



TÜRKİYE CUMHURİYETİ
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MARMARA DENİZİ'NDE AVLANAN İSTAVRIT VE MEZGİT
BALIK TÜRLERİNDE AĞIR METAL TAYİNİ**

MURAT TOPKAYA
YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANALİTİK KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. AYŞEN KURT CÜCÜ

2015- İSTANBUL



TÜRKİYE CUMHURİYETİ
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MARMARA DENİZİ'NDE AVLANAN İSTAVRIT VE MEZGİT
BALIK TÜRLERİNDE AĞIR METAL TAYİNİ**

MURAT TOPKAYA
YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANALİTİK KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. AYŞEN KURT CÜCÜ

2015- İSTANBUL

TEZ ONAYI

Kurum : Marmara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü
Programın seviyesi : Yüksek Lisans
Anabilim Dalı : Analitik Kimya
Tez Sahibi : Murat TOPKAYA
Tez Başlığı : Marmara Denizi'nde Avlanan İstavrit ve Mezgıt Balık Türlerinde
Ağır Metal Tayini
Sınav Yeri : Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi
Sınav Tarihi : 31/08/2015

Tez tarafımızdan okunmuş, kapsam ve kalite yönünden Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman (Unvan, Adı, Soyadı)

Yrd.Doç.Dr. Ayşen KURT CÜCÜ

Kurumu

M.Ü. Ecz. Fak. Analitik Kimya ABD

İmza

Sınav Jüri Üyeleri (Unvan, Adı, Soyadı)

Yrd.Doç.Dr.Gülbin ERDOĞAN

M.Ü. Ecz. Fak. Analitik Kimya ABD

Yrd.Doç.Dr. Dilek BİLGİÇ ALKAYA

M.Ü. Ecz. Fak. Analitik Kimya ABD

Yukarıdaki jüri kararı Enstitü Yönetim Kurulu'nun ~~03.09.2015~~ 03.09.2015 tarih ve 31. sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Göksel ŞENER
Sağlık Bilimleri Enstitüsü Müdürü

-Sınav evrakları 3 iş günü içinde ıslak imzalı tek kopya halinde Enstitüye teslim edilmelidir.

-Bu form bilgisayar ortamında doldurulacaktır.

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmayla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığı beyan ederim.

18/08/2015
Murat TOPKAYA

I. TEŞEKKÜRLER

Bu çalışmanın her aşamasında yardımını ve desteğini aldığım danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Ayşen Kurt Cücü'ye teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmamda ve hayatımda aldığım tüm kararlarda benim yanımda olan aileme ve bana yardımcı olan arkadaşlarıma tüm kalbimle teşekkür ederim.

Ayrıca üzerimde emeği olan eğitim hayatım boyunca tanıştığım tüm öğretmenlerime teşekkürlerimi sunarım.

II. İÇİNDEKİLER

	Sayfa no
I. TEŞEKKÜRLER	iii
II. İÇİNDEKİLER	iv
III. SEMBOLLER	vi
IV. KISALTMALAR	vii
V. ŞEKİL LİSTESİ	viii
VI. TABLO LİSTESİ	x
ÖZET	1
SUMMARY	2
1. GİRİŞ ve AMAÇ	3
2. GENEL BİLGİLER	6
2.1. İnsanlıkla Mücadele Eden Marmara Denizi	6
2.2. Marmara Denizi'nde İncelenen Balıklar	8
2.3. Ağır Metaller ve Kirlilik Kaynakları	10
2.4. Balıklarda Ağır Metal Birikimi ve Ağır Metallerin Toksik Etkisi	11
2.4.1. Kurşun (Pb)	15
2.4.2. Kadmiyum (Cd)	16
2.4.3. Mangan (Mn)	16
2.5. Ağır Metal Tayin Yöntemleri	17
2.6. Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi Hakkında Genel Bilgi	18
2.6.1. Işık Kaynakları	20
2.6.1.1. Oyuk katot lambaları	20
2.6.1.2. Elektrotsuz boşalım lambaları	21
2.7. Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi Numune Hazırlama Teknikleri	22
2.7.1. Kuru Yakma Yöntemi	23

2.7.2. Yaş Yakma Yöntemi	23
2.7.3. Mikrodalga Bozundurma Yöntemi	24
2.8. Literatürde Balıklarda Bulunan Ağır Metal Tayini ile İlgili Çalışmalar	24
3. MATERYAL ve YÖNTEM	28
3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar	28
3.2. Standart Çözelti Hazırlanması	28
3.3. Yöntem	28
4. BULGULAR	30
4.1. Kurşun (Pb)	30
4.2. Kadmiyum (Cd)	38
4.3. Mangan (Mn)	46
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	54
6. KAYNAKLAR	56
7. ÖZGEÇMİŞ	59

III. SEMBOLLER

°C	: Santigrad derece
L	: Litre
mL	: Mililitre
m	: Metre
cm	: Santimetre
mm	: Milimetre
nm	: Nanometre
kg	: Kilogram
g	: Gram
mg	: Miligram
µg	: Mikrogram
ppm	: Binde kısım
ppb	: Milyonda kısım
torr	: Basınç birimi
%	: Yüzde
dk	: Dakika
s	: Saniye
mA	: Miliamper
V	: Volt

IV. KISALTMALAR

AB	: Avrupa Birliği
AAS	: Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi
AES	: Atomik Emisyon Spektrofotometresi
AFS	: Atomik Floresans Spektrofotometresi
GFAAS	: Elektrotermal Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi
FAAS	: Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi
CV-AAS	: Soğuk Buhar Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi
ICP	: İndüktif Eşleşmiş Plazma
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrofotometresi
TGK	: Türk Gıda Kodeksi
WHO	: Dünya Sağlık Teşkilatı
DPT	: Devlet Planlama Teşkilatı
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
UV-VIS	: Ultraviyole- Görünür Bölge
EDL	: Elektrotsuz Boşalım Lambaları

V. ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa no
Şekil 2.1.Marmara Denizi'ni gösteren coğrafi harita	6
Şekil 2.2.Mezgit (<i>Merlangius merlangus</i>) Balığı	9
Şekil 2.3.İstavrit (<i>Trachurus trachurus</i>) Balığı	10
Şekil 2.4.Vücut sıvısındaki konsantrasyona bağlı olarak ağır metallerin etkileri	13
Şekil 2.5.Atomik absorpsiyon spektrometri şeması	19
Şekil 2.6.Bir oyuk katot lambasının şematik yan kesiti	20
Şekil 2.7.Elektrotsuz boşalım lambasının kesiti	21
Şekil 4.1.Pb standardı kullanılarak çizilen kalibrasyon eğrisi	30
Şekil 4.2.İstavrit için Mart 2013-Aralık 2013 dönemleri arasındaki Pb miktarı	31
Şekil 4.3.İstavrit için Mart 2013-Aralık 2013 dönemleri arasında boylara göre ortalama Pb miktarı	32
Şekil 4.4.İstavrit için dönemlere göre ortalama Pb miktarı ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	33
Şekil 4.5.Mezgit için Mart 2013-Aralık 2013 dönemleri arasındaki Pb miktarı	34
Şekil 4.6.Mezgit için Mart 2013-Aralık 2013 dönemleri arasında boylara göre ortalama Pb miktarı	35
Şekil 4.7.Mezgit için dönemlere göre ortalama Pb miktarı ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	36
Şekil 4.8.Cd standardı kullanılarak çizilen kalibrasyon eğrisi	38
Şekil 4.9.İstavrit için Mart 2013-Aralık 2013 dönemleri arasındaki Cd miktarı	39
Şekil 4.10.İstavrit için Mart 2013-Aralık 2013 dönemleri arasında boylara göre ortalama Cd miktarı	40
Şekil 4.11.İstavrit için dönemlere göre ortalama Cd miktarı ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	41
Şekil 4.12.Mezgit için Mart 2013-Aralık 2013 dönemleri arasındaki Cd miktarı	42
Şekil 4.13.Mezgit için Mart 2013-Aralık 2013 dönemleri arasında boylara göre ortalama Cd miktarı	43
Şekil 4.14.Mezgit için dönemlere göre ortalama Cd miktarı ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	44
Şekil 4.15.Mn standardı kullanılarak çizilen kalibrasyon eğrisi	46
Şekil 4.16.İstavrit için Mart 2013-Aralık 2013 dönemleri arasındaki Mn miktarı	47
Şekil 4.17.İstavrit için Mart 2013-Aralık 2013 dönemleri arasında boylara göre ortalama Mn miktarı	48
Şekil 4.18.İstavrit için dönemlere göre ortalama Mn miktarı ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	49

Şekil 4.19.Mezgit için Mart 2013-Aralık 2013 dönemleri arasındaki Mn miktarı	50
Şekil 4.20.Mezgit için Mart 2013-Aralık 2013 dönemleri arasında boylara göre ortalama Mn miktarı	51
Şekil 4.21.Mezgit için dönemlere göre ortalama Mn miktarı ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	52

VI. TABLO LİSTESİ

	Sayfa no
Çizelge 2.1.Balık dokularında ağır metallerin kabul edilebilir değerleri	14
Çizelge 2.2.Sucul ortamda ağır metallerin kabul edilebilir değerleri	14
Çizelge 4.3.Balıkta kurşun analizi grafit fırın(pyrolytic graphite tube)programı	37
Çizelge 4.4.Balıkta kadmiyum analizi grafit fırın(pyrolytic graphite tube)programı	45
Çizelge 4.5.Balıkta mangan analizi grafit fırın(pyrolytic graphite tube) programı	53
Tablo 3.1.Örnekler için belirlenen ölçüm şartları	29
Tablo 4.1.İstavrit için Mart 2013-Aralık 2013 dönemleri arasında boylara göre ortalama Pb miktarı ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	31
Tablo 4.2.İstavrit için dönemlere göre Pb'nin en düşük ve en yüksek olduğu miktar ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	32
Tablo 4.3.İstavrit için dönemlere göre ortalama Pb miktarı ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	33
Tablo 4.4.Mezgit için Mart 2013-Aralık 2013 dönemleri arasında boylara göre ortalama Pb miktarı ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	34
Tablo 4.5.Mezgit için dönemlere göre Pb'nin en düşük ve en yüksek olduğu miktar ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	35
Tablo 4.6.Mezgit için dönemlere göre ortalama Pb miktarı ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	36
Tablo 4.7.İstavrit için Mart 2013-Aralık 2013 dönemleri arasında boylara göre ortalama Cd miktarı ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	39
Tablo 4.8.İstavrit için dönemlere göre Cd'nin en düşük ve en yüksek olduğu miktar ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	40
Tablo 4.9.İstavrit için dönemlere göre ortalama Cd miktarı ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	41
Tablo 4.10.Mezgit için Mart 2013-Aralık 2013 dönemleri arasında boylara göre ortalama Cd miktarı ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	42
Tablo 4.11.Mezgit için dönemlere göre Cd'nin en düşük ve en yüksek olduğu miktar ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	43
Tablo 4.12.Mezgit için dönemlere göre ortalama Cd miktarı ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	44
Tablo 4.13.İstavrit için Mart 2013-Aralık 2013 dönemleri arasında boylara göre ortalama Mn miktarı ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	47
Tablo 4.14.İstavrit için dönemlere göre Mn'nin en düşük ve en yüksek olduğu miktar ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	48
Tablo 4.15.İstavrit için dönemlere göre ortalama Mn miktarı ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	49

Tablo 4.16.Mezgit için Mart 2013-Aralık 2013 dönemleri arasında boylara göre ortalama Mn miktarı ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	50
Tablo 4.17.Mezgit için dönemlere göre Mn'nin en düşük ve en yüksek olduğu miktar ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	51
Tablo 4.18.Mezgit için dönemlere göre ortalama Mn miktarı ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	52

Marmara Denizi'nde Avlanan İstavrit ve Mezgit Balık Türlerinde Ağır Metal Tayini

Öğrencinin Adı: Murat Topkaya

Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Ayşen Kurt Cücü

Anabilim Dalı: Analitik Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

Amaç: Bu çalışmada, Marmara Denizi'nde avlanan ve çok tüketilen balık türlerinden olan istavrit ve mezgitteki ağır metal (kurşun, kadmiyum, mangan) düzeylerinin tayin edilmesi amaçlanmıştır.

Gereç ve Yöntem: Balıklar, Mart 2013 ile Aralık 2013 tarihleri arasında üçer aylık dönemlerde Gebze'deki balıkçılardan temin edilerek boylarına göre küçük, orta, büyük olarak ayrılmış ve çalışma için hazırlanmıştır. Ağır metal düzeyleri yaş yakma yöntemi kullanılarak atomik absorpsiyon spektrofotometre (AAS) cihazında grafit fırın yardımıyla (Pb, Cd ve Mn için) belirlenmiş ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

Bulgular: Bu çalışmada istavrit balığında kurşun metal miktarı en yüksek Eylül döneminde alınan balıklarda 6,6864 µg/kg; kadmiyum metal miktarı en yüksek Mart döneminde alınan balıklarda 5,2435 µg/kg ve mangan metal miktarı en yüksek Haziran döneminde alınan balıklarda 9,2445 µg/kg olarak bulunmuştur. Mezgit balığında ise kurşun metal miktarı en yüksek Haziran döneminde alınan balıklarda 2,2524 µg/kg; kadmiyum metal miktarı en yüksek Eylül döneminde alınan balıklarda 0,2633 µg/kg ve mangan metal miktarı en yüksek Haziran döneminde alınan balıklarda 10,4494 µg/kg olarak bulunmuştur.

Sonuçlar: Dönemlere göre bakıldığında istavrit ve mezgit balıklarının bütün boylarında kurşun, kadmiyum ve mangan ağır metal miktarları balıklarda bulunması gereken limit değerlerin içinde olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Ağır Metaller, Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS), Balık, Marmara Denizi

Determination of Heavy Metal Concentration in Horse Mackerel and Whiting from Marmara Sea Coast

Student Name: Murat Topkaya

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Ayşen Kurt Cücü

Department: Department of Analytical Chemistry

SUMMARY

Purpose: In this study, some heavy metals (lead, cadmium and manganese) concentration in the most consumed fish species horse mackerel and whiting from Marmara Sea coast were determined.

Materials and Methods: Fishes provided from fishermen in Gebze at quarterly periods between December 2013 and March 2013, separated according to their size small, medium, large and prepared for this study. Heavy metal levels were determined using wet digestion method by atomic absorption spectrophotometer (AAS), with the help of graphite furnace (for Pb, Cd and Mn) and the results were evaluated.

Findings: In this study, for horse mackerel fish, the highest amount of lead was found as 6,6864 µg/kg on September, the highest amount of cadmium was found as 5,2435 µg/kg on March and the highest amount of manganese was found as 9,2445 µg/kg on June. Whiting fish the highest amount of lead was found as 2,2524 µg/kg on June the highest amount of cadmium was found as 0,2633 µg/kg on September and the highest amount of manganese was found as 10,4494 µg/kg on June.

Results: With respect to the period for all sizes of horse mackerel and whiting fishes were observed lead, cadmium and manganese heavy metals levels were determined within the limit values.

Key Words: Heavy Metals, Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS), Fish, Marmara Sea

1.GİRİŞ ve AMAÇ

Türkiye’de balıkçılık, gerek nüfusun beslenmesi gerekse kıyı bölgelerimizde temel geçim kaynaklarından biri olması açısından önemli bir faaliyet alanıdır. Kıyılarımızda su ürünleri avcılığı, geleneksel yapısı, düşük sermaye ile yapılabilmesi, genellikle gelir ve eğitim seviyesi düşük nüfusun uğraşısı olması yanında, gıda güvencesine önemli katkı sağlamaktadır. Su ürünleri yetiştiriciliği ise dünyada ve ülkemizde üretim ve ticaret açısından hızlı bir gelişim göstermektedir. Hem gelişmiş hem de gelişmekte olan ülkelerde, sosyoekonomik açıdan önemli olan balıkçılık, ülke kalkınmasına katkısının artırılması amacıyla çeşitli politika araçlarıyla düzenlenmektedir. Balıkçılık politikası, bazı ülkelerde tarım politikası altında, Avrupa Birliği (AB) ve bazı ülkelerde ise ayrı olarak ele alınmaktadır (DPT 2014).

Su ürünleri besin değeri yüksek, kolay sindirilebilen besin maddeleridir. İçerdiği protein, vitamin, mineral maddeler ve düşük yağ oranı ile sağlıklı gıdalardır. Beslenme fizyolojisi bakımından balık, et ve sütün yanında önemli bir hayvansal protein kaynağıdır (Yücel 1993). Denizler önemli gıda kaynaklarından biri olan balıklara ev sahipliği yapar. Balıkların avlandıkları mevsime göre biyokimyasal yapılarında değişimler gözlenmektedir. Balıkta bulunan minerallerin miktarı 1mg/100 g (10 ppm)’ın üzerindedir. Ortalama mineral değerini tespit etmek oldukça zordur. Balık büyüklüğü, türü, cinsiyet, mevsim, yaşadığı ortam, beslenme şekilleri, suyun sıcaklığı ve tuzluluk miktarı gibi birçok faktöre bağlıdır (Kolakowska ve ark. 1989).

Denizdeki biyolojik hayatın verimliliği ve sürekliliği sudaki oksijen ve ısı miktarı ile suyun ısısına bağlıdır. Bu üç fiziki kısmı belirleyen en kritik kısım ise yüzeyin ilk milimetreleridir. Bu bölgenin önemi büyüktür. Sudaki oksijenin büyük çoğunluğu direkt olarak atmosferden gelir. Atmosferdeki oksijen miktarının sudan daha fazla olması nedeni ile yavaş yavaş atmosferdeki oksijen deniz suyu içinde çözülür ve akıntılar sayesinde denizin farklı derinliklerine dağılır. Bu atmosfer ile deniz arasındaki oksijen değişimi ise deniz yüzeyinde gerçekleşir. Sudaki besin zincirinin en alt tabakası olan zooplanktonlar ve fitoplanktonlar fotosentez ile beslenir. Fotosentez için en gerekli öğelerden birisi ise güneş ışığıdır. Denize giren güneş ışığının önüne ne kadar az bariyer çıkarsa güneş ışığı daha derine inebilir. Yani deniz yüzeyi ne kadar

berrak ve temiz ise güneş ışığı da o kadar derin bölgeye ulaşabilir. Deniz suyu sıcaklığı da ekolojik denge açısından çok önemli bir unsurdur. Deniz suyu ısını hem güneş ışığından hem de atmosferden alır. Atmosferle temas eden deniz yüzeyi atmosferin ısını emer. Bu ısı alışverişinin miktarı ise deniz yüzeyinin ilk milimetrelerindeki temizliğe bağlıdır. Denizlerdeki kirlenme en yoğun deniz yüzeyinde görülmektedir. Bu bölgede görülen aşırı kirlenme denizlerin soğuma kapasitesini zayıflatmakta, hava ve güneş ile temas etmeyen denizde ekolojik denge bozulmaktadır (Bryan 1976).

Ülkemizin üç tarafı denizlerle çevrili olması ve denizlerin ekonomideki yeri nedeniyle deniz kirliliği ve kıyılar ile ilgili sorunlar ayrı bir önem taşımaktadır. Deniz kirlenmesi; deniz ekosistemine zarar veren, insan sağlığını bozan, balıkçılık da dahil olmak üzere, denizlerdeki faaliyetleri engelleyen, denizin kullanım kalitesini etkileyen ve değerini azaltan madde veya enerjinin insanlar tarafından deniz ortamına doğrudan veya dolaylı olarak bırakılması olarak tanımlanabilir. Dünyadaki çevre kirlenmesinden en çok etkilenen ortam deniz ve iç su ortamlarıdır. Deniz kirliliği, çevre kirliliğinin bir parçasıdır. Ancak denizlerin dezavantajı; çevreye (kara, nehir, göl, atmosfer gibi) atılan hemen her türlü kirleticinin bir şekilde denizlerde sonlanmasıdır. Malzeme üretim ve kullanımı ile enerji üretimi sonucu denizlere binlerce madde girmektedir (Artüz 1992).

Ülke nüfusunun yaklaşık %25'ini ve sanayinin %60'ını barındıran Marmara Bölgesi, ülke yüzölçümünün %9'luk bir bölümünü kaplamaktadır. Ülke sanayinin bu kadar büyük bir bölümünü barındıran, buna ek olarak Türkiye'nin en büyük metropolünü sınırları içerisinde bulunduran bu bölgede, ne kadar tedbir alınsa da potansiyel bir kirlilik mevcuttur. Bu yüzden evsel atıkların ve sanayi atıklarının arıtma işlemi olmadan direkt olarak Marmara Denizi'ne bırakılması geçmişte de olduğu gibi günümüzde de çevre felaketlerine sebep olmaktadır (Akten 2003).

Sanayileşmenin büyük ölçüde artması ve iklim değişiklikleri son yıllarda suyun önemini artırmış ülkelerin stratejik planlamalarında önemli bir yer edinmiştir. Gelecekte su için ülkeler arası savaşların bile çıkabileceği stratejistler tarafından dillendirilmeye başlanmıştır. Buradan yola çıkarak temiz ve kullanılabilir suların değeri artmış bilimsel çalışmalar bu yöne kaymıştır (Baykut 1987). Bilimsel çalışmalar organik maddeler, endüstriyel atıklar, petrol türevleri, tarımsal gübreler,

radioaktivite, pestisitler, kimyasal atıklar gibi insan yaşamını etkileyen ve ekolojik dengeyi tehdit eden bu faktörlerin etkisiyle uğraşmaya başlamıştır (Dean ve ark. 1972). Birçok ağır metal sanayide kullanılmakta ve atık olarak doğaya karışabilmektedir. Ağır metal kaynaklarını, deniz suyuna karışan fabrika, şehir atıkları ve evsel atıklar oluşturmaktadır. Ağır metal kirliliği ve deniz ekosistemlerindeki etkileri birçok uluslararası yayınlarda bildirilmektedir (Bryan 1976).

Balıklar önemli besin kaynağı olmaları yanında ekonomik açıdan da önemlidir. Denizlerin kirlenmesiyle balıklarda biriken toksik maddeler balıkların tüketilmesiyle insanlara ulaşmaktadır. Bu toksik maddeler insan sağlığını önemli derecede etkilemektedir. Bu nedenle önemli besin kaynağı olan balıkların ağır metal seviyelerine bakılma ihtiyacı duyulmuştur. Bu çalışmada Marmara Denizi'nde avlanan balık türlerinden istavrit ve mezigit balıklarında bazı ağır metal seviyelerinin spektroskopi yöntemiyle tayin edilmesi amaçlanmaktadır. Ağır metal içeriklerinin belirlenmesi durumunda ise buna neden olan kirliliklerin ortadan kaldırılması için önerilerde bulunulması ve bu balıkların tüketilmesiyle insan sağlığı açısından oluşabilecek sonuçların belirlenmesi hedeflenmektedir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. İnsanlıkla Mücadele Eden Marmara Denizi

Marmara Denizi, dünyada bütün sınırları bir ülke içinde yer alan tek içdenizdir. Aslında Marmara Denizi gerçek bir deniz olarak değil, Karadeniz ile Akdeniz arasında bağlantıyı sağlayan Boğazlar sistemi üzerindeki bir genişleme olarak görülmelidir. Marmara'nın hidrografik yapısı da, burasının bir denizden ziyade bir haliç karakteri taşıdığını göstermektedir. Marmara Denizi'nin 50-75 metrelik yüzey sularının sıcaklık ve tuzluluk açılarından Karadeniz'in özelliklerini yansıtan yüzey su kütlesi, termoklin tabakasının altında yer alan ve Akdeniz'in özelliklerini sergileyen derin su kütlelerinden çok farklıdır.



Şekil 2.1.Marmara Denizi'ni gösteren coğrafi harita

Marmara Denizi'nde, normal denizlerde gözlenen ve dünyanın dönüşünden, yani koriolis gücünden kaynaklanan dairesel akıntılar yerine, doğu-batı doğrultusunda Karadeniz'in fazlalık veren su bütçesinden kaynaklanan, düz bir yüzey akıntı sistemi ile kıyısal topoğrafiden ve sürtünme direncinden doğan (orkoz) ters akıntılar bulunmaktadır. Binde 18-20 dolayında tuzluluğa sahip Karadeniz sularını, Akdeniz'e

doğru taşıyan bu yüzey akıntısının altında ise, Marmara ve Karadeniz'in tuz bütçesinin gereği olarak batı-doğu doğrultusunda bir dip akıntısı yer almaktadır. Bu iki akıntı, özellikleri açısından birbirinden çok farklı iki su kütesini Marmara'ya getirerek burada iki denizin birbiri üzerinde yer almasına neden olmaktadır. Düşey doğrultudaki bu iki deniz birbirinden, bu iki su kütesinin karışımından oluşan ve bu iki denizin karışımını büyük çapta engelleyen bir ara yüzey ile ayrılmaktadır. Marmara Denizi, Türkiye'yi çevreleyen denizlerden her birisi gibi diğer deniz havzalarından az veya çok izole olmuş durumdadır. Karadeniz ile Marmara Denizi arasındaki bağlantı yatay düzlemde dar İstanbul Boğazı, dikey düzlemde ise Boğazın her iki ucunda 36 ve 46 m derinlikte yer alan eşiklerle büyük çapta kısıtlanmaktadır. Marmara Denizi ile Ege denizi arasında ise dar ve sığ Çanakkale Boğazı söz konusu kısıtlanmayı oluşturmaktadır. Marmara Denizi'nin kirlilik düzeyi artık beş duyu organımızla hissedilir duruma gelmiştir. Kirlilik düzeyi 1975 yılından beri suyun kendi kendini arıtabilme kapasitesinin üzerine çıkmıştır. Bu durum Marmara ekosistemini derinden etkilemiş birçok canlı türünün yok olmasına ve ekonomik değere sahip bazı balık türlerinde üretimin azalmasına yol açmıştır (Akkaya 2004).

Marmara denizinin su ürünleri endüstrisinde ekonomik değeri olan 127 balık türü, 1975'ten sonra azalarak 4-5'e kadar düşmüştür. Türkiye genelindeki Marmara denizinin su ürünleri endüstrisine katkısı %22'lerden %9'lara düşmüştür. Bir ekosistemde tür zenginliği (tür adedi) azaldığı zaman, ortamda bulunan dayanıklı türlerin fert adetlerinde artış olur. Marmara ekosisteminde bulunan; *Noctiluca miliaris* (Yakamoz), *Nitzschia*, *Pleurobrachia*, *Beroe*, *Aurelia* (Denizanası) gibi planktonik canlılar veya *Gracillaria*, *Cystoceira*, *Codium* gibi algler, *Trachurus trachurus* (İstavrit) ve *Mulus surmuletus* (Tekir) gibi balık türlerinin 1975'lerden bu yana denizi gözle görülebilecek şekilde değiştirmesi, balıkçılık ekonomimizi sarsacak şekilde etkileri ve aynı zamanda da diğer türlerin zararına olan boyutlarda kitlesel çoğalmaları gözlenmektedir. Bu durum televizyon ve gazetelerde balık bolluğu ya da avlanma yasakları ve alınan tedbirlerin sonuç verdiği şeklinde yorumlara yol açmaktadır. Sonuç olarak, Marmara Denizi'ne deşarj edilen atıklar ve içerdikleri toksik ve organik maddelerin bu denizimizde yaşayan canlılara yaptığı etki, bundan zarar gören türlerin ortadan kalkmasına, böylece besin zincirinin halkalarının kopmasına neden olmaktadır (Artüz 2002).

Denizler başta olmak üzere, tüm su kaynakları, kirleticiler bakımından birer alıcı ortam olarak algılanmakta, palyatif mühendislik çözümleri günümüzde sadece kirletici unsurların “gözden ırak” hale getirilmesi yönünde şekillenmektedir. Bu düşünce sonucunda denizin doğal arıtmayı sağlamaya yetecek ölçüde su alış-verişine sahip olmaması, mevcut akıntı ve karışım hareketlerinin yeterli seyrelmeyi sağlayamaması, Marmara Denizi’nin biyolojik alanının daralmasının ve ekolojisinin zarar görmesinin devam edeceği anlamını taşımaktadır (Benli ve Uslu 1998).

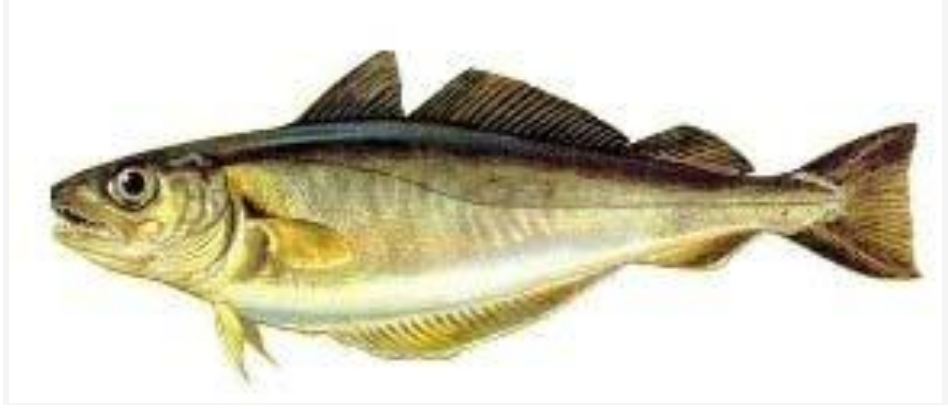
2.2. Marmara Denizi’nde İncelenen Balıklar

Denizler önemli gıda kaynaklarından biri olan balıklara ev sahipliği yapar. Türkiye’de üretilen su ürünlerinin miktarı 2014 yılında bir önceki yıla göre %11,6 azalarak 537 bin 345 ton olarak gerçekleşmiştir. Üretimin %43’ünü deniz balıkları, %6,5’ini diğer deniz ürünleri, %6,7’sini iç su ürünleri ve %43,8’ini yetiştiricilik ürünleri oluşturmuştur. Su ürünleri avcılığı 2014 yılında %19,2 azalırken, yetiştiricilik %0,7 artmıştır. Avcılıkla yapılan üretim 302 bin 212 ton olurken, yetiştiricilik üretimi ise 235 bin 133 ton olarak gerçekleşmiştir. Deniz ürünleri avcılığı bir önceki yıla göre %21,5 azalırken, iç su ürünleri avcılığı %3 artmıştır. Yetiştiricilik üretiminin %46’sı iç sularda, %54’ü denizlerde gerçekleşmiştir. Deniz ürünleri avcılığı ile yapılan üretimde ilk sırayı %48,6’lık oran ile Doğu Karadeniz Bölgesi almıştır. Bu bölgeyi %22 ile Batı Karadeniz, %12,6’lık oranları ile Ege ve Marmara, %4,2 ile Akdeniz Bölgeleri izlemiştir (TÜİK 2014).

Türkiye balık üretimi yıllara göre değişmekle beraber % 60-80 pelajik balıklardan (orta su balıkları) oluşmaktadır. En büyük paya sahip olan Karadeniz’de hamsi, istavrit, kefal; Akdeniz’de sardalya, kefal; Ege’de sardalya; Marmara’da hamsi, istavrit, kefal avlanmaktadır. Dip balıklarından başlıcaları ise Karadeniz’de kalkan, mezigit, barbunya; Ege ve Akdeniz’de tekir, berlam ve ıskarmoz; Marmara’da ise mezgittir. Denizlerimizde en çok avlanan türler hamsi, sardalya, istavrit ve mezgittir (Atasoy ve ark. 2006).

Gadidae familyasının bir üyesi olan mezigit balığı (*Merlangius merlangus*) bentopelajik veya demarsal bir deniz balığıdır (Anonim 2004). Mezigit balığının boyu 50 cm’ ye kadar büyür. Genellikle 15-20 cm’ dir. Yumurtlama, kasımdan mayısa

kadar suyun üst tabakalarında meydana gelir. Suyun ısınmasından sonra yumurtlama azami 30 m derinlikte gerçekleşmektedir. 25-45 m derinliklerde daha fazla dağılım göstermektedir (Aydın ve ark. 2008). Mezgıt balıklarının genel olarak eşeyssel olgunluğa 1 ve 2 yaşlar arasında ulaştığı, büyük bireylerin yumurtlama mevsiminde küçüklerden daha erken olgunlaştığı ve ilk eşeyssel olgunluğa erişme boyunun erkekler için 12,5 cm, dişiler için 14,7 cm olduğu bilinmektedir.

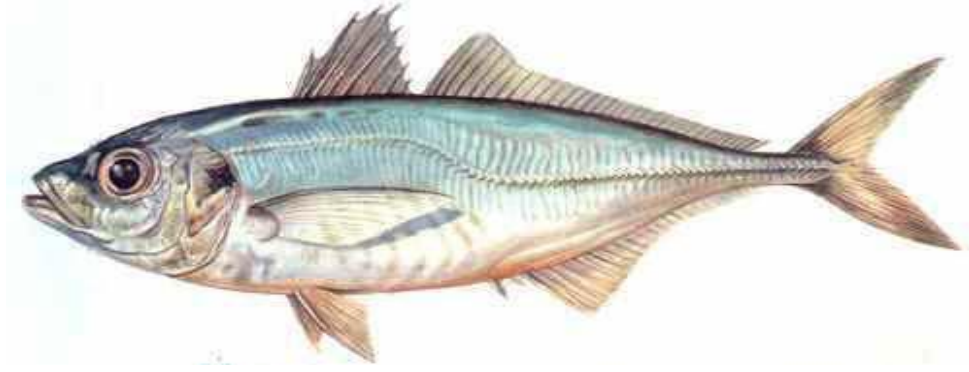


Şekil 2.2. Mezgıt (*Merlangius merlangus*) Balığı

Mezgıt balığının ergin bireyleri 5 ile 16 °C arasındaki suları tercih ederler. Genç bireyler daha çok sıcak mevsimlerde sahile yakın sularda bulunurlar. Genellikle 30 - 100 m derinliklerdeki yakın sahil sularında ve çamurlu dip yapısının üstünde dağılım gösterirler. 85 m'den daha derin sularda fazla bulunmazlar. İlbaharda beslenmek için 15 - 30 m'deki sığ sulara, sonbaharda ise yumurtlamak üzere 80 - 100 m gibi daha derin sulara göç ederler (Svetovidov ve ark. 1964).

İstavrit, tropik ve ılıman denizlerde yaşayan karnivor bir balıktır. Denizlerimizde de çok yaygın olarak bulunan istavrit, Carangidae familyasına ait bir türdür. Denizlerimizde Sarıkanat İstavrit (Akdeniz) ve Karagöz İstavrit (Karadeniz - Marmara) olarak iki türü yaşar. Boyları Karagöz'de 15 - 25 cm ile en çok 30 cm, Sarıkanat'ta ise 30 - 50 cm olur. Küçüklerine kraça denir. Gezici balıklardır. Bütün yaşamını Karadeniz'de geçiren istavrit mayıstan ağustosa kadar sahillerden birkaç mil açıktaki sürüler halinde yumurta bırakır. Bir dişi yaklaşık olarak 100.000- 140.000 adet yumurta bırakabilir. Yumurtalar pelajiktir ve yumurtadan çıkan larvalar ortalama 2,5-3 mm boyundadır. İstavritlerin ortalama ömürleri 14 yıldır. İstavrit balığının larvaları planktonla; erginleri ise hamsi, çaça, gümüş, sardalya,

kaya balığı gibi balıkların yavrularıyla ve omurgasızlarla beslenirler. Beslenmelerinin esas olarak su sıcaklığının 10,8 - 25°C olduğu zamanlarda gerçekleştiği belirtilmektedir.



Şekil 2.3. İstavrit (*Trachurus trachurus*) Balığı

Yaz aylarında 10-100 m derinliklerde dağılım gösterirken, sonbahar sonunda ise kışlamak için 500 m kadar derinliğe inebilirler. İstavrit balığının yavruları küçük sürüler halinde genellikle birlikte yaşarlar ve hızlı bir şekilde büyüyen istavrit yavruları kasım sonunda 8 cm boya ulaşır. İstavrit bol avlanan ekonomik değeri yüksek balıklardandır.

2.3. Ağır Metaller ve Kirlilik Kaynakları

Ağır metal, metalik özellikler gösteren elementlerden oluşan, açık ve tam bir tanımlaması yapılmamış olan grupta bulunan elementlere verilen addır. Bu grubun içinde geçiş metalleri, bazı yarı metaller, lantanitler ve aktinitler bulunmaktadır. Bazıları yoğunluk, bazıları atomik sayı ya da atomik ağırlık, bazıları da kimyasal özellikler ya da toksisite üzerine dayanan birçok tanımlama önerilmiştir.

Tutarsız tanımlamalar ve tutarlı bir bilimsel temeli olmaması nedeniyle IUPAC'ın bir teknik raporunda ağır metal teriminin "anlamsız ve yanlış yönlendirici" olduğu belirtilmektedir (Duffus 2002). Ağır metal, organizmanın sağlıklı büyümesi ve gelişmesi için gerekli olan ve miktarı organizmanın ağırlığının % 0,01'den az olan elemente denir. Diğer bir tanıma göre; özgül ağırlığı 5 g/cm'den büyük ve atom

numarası 22'den 92'ye kadar olan elementler olarak tanımlanmaktadır (Förstner ve Wittmann 1981)

Ağır metaller 3 ana gruba ayrılır.

- Organizma için gerekli elementler,
Co, Cr, Cu, F, Fe, I, Mn, Se ve Zn
- Organizma için gerekli olabilen elementler,
Ni, Si, Sn ve V
- Organizma için toksik elementler,
As, Be, Cd, Hg, Pb, Si ve Sb

Bazı ağır metaller uygun konsantrasyonlarda enzim faaliyetleri için gerekli ise de, bunlar doğal konsantrasyonlar aşıldığında önemli bir enzim engelleyici grubu oluşturmaktadır. Sb, Hg, Cu, Cd ve Pb gibi metaller bu sebeple zehir etkisi yaparlar. Ağır metaller, organizmalara gerekli olsun ya da olmasın yüksek konsantrasyonda potansiyel olarak zehir etkisine sahiptirler (Bryan 1976).

Normal koşullarda ağır metallerin doğadaki düzeyi düşüktür. Ancak insan nüfusunun hızlı artışına bağlı olarak, endüstriyel gelişmeler ve kentleşme sonucu yer küredeki ağır metal yükü artış göstermektedir. Ağır metallerin başlıca kaynakları maden ocakları, metal ve kâğıt endüstrisinin atık suları, gübreler, fosil yakıtlar, pestisitler ve çeşitli kimyasallardır. Genellikle, ağır metal içeren sanayi ve kent atıkları su yardımıyla daha uzak noktadaki büyük sucul ortamlara verilmektedir. Bu nedenle, tatlı su ve deniz ortamındaki ağır metal kirliliğinin belirlenmesi öncelik taşımaktadır. Denizlere taşınan ağır metaller en fazla dip sedimentinde, sudaki asılı partiküllerde ve canlılarda yoğunlaşmaktadır (Topçuoğlu ve ark. 2002).

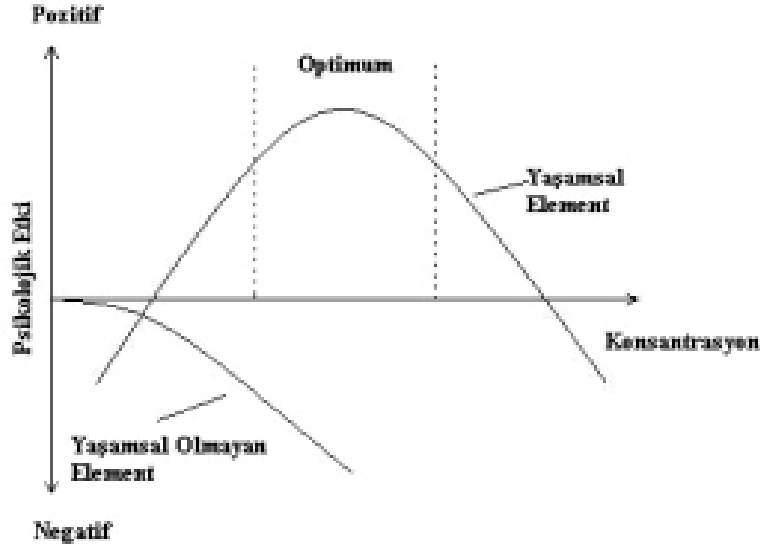
2.4. Balıklarda Ağır Metal Birikimi ve Ağır Metallerin Toksik Etkisi

Su ortamındaki ağır metallerin, besin zincirinin önemli bir halkasını oluşturan balıklar tarafından alınması; sindirim sistemi, vücut yüzeyi ve solungaçlar üzerinden olmaktadır. En fazla alımın solungaçlar aracılığıyla olmaktadır. Bunun nedeni ağır metal içeren solunum suyunun, geniş bir yüzey alanına sahip olan, solungaç lamelleri ile etkileşmesidir. Ağır metallerin vücut yüzeyinden alınması ise oldukça zordur. Balıkların doku ve organlarında biriken ağır metaller, etkide kalınan süreye ve

ortamdaki konsantrasyona bağlı olarak artmaktadır. Balıklardaki metal derişimi; gelişmişlik düzeyleri ile birlikte yaşam ortamlarına ve besin zincirindeki yerlerine bağlı olarak da değişmektedir. Balıklarda belirli bir metalin hangi doku ve organda depo edileceği türlere göre değişim göstermektedir. Genelde en yüksek birikim karaciğerde, en düşük birikim ise kas dokusunda görülmektedir. Bunun en önemli nedeni ise genellikle ağır metallerin ölümcül olmayan konsantrasyonlarda balıkların metabolik olarak aktif olan organlarında daha fazla birikmesidir (Kargın ve Erdem 1992).

Ağır metaller, biyolojik proseslere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılmaktadırlar. Yaşamsal olarak tanımlananların organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gereklidir ve bu metaller biyolojik reaksiyonlara katıldıklarından dolayı düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları zorunludur. Örneğin bakır hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve birçok oksidasyon ve redüksiyon prosesinin vazgeçilmez parçasıdır (Kahvecioğlu ve ark. 2002). Buna karşın yaşamsal olmayan ağır metaller çok düşük konsantrasyonda dahi psikolojik yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilmektedirler. Bu gruba en iyi örnek kükürtlü enzimlere bağlanan cıvadır (Duffus ve Worth 1996).

Bazı sistemlerde ağır metallerin etki mekanizması konsantrasyona bağlı olarak değişmektedir. Bu tür organizmalarda metallerin konsantrasyonu dikkate alınmalıdır. Şekil 4’de ağır metallerin vücut sıvısındaki konsantrasyona bağlı olarak etkileri şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.4. Vücut sıvısındaki konsantrasyona bağlı olarak ağır metallerin etkileri

Şekilden görüldüğü gibi ağır metaller konsantrasyon sınırını aştıkları zaman toksik olarak etki göstermektedirler. Bu genel gösterimin aksine ağır metaller canlı bünyelerde sadece konsantrasyonlarına bağlı olarak etki göstermezler, etki canlı türüne ve metal iyonunun yapısına (çözünürlük değeri, kimyasal yapısı, redoks ve kompleks oluşturma yeteneği, vücuda alınış şekline, çevrede bulunma sıklığına, lokal pH değeri vb.) bağlıdır. Bu nedenle özellikle düzenli olarak tüketildiğinden dolayı içme sularının ve yiyeceklerin içerebileceği maksimum konsantrasyon sınır değerleri sınırlandırılmıştır ve yasal kuruluşlar tarafından düzenli olarak kontrol edilmesi zorunludur (Kahvecioğlu ve ark. 2006).

Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı'nın su ürünleri yönetmeliğine göre sucul ortamdaki ve balık dokularındaki ağır metallerin kabul edilebilir değerleri Çizelge 2.1 ve 2.2'de verilmiştir (Anonim 2002).

Çizelge 2.1.Balık dokularında ağır metallerin kabul edilebilir değerleri

Ağır metalin adı	Kabul edilebilir değer (mg/kg)
Cd	0,1
Cu	20,0
Hg	0,5
Zn	50,0
As	1,0
Pb	1,0

Çizelge 2.2.Sucul ortamda ağır metallerin kabul edilebilir değerleri

Ağır metalin adı	Kabul edilebilir değer (mg/l)
As	0,1
Cu	0,01
Hg	0,004
Zn	0,003
Fe	0,7
Ag	0,003
Cd	0,01
Co	1,0
Pb	0,1
Cr	0,1
Mn	1,0
Ni	0,3
Se	0,05
Sn	1,2

Metallerin ekolojik sisteme ve özellikle insanlara etki yönünden ele alınış sıralamasında gruplar veya kimyasal özellikler yerine çevresel etki açısından tipik olmaları dikkate alınmalıdır. Burada metallerin toksisite sırasıda (Hg> Cd> Ag> Ni> Pb> As> Cr> Sn> Zn) önemlidir. Öncelikle en yüksek yayınıma sahip olan kurşun ve toksikolojik olarak en büyük hasara yol açan kadmiyum ele alınacaktır.

2.4.1. Kurşun (Pb)

Kurşun (Pb); fosil yakıtların tüketimi ve endüstriyel emisyonla çevreye en yüksek düzeyde girmektedir. Sucul ortama havadan veya nehirler vasıtasıyla giren kurşunun sucul organizmalardaki etkisi sudaki konsantrasyonuna, maruz kalma sürecine ve suda kurşunun çözülebilirliğine etki eden sertlik, pH gibi birçok çevresel faktörlere bağlıdır. Organizmaların kas dokusu, karaciğere göre daha az düzeyde kurşun içermektedir. Birçok grupta metil kurşun, metilleme sonucu oluşur. Metil kurşun, kurşundan daha toksiktir. Bu onun hücre duvarından geçmesine bağlanmaktadır. Kurşun pek çok enzimi inhibe eder. Proteinde kükürde bağlanır. Merkezi sinir sistemi için toksik(neurotoxin) maddedir. Benzine ilave edilen tetraetil kurşun atmosferde trietile dönüşür ve bu kararlıdır.

Binlerce yıl öncesinden kurşun zehirlenmeleri bilinmektedir. Düşük konsantrasyondaki kurşunun saptanması imkanlarının artışı nedeniyle bu ağır metalin fizyolojik etkileri de saptanabilmiştir. Bu metalin kimyasal toksisitesi semptom göstermeden oluşabildiği gibi semptomlu klinik toksisitesi de vardır. Atmosferik kurşun emisyonu antropojenik aktivitelerden dolayı doğal oluşuma göre anlamlı olarak çok fazladır. Sucul organizmalar tarafından deri, solungaç, bağırsak cidarlarından absorpsiyonla ve besin yoluyla alınmaktadır. Bazı tatlı su balıklarında, suyun pH'ı düşükçe kurşun birikimi artmaktadır. Genelde lipitlerde biriken organik kurşun bileşikleri, tatlı su balıkları tarafından inorganik kurşun bileşiklerine göre daha fazla biriktirilmektedir. Organik kurşun bileşikleri, inorganik kurşun bileşiklerine göre sucul organizmalarda daha toksiktir. Atmosferdeki kurşunun büyük bir bölümü, partiküler olarak inorganik tuzlar şeklinde bulunur. Teneffüs yoluyla partikül büyüklüğüne bağlı olarak akciğerlerde depolanmakta ve kan dolaşımı sistemine geçmektedir. İnsanda kan, böbrek, beyin ve karaciğerde birikerek hafıza zayıflaması, kabızlık, kusma, kramp, ishal, uyku ve halsizlik yapmaktadır.

Kurşun, oksijen dengesine de etki etmektedir. Kanın pH'ını düşürmekte, asidik metabolik (laktik asit) toplanmasına sebep olmakta, hemosiyanin miktarı artmaktadır. Akut olarak ya da uzun süreli kronik olarak kurşuna maruz kalınca biyosentetik enzimlerin inhibisyonu sonucu toplam hemoglobin konsantrasyonu

azalmakta ve kansızlık görülmektedir. Birçok hastalığa neden olan kurşun günümüzde toksik bir ağır metal olarak en ön sırayı almaktadır.

2.4.2. Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum (Cd); doğaya yakıtların yanması, Zn sanayisi, sigara ve pil endüstrisinden bulaşmaktadır. Atmosfere en çok kadmiyum emisyonu Cu/Ni üretiminden kaynaklanmaktadır. Sucul ortama giren kadmiyum canlı organizmalara göre daha hızlı olarak sedimentte birikmektedir. Kadmiyum, mikroorganizmalarda bitkisel ve hayvansal dokularda birikebilmektedir. Bazı yumuşakçalarda konsantrasyon faktörü 4000 olarak saptandığı söylenmektedir. Kadmiyum metallothionein kompleksleri tarafından tecrit edilmektedir. Bu proteinler yüksek oranda kükürt içeren aminoasitlerdir ve bağlanan kadmiyumun hücre içi reseptörlerle etkileşimi oluşmamaktadır. Kadmiyum balıkta en çok solungaçlarda, karaciğer ve böbreklerde birikmektedir. Bulunduğu ortamda pH 7.5’de maximum toksik etki göstermektedir.

Japonya’nın Jintsu Nehrinin kıyılarında 1960’larda yaşayanlar, maden işletilmesi sürecinde kadmiyumun neden olduğu “Itai-itai” hastalığına yakalanmışlardır. Kadmiyumun insanlarda neden olduğu hastalığın karakteristik semptomu olarak kemiklerde çok şiddetli ağrılar ve kemik kırılması saptanmıştır. Bunun yanında deniz orijinli yüksek kadmiyum konsantrasyonlu deniz ürünü yenmesi, maden atığı içeren suların içilmesi ve bu sularla sulanan pirinç yenmesi sonucu kronik zehirlenmeler ortaya çıkmıştır. Ayrıca insanlarda kalp ve damar hastalıklarına sebep olmaktadır.

2.4.3. Mangan (Mn)

Mangan (Mn); genellikle doğada demir elementi ve daha birçok elementle bağlı biçimde bulunmaktadır. Mangan yaşam için gerekli olup tahıl ve çay gibi pek çok gıdalarda bulunan esansiyel bir iz elementtir. Genellikle metal endüstrisinde alaşımlarda kullanılır ve özellikle paslanmaz çelik yapımında alaşımda gerekli bir hammaddedir. Demir-çelik fabrikaları, güç santralleri, yakma fırınları ve maden yataklarının tozlarından havaya karışmaktadır. Suyu ve toprağa karışımı doğal

kaynaklardan, atıkların deşarjıyla ve atmosferik taşınımına olur. Nehir, göl ve yeraltı sularında doğal olarak bulunur ve sudaki bitkiler tarafından bir miktar alınarak birikmektedir.

Yüksek seviyelerde mangan insanlarda zehirlenme etkisi yapar. Manganın etkileri başlıca solunum sisteminde ve beyinde gözlenir. Mangan zehirlenmesinin belirtileri halüsinasyonlar, unutkanlık ve sinir hasarlarıdır. Mangan ayrıca parkinson, akciğer embolisi ve bronşite neden olabilir. Manganın neden olduğu sendrom; şizofreni, matite, kasların zayıflığı, baş ağrısı ve uykusuzluk gibi belirtiler göstermektedir.

2.5. Ağır Metal Tayin Yöntemleri

Genellikle ağır metal tayininde spektroskopik ve fotometrik yöntemler kullanılmıştır. Fotometrik yöntemler interfranslar nedeniyle zorluklar getirdiği için genelde Atomik Absorbsiyon Spektrofotometre kullanımı daha yaygın, daha iyi ve güvenilir sonuçlar vermektedir. Spektroskopik yöntemler şunlardır; Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi (AAS), Atomik Emisyon Spektrofotometresi (AES), Atomik Floresans Spektrofotometresi (AFS) (Gündüz 2002).

Genellikle ağır metal tayininde aşağıdaki analitik yöntemler kullanılmaktadır.

a) Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi (AAS) çeşitleri şunlardır:

- Elektrotermal Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi (GFAAS); Grafit tüp kullanılarak atomlaştırma yapılır.
- Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi (FAAS); Atomlaştırma alev ortamında yapılır.
- Soğuk Buhar Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi (CV-AAS); Cıva tayini için geliştirilmiş bir yöntemdir.
- Hidrür Oluşturma Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi; As, Bi, Sn, Se, Te gibi hidrürleri uçucu olan metallerin tayininde kullanılır.

b) Atomik Emisyon Spektrofotometresi (AES) çeşitleri şunlardır:

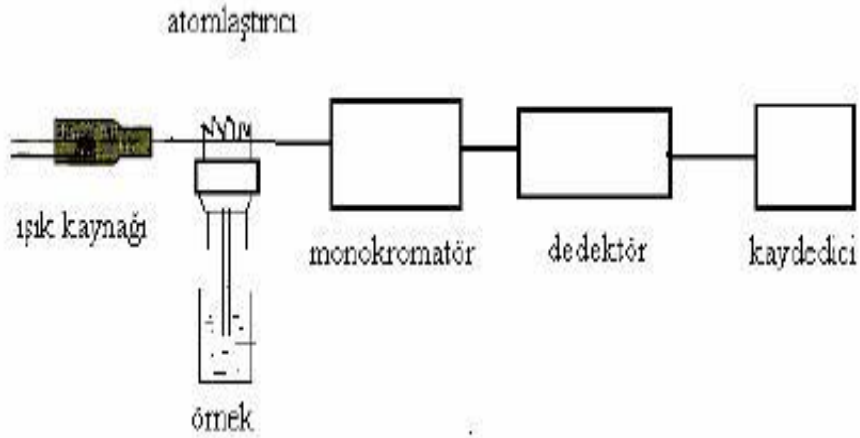
- İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP); Katyon ve elektronlardan meydana gelen ve elektrik akımını ileten ortama plazma denir. Burada argon gazı güçlü bir mikrodalga ortamından geçirilir.
- Ark ve Kıvılcım Kaynaklı Spektrofotometre; Ark birbirinden birkaç milimetre uzaklıkta duran iki grafit veya metal elektrottan meydana gelir.

c) Atomik Floresans Spektrofotometresi (AFS) çeşitleri şunlardır:

- Dispersif AFS; Bu tip cihazlarda devamlı ışın veren lamba kullanılır.
- Dispersif olmayan AFS; Bu tip cihazlarda elektrotsuz boşalım lambası veya oyuk katot lambası kullanıldığı için monokromatöre ihtiyaç duyulmaz (Gündüz 2002).

2.6. Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi Hakkında Genel Bilgi

Atomik absorbsiyon spektroskopisi, bir elementin gaz halindeki serbest atomları tarafından o elementle ilgili karakteristik dalga boyundaki (UV-VIS bölge) ışının absorblanan miktarının ölçülmesi ilkesine dayanan bir yöntemdir. Atomik absorbsiyon spektroskopisinde metallerin çoğu ile az sayıda ametal analiz edilir. Atomik absorbsiyon spektroskopisinde element, elementel hale dönüştürüldükten sonra buharlaştırılır ve kaynaktan gelen ışın demetine maruz bırakılır. Aynı elementin ışın kaynağından gelen ışınları absorblar. Sulu numune, bir alev içine yükseltgen gaz karışımı ile püskürtülür. Bu şekilde çoğu metal ve yarı metaller analiz edilir. Ametallerin absorbsiyon hattı vakum bölgeye düştüğünden bu elementler bu metotla analiz edilemez. Metodun hassasiyeti yüksektir. Eser madde analizi yapılabilir (Tanak 2006).



Şekil 2.5.Atomik absorpsiyon spektrofotometre şeması

Bu teknik ile yapılan analiz işlemlerinde, aranan elementin çözeltisi (numune) ile o elemente ait standart çözeltilerin absorpsiyonlarının karşılaştırılmasından faydalanır. Maksimum duyarlılığı sağlamak için standartların ve örneğin matriks bileşeninin birbirine uyumlu olması gerekir. Bazı durumlarda matriks maddesinin bileşimi veya derişimindeki kontrol edilemeyen değişimler, örneklerle uyum gösteren standartların hazırlanmasını güçleştirmektedir. Örneği seyrelterek ve skala genişletmesi yöntemini kullanarak bu güçlüklerin azaltılması mümkün olmakla birlikte standart ve örnek arasında yeterli uyum sağlanamadığı durumlarda standart ekleme metodu kullanılır.

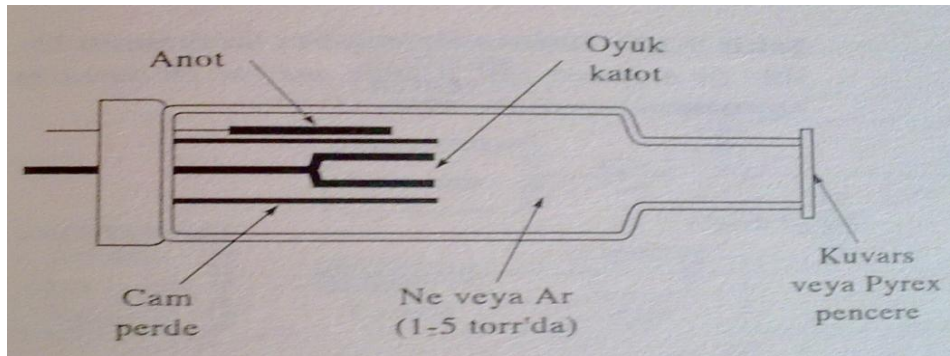
Işık saçılması etkisinden veya farklı kompozisyondaki moleküllerin absorpsiyonundan dolayı ortaya çıkan hatalar, standart ekleme yöntemi ile düzeltilemez. Örnek içinde kimyasal engelleme yapabilecek az miktarda maddelerin bulunması bir hata oluşturabilir. Böyle durumlarda büyük bir ayırma tekniği ile veya bazı elementler için hidrüre çevirme, soğuk buhar yöntemi gibi işlemlerle tayin edilecek element matriks ortamından ayrılır. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin en önemli bileşenleri, analiz elementinin absorblayacağı ışımayı yapan ışık kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunun diğer dalga boylarından ayrıldığı monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektördür (Skoog ve ark. 1998).

2.6.1. Işık Kaynakları

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde incelenen element çok dar dalga boyu aralığında absorpsiyon yapmaktadır. Bu nedenle sürekli bir ışık kaynağı kullanarak absorpsiyon hattını ayırmak yerine absorpsiyon hattından daha dar emisyon hattı veren bir spektral kaynak kullanmak alet tasarımı açısından çok büyük bir kolaylık sağlamaktadır (Tanak 2006).

2.6.1.1. Oyuk katot lambaları

Atomik absorpsiyon ölçümleri için en yaygın kullanılan kaynak oyuk katot lambalarıdır. Bu tip lambalar 1-5 torr basınçta argon veya neon ile doldurulmuş cam bir tüp içinde, bir tarafı kapalı silindirik katot ve bir tungsten anottan ibarettir. Katot, spektrumu istenen metalden veya bu metalin bir tabakasını desteklemede kullanılan başka bir metalden imal edilir. Elektrotlar arasında 300 V civarında bir potansiyel uygulanınca, inert gaz atomları iyonlaşır. İyonlar ve elektronlar elektrotlara göçerken, 5-15 mA'lık akım oluşur. Potansiyel farkı yeterli ise, yüksek hızla katoda çarpan katyonlar, katot yüzeyindeki atomlardan bazılarını koparıp gaz fazına geçirir. Bu süreç, sıçratma adını alır.



Şekil 2.6. Bir oyuk katot lambasının şematik yan kesiti

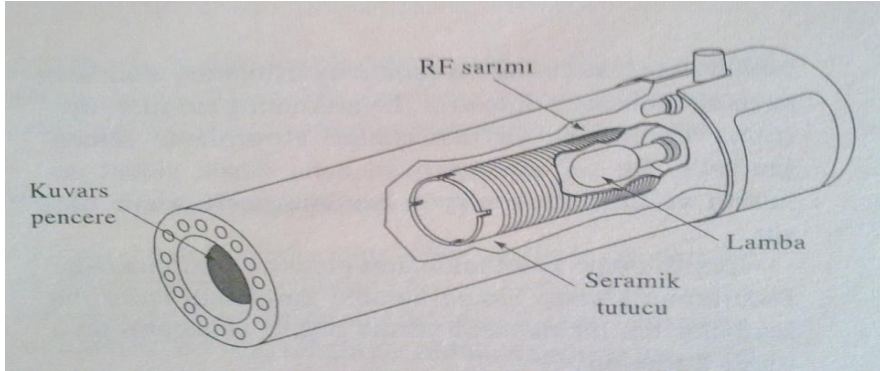
Sıçratılan metal atomların çoğu uyarılmış haldedir ve bunlar temel hallerine dönerken karakteristik ışın yayarlar. Sonuçta, metal atomları geri katot yüzeyine difüzenir veya tüpün cam duvarlarında birikir. Katodun silindirik yapısı, metal tüpün

sınırlı bir bölgesinde ışını yoğunlaştırır; bu tasarım, cam duvardan çok katot yüzeyinde atomların birikme olasılığını artırır.

Oyuk katot lambasının verimi onun geometrisine ve çalışma potansiyeline bağlıdır. Yüksek potansiyel, dolayısıyla yüksek akım, daha büyük şiddette ışıtmaya yol açar. Bu avantaja karşılık, lambadan oluşan çizgilerin Doppler genişlemesi problemi arar. Ayrıca, daha büyük akım, atom bulutu içinde uyarılmış atomların sayısında bir artış oluşturur. Uyarılmamış atomlar, uyarılmış atomlardan yayılan ışınları absorblama yeteneğindedir. Bu self-absorbsiyon, daha düşük şiddet demektir ve özellikle emisyon bandının merkezinde oluşur.

2.6.1.2. Elektrotsuz boşalım lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları (EDL), atomik çizgi spektrumlarının yaralı kaynaklarıdır ve oyuk katot lambalarından onlarca hatta yüzlerce kat daha büyük ışın şiddetleri oluşturur. Tipik bir lamba spektrumu ilgilenen metalin (veya tuzun) küçük bir miktarını ve birkaç torr basınçta argon gibi inert bir gazı içeren kapalı kuvars tüpten yapılır.



Şekil 2.7. Elektrotsuz boşalım lambasının kesiti

Bu lambalar elektrot içermez; onun yerine, şiddetli bir radyo-frekans veya mikrodalga ışınının sağladığı alanla atomlar uyarılır. Önce argon atomları iyonlaşır; bu iyonlar, uygulanan alanın yüksek frekans bileşeni tarafından hızlandırılır; hızlı iyonlar, spektrumu istenen atomlara çarpıp onları uyarırlar. Elektrotsuz boşalım lambaları 15 veya daha fazla element için ticari olarak mevcuttur. Performansları oyuk katot lambalarındaki kadar iyi değildir (Skoog ve ark. 1998).

2.7. Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi Numune Hazırlama Teknikleri

Alevli spektroskopik yöntemlerde numune çözelti halinde, çoğunlukla da sulu çözeltisi halinde uyarma kaynağına verilir. Bu yüzden toprak, hayvansal dokular, bitkiler, petrol ürünleri ve minerallerin analit çözeltisini elde etmek için çoğu zaman yoğun ön işlemler gerektirmektedir. Bu basamak, spektroskopik ölçümün kendisinden daha fazla zaman alır ve daha çok hata getirmektedir. Atomik absorbsiyon yöntemlerinde numunelerin parçalanması ve çözülmesi için kullanılan genel yöntemler:

- Sıcak mineral asitleri ile muamele
- Sülfirik, nitrik ve perklorik asit gibi sıvı reaktiflerle yükseltgenme (Yaş kül etme)
- Analit kayıplarını önlemek için oksijen bombası veya diğer kapalı sistemlerde yakma
- Yüksek sıcaklarda kül etme
- Borik asit, sodyum karbonat, sodyum peroksit veya potasyum piro sülfat gibi reaktifler ile yüksek sıcaklık eritişidir.

Elektrotermal atomlaştırmanın avantajı, birçok materyali çözeltiliye alma basamağına gerek kalmadan doğrudan atomlaştırabilmesidir. Örneğin kan, petrol ürünleri ve organik çözücüler gibi sıvı numuneler, doğrudan kül etme ve atomlaşma için grafit fırına pipetlenebilir. Bitki yaprağı, hayvan dokusu ve bazı inorganik maddeler gibi katı numuneler doğrudan kap tipi atomlaştırıcı veya tantal kayıkçık içinde tüp tipi fırın içerisine konmak üzere tartılabilir. Bu yöntemde kalibrasyon çoğu zaman zordur ve numunelerle hemen hemen aynı bileşimde standart gerektirmektedir (Skoog ve ark. 1998).

Gıda örneklerindeki organik kısım; kuru yakma yönteminde kül fırını, yaş yakma yönteminde ise asit yardımıyla ve HNO_3+HCl ile muamele edilip mikrodalga parçalama yöntemi kullanılarak tamamen yakılır. Geriye kalan kısımda mineral aranması yapılır.

2.7.1. Kuru Yakma Yöntemi

Homojen hale getirilen örnekten 2,0 – 4,0 g veya 2,00 – 4,00 mL alınarak kroze konulur. Örnek sıvı ise bir gece 110 °C’ de bekletilir. Eğer örnek katı ise üzerine 2,00 mL alkol konularak 400 °C ön yakma işlemi yapılır. Krozeler kül fırınına yerleştirilir. Daha sonra kül fırınının sıcaklığı 525 ± 10 °C’ ye ayarlanır. 3-4 saat sonunda krozeler dışarı alınıp üzerine yavaşça 0,50 mL nitrik asit ve 1,00 mL deiyonize su eklenerek tekrar kül fırınına yerleştirilir. Krozede yanmamış madde kalmayınca kadar yakma işlemine devam edilir. Daha sonra krozeler oda sıcaklığına kadar soğutulur. Üzerine 5,00 mL nitrik asit eklenir. Seyreltme yapılacak balonjelerin üzerine huni ve Whatman no:42 süzgeç kağıtları yerleştirilir. Süzgeç kağıdının içerisine bir miktar deiyonize su konulup krodedeki çözelti dökülür. Kroze deiyonize su ile birkaç kere yıkanarak süzgeç kağıdına dökülür. Daha sonra süzgeç kağıdı birkaç kez deiyonize su ile yıkanarak balonjoje hacim çizgisine kadar deiyonize su ile tamamlanır.

2.7.2. Yaş Yakma Yöntemi

Homojen hale getirilen örnekten 2,0 – 4,0 g veya mL (analiz yapılacak örnekteki aranılan mineralin miktarına göre ayarlanmalıdır) alınarak kjeldahl tüpüne yerleştirilir. Üzerine 21,00 mL derişik nitrik asit (HNO₃), 3,00 mL sülfürik asit (H₂SO₄), 3,00 mL perklorik asit (HClO₄) eklenir ve yakma ünitesine bağlanır.

Yakma ünitesinden çıkan buhar yoğun olacağından çeker ocakta veya davlumbazın altında çalışılmalıdır. Kahverengi duman çıkışı bitene kadar düşük ısıda çalışılır sonra sıcaklık yükseltilir. Erlendeki çözelti berraklaşınca kadar ve duman çıkışı azalana kadar yakma işlemine devam edilir. Seyreltme yapılan balonjelerin üzerine huni ve Whatman no:42 süzgeç kağıtları yerleştirilir. Oda sıcaklığına kadar soğutulan çözeltinin içerisine yaklaşık 15,00 mL deiyonize su eklenir ve süzgeç kağıdından süzülür. Daha sonra süzgeç kağıdı birkaç kez deiyonize su ile yıkanarak balonjoje hacim çizgisine kadar deiyonize su ile tamamlanır. Eğer numune çok yağlı ise ağırlığı bilinen örnek erlene alınarak üzerine 100,0 mL eter ilave edilerek 2-3 saat

çalkalayıcıda karıştırılır. Eter fazı dökülerek numune, madde kaybı olmaksızın Kjeldahl tüpüne veya erlene alınır.

2.7.3. Mikrodalga Bozundurma Yöntemi

Asit bozundurmada örnek 100-500 psi basınç ve 50-180°C sıcaklıkta nitrik asit veya hidroklorik asitle bozundurulur. Bozundurma işlemleri ile örnekler daha basit yapılara ayrılırlar. Bu bozundurma tekniği AAS' de veya ICP' de iz metal analizi için sıklıkla kullanılır. Mikrodalga bozundurmada özel yapılmış kaplarda asitlendirilmiş örnek belirli bir basınç ve sıcaklıkta kontrollü olarak bozundurulur. Kapalı veya açık sistem bozundurma yöntemleri uygulanabilmektedir. Yüksek basınçlı işlemler biyolojik ve organik örneklerle uygulanmakta, daha düşük basınçlı işlemler ise yağ analizlerinde, çevresel analizlerde ve katalizör analizlerinde kullanılmaktadır. AAS, ICP, ICP-MS ve diğer yöntemlerle yapılacak analizlerde mikrodalga fırınlarda hazırlanan örneklerle hızlı, doğruluğu ve tekrarlanabilirliği yüksek sonuçlar alınabilmektedir.

2.8. Literatürde Balıklarda Bulunan Ağır Metal Tayini ile İlgili Çalışmalar

F.E.Kayhan ve arkadaşları tarafından Antalya Körfezi'nde Mayıs-Haziran 2007 tarihlerinde yetiştiriciliği yapılan mavi yüzgeçli orkinosların (*Thunnus thynnus*) karaciğer ve kas dokusundaki kurşun (Pb) düzeyleri araştırılmıştır. Doku örneklerindeki kurşunun analizinde atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) kullanılmıştır. Kurşun seviyeleri balık örneklerinin karaciğer dokusunda; maksimum 1,10 ppm Pb, minimum 0,20 ppm Pb ve kas dokusunda; maksimum 1,18 ppm Pb, minimum 0,18 ppm Pb değerleri arasında belirlenmiştir. Bütün dokulardaki kurşun seviyeleri Türk Gıda Kodeksi ve Avrupa Birliği'nce belirlenen kabul edilebilir limitlerin altında kalmıştır.

Türk Gıda Kodeksi tarafından belirlenen tüketim için balıklarda ki maksimum ağır metal seviyeleri Cu:20mg/kg Zn:50mg/kg, Pb:1mg/kg, Cd:0.1mg/kg'dır (Anonymous 1997).

Avrupa Konseyi tarafından belirlenen maksimum tüketim sınırları ise Cd için 0.2 mg/kg olup, Pb, Cu, Zn için aynıdır (Council of Europe, 1996; MAFF 1995).

M. Kalay, C.E.Koyuncu ve A.E.Dönmez tarafından yapılan Mersin Körfezi'nden yakalanan *Sparus aurata* (L. 1758) ve *Mullus barbatus* (L. 1758) türü balıkların kas ve karaciğer dokularındaki kadmiyum düzeylerini belirleme çalışmasında atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmıştır. Her iki türde de kas dokusuna göre karaciğer dokusunun daha fazla kadmiyum içerdiği belirtilmiştir. Bu çalışma sonucu kas ve karaciğer dokularında ölçülen ortalama ve minimum-maksimum kadmiyum düzeyleri ($\mu\text{g/g}$ k.a.) sırasıyla *S. aurata* için $3,35 \pm 0,18$ (1,688-5,718) ve $5,22 \pm 0,35$ (2,457-10,324); *M. Barbatus* için ise $4,78 \pm 0,17$ (3,106-7,952) ve $5,27 \pm 0,29$ (2,531-10,746) olarak belirtilmiştir.

M. Canlı ve G. Atlı tarafından yapılan bu çalışmada Kuzeydoğu Akdeniz (Adana) kıyılarındaki altı balık türünün ağır metal seviyeleri incelenmiştir. Ağır metal ölçümü balıkların kas, solungaç ve karaciğer dokularında yapılmıştır. Metal konsantrasyonları (mg/kg) bütün balık türlerinde demir dışında en yüksek karaciğer dokusunda bulunmuştur. Bunlar sırayla Cd(4.50), Cr(17.1), Cu(202.8) ve Pb(41.2)'dir. Demir yüksek konsantrasyonda solungaçta Fe(885.5) olarak bulunmuştur.

U.Sunlu ve Ö.Egemen tarafından İzmir Körfezi'ndeki balık (*Scorpaena porcus*) türünün değişik dokularındaki bazı ağır metallerin birikim düzeylerini mevsimsel olarak incelemişlerdir. Balığın karaciğerinde Cd 0.04-0.20; Pb 0.22-1.28; Zn 10.09-30.75; Cu 0.10-0.51 $\mu\text{g/g}$ (yaş ağırlık); kas dokusunda Cd 0.005-0.04; Pb 0.01-0.08; Zn 0.92-2.23; Cu 0.03-0.09 $\mu\text{g/g}$ olarak bulunmuştur. Araştırmacılar *S. porcus*'un kas dokusundaki ağır metal seviyelerinin Akdeniz'de yayılım gösteren demersal balık türlerinin kas dokularında ölçülen değerlerden daha düşük çıktığını ve bu değerlerin insan sağlığı için bildirilen değerlerin altında olduğunu bildirmişlerdir.

Ö.Dalman ve ark. tarafından Ege Denizi'nin güney doğusundaki Güllük Körfezi'nden avlanan ve en çok tüketilen tür olan *D. labrax*'ın kas dokusunda atomik absorpsiyon spektrofotometri cihazıyla ağır metal analizi yapmışlardır.

Araştırma sonunda bu dokudaki ağır metal miktarlarının Pb < 0.02-0.4; Cd < 0.01-0.04; Cu < 0.1; Zn 0.5-7.2 mg/kg olduğunu bildirmişlerdir.

G. Altuğ ve N.Güler tarafından Kuzey Marmara da ağır metal analizi *Rapana venos* türünde yapılmıştır. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılarak yapılan çalışmada ağır metal konsantrasyonları Zn: 18.0-52.0 ppm, Pb: 0.52-1.25 ppm, Cu: 21.6-49.3 ppm, Cd: ND-0.08 ppm olarak belirlenmiştir. Arsenik konsantrasyonu tayin limitinin altındadır.

İ.Marangoz tarafından Tekirdağ İli kıyılarında yapılan çalışmada karagöz istavrit (*Trachurus mediterraneus*), mezgıt (*Merluccius merluccius*) ve lüfer (*Pomatomus saltatrix*) balıklarının basınç altında mikrodalga fırında yaş yakmadan sonra atomik absorpsiyon spektrofotometre (AAS) cihazı kullanılarak metal analizi yapılmıştır. Karagöz istavrit örneklerindeki ortalama cıva değeri 0,0173 mg/kg; kadmiyum 0,0213 mg/kg; kurşun 0,001 mg/kg; çinko 5,856 mg/kg ve bakır 0,207 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Mezgıt örneklerindeki ortalama cıva değeri 0,0205 mg/kg, kadmiyum 0,0155 mg/kg; kurşun 0,001 mg/kg; çinko 1,0905 mg/kg ve bakır 0,001 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Lüfer örneklerindeki ortalama cıva değeri 0,065 mg/kg; kadmiyum 0,02 mg/kg; kurşun 0,001mg/kg; çinko 4,855 mg/kg ve bakır 0,3055 mg/kg olarak tespit edilmiştir.

A. Rajdei tarafından Kuzey Marmara Denizi'nde yakalanan istavrit balığında ağır metal analizi yapılmıştır. Atomik absorpsiyon cihazı (Shimadzu firmasının AA-6701-F modeli) ile okumalar yapılmıştır. Cıva için hidrür sistemi, diğer metaller için alev sistemi kullanılmıştır. Bu çalışmada ($\mu\text{g/g}$) Cd 0,31- 4,48; Cu 3,32- 12,03; Pb 9,72-10,38; Zn 54,63- 67,49; Hg 3,22- 11,91 olarak metal konsantrasyonları tespit edilmiştir.

F.G. Abanoz tarafından Samsun ili kıyılarında avlanan hamsi ve mezgıt balık türlerinde ağır metal analizi yapmıştır. Ağır metal analizi yaş yakma yöntemi uygulandıktan sonra alevli AAS ile saptanmıştır. Bu çalışmada hamside Fe için $34,0 \pm 2,5 \mu\text{g/g}$; Mn için $2,0 \pm 0,0 \mu\text{g/g}$; Zn için $129,3 \pm 15,0 \mu\text{g/g}$; Cu için $3,7 \pm 1,6 \mu\text{g/g}$; Pb için $0,4 \pm 0,2 \mu\text{g/g}$; Cd için $0,2 \pm 0,05 \mu\text{g/g}$ bulunmuştur. 2009 yılında mezgitte

Fe için $9,9 \pm 2,1$ $\mu\text{g/g}$; Mn için $4,3 \pm 0,7$ $\mu\text{g/g}$; Zn için $58,0 \pm 3,5$ $\mu\text{g/g}$; Cu için $2,3 \pm 0,7$ $\mu\text{g/g}$; Pb için $0,9 \pm 0,2$ $\mu\text{g/g}$; Cd için $0,2 \pm 0,03$ $\mu\text{g/g}$ bulunmuştur. 2010 yılında hamside Fe için $51,5 \pm 5,3$ $\mu\text{g/g}$; Mn için $4,2 \pm 0,9$ $\mu\text{g/g}$; Zn için $221,0 \pm 10,5$ $\mu\text{g/g}$; Cu için $3,8 \pm 1,9$ $\mu\text{g/g}$ bulunmuştur. 2010 yılında mezgitte Fe için $7,0 \pm 4,6$ $\mu\text{g/g}$; Mn için $3,0 \pm 0,0$ $\mu\text{g/g}$; Zn için $28,3 \pm 1,0$ $\mu\text{g/g}$; Cu için $2,7 \pm 0,7$ $\mu\text{g/g}$ bulunmuştur. Çalışmada sonuç olarak hamsi ve mezgitte bulunan ağır metal derişimleri genel olarak yüksek çıkmıştır.

E.D.Candan ve arkadaşları tarafından Ordu ili kıyısında bulunan *Ulva rigida* örneklerindeki ağır metal birikimleri incelenmiştir. Örnekler yaş yakma yönteminden sonra ağır metaller atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) kullanılarak analiz edilmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda Mn $0,56$ $\mu\text{g/g}$; Fe $4,23$ $\mu\text{g/g}$; Cu $0,49$ $\mu\text{g/g}$; Zn $1,35$ $\mu\text{g/g}$ tespit edilmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar

Atomik Absorbsiyon Spektrometresi (Shimadzu AA-6800 F)

Autosampler (Shimadzu ASC-6100)

Soğutucu Sirkulatör (Eyela CA 111 5A-1)

Ultrasonik Banyo (Ultrasonik LC 30)

Elektronik Terazı (Scaltec SBA 31)

Etüv (Mettler-UM 400)

Hot Plate (İka Labortechnik RH Basic, İkamag RET-GS)

Saf Su Cihazı (GFL-2004)

Ultra Saf Su Cihazı (Millipore Milli-Q-RG)

Kurşun Katod Lambası (Hollow Cathode Lamp L 233-82NQ)

Kadmiyum Katod Lambası (Hollow Cathode Lamp L 233-48NQ)

Mangan Katod Lambası (Hollow Cathode Lamp L 233-25NU)

Değişik HNO₃ (Merck %65'lik extra pure)

3.2. Standart Çözelti Hazırlanması

Tayini yapılacak olan metaller için Titrisol Merck CertiPUR 1.19776.0100 Pb 1000 mg/L, Titrisol Merck CertiPUR 1.19777.0100 Cd 1000 mg/L ve Titrisol Merck CertiPUR 1.09988.0001 Mn 1000 mg/L standart çözeltileri kullanıldı.

3.3. Yöntem

Bu çalışmada Mart 2013 ile Aralık 2013 tarihleri arasında Marmara Denizi'nde avlanan istavrit balığı ve mezgıt balığı Gebze'deki ticari balıkçılardan temin edilmiştir. Balıklar, boylarına göre (küçük, orta, büyük) ayrıldıktan sonra temizlenip kılçıklarından ayıklanmış ve deniz suyundan arındırılmak için önce çeşme suyuyla sonra da deiyonize su ile yıkanmıştır. Cam malzemeler ise kullanılmadan önce %0,5'lik derişik HNO₃'de 1 gün süre ile bekletilmiştir.

Yıkanmış balıklar, plastik bıçakla derilerinden ayrılıp parçalanarak homojen hale getirilmiştir. Homojen hale getirilen balıklardan yaklaşık 2,0 g hassas terazide tartılarak yaş yakma yöntemi uygulanmıştır.

Bu yöntemde tartılan balık örneğine 4,00 mL derişik HNO₃ asit eklenerek hot-plate üzerinde 50 °C' de 1 saat bekletildikten sonra sıcaklık 100 °C' ye çıkartılıp yarım saat süreyle iyice çözünmesi sağlanmıştır. Soğutulduktan sonra 25,00 mL' lik balon jojeye Whatman no:42 süzgeç kağıdından süzölmüş ve ultra saf su ile hacmine tamamlanmıştır.

Numunelerdeki kurşun, kadmiyum ve mangan konsantrasyonlarını ölçmek için Shimadzu AA-6800 F, Japan FAAS cihazı, SCHIMADZU ASC6100 autosampler ve girişimleri engellemek için BGC-D₂ (Zeeman Background Correction Deuteium) kullanılmıştır. Ölçümlerde kurşun için Hollow Cathode Lamp L 233-82NQ Kurşun Katod Lamba, kadmiyum için Hollow Cathode Lamp L 233-48NQ Kadmiyum Katod Lamba ve mangan için Hollow Cathode Lamp L 233-25NU Mangan Katod Lamba kullanılmış ölçüm şartları aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 3.1.Örnekler için belirlenen ölçüm şartları

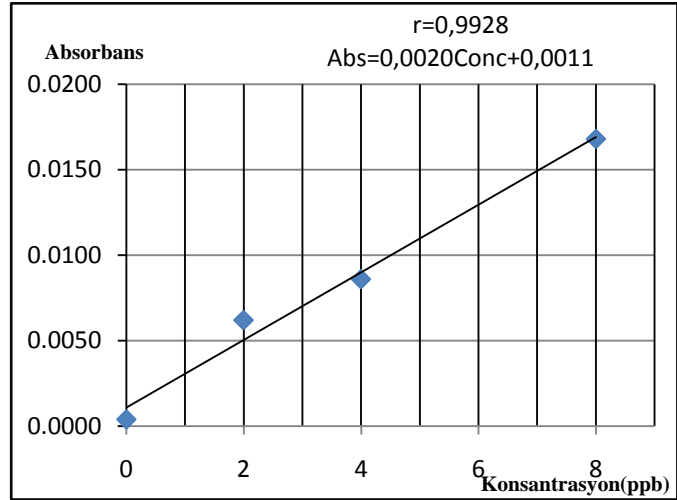
	Kurşun	Kadmiyum	Mangan
Dalga boyu (nm)	283,3	228,8	279,5
Bant genişliği (nm)	0,5	0,5	0,2
Lamba akımı (mA)	10	8	10
Işık modu	BGC-D ₂	BGC-D ₂	BGC-D ₂
Zemin düzeltmesi	Zeeman etkili	Zeeman etkili	Zeeman etkili
Ölçüm modu	Absorbans	Absorbans	Absorbans
Enjeksiyon hacmi(µL)	20	20	20

4. BULGULAR

4.1. KURŞUN (Pb) :

Kurşun metali için hazırlanan stok ve standart çözeltiler 2,0 µg/L; 4,0 µg/L; ve 8,0 µg/L konsantrasyonlarda hazırlanmış ve 3'er okuma yapılarak konsantrasyon değerlerine karşılık gelen absorbans değerleri arasında grafik çizilmiştir. En küçük kareler yöntemine göre çizilen regresyon doğru denklemi, korelasyon katsayısı, eğim ve kesim noktası değerleri hesaplanmıştır. Doğrusallık çalışmasına ait verilerden korelasyon katsayısı kurşun için $r=0,9928$, kesim noktası $b=0,0011$ ve eğim değeri $m=0,0020$ olarak bulunmuştur. Konsantrasyona karşı absorbans değerleri grafiğe geçirildiğinde $y=0,0020x+0,0011$ doğru denklemi elde edilmiştir. Seyreltmelerde %0,5'lik HNO_3 kullanılmıştır.

Konsantrasyon	Absorbans
0	0,0004
2	0,0062
4	0,0086
8	0,0168



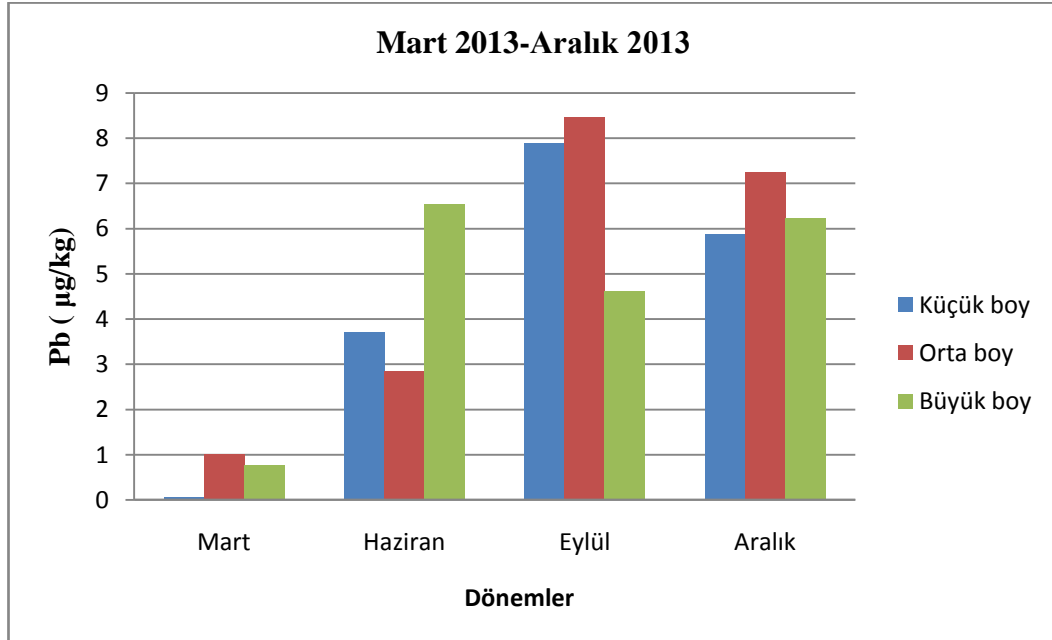
Şekil 4.1.Pb standardı kullanılarak çizilen kalibrasyon eğrisi

İstavrit balığının küçük boyu için Tablo 4.1'e bakıldığı zaman dönemlere göre en düşük olduğu değer Mart 2013'de 0,0607 µg/kg, en yüksek olduğu değer Eylül 2013'de 7,9003 µg/kg, orta boyda dönemlere göre tablo incelendiğinde en düşük değer 1,0217 µg/kg ile Mart 2013 dönemi ve en yüksek olduğu değer Eylül 2013'deki 7,5462 µg/kg değeridir.

İstavrit balığının büyük boyu için en düşük değer Mart 2013 dönemindeki 0,7688 µg/kg değeri ve en yüksek değer ise Haziran 2013'deki 6,5347 µg/kg değeri olarak bulunmuştur.

Tablo 4.1. İstavrit için Mart 2013-Aralık 2013 dönemleri arasında boylara göre ortalama Pb miktarı (µg/kg)

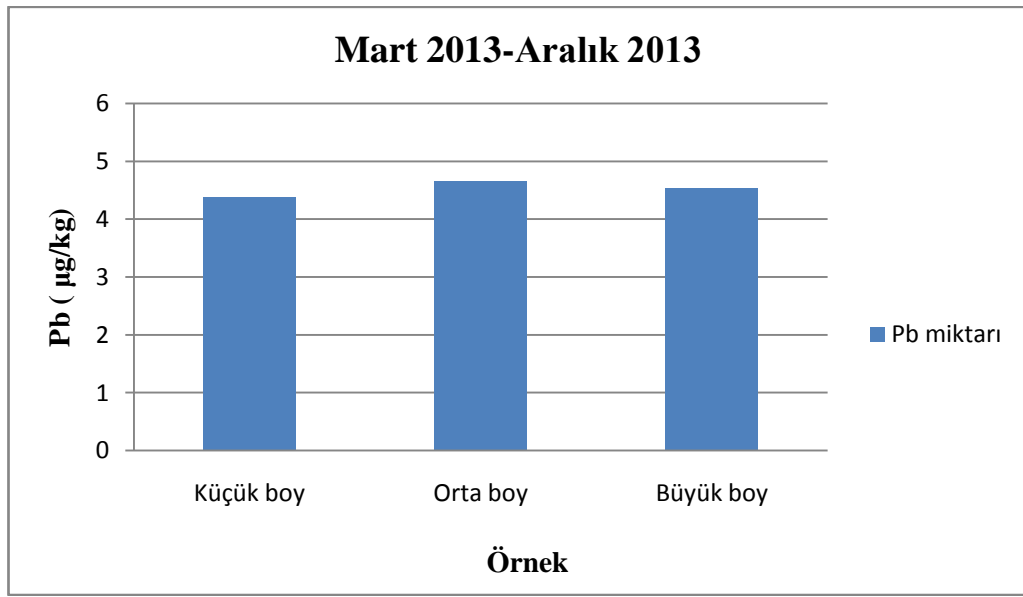
	Mart	Haziran	Eylül	Aralık	Ortalama Değer(\bar{X})	Standart Sapma(s)
Küçük boy	0,0607	3,7023	7,9003	5,8772	4,3851	3,3541
Orta boy	1,0217	2,8425	7,5462	7,2428	4,6633	3,2425
Büyük boy	0,7688	6,5347	4,6127	6,2312	4,5368	2,6499



Şekil 4.2. İstavrit için Mart 2013-Aralık 2013 dönemleri arasındaki Pb miktarı

Şekil 4.2'ye baktığımızda istavrit balığı için Eylül 2013 döneminde orta boyda en yüksek Pb($\mu\text{g}/\text{kg}$) değeri bulunmuştur. Mart 2013 döneminde küçük boyda en düşük Pb($\mu\text{g}/\text{kg}$) değeri ölçülmüştür.

Şekil 4.3'de boylara göre ortalama Pb değerlerine bakıldığında bütün boylardaki metal seviyelerinin birbirine yakın olduğu fakat en yüksek değer orta boy istavrit ve en düşük değerinde küçük boy istavrit balığında olduğu görülmektedir.



Şekil 4.3. İstavrit için Mart 2013-Aralık 2013 dönemleri arasında boylara göre ortalama Pb miktarı

Tablo 4.2. İstavrit için dönemlere göre Pb' nin en düşük ve en yüksek olduğu miktar ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

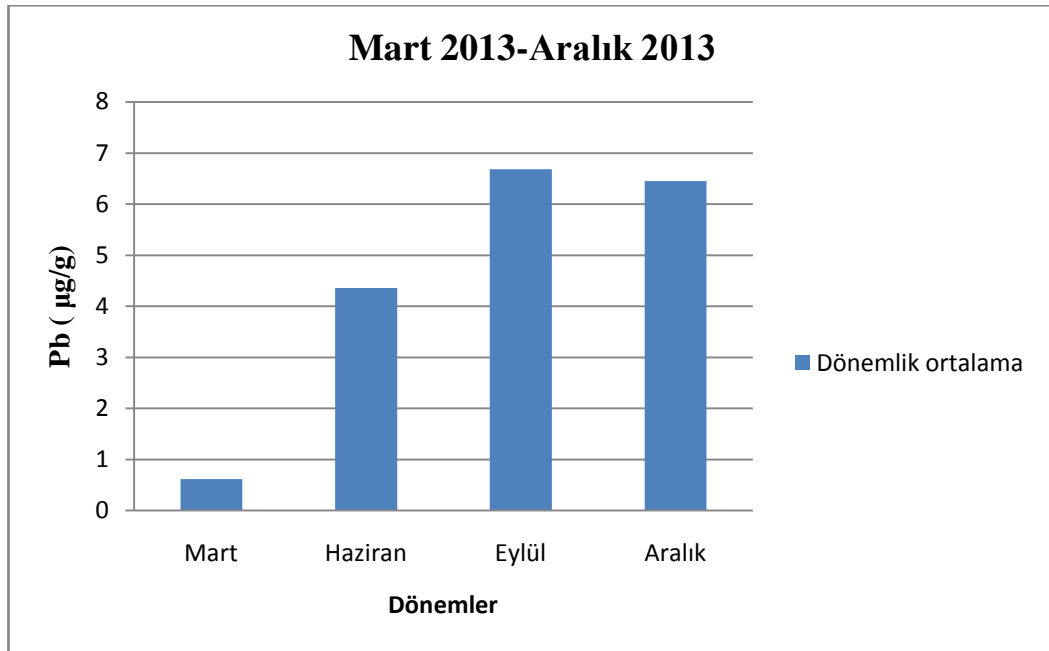
	Mart	Haziran	Eylül	Aralık
Pb ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0,0607- 1,0217	2,8425- 6,5347	4,6127- 7,9003	5,8772- 7,2428

Tablo 4.2'de istavrit balığı için dönemlere göre kurşun miktarının en düşük ve en yüksek bulunduğu değerler verilmiştir.

Tablo 4.3. İstavrit için dönemlere göre ortalama Pb miktarı ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

	Mart	Haziran	Eylül	Aralık
Küçük boy	0,0607	3,7023	7,9003	5,8772
Orta boy	1,0217	2,8425	7,5462	7,2428
Büyük boy	0,7688	6,5347	4,6127	6,2312
Dönemlik Ortalama(\bar{X})	0,6171	4,3598	6,6864	6,4504
Standart sapma(s)	0,4981	1,9319	1,8046	0,7087

Tablo 4.3’de dönemlere göre ortalama Pb miktarı verilmiştir. Şekil 4.4’e bakıldığında istavrit balığında Pb miktarının en düşük Mart 2013 döneminde, en yüksek miktarın ise Eylül 2013 döneminde olduğu bulunmuştur.



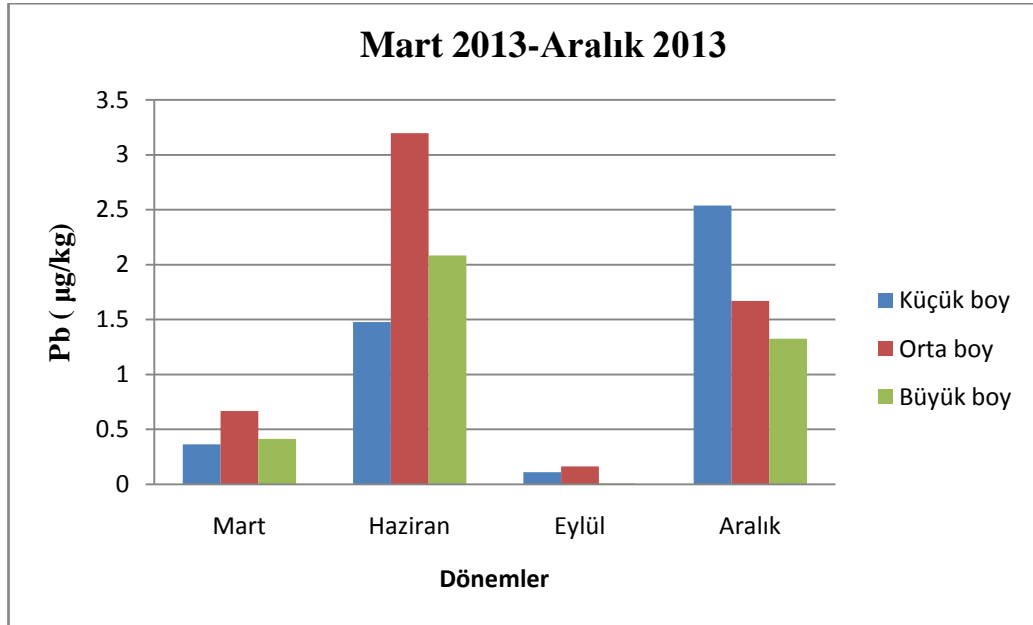
Şekil 4.4. İstavrit için dönemlere göre ortalama Pb miktarı ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

Mezgit balığının küçük boyu için Tablo 4.4’e bakıldığı zaman dönemlere göre en düşük olduğu değer Eylül 2013’de $0,1113 \mu\text{g}/\text{kg}$, en yüksek olduğu değer Aralık 2013’de $2,5390 \mu\text{g}/\text{kg}$ ’dır. Orta boyda dönemlere göre tablo incelendiğinde en düşük değer $0,1618 \mu\text{g}/\text{kg}$ ile Eylül 2013 dönemi ve en yüksek olduğu değer Haziran 2013’deki $3,1965 \mu\text{g}/\text{kg}$ değeridir.

Mezgit balığının büyük boyu için en düşük değer Eylül 2013 dönemindeki 0,0101 µg/kg değeri ve en yüksek değer ise Haziran 2013'deki 2,0838 µg/kg değeri olarak bulunmuştur.

Tablo 4.4.Mezgit için Mart 2013-Aralık 2013 dönemleri arasında boylara göre ortalama Pb miktarı (µg/kg)

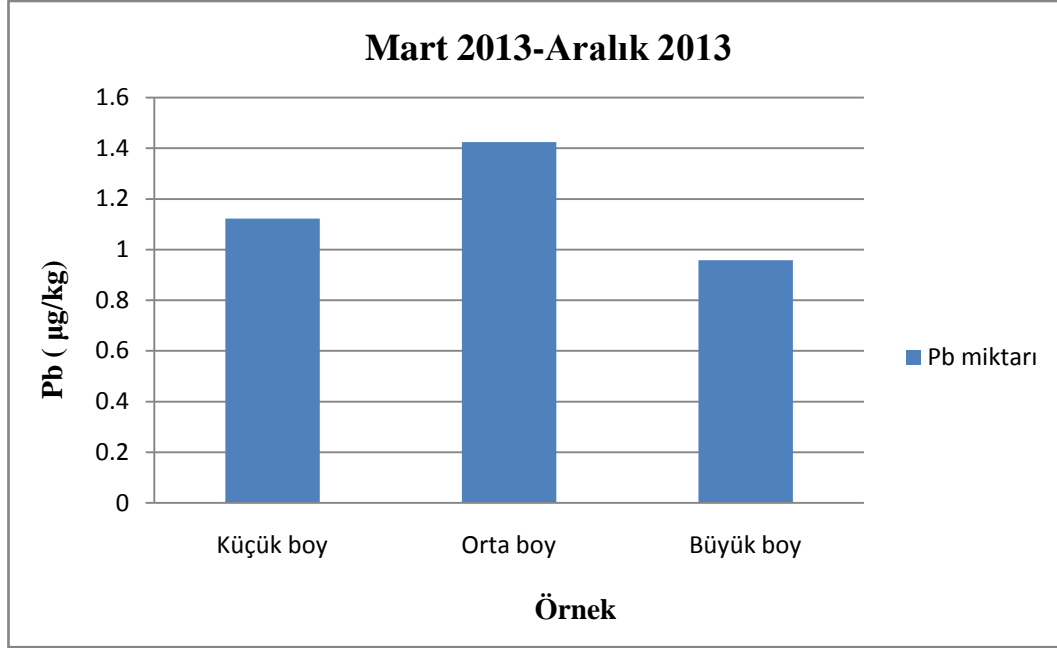
	Mart	Haziran	Eylül	Aralık	Ortalama Değer(\bar{X})	Standart Sapma(s)
Küçük boy	0,3642	1,4769	0,1113	2,5390	1,1229	1,1150
Orta boy	0,6676	3,1965	0,1618	1,6712	1,4243	1,3377
Büyük boy	0,4147	2,0838	0,0101	1,3251	0,9584	0,9302



Şekil 4.5.Mezgit için Mart 2013-Aralık 2013 dönemleri arasındaki Pb miktarı

Şekil 4.5'e baktığımızda mezgit balığı için Haziran 2013 döneminde orta boyda en yüksek Pb (µg/kg) değeri bulunmuştur. Eylül 2013 döneminde büyük boyda en düşük Pb(µg/kg) değeri ölçülmüştür.

Şekil 4.6’da boylara göre ortalama Pb değerlerine bakıldığında en yüksek değerin orta boy mezgıt ve en düşük değerinde büyük boy mezgıt balığında olduğu görülmektedir.



Şekil 4.6. Mezgıt için Mart 2013-Aralık 2013 dönemleri arasında boylara göre ortalama Pb miktarı

Tablo 4.5. Mezgıt için dönemlere göre Pb’ nin en düşük ve en yüksek olduğu miktar (µg/kg)

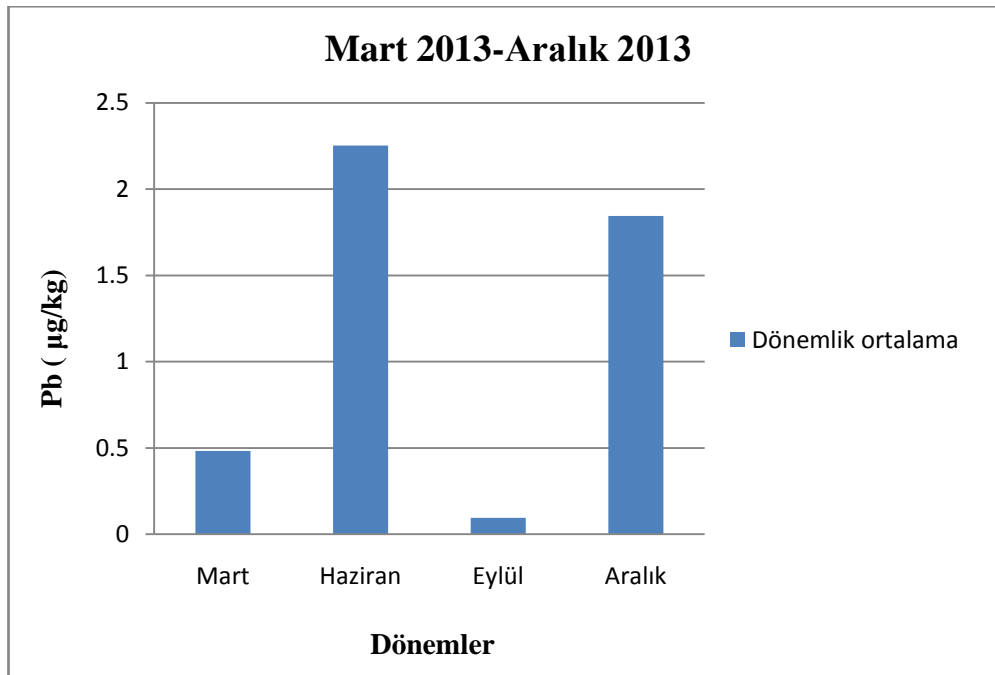
	Mart	Haziran	Eylül	Aralık
Pb (µg/kg)	0,3642- 0,6676	1,4769- 3,1965	0,0101- 0,1618	1,3251- 2,5390

Tablo 4.5’de mezgıt balığı için dönemlere göre kurşun miktarının en düşük ve en yüksek bulunduğu değerler verilmiştir.

Tablo 4.6.Mezgit için dönemlere göre ortalama Pb miktarı ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

	Mart	Haziran	Eylül	Aralık
Küçük boy	0,3642	1,4769	0,1113	2,5390
Orta boy	0,6676	3,1965	0,1618	1,6712
Büyük boy	0,4147	2,0838	0,0101	1,3251
Dönemlik Ortalama(\bar{X})	0,4822	2,2524	0,0944	1,8451
Standart Sapma(s)	0,1626	0,8721	0,0772	0,6254

Tablo 4.6’da dönemlere göre ortalama Pb miktarı verilmiştir. Şekil 4.7’ye bakıldığında mezgit balığında Pb miktarının en düşük Eylül 2013 döneminde, en yüksek miktarın ise Haziran 2013 döneminde olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.7.Mezgit için dönemlere göre ortalama Pb miktarı ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

Kurşun derişimi yaptığımız çalışmada 2013 yılında Marmara Denizi’nde avlanıp Gebze’deki ticari balıkçılardan satın alınan istavrit balığının 10-12 cm arasındaki küçük boyunda 4,3851 $\mu\text{g}/\text{kg}$ olarak; 12-14 cm arasındaki orta boyunda 4,6633 $\mu\text{g}/\text{kg}$ olarak; 14-16 cm arasındaki büyük boyunda 4,5368 $\mu\text{g}/\text{kg}$ olarak bulunmuştur.

Yine aynı yıl aynı yerden satın alınan mezzit balığının 14-16 cm arasındaki küçük boyunda 1,1229 µg/kg olarak; 16-18 cm arasındaki orta boyunda 1,4243 µg/kg olarak; 18-20 cm arasındaki büyük boyunda ise 0,9584 µg/kg olarak bulunmuştur. TGK'ya göre balıklarda maksimum kurşun derişiminin 0,4 µg/g olduğu ve çalışmada bizim bulduğumuz kurşun miktarlarının TGK için balıklarda bulunabilecek sınır değerin altında olduğu gözlenmiştir. WHO' ya göre yetişkinlerde günlük izin verilen miktar 214 µg, haftalık izin verilen miktar 3 mg'dır.

Balıkda kurşun tayininde GFAAS için enstrümental parametreler aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

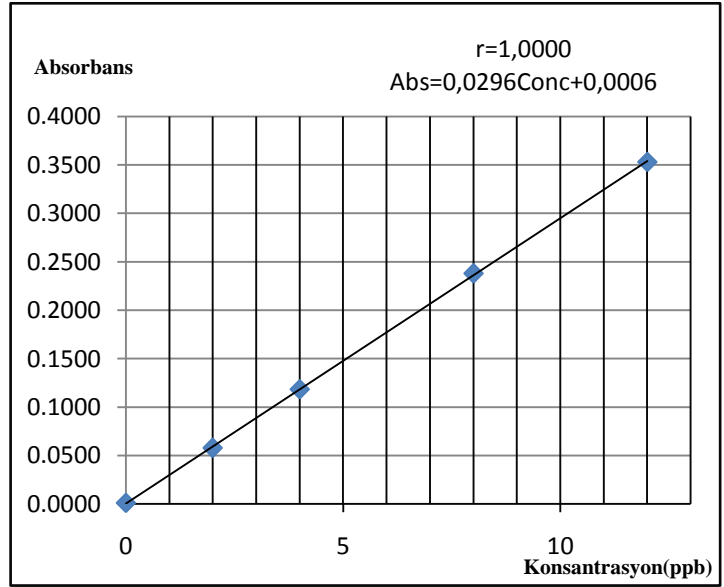
Çizelge 4.3.Balıkda kurşun analizi grafit fırın(pyrolytic graphite tube) programı

Basamak	Sıcaklık(°C)	ıkış süresi(s)	Kalış süresi(s)	Argon Akışı(L/dk)
1	150	5	20	1,0
2	250	5	10	1,0
3	300	5	10	1,0
4	300	2	3	0,0
5	1800	1	3	0,0

4.2. KADMIYUM (Cd) :

Kadmiyum metali için hazırlanan stok ve standart çözeltiler 2,0 µg/L; 4,0 µg/L; 8,0 µg/L ve 12 µg/L konsantrasyonlarda hazırlanmış ve 3'er okuma yapılarak konsantrasyon değerlerine karşılık gelen absorbans değerleri arasında grafik çizilmiştir. En küçük kareler yöntemine göre çizilen regresyon doğru denklemi, korelasyon katsayısı, eğim ve kesim noktası değerleri hesaplanmıştır. Doğrusallık çalışmasına ait verilerden korelasyon katsayısı kadmiyum için $r=1,0000$, kesim noktası $b=0,0006$ ve eğim değeri $m=0,0296$ olarak bulunmuştur. Konsantrasyona karşı absorbans değerleri grafiğe geçirildiğinde $y=0,0296x+0,0006$ doğru denklemi elde edilmiştir. Seyreltmelerde %0,5'lik HNO_3 kullanılmıştır.

Konsantrasyon	Absorbans
0	0,0010
2	0,0578
4	0,1184
8	0,2380
12	0,3532



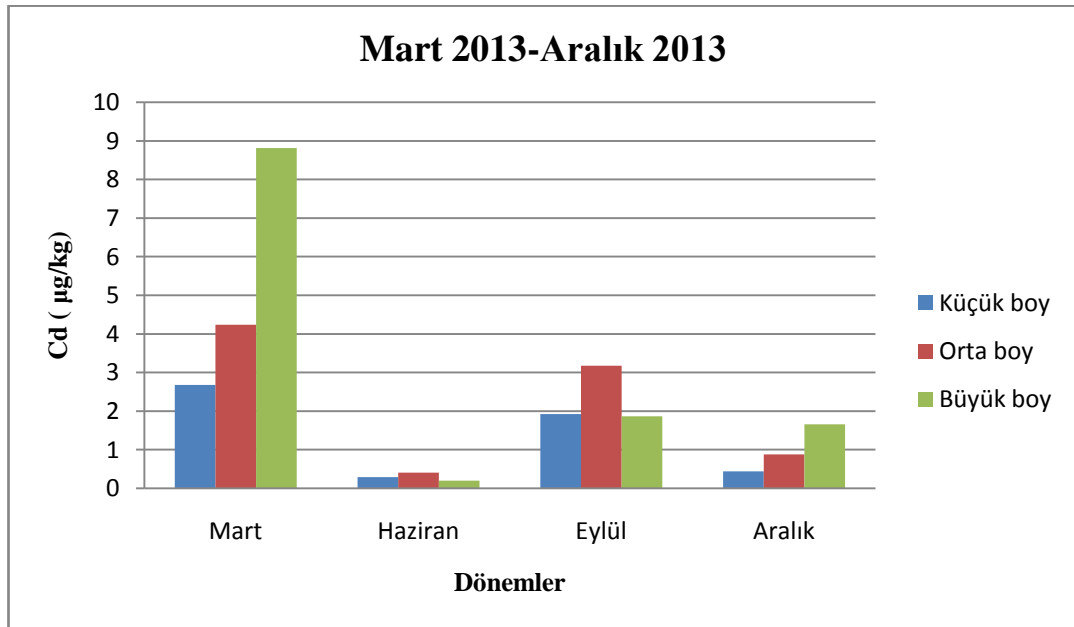
Şekil 4.8.Cd standardı kullanılarak çizilen kalibrasyon eğrisi

İstavrit balığının küçük boyu için Tablo 4.7'ye bakıldığı zaman dönemlere göre en düşük olduğu değer Haziran 2013'de 0,2943µg/kg, en yüksek olduğu değer Mart 2013'de 2,6765µg/kg, orta boyda dönemlere göre tablo incelendiğinde en düşük değer 0,4058 µg/kg ile Haziran 2013 dönemi ve en yüksek olduğu değer Mart 2013'deki 4,2376 µg/kg değeridir.

İstavrit balığının büyük boyu için en düşük değer Haziran 2013'de 0,1997 µg/kg değeri ve en yüksek değer ise Mart 2013'deki 8,8163µg/kg değeri olarak bulunmuştur.

Tablo 4.7.İstavrit için Mart 2013-Aralık 2013 dönemleri arasında boylara göre ortalama Cd miktarı (µg/kg)

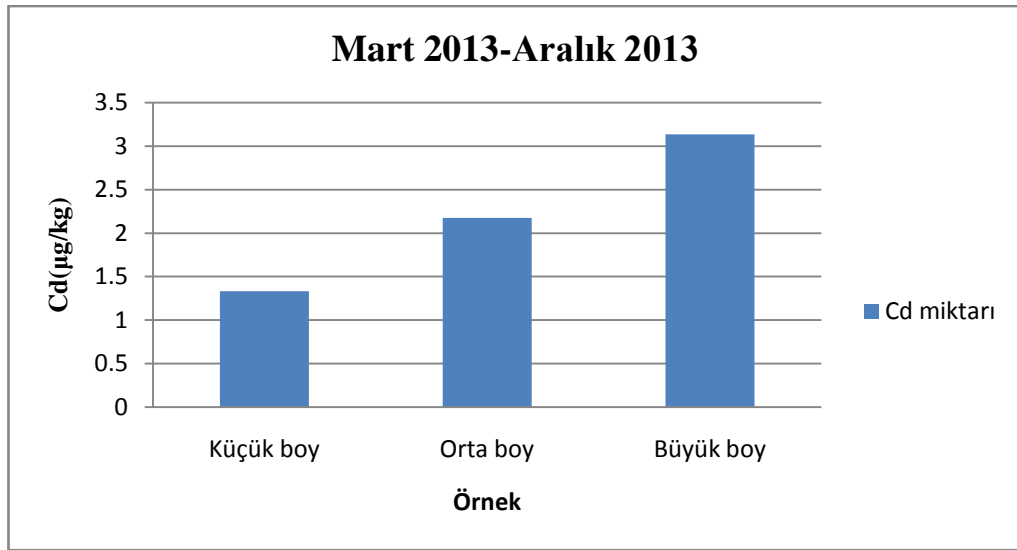
	Mart	Haziran	Eylül	Aralık	Ortalama Değer(\bar{X})	Standart Sapma(s)
Küçük boy	2,6765	0,2943	1,9196	0,4362	1,3317	1,1593
Orta boy	4,2376	0,4058	3,1732	0,8788	2,1738	1,8313
Büyük boy	8,8163	0,1997	1,8655	1,6560	3,1344	3,8597



Şekil 4.9.İstavrit için Mart 2013-Aralık 2013 dönemleri arasındaki Cd miktarı

Şekil 4.9'a baktığımızda istavrit balığı için Mart 2013 döneminde büyük boyda en yüksek Cd ($\mu\text{g}/\text{kg}$) değeri bulunmuştur. Haziran 2013 döneminde büyük boyda en düşük Cd ($\mu\text{g}/\text{kg}$) değeri ölçülmüştür.

Şekil 4.10'da boylara göre ortalama Cd değerlerine bakıldığında en yüksek değer büyük boy istavrit ve en düşük değerinde küçük boy istavrit balığında olduğu görülmektedir.



Şekil 4.10.İstavrit için Mart 2013-Aralık 2013 dönemleri arasında boylara göre ortalama Cd miktarı

Tablo 4.8.İstavrit için dönemlere Göre Cd' nin en düşük ve en yüksek olduğu miktar ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

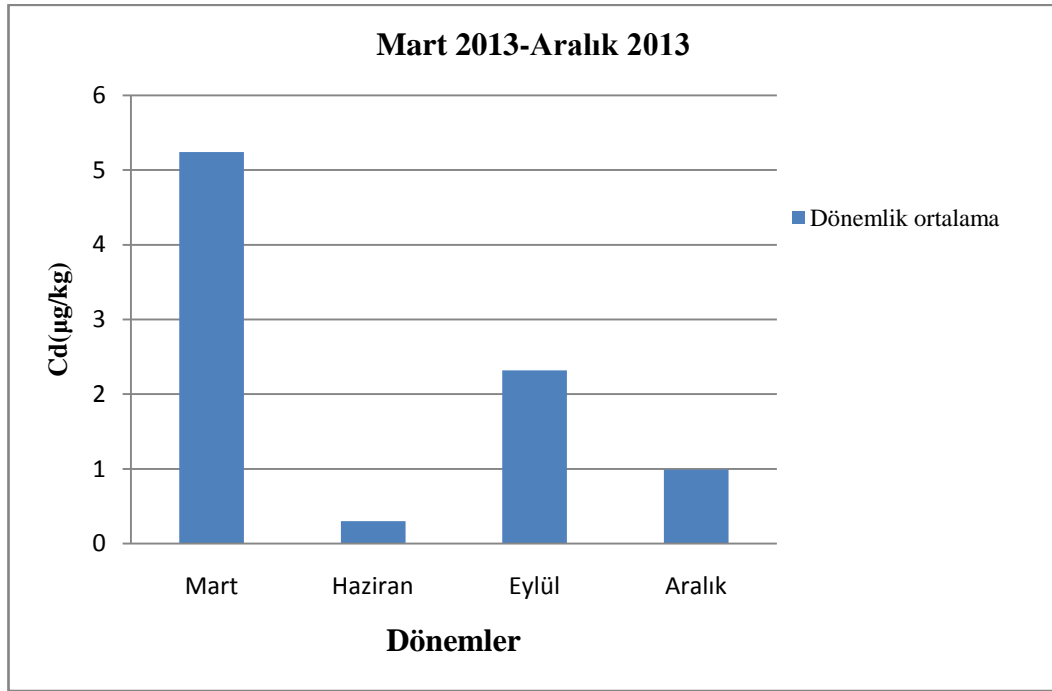
	Mart	Haziran	Eylül	Aralık
Cd ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	2,6765-8,8163	0,1997-0,4058	1,8655-3,1732	0,4362-1,6560

Tablo 4.8'de istavrit balığı için dönemlere göre Cd miktarının en düşük ve en yüksek bulunduğu değerler verilmiştir.

Tablo 4.9. İstavrit için dönemlere göre ortalama Cd miktarı ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

	Mart	Haziran	Eylül	Aralık
Küçük boy	2,6765	0,2943	1,9196	0,4362
Orta boy	4,2376	0,4058	3,1732	0,8788
Büyük boy	8,8163	0,1997	1,8655	1,6560
Dönemlik Ortalama(\bar{X})	5,2435	0,2999	2,3194	0,9903
Standart sapma(s)	3,1911	0,1032	0,7399	0,6175

Tablo 4.9’da dönemlere göre ortalama Cd miktarı verilmiştir. Şekil 4.11’e bakıldığında istavrit balığında Cd miktarının en düşük Haziran 2013 döneminde, en yüksek miktarın ise Mart 2013 döneminde olduğu bulunmuştur.



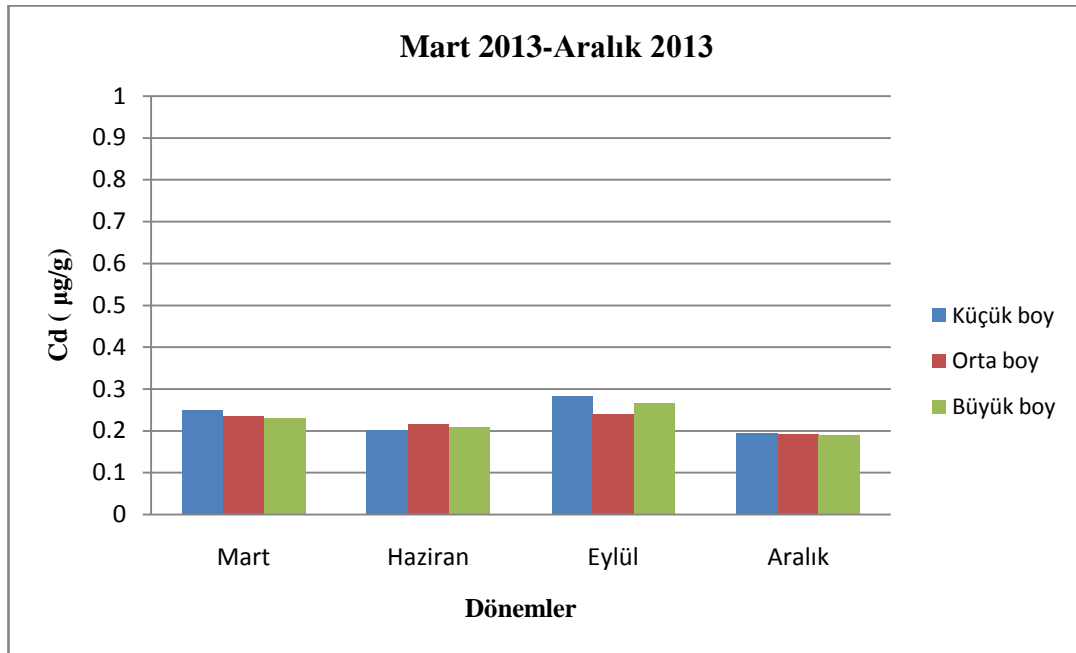
Şekil 4.11. İstavrit için dönemlere göre ortalama Cd miktarı ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

Mezgit balığının küçük boyu için Tablo 4.10’a bakıldığı zaman dönemlere göre en düşük olduğu değer Aralık 2013’de $0,1957 \mu\text{g}/\text{kg}$, en yüksek olduğu değer Eylül 2013’de $0,2836 \mu\text{g}/\text{kg}$ ’dır.

Orta boyda dönemlere göre tablo incelendiğinde en düşük değer 0,1923 µg/kg ile Aralık 2013 dönemi ve en yüksek olduğu değer Eylül 2013'deki 0,2396 µg/kg değeridir. Mezgıt balığının büyük boyu için en düşük değer Aralık 2013 dönemindeki 0,1889 µg/kg değeri ve en yüksek değer ise Eylül 2013'deki 0,2667 µg/kg değeri olarak bulunmuştur.

Tablo 4.10. Mezgıt için Mart 2013-Aralık 2013 dönemleri arasında boylara göre ortalama Cd miktarı (µg/kg)

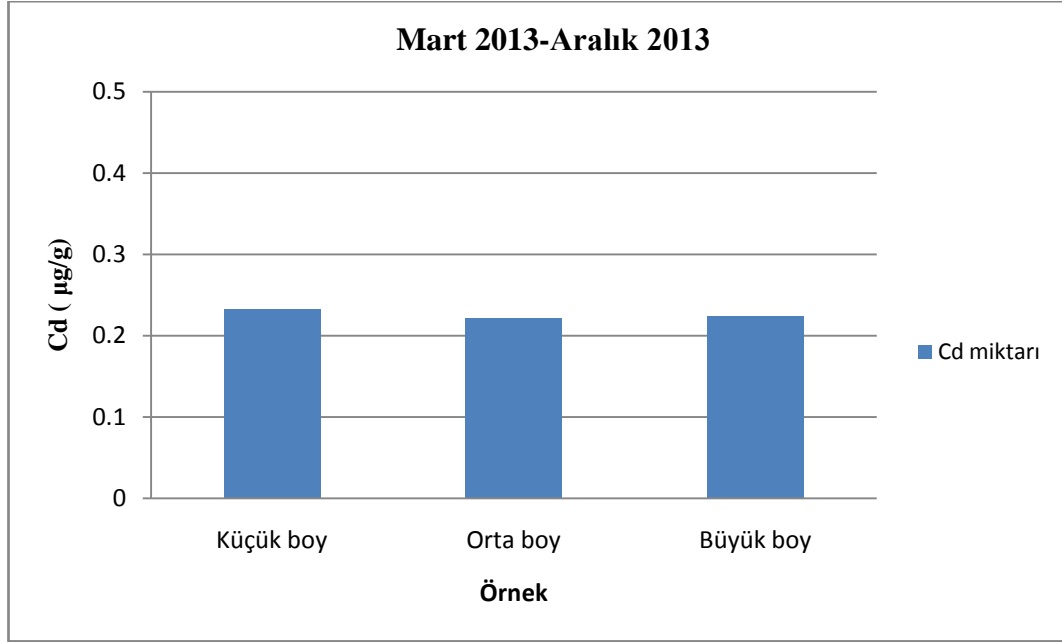
	Mart	Haziran	Eylül	Aralık	Ortalama Değer(\bar{X})	Standart Sapma(s)
Küçük boy	0,2498	0,2024	0,2836	0,1957	0,2329	0,0415
Orta boy	0,2362	0,2160	0,2396	0,1923	0,2210	0,0218
Büyük boy	0,2295	0,2092	0,2667	0,1889	0,2236	0,0332



Şekil 4.12. Mezgıt için Mart 2013-Aralık 2013 dönemleri arasındaki Cd miktarı

Şekil 4.12'ye baktığımızda mezgıt balığı için Eylül 2013 döneminde küçük boyda en yüksek Cd (µg/kg) değeri bulunmuştur. Aralık 2013 döneminde büyük boyda en düşük Cd (µg/kg) değeri ölçülmüştür.

Şekil 4.13’de boylara göre ortalama Cd değerlerine bakıldığında bütün boyların birbirine çok yakın olduğu görülmekle beraber en yüksek değer küçük boy mezgit ve en düşük değer orta boy mezgit balığında olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.13.Mezgit için Mart 2013-Aralık 2013 dönemleri arasında boylara göre ortalama Cd miktarı

Tablo 4.11.Mezgit için dönemlere Göre Cd’ nin en düşük ve en yüksek olduğu miktar (µg/kg)

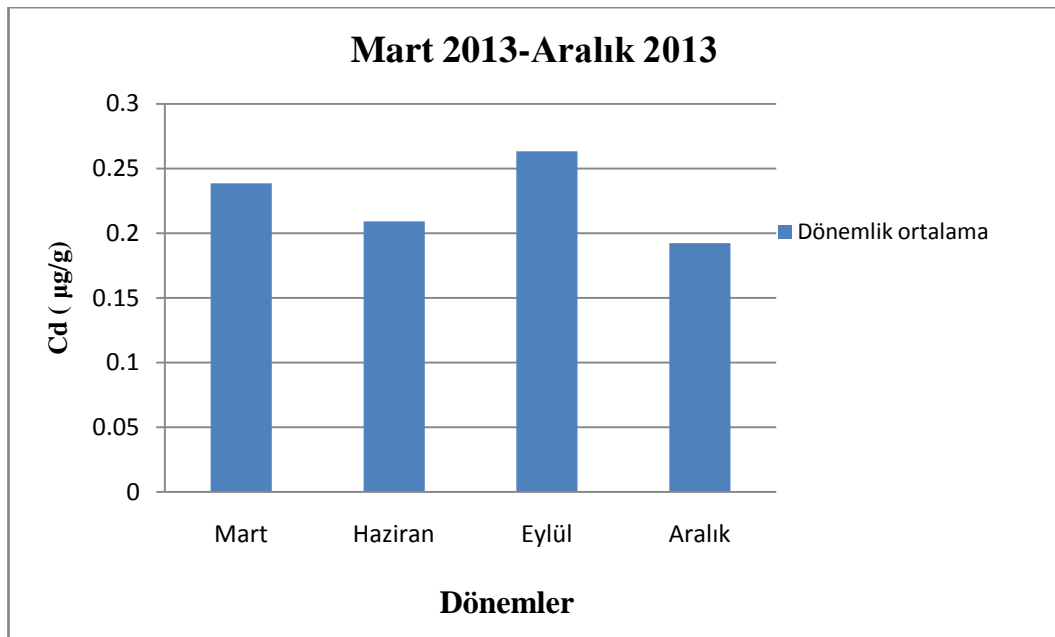
	Mart	Haziran	Eylül	Aralık
Cd (µg/kg)	0,2295- 0,2498	0,2024- 0,2160	0,2396- 0,2836	0,1889- 0,1957

Tablo 4.11’de mezgit balığı için dönemlere göre kadmiyum miktarının en düşük ve en yüksek bulunduğu değerler verilmiştir.

Tablo 4.12.Mezgit için dönemlere göre ortalama Cd miktarı ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

	Mart	Haziran	Eylül	Aralık
Küçük boy	0,2498	0,2024	0,2836	0,1957
Orta boy	0,2362	0,2160	0,2396	0,1923
Büyük boy	0,2295	0,2092	0,2667	0,1889
Dönemlik Ortalama(\bar{X})	0,2385	0,2092	0,2633	0,1923
Standart sapma(s)	0,0103	0,0068	0,0222	0,0034

Tablo 4.12’de dönemlere göre ortalama Cd miktarı verilmiştir. Şekil 4.14’e bakıldığında mezgit balığında Cd miktarının en düşük Aralık 2013 döneminde, en yüksek miktarın ise Eylül 2013 döneminde olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.14.Mezgit için dönemlere göre ortalama Cd miktarı ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

Kadmiyum derişimi yaptığımız çalışmada 2013 yılında Marmara Denizi’nde avlanıp Gebze’deki ticari balıkçılardan satın alınan istavrit balığının 10-12 cm arasındaki küçük boyunda 1,3316 $\mu\text{g}/\text{kg}$ olarak; 12-14 cm arasındaki orta boyunda 2,1738 $\mu\text{g}/\text{kg}$ olarak; 14-16 cm arasındaki büyük boyunda 3,1344 $\mu\text{g}/\text{kg}$ olarak bulunmuştur.

Yine aynı yıl aynı yerden satın alınan mezzit balığının 14-16 cm arasındaki küçük boyunda 0,2329 µg/kg olarak; 16-18 cm arasındaki orta boyunda 0,2210 µg/kg olarak; 18-20 cm arasındaki büyük boyunda ise 0,2236 µg/kg olarak bulunmuştur. TGK'ya göre balıklarda maksimum kadmiyum derişiminin 0,1 µg/g olduğu ve çalışmada bizim bulduğumuz kadmiyum miktarlarının TGK için balıklarda bulunabilecek sınır değerin altında olduğu gözlenmiştir. WHO' ya göre yetişkinlerde haftalık izin verilen miktar 0,5 mg'dır.

Balıkda kadmiyum tayininde GFAAS için enstrümental parametreler aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

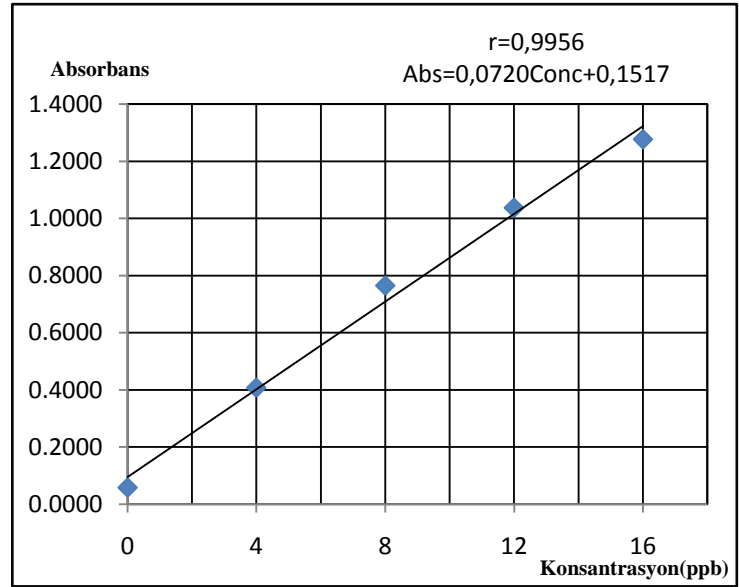
Çizelge 4.4.Balıkda kadmiyum analizi grafit fırın(pyrolytic graphite tube) programı

Basamak	Sıcaklık(°C)	Çıkış süresi(s)	Kalış süresi(s)	Argon Akışı(L/dk)
1	150	5	20	1,0
2	250	5	10	1,0
3	300	5	10	1,0
4	300	2	3	0,0
5	1500	1	3	0,0

4.3. MANGAN (Mn) :

Mangan metali için hazırlanan stok ve standart çözeltiler 2,0 µg/L; 4,0 µg/L; 8,0 µg/L; 12 µg/L ve 16 µg/L konsantrasyonlarda hazırlanmış ve 3'er okuma yapılarak konsantrasyon değerlerine karşılık gelen absorbans değerleri arasında grafik çizilmiştir. En küçük kareler yöntemine göre çizilen regresyon doğru denklemi, korelasyon katsayısı, eğim ve kesim noktası değerleri hesaplanmıştır. Doğrusallık çalışmasına ait verilerden korelasyon katsayısı mangan için $r=0,9956$, kesim noktası $b=0,1517$ ve eğim değeri $m=0,0720$ olarak bulunmuştur. Konsantrasyona karşı absorbans değerleri grafiğe geçirildiğinde $y=0,0720x+0,1517$ doğru denklemi elde edilmiştir. Seyreltmelerde %0,5'lik HNO_3 kullanılmıştır.

Konsantrasyon	Absorbans
0	0,0582
4	0,4074
8	0,7652
12	1,0370
16	1,2766



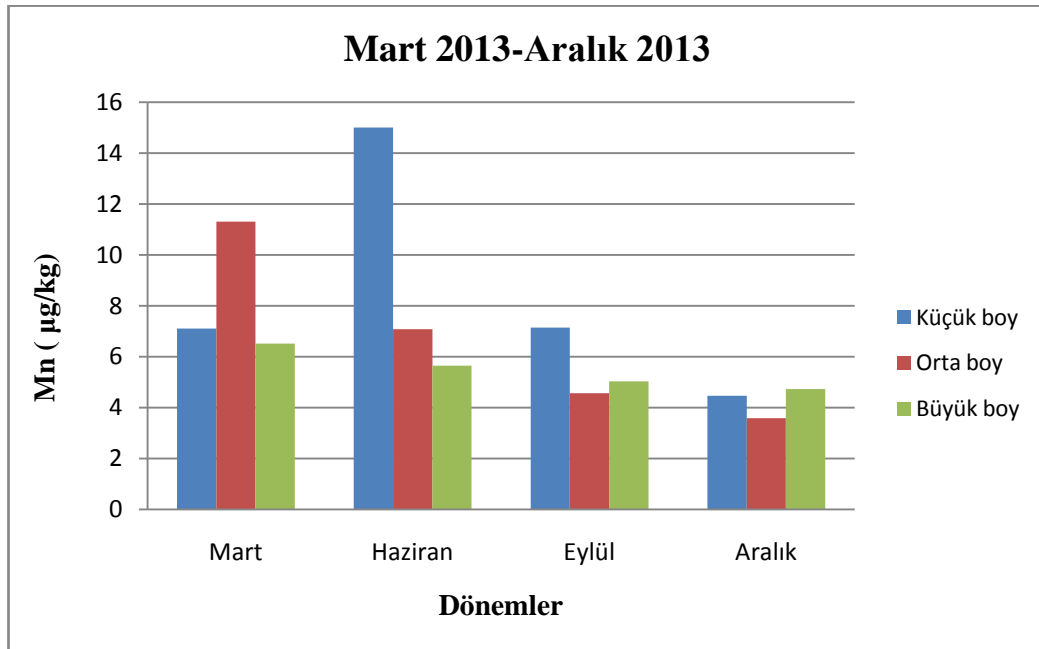
Şekil 4.15.Mn standardı kullanılarak çizilen kalibrasyon eğrisi

İstavrit balığının küçük boyu için Tablo 4.13'e bakıldığı zaman dönemlere göre en düşük olduğu değer Aralık 2013'de 4,4690 µg/kg, en yüksek olduğu değer Haziran 2013'de 15,0045 µg/kg'dır. Orta boyda dönemlere göre tablo incelendiğinde en düşük değer 3,5882 µg/kg ile Aralık 2013 dönemi ve en yüksek olduğu değer Mart 2013'deki 11,3037 µg/kg değeridir.

İstavrit balığının büyük boyu için en düşük değer Aralık 2013'de 4,7274 µg/kg değeri ve en yüksek değer ise Mart 2013'deki 6,5111 µg/kg değeri olarak bulunmuştur.

Tablo 4.13.İstavrit için Mart 2013-Aralık 2013 dönemleri arasında boylara göre ortalama Mn miktarı (µg/kg)

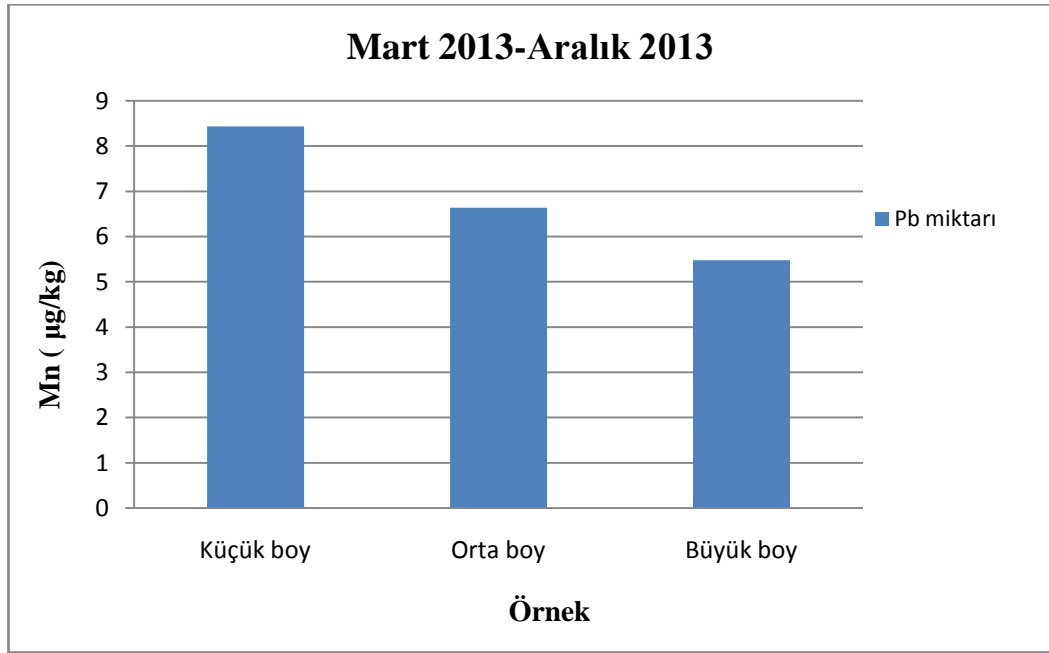
	Mart	Haziran	Eylül	Aralık	Ortalama Değer(\bar{X})	Standart Sapma(s)
Küçük boy	7,1070	15,0045	7,1473	4,4690	8,4320	4,5574
Orta boy	11,3037	7,0862	4,5621	3,5882	6,6350	3,4438
Büyük boy	6,5111	5,6428	5,0302	4,7274	5,4779	0,7871



Şekil 4.16.İstavrit için Mart 2013-Aralık 2013 dönemleri arasındaki Mn miktarı

Şekil 4.16'ya baktığımızda istavrit balığı için Haziran 2013 döneminde küçük boyda en yüksek Mn ($\mu\text{g}/\text{kg}$) değeri bulunmuştur. Aralık 2013 döneminde orta boyda en düşük Mn ($\mu\text{g}/\text{kg}$) değeri ölçülmüştür.

Şekil 4.17'de boylara göre ortalama Mn değerlerine bakıldığında en yüksek değer küçük boy istavrit ve en düşük değerinde büyük boy istavrit balığında olduğu görülmektedir.



Şekil 4.17.İstavrit için Mart 2013-Aralık 2013 dönemleri arasında boylara göre ortalama Mn miktarı

Tablo 4.14.İstavrit için dönemlere göre Mn' nin en düşük ve en yüksek olduğu miktar ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

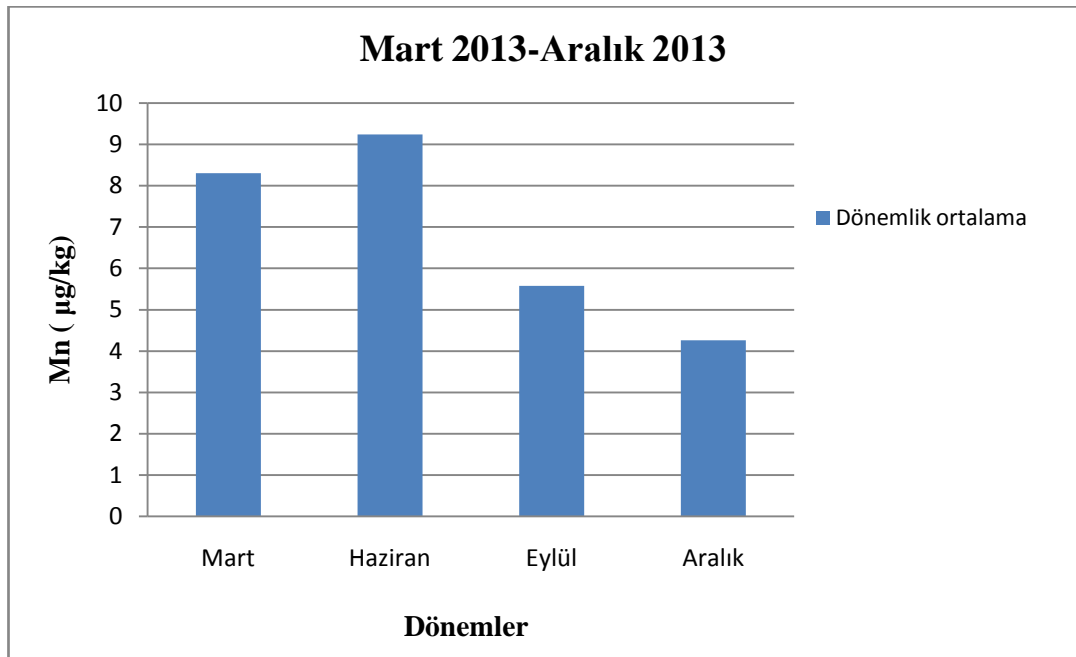
	Mart	Haziran	Eylül	Aralık
Mn ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	6,5111-11,3037	5,6428-15,0045	4,5621-7,1473	3,5882-4,7274

Tablo 4.14'de istavrit balığı için dönemlere göre Mn miktarının en düşük ve en yüksek bulunduğu değerler verilmiştir

Tablo 4.15.İstavrit için dönemlere göre ortalama Mn miktarı ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

	Mart	Haziran	Eylül	Aralık
Küçük boy	7,1070	15,0045	7,1473	4,4690
Orta boy	11,3037	7,0862	4,5621	3,5882
Büyük boy	6,5111	5,6428	5,0302	4,7274
Dönemlik Ortalama(\bar{X})	8,3073	9,2445	5,5799	4,2615
Standart sapma(s)	2,6120	5,0402	1,3775	0,5973

Tablo 4.15’de dönemlere göre ortalama Mn miktarı verilmiştir. Şekil 4.18’e bakıldığında istavrit balığında Mn miktarının en düşük Aralık 2013 döneminde, en yüksek miktarın ise Haziran 2013 döneminde olduğu bulunmuştur.



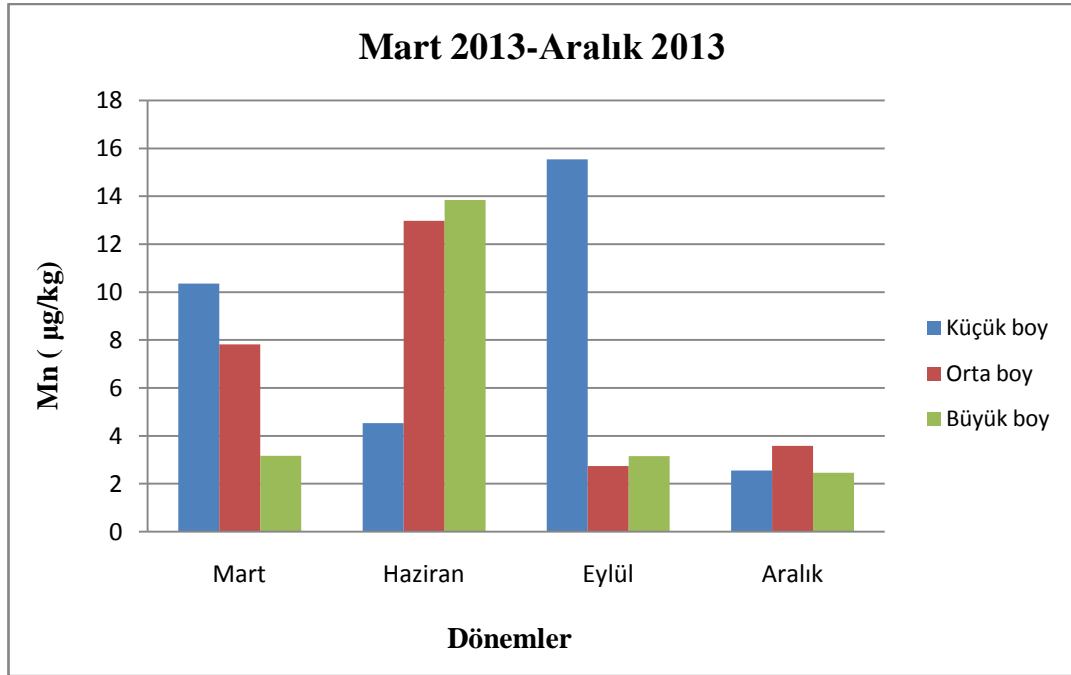
Şekil 4.18.İstavrit için dönemlere göre ortalama Mn miktarı ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

Mezgit balığının küçük boyu için Tablo 4.16’ya bakıldığı zaman dönemlere göre en düşük olduğu değer Aralık 2013’de 2,5478 $\mu\text{g}/\text{kg}$, en yüksek olduğu değer Eylül 2013’de 15,5352 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ’dır. Orta boyda dönemlere göre tablo incelendiğinde en düşük değer 2,7422 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ile Eylül 2013 dönemi ve en yüksek olduğu değer Haziran 2013’deki 12,9777 $\mu\text{g}/\text{kg}$ değeridir.

Mezgit balığının büyük boyu için en düşük değer Aralık 2013 dönemindeki 2,4533 µg/kg değeri ve en yüksek değer ise Haziran 2013'deki 13,8432 µg/kg değeri olarak bulunmuştur.

Tablo 4.16.Mezgit için Mart 2013-Aralık 2013 dönemleri arasında boylara göre ortalama Mn miktarı (µg/kg)

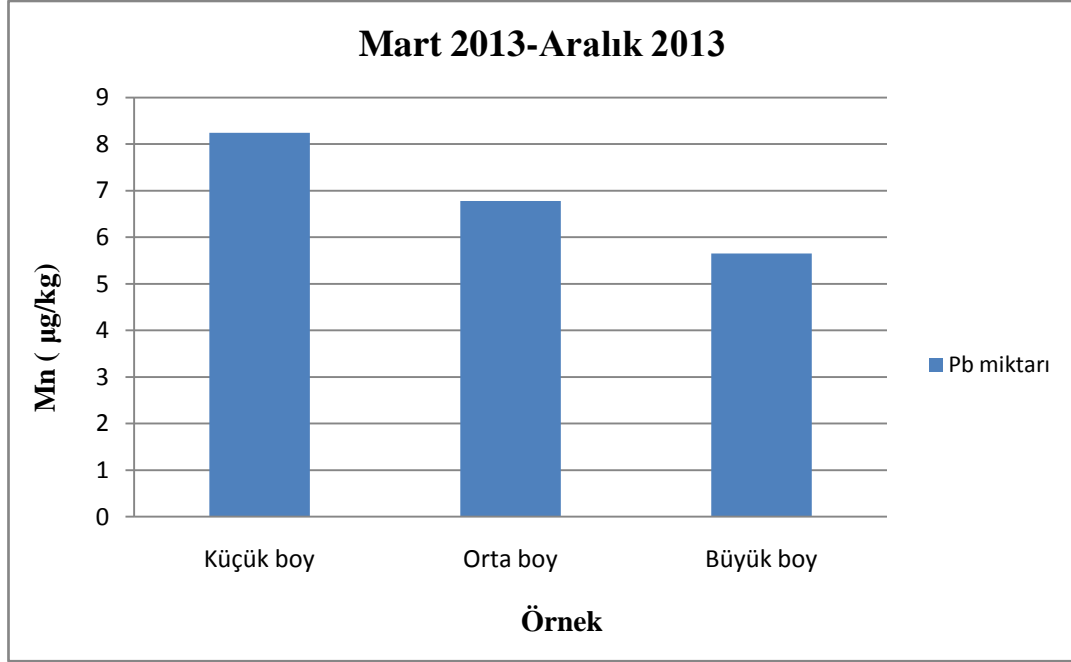
	Mart	Haziran	Eylül	Aralık	Ortalama Değer(\bar{X})	Standart sapma(s)
Küçük boy	10,3619	4,5273	15,5352	2,5478	8,2430	5,8852
Orta boy	7,8169	12,9777	2,7422	3,5799	6,7792	4,6915
Büyük boy	3,1715	13,8432	3,1493	2,4533	5,6543	5,4694



Şekil 4.19.Mezgit için Mart 2013-Aralık 2013 dönemleri arasındaki Mn miktarı

Şekil 4.19'a baktığımızda mezgit balığı için Eylül 2013 döneminde küçük boyda en yüksek Mn (µg/kg) değeri bulunmuştur. Aralık 2013 döneminde büyük boyda en düşük Mn (µg/kg) değeri ölçülmüştür.

Şekil 4.20’de boylara göre ortalama Mn değerlerine bakıldığında en yüksek değer küçük boy mezgıt ve en düşük değerinde büyük boy mezgıt balığında olduğu görülmektedir.



Şekil 4.20. Mezgıt için Mart 2013-Aralık 2013 dönemleri arasında boylara göre ortalama Mn miktarı

Tablo 4.17. Mezgıt için dönemlere göre Mn’ nin en düşük ve en yüksek olduğu miktar (µg/kg)

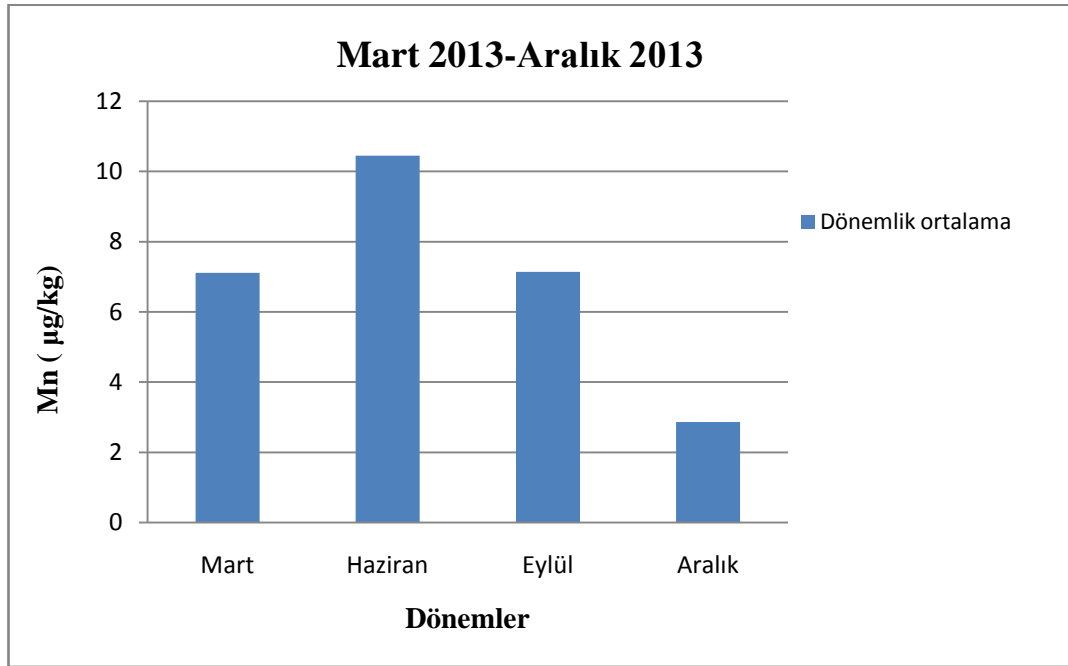
	Mart	Haziran	Eylül	Aralık
Mn (µg/kg)	3,1715-10,3619	4,5273-13,8432	2,7422-15,5352	2,4533-3,5799

Tablo 4.17’de mezgıt balığı için dönemlere göre mangan miktarının en düşük ve en yüksek bulunduğu değerler verilmiştir.

Tablo 4.18.Mezgit için dönemlere göre ortalama Mn miktarı ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

	Mart	Haziran	Eylül	Aralık
Küçük boy	10,3619	4,5273	15,5352	2,5478
Orta boy	7,8169	12,9777	2,7422	3,5799
Büyük boy	3,1715	13,8432	3,1493	2,4533
Dönemlik Ortalama(\bar{X})	7,1168	10,4494	7,1422	2,8603
Standart sapma(s)	3,6460	5,1469	7,2714	0,6250

Tablo 4.18’de dönemlere göre ortalama Mn miktarı verilmiştir. Şekil 4.21’e bakıldığında mezgit balığında Mn miktarının en düşük Aralık 2013 döneminde, en yüksek miktarın ise Haziran 2013 döneminde olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.21.Mezgit için dönemlere göre ortalama Mn miktarı ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

Mangan derişimi yaptığımız çalışmada 2013 yılında Marmara Denizi’nde avlanıp Gebze’deki ticari balıkçılardan satın alınan istavrit balığının 10-12 cm arasındaki küçük boyunda 8,4320 $\mu\text{g}/\text{kg}$ olarak; 12-14 cm arasındaki orta boyunda 6,6350 $\mu\text{g}/\text{kg}$ olarak; 14-16 cm arasındaki büyük boyunda 5,4779 $\mu\text{g}/\text{kg}$ olarak bulunmuştur.

Yine aynı yıl aynı yerden satın alınan mezzit balığının 14-16 cm arasındaki küçük boyunda 8,2430 µg/kg olarak; 16-18 cm arasındaki orta boyunda 6,7792 µg/kg olarak; 18-20 cm arasındaki büyük boyunda ise 5,6543 µg/kg olarak bulunmuştur. TGK'ya göre balıklarda maksimum mangan miktarı ile ilgili bilgi verilmemiştir. WHO'ya göre yetişkinlerde günlük izin verilen miktar 2-9 mg'dır.

Balıkda mangan tayininde GFAAS için enstrümental parametreler aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 4.5.Balıkda mangan analizi grafit fırın(pyrolytic graphite tube) programı

Basamak	Sıcaklık(°C)	Çıkış süresi(s)	Kalış süresi(s)	Argon Akışı(L/dk)
1	150	5	20	1,0
2	250	5	10	1,0
3	600	5	10	1,0
4	600	2	3	0,0
5	2300	1	3	0,0

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Balıklar önemli besin kaynağı olmaları yanında ekonomik açıdan da önemlidir. Denizlerin kirlenmesiyle birlikte deniz canlılarından olan balıklarda biriken toksik maddeler balıkların tüketilmesiyle insanlara ulaşmaktadır. Bu toksik maddeler insan sağlığını önemli derecede etkilemektedir. Bu nedenle özellikle evsel atıkların ve endüstrileşmenin oldukça yaygın olduğu Marmara Denizi kıyılarında avlanan önemli besin kaynağı balıkların ağır metal seviyelerine bakılma ihtiyacı duyulmuştur.

Bu çalışmada Mart 2013 ile Aralık 2013 tarihleri arasında Marmara Denizi'nde avlanıp Gebze balıkçılarından satın alınan istavrit balığı 10-12 cm, 12-14 cm, 14-16 cm olmak üzere küçük, orta ve büyük boy olarak ayrılmıştır. Aynı tarihler arasında Marmara Denizi'nde avlanıp yine aynı yerden satın alınan mezigit balığı 14-16 cm, 16-18 cm, 18-20 cm olmak üzere küçük, orta ve büyük boy olarak ayrılmış ve iki balık türü de yaş yakma yöntemi kullanılarak analize hazırlanmıştır. Kurşun, kadmiyum ve mangan düzeyleri grafit fırın yardımıyla atomik absorpsiyon spektrofotometre cihazı kullanılarak tespit edilmiştir.

Bu çalışmada demarsal (orta su balığı) tip balık olan istavrit balığının bütün boyları için bulduğumuz kurşun metal miktarı dönemlere göre değerlendirildiğinde palejik(dip balığı) tip balık olan mezigit balığının bütün boyları için bulduğumuz kurşun metal miktarından daha yüksektir. Fakat insan sağlığı açısından balıklarda bulunması gereken WHO'ya göre kabul edilen limit değerler içerisinde bulunmuştur.

Aynı şekilde kadmiyum metal miktarı dönemlere göre değerlendirildiğinde yine istavrit balığında mezigit balığına göre daha yüksektir fakat insan sağlığı açısından balıklarda bulunması gereken WHO'ya göre kabul edilen limit değerler içerisinde bulunmuştur.

Yine aynı şekilde mangan metal miktarı dönemlere göre değerlendirildiğinde ise mezigit balığında istavrit balığına göre daha yüksektir fakat WHO'ya göre yetişkinler için günlük izin verilen limit değerlerin arasındadır.

Bu çalışmada bulunan ağır metal miktarlarının çalışılan dönemler için insan sağlığı açısından bir tehdit unsuru olmadığı saptanmıştır. Fakat çevre kirliliğinde önemli bir katkı payına sahip olan ağır metallerden kurşun, kadmiyum ve manganın trafik ve

endüstrileşmenin oldukça yaygın olduğu Marmara Denizi kıyılarında avlanan istavrit ve mezzit balığında çeşitli miktarlarda bulunmuştur.

Yaptığımız bu çalışma bize göstermiştir ki bulduğumuz sonuçlar şuan için insan sağlığını tehdit etmezken nüfusun hızla çoğaldığı Marmara Bölgesi için var olan deniz kirliliğinin önlem alınmadığı takdirde giderek artması sonucuna bağlı olarak yakın zamanda sağlık açısından tehdit unsuru haline gelecektir.

6. KAYNAKLAR

- Akkaya E. Marmara denizinin mevcut kirlenme durumu ve çözüm önerileri. I.Ulusal Çevre Kongresi, Sivas; 2004; 287-288-292.
- Akten N. "The Strait of Istanbul (Bosphorus): The seaway separating the continents with its dense shipping traffic". Turkish Journal of Marine Sciences, Published by Institute of Marine Sciences and Management, University of Istanbul, Türkiye; 2003; 9-(3):250-263.
- Anonim, Su Ürünleri Kanunu ve Su Ürünleri Yönetmeliği, Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı, Ankara; 2002; 63-78.
- Artüz I. Deniz kirlenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi Gemi İnşaatı ve Deniz Bilimleri Fakültesi Yayınları, 1992, İstanbul.
- Artüz L. Marmara'da mavi denizaneleri. Cumhuriyet Bilim-Teknik, 2002; sayı: 764.
- Atasoy E, Erdem Ü, Cebeci M, Yerli B. Marmara denizi mezzit (Merlangius merlangus euxinus Nordmann, 1840) balığının bazı biyolojik özellikleri. E. U. Journal of Fisheries & Aquatic Sciences, 2006; 23(1/1): 33-37.
- Aydın İ, Eroğlu O, Küçük E. Karadeniz' in demersal balıkları. SUMAE Yunus Araştırma Bülteni, 2008; 8:2.
- Benli H. A, Uslu O. Deniz Kaynaklarının Yönetimi ve Kirlilik Kontrolü. Ulusal Çevre Eylem Planı, Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı, 1998.
- Baykut F. A, Baykut S. Çevre Kirlenme ve Koruma. Mühendislik Fakültesi Yayınları, İstanbul,1987; 73:120-140.

- Bryan G. Heavy metal contamination in the sea in. R.Johnston Mar. Poll. Academic Press Mc. London, 1976; 185-302.
- Dean J.G, Bosqui F.L. And Lanouette V.H. Removing heavy metals from waste water. Environ Science Technollogy, 1972; 6: 518-522.
- Demirkol O, Aktaş N. Tekirdağ açıklarından ve İzmit körfezinden avlanan istavrit balıklarında ağır metal birikimi üzerine bir araştırma. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Mühendislik Bilimleri Dergisi, 2002;8(2):205-209.
- DPT: Su Ürünleri ve Su Ürünleri Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu, T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı, Ankara, 2014; Yayın No: KB:2871-ÖİK:721.
- Förstner G, Wittmann T. Metal pollution in the aquatic environment. NewYork Springer Verlag, USA, 1981;3(21):271-318.
- Gündüz T. İnrümental Analiz Kitabı, Gazi Büro Kitabevi, Ankara; 2002, s:599.
- Howard G.J, John H. D. Fundamental toxicology for chemists. UK: Royal Society of Chemistry Information Services, Cambridge; 1996.
- John H. D. Heavy metals a meaningless term. IUPAC Technical Report, Pure and Applied Chemistry, 2002;74:793-807.
- Kahvecioğlu Ö, Kartal G, Güven A, Timur S. Metallerin çevresel etkileri, İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul, 2002;1-10.
- Kargın E, Erdem C. Bakır-çinko etkileşiminde *Tilapia nilotica* (L.)'nın karaciğer, solungaç ve kas dokularındaki metal birikimi. Doga Tr. J. of Zoology, 1992;16:343-348.

Kolakowska A, Czerniejewska-Surma B, Kwiatkowska L. Seasonal variation in properties of muscle lipids of herring (*Clupea harengus membras*), Pelagic Fish. The Resource and its Exploitation, Diamond Jubilee Conference, Torry Research Station, Aberdeen, Sept. 1989; Poster paper:27-29.

Polat H, Ergün H. Karadeniz'in pelajik balıkları. SÜMAE, Yunus Araştırma Bülteni, Mart 2008; 8:1.

Skoog D.A, Holler F.J, Nieman T.A.Principles of Instrumental Analysis. Harcourt College Publishers, 1998; Fifth Edition, 0-03-002078-6: 206-226.

Slastenenko E, Svetovidov A.N. Fishes of The Black Sea, Nauka Press, Leningrad, 1956: Rusça'dan çeviren; Altan H.E, E.B.K. Karadeniz havzası balıkları. Umum Müdürlüğü, İstanbul; 1964, s:550-711.

Tanak A. G. Samsun Çevresinde Yetişen Bazı Yeşil Bitkilerdeki Ağır Metallerin Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun; 2006,s:63

Topçuoğlu S, Kırbaşoğlu Ç, Güngör N. Environment International. 2002;27:521-526

TÜİK (Türkiye İstatistik Kurumu). Su Ürünleri İstatistikleri; 2014, Sayı: 18731

Taşdemir Y. Marmara Denizi: Kirleticiler ve çevre açısından alınabilecek tedbirler. Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 2002;7:1.

Yücel A. Ders Notları. Et ve Su Ürünleri Teknolojisi, Uludağ Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bursa; 1993.

7. ÖZGEÇMİŞ

Adı	Murat	Soyadı	Topkaya
Doğum Yeri	Ardahan	Doğum Tarihi	05.08.1987
Uyruğu	T.C.	Tel	0535 524 00 68
E-mail	mosoley@hotmail.com		

Eğitim Düzeyi

	Mezun Olduğu Kurumun Adı	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	-	-
Lisans	Ondokuz Mayıs Üniversitesi-Kimya Öğretmenliği	2009
Lise	Gebze Lisesi	2004

İş Deneyimi

Görevi	Kurum	Süre (yıl-yıl)
Fen ve Tek. Öğretmeni	Tuzla Bel.-Bilgievleri	2014-devam
Sınıf Öğretmeni	Gebze Ertuğrulgazi İ.O.	2013 - 2014
Fen ve Tek. Öğretmeni	Gebze Kirazpınar İ.Ö.O.	2012 - 2013

Yabancı Dil	Okuduğunu Anlama*	Okuma*	Yazma*
İngilizce	Orta	Orta	Orta
-	-	-	-

Yabancı Dil Sınav Notu

YDS	ÜDS	IELTS	TOEFL IBT	TOEFL PBT	TOEFL CBT	FCE	CAE	CPE
-	-	-	-	-	-	-	-	-

	Sayısal	Eşit Ağırlık	Sözel
Ales Puanı	75.7	75.2	63.8

Bilgisayar Bilgisi

Program	Kullanma Becerisi*
MS Office	İyi

*Çok iyi, iyi, orta, zayıf olarak değerlendiriniz.