülfürik asit

kg.....: Kilogram

L .....: Litre

mg .....: Miligram

ml .....: Mililitre

Mg .....: Magnezyum

Mn .....: Mangan

Mo .....: Molibden

µg .....: Mikrogram

Pb .....: Kurşun

pH.....: Hidrojen iyon konsantrasyonun eksi logaritması

ppb.....: Milyarda bir kısım (Parts per billion)

ppm.....: Milyonda bir kısım (Parts per million)

Se.....: Selenyum

Zn .....: Çinko

Kısaltmalar

AAS..... : Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

DNA…….: Deoksiribonükleik Asit

FAO..... : Gıda ve Tarım Örgütü (Food Agriculture Organisation)

ICP ..... : İndüktif Eşleşmiş Plazma

ICP-OES.....: İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi

MDR..... : Microwave Digestion Motor

MÖ ..... : Milattan Önce

MSS..... : Merkezi Sinir Sitemi

TGK…….: Türk Gıda Kodeksi

TFM..... : Tetraflorometoxil

UV/VIS..... : Ultraviolet/Visible Spectrophotometry

WHO .....: Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization)

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1. Alıcı Ortama Olan Su Sistemlerindeki Ağır Metallerin Kabul Edilebilir Değerleri……..5

Tablo 2. Su Ürünleri Yönetmeliğine Göre Alabalıklarda Ağır Metallerin Kabul Edilebilir Değerleri ……...10

Tablo 3. Türk Gıda Kodeksine Göre Alabalıklarda Ağır Metallerin Kabul Edilebilir Değerleri……11

Tablo 4. ICP-OES Optima 2000 DV'nin Teknik Özellikleri……..……26

Tablo 5. Erzurum İli A İşletmesi Ağır Metal Sonuçları …...……..28

Tablo 6. Erzurum İli B İşletmesi Ağır Metal Sonuçları……...…...……29

Tablo 7. Erzurum İli C İşletmesi Ağır Metal Sonuçları ……....29

Tablo 8. Erzurum İli D İşletmesi Ağır Metal Sonuçları …….30

Tablo 9. Üretim Tesisi Değişkenine Bağlı Varyans Analiz Tablosu……..30

Tablo 10. Örneklerde Bulunan Ağır Metal Ortalamaları ve Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları…….....30

ÖZET

Erzurum İlindeki Bazı İşletmelerde Üretilen Alabalıkların Ağır Metal Yönünden İncelenmesi

Bu çalışmanın amacı Erzurum ilindeki 4 farklı işletmeden (A, B, C ve D) toplanan 60 adet alabalık numunesinin ağır metal kontaminasyonu yönünden incelenmesidir.

Çalışmada materyal olarak; Erzurum ilinde bulunan bazı işletmelerden alınan 60 adet alabalık örneği incelenmiştir. Örneklerin ağır metal analizi ICP-OES cihazı ile yapılmıştır.

Araştırmada alabalık numunelerinde ortalama kurşun, bakır, kadmiyum, çinko, civa ve arsenik miktarları sırasıyla 0.053, 0.452, 0.019, 1.218, 0.050 ve 0.024 mg/kg düzeylerinde tespit edilmiştir.

Numune bazında kadmiyum miktarı B işletmesinde 4 numunede, D işletmesinde ise 1 numunede limit değerin üstündedir. Ancak diğer numuneler gerek genel ortalamada gerekse işletme bazı ortalamada limit değerin altında tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ağır metal, Alabalık, Mikrodalga çözündürme ve ICP-OES.

SUMMARY

An Investigation of Heavy Metal Content in the Salmon Farmed by Some Fish Farm in Erzurum

The aim of this study was the investigation of 60 salmon samples collected from the A, B, C and D fish farm of Erzurum in terms of heavy metal contamination.

In the study as a material; 60 salmon samples provided from some fish farm (A, B, C and D) in Erzurum were investigated. Heavy metal analysis of samples was performed by ICP-OES.

In the investigation average lead, copper, cadmium, zinc, mercury and arsenic concentrations in the samples of salmons were determined as 0.053, 0.452, 0.019, 1.218, 0.050 and 0.024 mg/kg respectively.

The cadmium concentration of 4 samples in the farmed by B and a sample by D exceed the limitation. However, the concentrations of lead, copper, cadmium, zinc, mercury and arsenic in other samples were generally determined below the legal limits.

Keywords: Heavy metal, Salmon, Microwave digestion and ICP-OES.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Artan dünya nüfusunun beslenmesi için gerekli gıda kaynaklarının bulunamaması ve bu gıdaların insanlar için güvenli olmasının sağlanamaması, günümüz insanının karşı karşıya olduğu en önemli sorunların başında gelmektedir[1]. Artan çevre kirliği ile doğal dengenin bozulması insan ve hayvan sağlığını tehdit eden tehlikelerin başında gelmektedir. Çevre sorunları insanoğlunun varoluşuyla ortaya çıkmış, kentsel büyüme ve endüstriyel gelişmeye paralel olarak da artmıştır. Bu atıkların önemli bir kısmı eninde sonunda ekosistemin büyük bir bölümünü oluşturan su kaynaklarını kirletmektedir. Doğal dengeyi bozan bu kirleticiler; organik maddeler, endüstriyel atıklar, petrol ve türevleri, yapay tarımsal gübreler, deterjanlar, radyoaktif maddeler, pestisidler, inorganik tuzlar, yapay organik kimyasal maddeler ve atık ısı olarak gruplandırılmaktadır. Ağır metaller bu gruplandırmaya göre, endüstriyel atıklar içinde yer alarak ekosistemi tehdit etmektedir[2-4].

Ağır metaller yer kabuğunda doğal olarak bulunan bileşiklerdir. Bu metallerden bazıları insan metabolizması için elzemdir ve çok küçük miktarlarda gıdalar, içme suyu ve hava yolu ile vücudumuza alınırlar. Bununla birlikte, yüksek düzeyde vücuda alınan ağır metaller akut veya kronik zehirlenmelere neden olabilirler[5]. Ağır metaller uzun süre düşük dozlarda bile vücuda alınsalar biyobirikmeye neden olduklarından kronik sağlık problemlerine neden olabilirler. Biyobirikim, organizmada alınan kimyasal düzeyinin metabolizma edilebilir veya diğer bir tabirle tolere edilebilir düzeyin üzerine çıkmasıdır. Biyobirikim bu bileşiklerin organizmaya alınma hızlarının metabolize edilmelerinden veya atılma hızlarında daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır[5].

Ağır metallerden kaynaklanan gıda zehirlenmeleri çoğu kez çevresel kirlenmeden sonra meydana gelir. Böyle bir çevresel kirlenmenin en bilinen örneği 1932-55 yılları arasında Japonya'da meydana gelmiştir. 1932'den itibaren, Japonya'da bir üretim

tesisinin cıva içeren atıklarını Minimata sahiline bırakılması sonucu deniz ürünlerinde biriken cıva, insanlarda zehirlenmelere neden olmuştur. 1950'lerde toplam 500 ölüm olayının gerçekleşmesinden sonra; Japonya endüstrisi katı çevresel kanunlarını çıkarmış ve hastalık da Minimata sendromu olarak tarihe geçmiştir[5].

Gıda maddelerinin üretimi, hava, su ve topraktan oluşan bir sistem içerisinde gerçekleşebilmektedir. Hayvansal veya bitkisel kaynaklı gıdaların tümü çevrenin etkisi altında bulunmaktadır. Özellikle son yıllarda endüstrileşmenin gelişmesi ve tarımsal üretimde modern teknikleri kullanmanın yaygınlaşması, çevrenin ve gıda maddelerinin gün geçtikçe artan düzeylerde kirlenmesine sebep olmaktadır [6,7].

Endüstrideki hızlı gelişime bağlı olarak ortaya çıkan çevresel kirlilik, hayvan ve insan sağlığını tehdit etmektedir. Çevresel kirliliğin olumsuz etkilerinden birisi de insan ve hayvanların solunum ve beslenme yoluyla ağır metallere maruz kalmasıdır. Gıdaların ağır metallerle kirlenmesi, kazara meydana gelmiş istenmeyen bir bulaşma olarak kabul edilmektedir[8]. Beslenme alışkanlıkları ağır metallerin vücuda alınmasında oldukça önemlidir. Gıdalar vasıtasıyla ağır metal zehirlenmelerinde çocukların yetişkinlere göre daha duyarlı olduğu bildirilmektedir[9].

Deniz ve iç su sistemlerindeki gıda zincirinin uç halkasını balıklar oluşturur[10]. Ağır metaller, planktonlar ya da sudaki diğer tüketici organizmalar yolu ile balıklara geçer. Balıklar da insan beslenmesinde önemli bir protein kaynağıdırlar. Bu nedenle, su sisteminde artan ağır metal kirliliğinin balıklara ne derecede birikim olduğunun araştırılması, hem balık biyolojisi hem de insan sağlığı bakımından önemli bir konudur [11-13].

Ağır metallerin balıklar tarafından ortamdan alınımı başlıca solungaçlar, gıda ve gıdayla birlikte alınan su yanında deri aracılığıyla olmaktadır. Vücuda alınan ağır metaller, kan yolu ile doku ve organlara taşınmakta, dokulardaki metal bağlayıcı

proteinler tarafından bağlanmaktadır[14]. Balık dokuları ve organlarında biriken metal düzeyi; ortam derişimine ve etkide kalma süresine bağlı olarak artar. Ancak metalin hangi dokuda öncelikle birikeceği metalin çeşidine ve canlının türüne bağlı olarak değişir [15-17]. Ağır metaller genellikle balıkların solungaç ve karaciğer gibi metabolik olarak aktif olan organlarında daha fazla birikir[18]. Balıklarda metallerin toksik etkileri ilk olarak solungaçlarda görülür. Bunun nedeni, solungaçların lameller yapı sayesinde oldukça geniş yüzey alanına sahip olması, ortamla doğrudan doğruya temas halinde olması ve su ile kan arasındaki difüzyon aralığının kısa olması gibi nedenlerle açıklanabilir [19].

Ca, Mg, Na gibi bazı metaller insan ve hayvanlar için çok gerekli olmasına rağmen bazı ağır metaller (Cu, Zn, Pb, Cd vb.) belli limitlerin üzerinde vücuda alındığında sağlık sorunlarına yol açmaktadır. Özellikle kurşun ve kadmiyum çok küçük dozlarda bile organizmalar için toksik etki gösterirler. Bundan dolayı toksik etki gösteren ağır metallerin gıdalardaki miktarı belli limitlerle sınırlandırılmıştır[20].

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ağır Metallerin Genel Özellikleri

Günümüzde 9 milyon kimyasal madde olduğu ve bunun yalnızca 7600'nün günlük yaşamda kullanıldığı bilinmektedir. Bu kimyasallar arasında ağır metaller önemli bir grubu oluşturmaktadır. Ağır metaller, atom ağırlığı 40'tan fazla olan ve eksenindeki elektron dağılımı benzerlik gösteren metalik elementler ve özgül ağırlığı 5'ten fazla olan elementlerdir. Ağır metaller sık sık iz elementler olarak da adlandırılır. Ancak iz elementler organizmadaki düşük düzeyler için kullanılır ve daha çok organizmaların ihtiyacı olan esansiyel metalleri ifade eder. Birçok metal organizma için esansiyel olup bunların yokluğunda hem büyüme hem de üreme durur[21].

Biyolojik anlamda metaller 3 gruba ayrılabilir[11].

- **Esas elementler (Hafif elementler):** Sıvı ortamlarda hareketli katyonlar olarak taşınırlar. Sodyum, potasyum, kalsiyum vb.

- **Yan elementler (Geçiş elementleri):** Düşük düzeylerde esansiyel olan fakat yüksek düzeylerde toksik etki gösteren elementler. Demir, bakır, kobalt, mangan vb.

- **İz elementler (Metaloitler):** Metabolik aktivite için genelde gerekli olmayan fakat oldukça düşük düzeylerde hücrede toksik etki yapan elementler. Cıva, kurşun, kalay, selenyum, arsenik vb.

Bunlardan yan elementler ve iz elementler genelde ağır metal olarak adlandırılırlar.

2.2. Sularda Ağır Metal Kirliliği ve Kirliliğe Yol Açan Etmenler

Sulardaki ağır metal kirliliğinin sebeplerinin başında madencilik endüstrisi gelmektedir. Maden cevherlerinden metallerin kazanılması sırasında meydana gelen atıklar, çoğu kez tabi tutuldukları işlemlerle aktifleşip birer kirlilik kaynağı haline gelir.

Sanayi atıklarının hiçbir arıtma işlemine tabi tutulmadan çevreye bırakılması, tarımsal mücadelede kullanılan ağır metal içeren kimyasal ilaçların çeşitli yollarla sulara karışması, gelişi güzel çevreye atılan piller ve araba egzozlarından salınması ağır metal kirliliğinin diğer kaynaklarını oluştururlar. Bu metaller daha sonra atmosferik etkilerle çözünerek, yeryüzü ve yer altı sularına geçmektedir. Önemli kirleticiler arasında bulunan bu ağır metaller sonuçta organizmada birikerek zararlı seviyelere ulaşmakta ve canlı hayatını tehdit etmektedir[11,22].

Ağır metallerin sudaki düzeyi ortamın pH değerinden etkilenir. Ortamın asidik olması durumunda, ağır metaller daha çözünür durumda olacaklarından dolayı ortamda daha fazla tespit edilirler. Suyun pH'sının bazik olduğu durumlarda ise metallerin birleştikleri iyonlardan ayrılmaları zorlaşmaktadır[23,24].

Tarım ve Köy İşleri Bakanlığının su ürünleri yönetmeliğine göre iç sulara ve denizlerdeki istihsal yerlerine dökülmesi yasak olan ve alıcı ortama ait kabul edilebilir ağır metal değerleri[25] Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Alıcı ortama olan su sistemlerindeki ağır metallerin kabul edilebilir değerleri (mg/L)

Ağır metal	Kabul Edilebilir Değer (mg/L)
As	0,1
Cu	0,01
Hg	0,004
Zn	0,003
Cd	0,01
Pb	0,1

Ekin ve Bildik[28] Van-merkez ve çevresindeki sularda bazı ağır metal düzeylerini araştırmışlardır. Yöreye ait 52 ayrı bölgeden aldıkları içme, sulama, kuyu içme suları, birikinti ve atık su örneklerini Pb, Zn, Fe, Cu ve Cd metalleri açısından analize tabi

tutmuşlardır. Analizler sonucunda sulama sularının metal içeriklerinin standartlarla uyum içinde olduğu, içme ve kuyu içme sularında bazı bölgelerin yüksek çıktığı, atık ve birikinti sularında ise çimento fabrikası civarının ve yol kenarındaki birikinti sularının ağır metaller açısından yüksek bulunduğu belirtilmiştir.

2.3. Ağır Metallerin Balıklardaki Düzeyleri

Ağır metallerin balıklardaki düzeyi, balık türünün beslenme alışkanlığına ve vücuda alınan metale bağlı olup, doku ve organlar arasında farklılık göstermektedir. Genellikle karnivor balıklardaki ağır metal düzeyi, herbivor balıklardaki düzeyinden daha yüksektir. Gıda zincirinin üst basamaklarında bulunan balıklar gıda yoluyla diğer canlılarda bulunan bu kimyasalları da alırlar. Böylece fazla biriken bu metaller akut veya kronik zehirlenmelere yol açarlar [11,29].

Balıklar ağır metalleri vücut yüzeyinden, solungaçlardan ve sindirim sisteminden olmak üzere 3 yolla alırlar. Bunlardan en önemli olanı solungaçlardan emilimdir. Ağır metallerin vücut yüzeyinden alınması ise oldukça azdır [11,30].

- Solungaçlardan emilim; balıklar, ağız yoluyla alınan sudaki oksijenin solungaçlardaki kılcal damarlardan geçmesi sırasında suda çözünmüş veya askıda bulunan materyalleri de alırlar. Bu sırada suda bulunan ağır metaller de solungaçlardaki lameller tarafından vücut içerisine alınır[11,31].

- Sindirim sisteminden emilim; balıklarda en çok zehirlenmeler ağız yoluyla alınan toksik maddelerle olmaktadır. Bu nedenle gastrointestinal emilim oldukça önemlidir. Sindirim kanalından absorbe olan toksik madde, kan dolaşımı yolu ile tüm vücuda dağılarak zehirlenmeye yol açabilir. Bu zehirlenme; zehrin türüne, şiddetine ve emilim düzeyine bağlı olarak değişiklik gösterir. Ağız yoluyla vücuda giren toksik maddelerin emilimlerinin fazla olduğu yer ince bağırsaklardır[11,32].

- Deriden emilim; deri genellikle toksik maddelerle temas halindedir. Ancak derinin ağır metallere karşı fazla geçirgen olmayışı nedeniyle canlıların bu yolla zehirlenmeleri daha az görülür. Deride epidermis bölgesinde bulunan stratum corneum tabakası epidermik bir bariyer olarak birçok kimyasal maddenin geçişini önlemektedir [11,32].

Balık vücudundaki ağır metaller deri, solungaçlar ve boşaltım yoluyla atılabileceği gibi belirli bir dokuda da depolanabilirler. Vücuda alınan metaller, taşıyıcı proteinlere bağlı bir şekilde kan yolu ile doku ve organlara taşınmakta, dokulardaki metal bağlayıcı proteinlere bağlanarak da yüksek değerlere ulaşmaktadır[33].

Çalta ve Canpolat[34], Hazar Gölü (Elazığ)'nden yakalanan 200 adet *Capoeta capoeta umbla* (Heckel 1843)'nın kas, solungaç, deri, karaciğer, gonad ve böbreği ile balıkların yakalandığı bölgelerdeki su örneklerinde bazı ağır metallerin (Cu, Fe, Mn, Zn, Cd, Cr, Co ve Pb) birikim düzeylerini araştırmışlardır. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre (AAS) ile yapılan analiz sonuçlarına göre Co, Cr, Cd ve Pb hem su örneklerinde hem de balığın incelenen doku ve organlarında tespit edilememiştir. Tespit edilebilen ağır metaller (Cu, Fe, Mn ve Zn) en yüksek karaciğerde, en düşük ise kas dokusunda bulunmuştur. Ağır metallerden Cu, Fe, Mn ve Zn düzeyleri farklı doku ve organlarda farklı bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Tarım Bakanlığı'nca belirtilen ağır metaller için kabul edilebilir değerler ile karşılaştırılmış ve bu balığın gıda olarak tüketildiğinde insan sağlığı açısından bir risk oluşturmadığı belirlenmiştir.

Bat ve ark.[35] tarafından yapılan araştırmalarda, özellikle Karadeniz'in Sinop yarımadasından örneklenen organizmalarda bakır, çinko, kadmiyum, kurşun, demir, mangan ve nikel gibi tespit edilen ağır metal düzeyleri diğer çalışmalarla ve uluslararası kuruluşlarca belirlenen değerlerle karşılaştırılmıştır. Tespit edilen ağır metal düzeyleri diğer denizlerimizde yapılan çalışmalarla ve uluslararası kuruluşların vermiş olduğu

değerlerle karşılaştırıldığında, Sinop yarımadasından örneklenen tüm organizmalardaki değerlerin daha düşük olduğu görülmüştür.

Akgün ve ark.[36], Çeltikçe Çayı'nda (Sakarya Nehri) yaşayan *Leuciscus cephalus L.*, 1758 bireylerinin karaciğer, kas ve solungaçlarında Zn, Cd, Pb ve Cu'nun birikim düzeylerini araştırmışlardır. Dokulardaki ağır metal birikiminin tespitinde Anodik Sıyırma Voltametrisi (ASV) yöntemi kullanılmıştır. Zn, Cd ve Pb'nin en fazla karaciğerde (98,5000 ppm, 4,5354 ppm ve 38,9649 ppm), Cu'nun ise kasta (6,0330 ppm) olduğu tespit edilmiştir. Vücut ağırlığı ile kastaki Zn, Cd ve Cu miktarı arasında pozitif, Pb miktarı arasında ise negatif bir ilişki olduğu saptanmıştır. Vücut ağırlığı ile karaciğer ve solungaçtaki Zn, Cd, ve Pb miktarı arasında pozitif bir ilişki saptanmıştır.

Katalay ve ark.[37], bu çalışmada petrol rafinerisinin bulunduğu Aliağa Körfezi'nin çeşitli yerlerinden toplanmış kaya balıklarının (*Gobius niger*) karaciğer dokusu alınarak ağır metal içerikleri (Cd, Ni, Se, Zn, Cu, Cr) ölçülmüştür. Aliağa bölgesinden alınan örneklerde ağır metal birikimine minumum düzeyde rastlanmıştır. Ayrıca alınan verinin fiziksel (boy) ve mevsime (yaz ve ilkbahar) göre dağılımı incelendiğinde, metal birikiminin dağılımında farklılıklar olduğu saptanmıştır. Çalışma sonucunda en çok Zn değeri (0,609 µg olarak) iç limanda, Cu düzeyi (0,098 µg olarak) rafineride, Cd düzeyi ise (0,036 µg olarak) iç limanda yaş ağırlık olarak ölçülmüştür.

Köse [38] tarafından yapılan araştırmada, Ilıca Kaplıcası (Kütahya) suları ile beslenen Enne Baraj Gölü'nde yaşayan *Carassius carassius Linnaeus* , *Chondrostoma nasus Linnaeus, Leuciscus cephalus Linnaeus, Alburnus alburnus Linnaeus, Cyprinus carpio Linnaeus,* türlerinin farklı dokularında (kas, solungaç, deri, bağırsak ve karaciğer) metal birikim miktarları araştırılmıştır. Mikrodalga çözündürme yönteminden sonra Cu, Zn, Mn, Ni, Fe, Ca, Mg, Cr, Co, Pb ve B analizleri İndüktif Eşleşmiş Plazma- Optik Emisyon Spektroskopi (ICP-OES), Cd analizleri ise Atomik Absorbsiyon

Spektrofotometri (AAS) cihazları ile yapılmıştır. Element miktarları yaş ağırlık olarak verilmiştir. Bu çalışmada incelenen hiçbir türün doku ve organında Pb ve B tespit edilememiştir. Genelde yenilebilir kısımlarda (deri ve kas) diğer dokulara göre daha az metal birikiminin olduğu bulunmuştur. *Carassius carassius*'un kas dokusundaki Cd birikiminin Türk Gıda Kodeksi'nde belirtilen limitten daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. *Carassius carassius*'un bütün doku ve organlarının Cu ve Zn seviyelerinin de diğer türlerden daha yüksek olduğu görülmüştür. *Carassius carassius* hariç incelenen hiçbir tür ağır metal birikimi ile ilgili insan sağlığı için risk oluşturmamaktadır. İncelenen bütün tür ve dokularda tespit edilen ortalama metal miktarları istatistiki olarak da karşılaştırılmıştır.

Alhas [39], Atatürk Baraj Gölü'nde yaşayan Barbus cinsine ait *Barbus xanthopterus* ve *Barbus rajanorum mystaceus* türlerindeki ağır metal düzeyleri incelenmiştir. Ağır metaller organizmada belirli düzeyleri aştığında zehir etkisi yapmaktadır. Balık örneklerinin karaciğer, kas, böbrek ve solungaçları, ICP'de analiz edilmiştir. Yapılan çalışmada balıkların kaslarından elde edilen sonuçlardaki Cu, Zn, Mn, Fe, Ni, Cr, Co değerleri balık için kabul edilebilir değerlerin altında bulunmuştur. Kurşun metalindeki artışın ham petrol sızıntısından kaynaklanmış olabileceği bildirilmiştir. Önemli bir protein kaynağı olan balıkların bu kirlilikten etkilenmemesi için gerekli önlemlerin alınması gerektiği bildirilmiştir.

Özan[40] tarafından, Beyşehşir Gölü'nde yaşayan sazan ve kadife balıklarının ağır metal kirliliği yönünden incelenmesi amacıyla yürütülen araştırmada, 233 adet sazan ve 334 adet kadife balığı örneği toplanmış ve Atomik Absorbsiyon Spektrofotometre ile incelenmiştir. Sazan ve kadife balığında yapılan ağır metal analizleri sonucunda doku ve organlarda Cu, Fe, Zn ve Mn tespit edilmiş, metallerin en fazla biriktiği organın

karaciğer olduğu belirlenmiştir. Doku ve organlardaki metal miktarlarının farklı mevsimlerde artış gösterdiği belirlenmiştir.

Işık ve ark.[41], farklı balık çeşitleri üzerine üretim yapan işletmelerden 1990-1993 yılları arasında toplam 683 örnek alarak, bunların Fe, Cu, Zn, Pb ve Cd metalleri düzeylerini araştırmışlardır. Yapılan çalışma sonucunda, analiz edilen balık örneklerinde tatlı su balıklarının % 18,75'inin, deniz balıklarının % 28,21'inin ve uskumru balıklarının % 7,14'ünün Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı tebliğ değerlerine uygun olmadığı belirlenmiştir.

Van yöresinde yapılan bir çalışmada, Van Gölü'nden avlanan *Chalcarburnus tarichi* (inci kefali) balığındaki Pb, Cd, Zn ve Cu gibi ağır metallerin birikim düzeyleri belirlenmiştir. Araştırma sonucunda, inci kefali balıklarında ağır metal birikiminin olduğu saptanmış ve bunun mevsimlere göre farklılık gösterdiği, birikimde endüstriyel artıklardan çok şehir kirliliğinin etkili olduğu ifade edilmiştir[42].

Su Ürünleri Yönetmeliğine göre balıklarda kabul edilebilir Pb, Cd, ve Hg değerleri [25]Tablo 2'de gösterilmektedir. Türk Gıda Kodeksi 23.09.2002 tarihli "Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyeleri[26] tebliğinde balıklar için Pb, Cu, Cd, Zn, Hg ve As yönünden kabul edilebilir değerler belirtmiş, fakat tebliğde 17.05.2008 [27] tarihinde yaptığı değişiklikle balıklar için sadece Pb, Cd ve Hg yönünden kabul edilebilir değerler bildirmiştir. Bu tebliğde belirtilen değişiklik öncesi ve sonrası değerler Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 2. Su Ürünleri Yönetmeliği'ne göre alabalıklarda ağır metallerin kabul edilebilir değerleri (mg/kg)

Ağır metal	Kabul edilebilir değer (mg/kg)
Pb	0,3
Cd	0,05
Hg	0,5

Tablo 3. Türk Gıda Kodeksi'ne göre alabalıklarda ağır metallerin kabul edilebilir değerleri (mg/kg)

Ağır metal	23.09.2002 tarihli tebliğdeki kabul edilebilir değer	17.05.2008 tarihli tebliğdeki kabul edilebilir değer
Pb	0,2	0,3
Cu	20,0	Yok
Cd	0,05	0,05
Zn	50,0	Yok
Hg	0,5	0,5
As	1,0	Yok

2.4. Ağır Metallerin Sağlık Üzerine Etkileri

Ağır metaller insan vücudundaki düzeylerine göre hedef organ seçerler. Bu organlar; karaciğer ve böbrekler gibi yumuşak dokulu organlar ve merkezi sinir sistemidir. Ağır metallerin çeşitli yollarla vücuda alınmasından sonra alınma dozuna, sıklığına ve süresine bağlı olarak akut, subakut ve kronik tarzda zehirlenme belirtileri ortaya çıkmaktadır[43].

İnsanlar ağır metalleri en fazla gıdalarla alırlar. Diğer bir yol ise solunum ve dermal kontaktır. İnsanların bir günde alabilecekleri oral referans doz Pb: 4 µg/kg, Zn: 300 µg/kg, Cu: 40 µg/kg olduğu bildirilmiştir[44].

Ağır metallerin dokularda birikebildiği bilinmektedir. Bu konuda Finlandiya'da köstebekler üzerine yapılan bir çalışmada, yaş-cinsiyet ve ağır metaller arasında farklı korelasyonlar bulunmuştur. Bu amaçla Finlandiya'nın kırsal bölgelerinden ve otobanların civarından toplanan köstebeklerin karaciğer ve böbreklerinde metal incelemesi yapılmış, genç köstebeklerde Cd, Cu, Zn, Pb ve Mo metalleri, yetişkinlere oranla daha düşük bulunmuştur. Yaş ile birlikte karaciğerdeki Cu, Zn ve Cr metalleri birikiminde azalma, Cd ve Mo düzeylerinde ise önemli bir artış gözlenmiştir. Dişilerin karaciğerlerindeki Pb düzeyi erkeklerinkinden daha yüksek çıkmıştır. Şehir merkezindeki köstebeklerde ise Cd, Pb ve Hg metalleri çok yüksek bulunmuştur[45].

Shanghai'da mesleki olarak Pb absorbsiyonuna maruz kalmamış ve doğum yapmak üzere olan 165 kadının kan, süt ve plasental doku örnekleri alınarak incelenmiştir. Sonuçta; anne kanında 13,2 µg/dl, anne sütünde 4,74 µg/L ve plasental dokularda da 17,85 µg/l00g oranlarında Pb tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, Pb'un doğum öncesi plasenta yoluyla fötusa, doğum sonrası ise süt yoluyla bebek için potansiyel bir sağlık riski olduğunu göstermiştir. Ayrıca aynı çalışmada, meslek itibariyle Pb alımına maruz kalan kadınların sütlerindeki Pb miktarının 52,7 µg/L olduğu ve bunun da kurşun alımının söz konusu olmadığı kadınlarınkinden 12 kat fazla bulunduğu bildirilmiştir[46].

Pasifik okyanusunda Mariana adasında yaşayan insanlarda (özellikle Guam ve Rota bölgelerinde) sinir hücreleri kaybı ve sinir fibrilleri dejenerasyonunun fazla olduğu tespit edilmiştir. Bunun nedeninin de yüksek ALS-PD (Amyotrophic Lateral Sclerosis and Parkinsonism-Dementia Syndromes of Guam) görülen Guam bölgesinin volkanik topraklarının yüksek oranda Al ve Mn ile düşük oranda Ca ve Mg olduğu bildirilmiştir[47].

Altıntaş ve ark.[48], yaptıkları araştırmada; içme suyu ile kronik olarak 250 ve 1000 ppm Pb (asetat şeklinde) alımının, böbrek ve sinir sistemi üzerine etkisini albino farelerde izlemişlerdir. Araştırma sonunda, kronik Pb alımının farelerde klinik olarak böbrek ve sinir sistemini olumsuz etkilediğini ve biyokimyasal olarak da idrarla düşük molekül ağırlıklı protein uzaklaştırması (tubuler proteinüri), serum enzim değerlerinde artış, titremeler ve davranış bozuklukları ile kendini gösterdiğini bildirmişlerdir. Araştırıcılar, ayrıca Pb'un nörotoksik etkisinin muhtemelen membran geçirgenliğini bozarak, kan-beyin engelini aşması sonucu merkezi sinir sisteminde bilhassa beyinde yaptığı hasar ile ilişkili olduğunu ileri sürmüşlerdir.

Metallerin çoğu, çok yönlü organ sistemlerini etkilemekte ve genelikle toksisite hedefleri ise enzimler, hücre membranları ve organeller olmaktadır. Metallerin toksik

etkisi, serbest metal iyonu ile toksikolojik hedef arasındaki interaksiyonu kapsamaktadır. Belirli bir toksik etkinin oluşmasında çok sayıda faktör etkili olabilmektedir. Örneğin, toksik element ile o doku için elzem olan elementin metabolizması aynı olabilir. Gastrointestinal sistem, karaciğer ve renal tübüler hücreleri gibi metallerin transferini gerçekleştiren hücreler, toksisiteye en duyarlı olan hücrelerdir. Bununla birlikte çoğu metaller için bu hücreler, hücre kaybına neden olmaksızın, protein kompleksleri oluşumunu sağlayarak toksik elementlerin hücre içerisine birikimini gerçekleştirirler. Metallerin toksisitesinde bireyler ile ilgili çok sayıda faktörün etkisi vardır. Bunlar sırasıyla yaş, diyet, diğer toksik metallere maruz kalma ve bu metallerle interaksiyondur. Küçük çocuklar ile yaşlı insanlar yetişkinlere oranla metallerin toksisitesine çok daha duyarlıdırlar. Çocukların toksik metallere maruz kalmasında temel etmen gıda tüketimidir[49].

2.5. Çalışılan Ağır Metaller Hakkında Genel Bilgiler

2.5.1. Kadmiyum (Cd)

Cd, gıda zinciri yolu ile insana zararlı düzeylerde transfer olabildiğinden dolayı insan toksikolojisinde oldukça önemli bir yere sahiptir. Cd, doğada Zn ile birlikte bulunur. Suda bu metalin temel kaynağı elektrikle kaplama veya kaynak işlerinden kaynaklanan atıklardır. Ayrıca bu metalin kullanım alanı çok yaygındır. Jeolojik depolardan da bir miktar Cd yüzey sularına karışır. Cd sudaki organik ve inorganik partiküller üzerine güçlü bir şekilde tutunur. Fakat humik maddelerle çözünebilir kompleksler oluşturabilmesine rağmen Cu'da olduğu gibi toksisitesi azalmaz. Bununla birlikte, katı partiküllere bağlandığından dolayı suda total Cd seviyesinin önemi sınırlandırılmış olur. Fakat bunun da büyük bir kısmı sedimentte depolanır. Burada biriken Cd, sedimentte yaşayan omurgasızların vücuduna geçer. Gıda zinciri ile de balıklara ve insanlara kadar transfer olur [11,50,51].

Cd, canlılarda herhangi bir biyolojik işlevi olmayan, kanserojen ve mutajen etkileri bilinen ve gerekli elementler grubuna girmeyen bir ağır metaldir[17,52]. Balığın büyüme ve gelişmesi için gerekli değildir. Özellikle larvaların büyüme ve yaşama oranlarının düşmesine sebep olduğundan çok düşük düzeylerde bile oldukça toksiktir.

Balıklarda Cd'un toksik etkileri şu şekilde sıralanabilir

- Balıkların büyüme ve gelişmesini yavaşlatır.
- Karaciğer, üreme, beyin ve sinir sisteminde patolojik değişikliklere neden olur.
- Solungaçlardan Ca^{+2} alınımını engeller ve solungaç lamelleri epitelyumunda erime hipertropi ve kılcal damarlarda tıkanma gibi solungaç yapısında patolojik değişikliklere, ayrıca mukus salınımını artırarak doku yüzeyinde hipoksiyaya neden olur.
- İskelet deformasyonuna yol açar.

Ayrıca yukarıda anlatılan etkilerinin yanı sıra Cd, balıklarda böbrek, solungaç, karaciğer gibi doku ve organların yanı sıra etkide kalma süresinin uzaması ile kas dokusunda da önemli oranda birikir[19,53-55].

Bulunduğu ortama bağlı olarak yaş ilerledikçe vücuttaki Cd birikimi artmakla beraber atılım miktarı değişmemektedir. Nefes yolu ile insanlar tarafından alınımı akciğer hastalığı ve yüksek kan basıncına neden olmaktadır. Su ve gıdalarla alınımı ise karaciğer, böbrek, beyin, sinir hastalıkları, kemiklerde hassasiyet ve demir eksikliği gibi pek çok hasarlara yol açar ve ölümcül olabilmektedir[11,56].

Kadmiyum en çok yer kabuğunda bulunur. Her zaman çinko ile beraber bulunur. Kadmiyum ayrıca endüstrilerde çinko, kurşun ve bakır ekstraksiyonunun kaçınılmaz yan ürünüdür. Kadmiyum gübre ve pestisitlerden doğaya toprak yolu ile karışmaktadır. Kadmiyumun insanlar tarafından yüksek miktarda alınımı başlıca gıdalar yoluyla olmaktadır. Kadmiyum bakımından zengin gıdalar insan vücudunda kadmiyum

düzeyini oldukça arttırabilir. Karaciğer, mantar, kabuklu deniz ürünleri, midye, kakao tozu ve deniz yosunu bu gıdalara bazı örneklerdendir[5].

İnsanlar sigara içtiklerinde yüksek miktarda kadmiyuma maruz kalırlar. Tütün dumanı kadmiyumu akciğerlere taşır. Kan da vücudun diğer kısımlarına taşır. Vücudun bu kısımlarında toksik etkiye neden olabilir[5].

Diğer yüksek miktarlarda maruz kalmalar, tehlikeli atık bölgelerine veya kadmiyumu hava yolu ile serbest bırakan fabrikalara yakın yerlerde yaşayan ve metal rafinasyon endüstrisinde çalışan insanlarda görülmektedir. İnsanlar kadmiyumu soluduklarında ciddi olarak akciğerlerine zarar verebilir. Hatta bu ölüme bile neden olabilir[5].

Kadmiyum ilk olarak karaciğere kan yolu ile taşınmaktadır. Orada, kompleks oluşturmak için proteinlerle birleşerek, böbreklere taşınır. Kadmiyum böbreklerde birikir ve burada filtreleme mekanizmasına zarar verir ve böbrek rahatsızlığına neden olur. Kadmiyumun böbreklerde birikmesinden önce insan vücudundan atılması çok uzun bir süre almaktadır[5].

Kadmiyumun neden olduğu diğer sağlık sorunları:

- İshal, karın ağrıları ve ciddi kusma
- Kemik kırılması
- Üreme bozuklukları ve hatta kısırlık ihtimali
- Merkezi sinir sistemine hasar
- Bağışıklık sistemine hasar
- Psikolojik bozukluklar
- DNA hasarı veya kanser gelişimi ihtimali

Gıda kaynaklı kadmiyum zehirlenmeleri nadirdir ve sadece çevresel kirlenmeden sonra veya kadmiyum miktarı yüksek gıdaların kronik alımından sonra meydana gelmektedir[5].

2.5.2. Bakır (Cu)

Cu, hayvanlar için gereklidir. Biyolojik sistemlerde +2 ve +1 değerlikli olan Cu, organizmalarda bağışıklık sisteminin düzenlenmesinde, omuriliğin miyelinleşmesinde, kalp fonksiyonlarında ve doku pigmentasyonunda etkin rol oynar [33,57]. Madeni kaplama işlemleri, endüstriyel atıklar ve bazı tarımsal ilaçlar ile bakırın sulu ortamlara bırakılması sonucu; su, sediment ve organizmalarda yüksek miktarlarda birikir. Yüksek düzeydeki birikimler toksik etki yaparak canlıların ölümüne neden olabilir[57].

Balıklar tarafından bakırın alınması büyük oranda solungaçlar ve alınan gıdalarla olur. Balıkların bakıra maruz kalma süresi arttıkça toksik etkiler meydana gelir ve bakır letal olmayan derişimlerde aktif organ ve dokularda birikir. Balıkta Cu'ın en fazla depo edildiği organ karaciğerdir. Bakırın vücuttan atılması ise idrar ve dışkı yoluyla olur[11,57].

Cu, birçok enzimin yapısına girer. Bundan dolayı insan hayatında çok önemli görevlere sahiptir. Cu, demir metabolizmasında önemli rol oynar. Cu eksikliği insanlarda, demir miktarı yeterli olsa dahi kansızlığa neden olur. İnsanlarda Cu metabolizmasının en önemli bozukluğu; karaciğerde birikmesi sonucu oluşan Wilson hastalığı (Hepatolentiküler dejenerasyon)'dır. Bu hastalıkta; Cu, karaciğerde, beyinde, böbrekte ve korneada birikir. Bununla ilgili olarak nörolojik bozukluklar ve karaciğer sirozisi görülür[57-60].

İnsanlar bakırı yaygın bir şekilde kullanırlar. Örneğin endüstride ve tarımda kullanılır. Bakır üretimi son on yılda çok gelişmiştir ve buna bağlı olarak doğadaki bakır miktarı artmıştır. Vücut bir miktar bakırı elimine edebilmesine rağmen alınan yüksek düzeydeki bakır önemli sağlık problemlerine yol açabilir[5].

Çoğu bakır bileşiği ya su tortusuna ya da toprak parçacıklarına yerleşip bağlanır. Çözünür bakır bileşikleri insan sağlığı için en büyük tehdidi oluşturmaktadır. Genellikle doğada suda çözünür bakır bileşikleri tarım uygulamalarında kullanımı sonucu ortaya çıkmaktadır[5].

Havadaki bakır düzeyi genellikle oldukça düşüktür, bundan dolayı soluma ile bakıra maruz kalma ihmal edilebilir. Fakat bakır cevherini metale işleyen ve dökümhanelerin yakınlarında yaşayan kişiler bu tür bir maruz kalmayı yaşamaktadırlar[5].

Bakırdan tesisata sahip evlerde yaşayan kişiler çoğu kişiye oranla daha fazla bakır miktarına maruz kalmaktadırlar. Çünkü bakır, korozyona uğramış borulardan içme suyuna geçmektedir. Bakıra mesleki olarak maruz kalma sıklıkla olmaktadır. Çalışma ortamında bakır bulaşması, metal ateşi olarak bilinen grip benzeri duruma neden olmaktadır. Bu durum iki gün sonra geçer ve bu aşırı hassasiyetten olur[5].

Bakıra uzun süreli maruz kalma burun, ağız ve göz tahrişine, baş ağrılarına, karın ağrılarına, baş dönmesine, kusmaya ve ishale neden olmaktadır. Bakırın kasten yüksek miktarda alımı karaciğer ve böbrek hasarlarına ve hatta ölüme bile neden olabilir. Bakırın kanserojen olup olmadığı da henüz saptanmamıştır[5].

Uzun süreli yüksek düzeydeki bakıra maruz kalma ile genç ergenlerde zekanın azalması arasında bir bağlantı olduğunu gösteren bilimsel makaleler bulunmaktadır[5].

Bakır dumanına veya tozuna endüstriyel olarak maruz kalma metal dumanı ateşi ile burunda mukoza membrandaki atrofik değişikliklerle sonuçlanmaktadır. Kronik bakır zehirlenmesi Wilson Hastalığı ile sonuçlanmaktadır ve karaciğer sirozu, beyin hasarı, demiyelinizasyon, böbrek hastalığı ve korneada bakır bırakma ile karakterize edilmektedir[5].

2.5.3. Çinko (Zn)

Çinko temel iz elementlerden biridir. Çevrede ve canlı organizmalarda yaygın bir şekilde bulunur. Canlılarda normal büyüme ve gelişme için gereklidir, suda ve yemlerin içinde az miktarda bulunması zorunludur. Zn, biyolojik sistemde yalnız +2 değerlikli olarak bulunur. Yaklaşık 300 enzimin yapısına girer. Sularda Zn, serbest katyon halinde, çözünebilir Zn kompleksleri halinde veya süspanse maddelerce absorbe edilmiş halde bulunabilir[57,61].

Balık vücudunda en yüksek miktarda bulunan iz element Zn'dur. Balıklar Zn'yu sudan ve gıdalardan alırlar. Suyun Zn düzeyi balık vücudundaki Zn düzeyi üzerinde kayda değer bir öneme sahiptir. Hayvanlarda Zn'nin temel fonksiyonu çok sayıda metalloenzimin tamamlayıcı parçası olarak üstlendiği rol ve Zn'ya bağımlı özel enzimlerin aktivitelerini düzenlemesiyle ilgilidir[61]. Kısacası Zn, enzimatik reaksiyonlar, protein sentezi ve karbonhidrat metabolizması için gereklidir[11,62,63]. Zn, esansiyel olduğu için her gün belirli bir miktar alınması gerekir. Erişkin bir insanda günlük Zn ihtiyacı 15 mg kadardır. Zn en fazla böbrek, karaciğer dokularında birikir. Zn'nin fazla alınması durumunda iştah ve bağışıklık sistemi aktivitesinde azalma, yaraların geç iyileşmesi, kolestrolün yükselmesi ve deride hassasiyet gibi olumsuzluklar görülür. Eksikliğinde ise hamile kadınlarda bebeklerin gelişimi yavaşlar, gençlerde büyüme olumsuz etkilenir ve bağışıklık sistemi zayıflar[64].

2.5.4. Kurşun (Pb)

Ağır metallerden biri olan kurşun çoğunlukla gümüş, bakır, çinko, antimon ve demir metalleriyle birleşmiş halde bulunur. Canlı organizmada bulunan kurşun varlığı fizyolojik yaşam için gerekli olduğu için değil, doğal çevrede, yiyecek ve içeceklerde bulunan kurşunun kaçınılmaz bir yansımasıdır[65].

Kurşunun önemli kullanım alanları ise; teneke kutu kapakları, kurşun-kalay alaşımlı kaplar, seramik sırları, böcek ilaçları, aküler vb. alanlardır. Kurşun benzin ve boya maddelerinin yanı sıra yiyecekler ve su da kurşun kaynağı olabilmektedir. Su borularında kullanılan kurşun kaynaklar ve eski evlerde bulunan kurşun tesisatlar da kurşunun suya karışmasına sebep olabilmektedir[66].

İnsan vücudundaki kurşun miktarı ortalama vücut ağırlığında 125-200 mg civarındadır ve normal koşullarda insan vücudu normal fonksiyonlarla günde 1-2 mg kadar kurşunu atabilme yeteneğine sahiptir[66].

Vücuda genellikle solunum, su ve gıdalar yolu ile geçerek çeşitli yollarla vücuttan atılmayacak boyutlara ulaştığında böbrek, karaciğer, kas gibi doku ve organlarda birikirler[67].

Solunum yolu ile giren kurşun daha çok kurşun içeren tozlar şeklindedir. Bu tozlar, kurşunlu malzeme işleyen endüstri çevreler ile benzine katılan kurşun tetra etildir. Egzoz gazları da önemli bir kurşun kirliliği oluşturarak çevre kirliliğine neden olur. Benzinin yanması sonucunda parçalanan organik kurşun bileşikleri kurşun oksit, klorür, sülfat ve fosfat şekillerine dönüşmüş halde % 70-80 kadarı kurşunlu tozlar şeklinde egzoz gazları ile çevreye yayılarak tüm canlıların buna maruz kalmasına neden olur[68].

Kurşun yıllardır birçok kullanılma alanı olan yumuşak bir metaldir. Kurşun yaygın olarak M.Ö. 5000'den itibaren metal ürünleri, kablolar ve boru hatları alanlarında ve hatta boya ve pestisitlerde kullanılmaktadır. İnsan vücuduna gıdalardan (%65), sudan (%20), ve havadan (%15) girebilir[5].

Meyve, sebzeler, etler, tahıllar, deniz mahsulleri, alkolsüz içecekler ve şarap gibi gıdalar önemli miktarlarda kurşun içerirler. Sigara dumanı da az miktarda kurşun içerir[5].

Kurşun içme suyuna boruların korozyonu yolu ile girebilir. Hatta su biraz asidik ise bu olay daha kolay gerçekleşir. Bu yüzden, genel su işleme sistemlerinde şu an içme amaçlı sularda pH ayarlamalarına ihtiyaç vardır[5].

İnsan vücudunda kurşun hiçbir gerekli fonksiyonu yerine getirmez. Gıda, hava veya sudan yüksek alımından sonra yalnızca hasara neden olur[5].

Kurşun birçok istenmeyen etkiye neden olabilir, örneğin:

- Hemoglobin biyosentezinde aksama ve anemi
- Kan basıncında artış
- Böbrek hasarı
- Düşük yapma ve zor düşük
- Sinir sisteminde aksama
- Beyin hasarı
- Sperm hasarları ile erkeklik verimliliğinde azalma
- Çocukların öğrenme kabiliyetlerinde azalma
- Saldırganlık, dürtülerle hareket ve hiperaktivite gibi çocuklarda davranış bozukluğu
- Kurşun, fetusa annenin plasentası yoluyla girebilir. Bundan dolayı doğmamış çocuklarda sinir sistemi ve beyinlerinde ciddi hasarlara neden olabilir.

Bununla beraber, gıdalardan kaynaklanan kurşun toksisitesi son derece nadirdir ve neredeyse sadece çevresel kirlenmelerden olmuştur[5].

2.5.5. Cıva (Hg)

Cıva birçok sanayi dalında kullanıldığı için, çevresel atıklar ile balık ve deniz hayvanlarından, yapısında cıva bulunan tarım ilaçlarının sık kullanımı sonucu tarım ürünlerinden kaynaklı olarak beslenme yoluyla cıva düzeyleri giderek artış

göstermektedir. Yapılan çalışmalar balık, et ve bazı süt ürünlerinde yüksek düzeyde cıva bulunabildiğini göstermiştir[69,70].

Sanayi kuruluşlarının deniz sahillerinde yoğunlaşması, bu bölgelerde yaşayan balıkların dokusunda cıva düzeyinin artmasına neden olmuştur[72]. Türkiye'de cıva bulaşması, bazı endüstriyel kuruluşların atıklarının hiçbir işleme tabi tutulmadan boşaltılmasından ve bazı cıvalı bileşiklerin pestisid olarak kullanılmasından kaynaklanmaktadır[51].

Cıvanın organik veya inorganik formlarda bulunması toksikolojik açıdan büyük öneme sahiptir. Cıvanın kimyasal yapısı toksisitesinin belirlenmesinde en önemli faktördür. Gıda maddelerindeki cıva; element, inorganik, iyonik veya organik formda bulunabilir. Bakteriyel ve enzimatik reaksiyonlar sonucu toksik etkileri çok yüksek olan cıva bileşikleri oluşmaktadır. Kolaylıkla çevrede ve hayvan dokularında oluşabilen alkil cıva toksikolojik açıdan büyük öneme sahiptir. Bu formlar cıvanın en toksik formudur [69, 71, 72].

Cıva zehirlenmesi sonucu ortaya çıkan klinik ve patolojik bulgular; halsizlik, ağız ve dudaklarda yanma, yürümede dengesizlik, işitme ve görme bozuklukları, reflekslerin yavaşlaması ve zihinsel bozukluklar şeklindedir[65,66,70].

Amerikan İlaç ve Gıda Örgütü (FAO) ile Dünya Sağlık teşkilatı (WHO), kişi başına alınabilecek toplam cıva miktarını 0,3 mg/hafta olarak belirlemiştir. Ancak toplam cıva miktarı içinde metil cıva miktarının 0,2 mg'ı geçmemesi gerektiği de belirtilmiştir. FAO/WHO tarafından gıdalarda bulunabilecek maksimum cıva miktarı 0,05 mg/kg olarak belirlenmiştir[69].

Cıva, çevrede doğal olarak bulunan bir elementtir. Metal formunda, cıva tuzu veya organik cıva bileşikleri halinde bulunabilir[5].

Metalik cıva çeşitli ev eşyalarında, barometrede, termometrede ve flüoresan lambalarda kullanılır. Bu aletlerde bulunan cıva kapalı bir şekilde haznelerinde bulunduğundan tehlikesizdir ve sağlık problemi yaratmaz. Fakat termometre kırıldığında buharlaşan cıvanın solunmasıyla ciddi oranda cıvaya maruz kalınabilir. Bu durum; sinir, beyin ve böbrek zedelenmeleri, akciğer tahrişi, göz tahrişi, deri dökülmesi, kusma ve ishal gibi zararlı etkilere neden olabilir[5].

Cıva gıdalarda doğal olarak bulunmaz. Fakat insanlar tarafından tüketilen balık gibi gıdalar yoluyla gıda zinciri içerisinde kendilerine yer bulur ve yayılabilirler. Balıktaki cıva düzeyi içinde yaşadığı suda bulunan cıva düzeyinden daha fazladır. Tarlalardaki çevresel kirlenmeden dolayı et önemli miktarda cıva ihtiva edebilir. Bitkisel ürünlerde cıva bulunmaz, fakat tarımsal uygulamalar esnasında cıva içeren spreylerin kullanılmasıyla sebzelerden ve diğer ürünlerden insan vücuduna taşınabilir[5].

Cıvanın insanlar üzerinde birçok olumsuz etkisi vardır. Başlıca olumsuz etkileri şunlardır:

- Sinir sistemi bozukluklarına sebep olur.
- Beyin fonksiyonlarına zarar verir.
- DNA ve kromozomlara zarar verir.
- Alerjik reaksiyonlara, deri isiliklerine, yorgunluğa ve baş ağrısına yol açar.
- Üreme ile ilgili negatif etkiler; spermlere zarar vermek, sakat doğumlar ve düşük doğum gibi.

Beyin fonksiyonlarının zarar görmesi, öğrenme bozukluğuna, kişilik değişikliklerine, titremeye, görünüm bozukluklarına, sağırlığa, kas koordinasyon kaybına ve hafıza kaybına yol açar. Kromozomların zarar görmesi ise mongolizme yol açar. Gıdalara bağlı cıva zehirlenmesi çok nadir olmakla beraber, cıvadan kaynaklanan neredeyse tüm zehirlenmeler çevre kirliliğine bağlıdır[5].

2.5.6. Arsenik (As)

Yüzey ve içme sularında yüksek düzeyde arsenik bulunması deri ve guatr kanserine neden olmaktadır. İçme sularında 0,5-1,0 mg/L arsenik bulunması insan zehirlenmelerine neden olmaktadır. Tarımda kullanılan insektisit, herbisit ve pestisidler gıda maddelerinin arsenik ile kontaminasyonunda önemli etkenlerdir[69,73,74].

Arsenik en çok deniz ürünlerinde bulunmaktadır[70,75,76]. Amerika'da yapılan çalışmalar, gıda maddeleriyle alınan arseniğin büyük kısmının et, tavuk ve balıktan kaynaklandığını göstermektedir[69].

Arsenik zehirlenmesi; doza, elementin kimyasal bileşiğinin şekline ve diğer birçok faktöre bağlı olarak değişmektedir. Arsin ve arsenitler yüksek değerlikli arsenik bileşiklerinden daha zehirleyicidir[69,73,74].

Arsenik, bulunabilen en toksik elementlerden biridir. Toksik etkilerine karşın, yeryüzünde inorganik arsenik bağları az miktarlarda doğal olarak bulunmaktadır. İnsanlar arseniğe gıdalar, su ve hava yolu ile maruz kalabilirler. Ayrıca, arsenik içeren toprak, su ve deri teması yolu ile de maruz kalınabilir[5].

Gıdalardaki arsenik miktarı zehirleme amaçlı kasıtlı katılmamış ise genellikle düşüktür. Fakat balıklarda ve deniz mahsullerindeki arsenik miktarı yüksek olabilir, çünkü balıklar yaşadıkları sulardaki arseniği absorbe ederler. Şans eseri, buradaki arsenik oldukça zararsız olan arseniğin organik formudur fakat arseniğin inorganik formunu önemli miktarlarda içeren balıklar, insan sağlığı için bir tehlike olabilir[5].

Arseniğe maruz kalma; arsenikle çalışan kişilerde, önemli miktarda şarap içen kişilerde, ahşabı korumak için arsenik içeren bileşiklerle muamele edilen ahşap evlerde yaşayan kişilerde ve geçmişte arsenik içeren pestisit kullanılan çiftliklerde yaşayan kişilerde yüksek olabilmektedir[5].

İnorganik arseniğe maruz kalma çeşitli sağlık problemlerine neden olabilir. Örneğin midede ve bağırsaklarda tahriş, kırmızı ve beyaz kan hücrelerinin oluşumunun azalması, deride değişiklik ve akciğer tahrişi. İnorganik arseniğin önemli miktarlarda fazla alınmasının cilt kanseri, akciğer kanseri, karaciğer kanseri ve lenf kanseri gibi kanser gelişimi şansını arttırdığı ortaya atılmaktadır[5].

İnorganik arseniğe çok yüksek miktarda maruz kalma kadınlarda kısırlık ve çocuk düşürmeye, hem kadınlarda hem erkeklerde ise deri rahatsızlıklarına, enfeksiyonlara dirençte azalmaya, kalp rahatsızlıklarına ve beyin hasarlarına neden olabilmektedir. Sonuç olarak, inorganik arsenik DNA'ya hasar verebilmektedir[5].

Organik arsenik ise ne kansere ne de DNA hasarına neden olmaktadır. Fakat yüksek dozların sinir bozuklukları ve karın ağrıları gibi rahatsızlıklara neden olduğu belirtilmektedir[5].

Bu çalışmada, yukarıda açıkladığımız ağır metal zehirlenmesine neden olan metallerin, Erzurum ilinde üretim yapan bazı alabalık işletmelerinde, ağır metal düzeylerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Araştırmada materyal olarak farklı işletmelerden alınan alabalıklar kullanılmıştır. Alabalıklar Erzurum ilinde bulunan 4 farklı işletmeden steril numune poşetleri ve içinde buz bulunan termosla soğuk zincir altında toplanmıştır. Yakma işlemi uygulanıncaya kadar -18°C'lik dondurucuda saklanmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Örneklerin analize hazırlanması

Örneklerin muhafazasında ve işlenmesinde kullanılan tüm malzemeler, Jorherm[77]'in önerdiği şekilde yıkama işlemine tabi tutularak hazırlanmıştır. Temizlenen kaplar, 1+9 (v/v) HNO_3/bidestile su ile birkaç kez çalkalanarak muhtemel kontaminasyondan kaçınılmıştır. Asitle muamelenin ardından bidestile su ile çok sayıda yıkanan ve durulanan malzemeler etüvde kurutulmuştur.

Buzdolabında muhafaza edilen alabalık örnekleri Anonymous[78]e göre numune alma kurallarına dikkat edilerek tüm kitleyi temsil edecek şekilde kesilmiş ve paslanmaz çelik rende ile homojen hale getirilerek polietilen saklama kabına konulmuştur. Bu işlemleri takiben uygun tanımlar yapılarak analize başlanmıştır.

3.2.2. Örneklerin çözümlenmesi

Analizi yapılacak alabalık örneklerinde organik bileşikleri yok etmek ve inorganik bileşikleri de çözünür faza geçirmek amacıyla yapılan çözümleme işlemleri kapalı sistem yaş yakma metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla Ethos Touch Control (Milestone) mikrodalga çözümleme sistemi ve aksesuarları (TFM) kaplar ile Microwave Digestion Rotor (MDR) 1000/10 yüksek basınç rotorları ve basınç-sıcaklık kontrol sensörleri kullanılmıştır. Örneklerin çözümlenmesinde % 65'lik Nitrik asit

(Merck, 1.00452.2500) ve %30'luk Hidrojen peroksit (Merck, 1.08597.1000) kombinasyonu kullanılmıştır.

Mikrodalga fırınında 21 dakikalık çözünürleştirme işlemi yapıldıktan sonra fırından çıkarılan hücrelerin oda sıcaklığında soğumaları sağlanmıştır. Soğuyan hücrelerin kapakları açıldıktan sonra çözünen numuneler ultra saf su ile 50 ml'ye seyreltilerek viallere aktarılmıştır. Ultra saf su, ultra saf su cihazından (Millipore Simplicity 185) alınmıştır.

3.2.3. Örneklerin Ağır Metal Düzeylerinin ICP-OES Sistemiyle Belirlenmesi

Analize hazırlanan örneklerin, ICP-OES cihazında her metal için belirtilen dalga boyunda köre karşı okuması yapılmıştır. Cihaza çözelti halinde verilen örnekler bu cihazda argon gazı eşliğinde gaz fazına geçirilmiş ve bir süre sonra da yaydıkları rezonans ışınları tespit edilerek ölçümleri gerçekleştirilmiştir. ICP-OES Optima 2000 DV cihazının teknik özellikleri Tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 4. ICP-OES Optima 2000 DV'nin teknik özellikleri

RF gücü	1450 W
Nebulizer (sisleştirici gaz) akışı	0,55 L/min
Auxilary (yardımcı gaz)akışı	0,2 L/min
Plazma gaz akışı	16 L/min
Örnek akış oranı	1,5 ml/min
Plasma gözlemi	Axial
Tekrar okuma	3
Nebulizer	Gem-Cone™
Nebulizer dairesi	Cyclon
Injector	Quartz, 2 mm

3.2.4. Hesaplama

Hazırlanan standart çözeltiler kullanılarak ve standarda karşı gelen absorbanslar, standart düzeylerine karşı grafiğe geçirilerek her metal için ayrı bir kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Örneklerdeki metal düzeyleri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

K= (a-b) x V/m

Burada;

K= Örnekteki metal konsantrasyonu (mg/kg)

a= Örnek çözeltideki metal konsantrasyonu (mg/ml)

b = Şahit çözeltideki metal konsantrasyonu (mg/ml)

V= Örnekteki çözelti hacmi (ml)

m= Analize alman örnek miktarı (g)

3.2.5. Deneme Deseni ve İstatistiksel Değerlendirmeler

Araştırma Erzurum ilinde alabalık üretimi yapan 4 firmadan tam şansa bağlı olarak alınan örnekler üzerinde 15 tekerrürlü olarak kurulmuş ve yürütülmüştür.

Elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde SPSS paket programı kullanılarak ANOVA test uygulanmış ve istatistiki olarak önemli değerler Duncan çoklu karşılaştırma testi ile karşılaştırılmıştır.

4. BULGULAR

Erzurum ilindeki bazı işletmelerde üretilen balık örneklerinin ağır metal düzeyleri ICP-OES tekniği ile belirlenmiştir. Araştırma sonucunda; Erzurum ilindeki A işletmesi ağır metal sonuçları Tablo 5'de, B işletmesi ağır metal sonuçları Tablo 6'da, C işletmesi ağır metal sonuçları Tablo 7'de, D işletmesi ağır metal sonuçları Tablo 8'de gösterilmiştir. Üretim tesisi değişkenine bağlı varyans analiz tablosu Tablo 9'da verilmiştir. Tablo 10'da ise örneklerde bulunan ağır metal ortalamaları ve çoklu karşılaştırma test sonuçları verilmiştir.

Tablo 5. Erzurum ili A işletmesi ağır metal sonuçları (mg/kg)

Numune örnekleri	Pb	Cu	Cd	Zn	Hg	As
1	0,172	0,523	0,003	1,181	0,010	0,016
2	0,056	0,083	0,001	1,452	0,014	0,031
3	0,056	0,083	0,001	1,045	0,014	0,031
4	0,009	0,075	TE	0,956	0,017	0,072
5	0,043	0,162	0,001	0,947	0,061	0,352
6	0,004	0,071	0,031	0,532	TE	0,048
7	0,029	0,063	0,007	0,984	TE	0,027
8	0,044	0,647	0,004	1,014	0,024	0,019
9	0,051	0,943	0,019	0,992	0,008	0,021
10	0,011	0,086	TE	0,017	0,003	0,002
11	0,014	0,038	TE	0,004	0,004	0,008
12	0,019	0,211	0,011	0,372	0,004	0,007
13	0,103	0,012	0,011	0,282	0,011	0,010
14	0,036	0,787	0,011	2,401	0,004	0,002
15	0,096	0,821	0,013	0,388	0,011	0,008

TE: Tespit edilemedi.

Tablo 6. Erzurum ili B işletmesi ağır metal sonuçları (mg/kg)

Numune örnekleri	Pb	Cu	Cd	Zn	Hg	As
1	0,012	0,627	0,033	0,931	0,004	0,011
2	0,004	0,622	0,006	0,191	0,038	0,082
3	0,006	0,927	TE	1,012	0,034	0,011
4	0,034	0,904	TE	0,314	0,008	0,011
5	0,052	0,315	0,007	0,241	0,004	0,009
6	0,073	2,159	0,010	3,222	0,005	0,011
7	0,082	0,098	0,011	0,327	0,003	0,008
8	0,078	0,126	0,050	0,542	TE	0,018
9	0,072	0,029	0,045	0,285	0,005	0,018
10	0,053	0,038	0,066	0,323	0,003	0,032
11	0,058	0,036	0,037	0,285	0,003	0,008
12	0,040	0,075	0,031	0,580	0,001	0,012
13	0,053	0,070	0,057	0,371	0,003	0,009
14	0,071	0,099	0,054	0,501	0,074	0,011
15	0,069	0,093	0,058	0,563	0,003	0,016

TE: Tespit edilemedi.

Tablo 7. Erzurum ili C işletmesi ağır metal sonuçları (mg/kg)

Numune örnekleri	Pb	Cu	Cd	Zn	Hg	As
1	0,055	0,125	0,049	0,536	0,015	0,018
2	0,103	1,012	0,011	0,282	0,011	0,010
3	0,082	0,622	0,038	0,191	0,006	0,004
4	0,006	0,927	TE	1,012	0,034	0,011
5	0,012	0,627	0,033	0,931	0,004	0,011
6	0,022	0,038	0,004	0,087	0,002	0,002
7	0,019	0,067	0,008	0,104	0,002	0,003
8	0,196	0,351	0,047	4,094	TE	0,009
9	TE	0,067	0,031	0,314	TE	TE
10	0,036	0,787	0,011	2,401	0,004	0,002
11	0,096	0,821	0,013	0,388	0,011	0,008
12	0,028	0,032	0,018	0,412	0,012	0,011
13	0,041	0,322	0,008	0,258	0,003	0,009
14	0,087	3,159	0,011	4,238	0,008	0,011
15	0,082	0,091	0,011	0,358	0,004	0,008

TE: Tespit edilemedi.

Tablo 8. Erzurum ili D işletmesi ağır metal sonuçları (mg/kg)

Numune örnekleri	Pb	Cu	Cd	Zn	Hg	As
1	0,006	0,782	0,026	2,268	0,412	0,003
2	0,068	0,736	TE	2,266	0,402	0,046
3	0,001	0,698	0,024	2,240	0,432	0,034
4	0,023	0,739	0,037	2,258	0,415	0,003
5	0,011	0,708	0,016	2,347	0,019	0,003
6	0,046	0,774	0,004	2,191	0,026	0,047
7	0,083	0,612	0,008	2,412	0,022	0,050
8	0,074	0,792	0,010	2,174	0,018	0,047
9	0,017	0,731	0,005	2,258	0,021	0,051
10	0,071	0,083	0,098	2,391	0,003	0,010
11	0,034	0,012	0,008	2,121	0,007	0,019
12	0,196	0,126	0,011	3,232	0,013	0,037
13	0,036	0,038	0,019	2,101	0,093	0,047
14	0,096	0,125	0,001	3,401	0,213	0,015
15	0,072	0,322	0,006	1,580	0,402	0,019

TE: Tespit edilemedi.

Tablo 9. Üretim tesisi değişkenine bağlı varyans analiz tablosu

Ağır Metal	**Serbestlik Derecesi**	**Kareler Ortalaması**	**F**
Kursun	3	0,000	0,120
Bakır	3	0,232	0,790
Kadmiyum	3	0,001	3,759*
Cinko	3	8,917	11,596**
Civa	3	0,091	10,135**
Arsenik	3	0,004	1,688

*: $p<0,05$
**: $p<0,01$

Tablo 10. Örneklerde bulunan ağır metal ortalamaları ve çoklu karşılaştırma test sonuçları (mg/kg)

Alınan yer	**Pb**	**Cu**	**Cd**	**Zn**	**Hg**	**As**
A İşletmesi	0,050 ± 0,045	0,307 ± 0,335	0,008 ± 0,009 b	0,838 ± 0,614 b	0,012 ± 0,015 b	0,044 ± 0,087
B İşletmesi	0,050 ± 0,026	0,415 ± 0,579	0,031 ± 0,023 a	0,646 ± 0,752 b	0,013 ± 0,021 b	0,018 ± 0,019
C İşletmesi	0,058 ± 0,052	0,603 ± 0,790	0,020 ± 0,016 ab	1,040 ± 1,393 b	0,008 ± 0,009 b	0,008 ± 0,005
D İşletmesi	0,056 ± 0,049	0,485 ± 0,320	0,018 ± 0,024 ab	2,349 ± 0,439 a	0,167 ± 0,188 a	0,029 ± 0,019
Ortalama	0,053 ± 0,043	0,452 ± 0,539	0,019 ± 0,020	1,218 ± 1,088	0,050 ± 0,115	0,024 ± 0,047

a,b : Aynı sütundaki farklı harfler arasında istatistiki açıdan önemli fark vardır.

Tablo 10'da görüldüğü gibi alabalık örneklerinde numune alınan merkezlere bağlı olarak Pb içeriği Erzurum ilindeki tüm işletmelerde ortalama 0,053 ± 0,043 mg/kg olarak belirlenmiştir. Pb içeriği açısından en yüksek değer C İşletmesinde 0,058 ± 0,052 mg/kg, en düşük değer ise B İşletmesinde 0,050 ± 0,026 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Alınan merkezlere bağlı olarak Pb düzeyi istatistiksel açıdan bir farklılık göstermemiştir ($P>0,05$).

Alabalık örneklerinde Cu içeriği tüm işletmelerde 0,452 ± 0,539 mg/kg ortalamaya sahiptir. Cu düzeyi açısından en yüksek değer C İşletmesinde 0,603 ± 0,790 mg/kg, en düşük değer ise A İşletmesinde 0,307 ± 0,335 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Alınan merkezlere bağlı olarak Cu düzeyi istatistiksel açıdan bir farklılık göstermemiştir ($P>0,05$).

Alabalık örneklerinde Cd içeriği bütün işletmelerde 0,019 ± 0,020 mg/kg ortalamaya sahiptir. Cd düzeyi açısından en yüksek değer B İşletmesinde 0,031 ± 0,023 mg/kg, en düşük değer ise A İşletmesinde 0,008 ± 0,009 mg/kg olarak belirlenmiştir. Alınan merkezlere bağlı olarak Cd düzeyi istatistiksel açıdan önemli bir farklılık göstermiştir ($P<0,05$). Yapılan çoklu karşılaştırma test sonuçlarına göre A, C ve D ile B, C ve D balık işletmeleri kendi aralarında benzer bulunmuştur.

Alabalık örneklerindeki Zn içeriği Erzurum ilindeki bütün işletmelerde ortalama 1,218 ± 1,088 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Zn düzeyi açısından en yüksek değer D İşletmesinde 2,349 ± 0,439 mg/kg, en düşük değer ise B İşletmesinde 0,646 ± 0,752 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Zn düzeyi açısından da işletmeler arasında istatistiksel açıdan çok önemli bir farklılık görülmüştür ($P<0,01$). Çoklu karşılaştırma test sonuçlarına göre D işletmesindeki Zn düzeyi diğer işletmelerden farklı bulunmuştur.

Alabalık örneklerindeki Hg içeriği tüm işletmelerde 0,050 ± 0,115 mg/kg ortalamaya sahiptir. Hg düzeyi açısından en yüksek değer D İşletmesinde 0,167 ± 0,188

mg/kg, en düşük değer ise C İşletmesinde 0,008 ± 0,009 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Ancak Hg düzeyi işletmeler arasında istatistiksel açıdan çok önemli bir farklılık göstermiştir ($P<0,01$). Çoklu karşılaştırma test sonuçlarına Zn düzeyinde bulunan sonuçla paralellik arz etmiştir.

Alabalık örneklerinde As içeriği Erzurum'daki bütün işletmelerde 0,024 ± 0,047 mg/kg ortalamaya sahiptir. As düzeyi açısından en yüksek değer A İşletmesinde 0,044 ± 0,087 mg/kg, en düşük değer ise C İşletmesinde 0,008 ± 0,005 mg/kg olarak tespit edilmiştir. İşletmeler arasında ise istatistiksel açıdan bir farklılık görülmemiştir ($P>0,05$).

5. TARTIŞMA

Balıklarda metal düzeyleri üzerine yapılan çalışmalar, Pb ve Cd tuzlarının kuvvetli balık zehirleri olduğunu göstermekte, bunlara ek olarak ortamda Zn ve Cu mevcudiyetinin de balıklar üzerindeki toksik etkiyi arttırdığı bildirilmiştir[77].

Bu nedenle Erzurum ilinde tüketilen alabalıkların ağır metal düzeylerinin tespiti büyük önem arz etmektedir. Çalışmamda Erzurum ilindeki 4 farklı işletmeden (A, B, C ve D işletmeleri) alınan numunelerin ICP-OES tekniği ile analizlerinin gerçekleştirilmesiyle bu bölgeye ait alabalık örneklerinin ağır metal düzeyleri belirlenmiştir.

Alabalık örneklerinin hiç biri kurşun (Pb) ve cıva (Hg) miktarları yönünden gerek Su Ürünleri Yönetmeliğinde[25] ve gerekse Türk Gıda Kodeksinde[27] belirtilen limitlerin üzerinde bulunmamıştır. Fakat kadmiyum (Cd) miktarı yönünden B işletmesindeki dört örnek (25, 28, 29 ve 30 numaralı örnekler) ve D işletmesinde bir örnekte (55 numaralı örnek) Su Ürünleri Yönetmeliğinde[25] ve Türk Gıda Kodeksinde[27] belirtilen 0,05 mg/kg limitinin üstünde bulunmuştur. Diğer bütün örnekler ise belirtilen Cd limitinin altında tespit edilmiştir.

Yürürlükte olan Türk Gıda Kodeksinde Cu, Zn ve As için kabul edilebilir değerlerle ilgili bir bilgi bulunmamaktadır. Fakat 23.09.2002 tarihli tebliğde[26] Türk Gıda Kodeksinde bu metaller için balıklarda bulunacak maksimum değerler yönünden değerlendirildiğinde yine bütün örneklerin belirtilen Cu için 20,0, Zn için 50,0 ve As için 1,0 ppm (mg/kg) değerlerinin altında olduğu belirlenmiştir.

Mevcut bu çalışmadaki değerler, Çalta ve Canpolat[34]'ın yaptıkları çalışmada olduğu gibi Cu, ve Zn sonuçlarıyla paralellik arz etmektedir. Diğer yandan Akgün ve ark.[36]'nın çalışmalarında tespit ettikleri ağır metal değerlerinden ise düşük bulunmuştur.

Katalay ve ark.[37]'nın yaptığı çalışmada, Aliağa Körfezi'nin çeşitli yerlerinden toplanmış kaya balıklarının (*Gobius niger*) karaciğer dokusu alınarak ağır metal içerikleri (Cd, Ni, Se, Zn, Cu, Cr) ölçülmüştür. Aliağa bölgesinden alınan örneklerde ağır metal birikimine minumum düzeyde rastlanmıştır. Ayrıca alınan verinin fiziksel (boy) ve mevsime (yaz ve ilkbahar) göre dağılımı incelendiğinde metal birikiminin dağılımında farklılıklar olduğu saptanmıştır. Bu değerler çalışmamızdaki ortalama değerler ile karşılaştırıldığında, tespit ettiğimiz Zn ve Cu değerinin daha yüksek, Cd değerinin ise daha düşük olduğu görülmektedir.

Köse[38]'nin çalışmasında, Ilıca Kaplıcası (Kütahya) suları ile beslenen Enne Baraj Gölü'nde yaşayan *Carassius carassius Linnaeus, Chondrostoma nasus Linnaeus, Leuciscus cephalus Linnaeus, Alburnus alburnus Linnaeus, , Cyprinus carpio Linnaeus,* türlerinin farklı dokularının (kas, solungaç, deri, bağırsak ve karaciğer) metal birikim miktarları araştırılmıştır. Yapılan araştırmayı çalışmamız ile kıyasladığımız zaman, Cd değerinin bazı noktalarda uyumlu olarak Su Ürünleri Yönetmeliği'nde belirtilen limitten fazla olduğu görülmektedir.

Alhas[39]'araştırmasında, Atatürk Baraj Gölü'nde yaşayan Barbus cinsine ait Barbus *xanthopterus* ve *Barbus rajanorum mystaceus* türlerindeki ağır metal düzeyleri incelenmiştir. Balık örneklerinin karaciğer, kas, böbrek ve solungaçları çözünürleştirilip, ICP'de analiz edilmiştir. Yapılan çalışmada balıkların kaslarından elde edilen sonuçlardaki Cu, Zn, Mn, Fe, Ni, Cr, Co değerleri balık için önerilen kabul edilebilir değerlerin altında bulunmuştur. Çalışmamızda ki tüm değerler bu çalışmada olduğu gibi kabul edilebilir değerlerin altında tespit edilmiştir.

Özan[40], Beyşehşir Gölü'nde yaşayan sazan ve kadife balıklarının ağır metal kirliliği yönünden incelenmesi için 233 adet sazan ve 334 adet kadife balığı örneği toplanmış ve Atomik Absorbsiyon Spektrofotometre ile incelenmiştir. Yapılan ağır metal analizinde

Cu, Fe, Zn ve Mn bazı mevsimlerde tespit edilirken, Cr, Pb ve Cd tüm mevsimlerde AAS'nin analiz limitinin (<0,028) altında çıkmıştır. Bu değerler dikkate alındığında tespit ettiğimiz değerlerin bazılarının daha yüksek olduğu görülebilmektedir.

Işık ve ark.[41], bazı balık çeşitleri üzerine üretim yapan işletmelerden 1990-1993 yılları arasında toplam 683 örnek alarak, bunların Fe, Cu, Zn, Pb ve Cd metalleri düzeylerini araştırmışlardır. Yapılan çalışma sonucunda, analiz edilen balık örneklerinde tatlı su balıklarının % 18,75'inin, deniz balıklarının % 28,21'inin ve uskumru balıklarının % 7,14'ünün Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı tebliğ değerlerine uygun olmadığı belirlenmiştir. Bu çalışmada Cd yönünden örneklerin %8,33'ü belirtilen limitlerin üzerinde bulunmuştur.

6. SONUÇ

Araştırmamızda incelenen işletmeler arasında kadmiyum (Cd) miktarı B işletmesinde dört numunede (0,054, 0,057, 0,058, 0,066 mg/kg), D işletmesinde ise bir numunede (0,098 mg/kg) Su Ürünleri Yönetmeliği'ne[25] göre limit değerin üstünde, diğer işletmelerde (A ve C işletmeleri) ise limit değerin altında tespit edilmiştir.

Bu konuda yapılan çalışmalar incelendiğinde çalışmamıza yakın ve destekler nitelikte sonuçlar alındığı görülmektedir.

Çalışmamızdaki sonuçlara göre, araştırmada incelenen balık, işletmelerde üretilen alabalıklarda ağır metal yönünden önemli bir risk olmadığı fakat özellikle kadmiyum yönünden risk olma potansiyeli gözlenmiştir. Bölgede ağır metal riskini tam tespit edebilmek için mevsime bağlı ve daha geniş ölçekte daha ileri araştırmalara ihtiyaç görülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Atay D. Su ürünlerinde kirlenme ve insan sağlığına olası zararlı etkileri. Tarım ve Mühendislik. 1992; 43: 51-55.
2. Bat, L, Öztürk M, Öztürk M. Heavy metal concentratıons in some fish and common crab from the black sea coast, Turkey. II. Spil Fen Bilimleri Serisi (Biyoloji), 23-25 Ekim 1997, (1), 1998; 148-155, Celal Bayar Üniversitesi Fen-Ed.Fak. Manisa, ISSN No.1301-2428.
3. Bat L, Öztürk M, Öztürk M. Patella caerula as a biomonitor of coastal metal pollution. II. Spil Fen Bilimleri Serisi (Biyoloji), 23-25 Ekim 1997, (1), 1998; 142-147, Celal Bayar Üniversitesi Fen-Ed.Fak. Manisa, ISSN No.1301–2428.
4. Bat L, Çulha M, Akbulut M, Gündoğdu A, Sezgin M. Toxicity of zinc and copper to the hermit crab diogenes pugilator (Roux): Turkısh J Mar Sci, 1998; 4: 39–48.
5. Food-Info.net is an initiative of Wageningen University, The Netherlands. www.lenntech.com/heavy-metals.htm, www.lenntech.com/periodic-chart.htm.
6. Vural, N. Toksikloji, Metalik zehirler. Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, 3, Ankara, 1996; 659.
7. Blüthgen B, Burt R, Heeschen, WH. Heavy metals and other trace Elements. Monograph on residues and contaminants in milk and milk products.FIL-IDF Special Issue 9701. Belgium p, 1997; 1-132.
8. Wogan GN. and Marletta MA. Undesirable or potentially undesirable constituents of foods, ed by Owen Maecel Dekker Inc, In Food Chemistry, New York, 1985.
9. Tripatyhi RM, Raghuanth R, Sastry VN, Krishnamoorthy TM. Daily intake of heavy metals by infants through milk and milk products. The Sci Total Environ,1999; 227: 229-235.

10. Al-Yousuf MH, El-Shahawi SM, Al-Ghais MS. Trace metals in liver, skin and muscle of lethrinus lentjan fish species in relation to body length and sex. The science of the Total Environment, 2000; 256: 87-94.
11. Karadede H. Atatürk Baraj Gölü'nde su, sediment ve balık türlerinde ağır metal birikiminin araştırılması, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı, Yüksek Lisans tezi, Diyarbakır, 1997; 72.
12. Ünlü E, Cengiz İE, Akba O, Gümgüm B. Dicle Nehri'ndeki *Capoeta trutta* Heckel, 1843'da ağır metal birikimi. II. Ulusal Ekoloji ve Çevre Kongresi Bildirileri, 1995; 639–649.
13. Kargın F, Erdem C. Accumulation of copper in liver , spleen, stomach, intestine, gill and muscle of *Cyprinus carpio,* Doğa Tr Journal of Zoology, 1991; 15: 306-314.
14. Heath AG. Water pollution and fish physiology. 2nd edition, CRC Press, New York, 1995.
15. Altındağ A, Yiğit S. Assesment of heavy metal concentrations in the food web of lake Beyşehir, Turkey. Chemosphere 2005; 60, 552–556.
16. Chattopadhyay B, Chatterjee A, Mukhopadhyay S.K. Bioaccumulation of metals in the east calcutta wetland ecosystem. Aquati Ecosyst Health Manage, 2002; 5: 191–203.
17. Kalay M, Karataş S. Kadmiyumun *Tilapia nilotica* (L.)'da kas, beyin ve kemik (omurga kemiği) dokularındaki birikimi. Türk Zooloji Dergisi, 1999; 23(3): 985–991.
18. Canpolat Ö, Çalta M. Keban Baraj Gölü'nden Yakalanan *Acanthobrama Marmid* (Heckel, 1843)'de bazı ağır metal düzeylerinin belirlenmesi. Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 2001; 13 (2): 263–268.

19. Kuşatan Z, Cicik B. *Clarias lazera* (Valenciennes, 1840)'da kadmiyumun solungaç, karaciğer, böbrek, dalak ve kas dokularındaki birikimi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Eğirdir Su Ürünleri Fak Der, 2004; 12(2): 59-66.

20. Yazkan M, Özdemir F, Gölükçü M. Antalya Körfezi'nde avlanan bazı balık türlerinde Cu, Zn, Pb ve Cd içeriği, Türk J Vet Anim Sci, 2002; 26: 1309-1313.

21. Bat L, Çulha M ve Öztürk M. Ağır Metaller. Süleyman Demirel Üniversitesi, Eğirdir Su Ürünleri Fak Der, 1999; 6: 166–175.

22. Aydın EM, Yıldız S. Konya ana tahliye kanalında ağır metal kirliliğinin ICP-AES tekniği ile incelenmesi. I.Ulusal Çevre Kongresi, 2004; 259-265.

23. Morel FMM, Hering JG. Principles and Applications of Aquatic Chemistry. John Wiley and Sons İnc,1993.

24. Kılıç E, Köseoğlu F. Analitik Kimya Temelleri. 7. Baskı, 1.Cilt, Bilim Yayıncılık Ltd. Şti.1996.

25. Su Ürünleri Yönetmeliği. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı, Yetki Kanunu : 1380 Yayımlandığı R.Gazete : 10.03.1995-22223 EK-9, "Balıklarda organoleptik, kimyasal ve mikrobiyolojik kabul edilebilir değerler (Değişik:RG-21/9/2008-27004)", Ankara, 2008.

26. Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi Hakkındaki Tebliğ, Tebliğ No:2002/63, EK-2 Metal ve Metaloidler, Ankara, 2002.

27. Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi Hakkındaki Tebliğ, Tebliğ No: 2008/26, EK-4 Ağır Metaller, Ankara, 2008.

28. Ekin S, Bildik A. Van Merkez ve Çevresindeki Sularda bazı ağır metal düzeylerinin araştırılması. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Dergisi 1997; 3(l): 58–63.

29. Haesloop U. Schirmer M. Accumulation of orally administred cadmium by the Eel (Anguilla anguillaı). Chemosphere, 1985; 14 (10): 1627-1634.

30. Amundsen P, Staldvik FJ, Lukin AA., Kashulin NA, Popova OA, Reshetnikov YS. Heavy metal contamination in freshwater fish from the border region between Norway and Rusya. The Sci of the Total Environment. 1997; 201: 211–224.

31. Heath A.G. Water pollution and fish physiology. CRP Pres Inc. Florida,1987; 245.

32. Dökmeci İ. Çevre Kirlenmesinde Rol Oynayan Toksik Maddeler. 1998; 488–489.

33.Cicik B, Bakır-Çinko Etkileşiminin Sazan'ın karaciğer, solungaç ve kas dokularındaki metal birikimi üzerine etkileri. Çevre ve Ekoloji Dergisi. 2003; 12, 48: 32-36.

34. Çalta M, Canpolat Ö, Hazar Gölü'nden Yakalanan Capoeta Capoeta Umbla (Heckel, 1843)'da Bazı Ağır Metal Miktarlarının Tespiti, Fırat Üniversitesi, Fen ve Müh Bil Derg, Elazığ 2002; 14 (1): 225–230.

35. Bat L, Günoğdu A, Yardım Ö, Zoral T, Çulha S. Sinop ili iç liman bölgesindeki zooplankton ve bazı ekonomik balıklarda ağır metal düzeyleri. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Sinop Su Ürünleri Fakültesi, Su Ürünleri Müh Dern Derg, 2002; 24.

36. Akgün M, Gül A, Yılmaz M. Sakarya Nehri çeltikçe çayı'nda yaşayan Leuciscus cephalus L., 1758 Dokularında Ağır Metal Birikimi. Gazi Üniversitesi, Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi, Ankara, 2007; 27(2):179-189.

37. Katalay S, Parlak H, Arslan ÖÇ. Ege Denizinde yaşayan kaya balıklarının (Gobius niger L., 1758) karaciğer dokusunda bazı ağır metallerin birikimi. Ege Üniversitesi, Su Ürünleri Dergisi, İzmir, 2005; 22(3): 385-388.

38. Köse E. Enne Barajı'nda yaşayan balıklarda ağır metal birikiminin araştırılması. Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Kütahya, 2007.

39. Alhas E. Atatürk Baraj Gölü'nde yaşayan Barbus türlerindeki ağır metal birikiminin incelenmesi. Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Şanlıurfa, 2007.

40. Özan TS. Beyşehir Gölü'nde yaşayan Sazan (cyprinus carpiol L., 1758) ve Kadife Balığı (Tınca tınca L., 1758)'ndaki parazitlerin ve ağır metal birikiminin araştırılması. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Isparta, 2005.

41. Işık N. Konca R. Gümüş Y. Gıdalarda Katkı-Kalıntı ve Bulaşanların İzlenmesi. T.C. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü. Gıda Teknolojisi Araştırma Enstitüsü, Bursa, 1996.

42. Şen H. Van Gölü'nde avlanan Chalcarburnus Tarichi (İnci Kefali) balığında kurşun, kadmiyum, çinko ve bakır gibi ağır metallerin birikim düzeylerinin ve toksik etkilerinin araştırılması. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi, Van, 1993.

43. Apostoli P. Elements in enviromental and occupational medicine. J Chromatogr B, 2002; 778(1): 63-97.

44. Loutfy N, Fuerhacker M, Tundo P et al., Dietary intake of dioxins and dioxin-like PCBs, due to the consumption of dairy products, fish/seafood and meat from Ismailia city, Egypt. Scı Total Environ, 2006; 370:1–8.

45. Pankakoski E, Hyvarinen H, Jalkanen M, Koivisto I. Accumulation of heavy metals ın the mole in Finland. Environ Pollut 1993; 80: 9–16.

46. Li PJ, Sheng YZ, Wang QY, Gu LY, Wang YL. Transfer of lead via placenta and breast milk in human. Biomed Environ Sci 2000; 13(2): 9–85.

47. Klaassen CD.. The basic science of poisons. International Edition. Casarett & Doull's Toxicology,1996;1111.

48. Altıntaş A, Bilgili A, Çelik S, Eraslan G. İçme suyu ile farklı dozda ve değişik sürede kurşun alımının albino farelerde böbrek ve sinir sistemi üzerine etkisi. Ankara Üniv Vet Fak Derg, 1998; 48: 27-34.

49. Güray Ç. Çeşitli gıda maddelerinde ağır metallerin incelenmesi. Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, 1999.

50. Lloyd R. Pollution and freshwater fish, Marston Book services Ltd, 1992; 176.

51. Özan T.S, Kır İ, Barlas M. Balıklarda ağır metal birikimi ve etkileri, Türkiye Tabiatını Koruma derneği, Tabiat ve İnsan Dergisi, 2004; 2: 23-33.

52. Beğenirbeş C.A.S. Porsuk Çayı (kütahya Bölümü)'ndaki tatlısu Midyesi *(Unio sp.*)'nde bazı ağır metallerin araştırılması, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı, Yüksek lisans tezi, Eskişehir, 2002; 47.

53. Cicik B, Engin K. The effects of cadmium on levels of glucose in serum and glycogen reserves in the liver and muscle tissues of *Cyprinus carpio*. Türk J Vet Anim Sci, 2005; 29: 113-117.

54. Lemaire G.S, Lemaire P. İnteractive effects of cadmium and benzo(a)pyrene on cellular structure and biotransformation enzymes of the European eel. *Anguilla anguilla,* Aquatic Toxicology, 1992; 22: 145-159.

55. Levesque H.M, Moon T.W, Campell P.G.C, Hontela A. Seasonal variation in carbohydrate and lipid metablisim of yellow pech (Perca flavescens) chronically exposed to metals in the field, Aquatic Toxicology, 2002; 60: 257-267.

56. Tosyalı C. *Mytilus Galloprovincialis* (Lamarck, 1819) midyesinde pişirmenin çeşitli ağır metal düzeylerine etkisi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı. Yüksek lisans tezi, Kahramanmaraş, 2005; 34.

57. Çetinbaş A. İzmit Körfezi'nde avlanan İstavrit (*Trachurus trachurus* L., 1758) balıklarının dokularında Cu ve Zn birikiminin incelenmesi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı, Yüksek lisans tezi, Ankara, 2003; 67.

58. Kalay M, Erdem C. Bakırın *Tlapia nilotica (l.,)*'da karaciğer, böbrek, solungaç, kas, beyin ve kan dokularındaki birikimi ile bazı parametreleri üzerine etkileri, Tr. J of Zoology, 1995; 19: 27-33.

59. Ünlü E, Balcı K, Cengiz İE. Bakır'ın *Achantobrama marmid* Heckel, 1843, (Cyprinidae)'in bazı dokulardaki toksiditesinin araştırılması, XIII. Ulusal Biyoloji Kongresi, 1996; 341–350.

60. Öztürk İ. Midyelerde (Mytilus galloprovicinallis, Lamarck, 1819) bakteriyel ontaminasyon ve bazı ağır metal (Cu, Pb,Zn) biyoakümülasyonu, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Balıkçılık Teknolojisi Mühendisliği Anabilim Dalı, Balıkçılık Teknolojisi Mühendisliği Programı, Yüksek lisans tezi, Trabzon, 1994; 72.

61. Belgemen T, Akar N. Çinkonun yaşamsal fonksiyonları ve çinko metabolizması ile ilişkili genler. Ankara Üniversitesi Tıp Fakültesi Mecmuası, 2004; 57(3): 161–166.

62. Carpene E, Vasak M. Hepatic metallodhionein from goldfish (*Crassius crassius* L.), Comprative Biochemistry and Physiology, 1989; 92 (3): 463-468.

63. Carpene E, Cattani O, Serrazanetti GP, Fedrızzı G, Cortesi P. Zinc and copper in fish from natural waters and rearing ponds in Northem Italy, Journal of Biology, 1990; 37: 293-299.

64. Çalışkan E. Asi Nehri'nde su, sediment ve Karabalık (*Clarias gariepinus* Burchel, 1822)'ta metal birikiminin araştırılması. Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Su Ürünleri Anabilim Dalı, Yüksek lisans tezi, Hatay, 2005; 64.

65. Leita L. Heavy metal bioaccumulauon in lamp and sheep bred in smelting and mining areas of Sardinia. SW Enviromental Contamination Toxicology, 1991; 46: 887-893.

66. Toscalı E, Eren M.H. Mikrodalga, UV ve Hot Plate ile bozundurulmuş sirke örneklerinde kadmiyum, kurşun ve bakır içeriğinin potansiyometrik sıyırma analizi ile incelenmesi. Ege Üniversitesi, İzmir, 2004; 1–21.

67. Skaare J.V. Levels of polychlorinated. biphenyls, organochlorine pesticides, mercury, cadmium, copper, selenium, arsenic and zinc in the harbour seal, phoca vitulina in Norwegian waters. Enviroment Pollution, 1990; 66: 309–324.

68. Blumenthoi S. İnhibition of Na-f-Glucose cotransport in kidney corticel cells by cadmium and copper: protection by zinc. Toxicology and Applied Pharmacology, 1994; 129: 177–187.

69. Concon JM. Marcel Dekker, Inc., New York. Food Toxicology, Part B: Contaminants and Additives. 1998.

70. Cordle F, Kolbye AC. Enviromental contaminants in food. In Nutritional Toxicology, ed. Hathcock JN, Academic Pres, New York. 1982.

71. Elmadfa A, Kontg J. Quecksiilber, Verbraucherdenst, 1990; 35(1): 8-14.

72. Anonymous. Mercury-Enviromental aspects. Enviromental Health Criteria. 1989; No:86 (United Nations Environment programme, International Labour Organisation, WHO).

73. Beliles RV. 1975 Metals, In Toxicology, The Basic Science of Poisons. Eds. Caserett LJ, Ditil J.Macmillan Publ Co Inc, New York. 1987.

74. Yiğit V, Teke İ, Yazar O, Bozkurt E, Ceritoğlu A, Nas C, Saygı G, Girgin Y. Bazı gıda maddelerinde kimyasal kontaminantlar (ağır metaller) üzerinde araştırmalar. TÜBİTAK, MMBEAE, Beslenme ve Gıda Tekn Ünitesi, 1979; Yayın No: 37.

75. El Nabawi A, Heınzow B, Kruse H. As, Cd, Cu, Pb, Hg and Zn in fish from Alexandria region, Egypt. Bull. Environ, Contam. Toxicol., 1987; 39: 889-897.

76. Topçuoğlu S, Erentürk N, Saygı N, Kut D, Esen N, Başsarı A, Seddıgh E. Trace metal levels of fish from the Marmara and Black Sea. Toxic. Environ, Chem, 1990; 29: 95-99.

77. Jorherm L. Determination of metals in food stuffs by using atomic absorption spectrophotometry after dry ashing. NMKLI interlaboratory study of lead, cadmium, zinc, copper, iron, chromium and nickel. Journal of AOAC International. 1993; 76(4):798–813.

78. Anonymous. Milk and milk products guide to sampling techniques. International Dairy Federatipon Stveard 50A,1980.