

ENNE BARAJI'NDA YAŞAYAN BALIKLARDA
AĞIR METAL BİRİKİMİNİN ARAŞTIRILMASI

Esengül KÖSE

Yüksek Lisans Tezi

Biyoloji Anabilim Dalı

Şubat - 2007

ENNE BARAJI'NDA YAŞAYAN BALIKLARDA AĞIR METAL BİRİKİMİNİN
ARAŞTIRILMASI

Esengül KÖSE

Dumlupınar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Biyoloji Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Kazim UYSAL

Şubat - 2007

KABUL ve ONAY SAYFASI

Esengül KÖSE'nin YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı ENNE BARAJI'NDA YAŞAYAN BALIKLARDA AĞIR METAL BİRİKİMİNİN ARAŞTIRILMASI başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

22/02/2007

Üye : Yrd. Doç. Dr. Kazim UYSAL

Üye : Yrd. Doç. Dr. N. Akantı BİNGÖL

Üye : Yrd. Doç Dr. Mediha CANBEK

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. M. Sabri ÖZYURT
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ENNE BARAJI'NDA YAŞAYAN BALIKLARDA AĞIR METAL BİRİKİMİNİN ARAŞTIRILMASI

Esengül KÖSE

Biyoloji Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2007

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Kazim UYSAL

ÖZET

Ilıca Kaplıcası (Kütahya) suları ile beslenen Enne Baraj Gölü'nde yaşayan *Carassius carassius* Linnaeus, 1758, *Chondrostoma nasus* Linnaeus, 1758, *Leuciscus cephalus* Linnaeus, 1758, *Alburnus alburnus* Linnaeus, 1758, *Cyprinus carpio* Linnaeus, 1758 türlerinin farklı dokularının (Kas, solungaç, deri, bağırsak ve karaciğer) metal akümülyasyon miktarları araştırılmıştır. Mikrodalga çözündürme yönteminden sonra Cu, Zn, Mn, Ni, Fe, Ca, Mg, Cr, Co, Pb ve B analizleri İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopi (ICP-OES), Cd analizleri ise Atomik Absorbsiyon Spektrofotometri (AAS) cihazları ile yapılmıştır. Element miktarları mg kg⁻¹ (Yaş ağırlık) olarak verilmiştir. Bu çalışmada incelenen hiçbir türün doku veya organında Pb ve B tespit edilememiştir. Genelde yenilebilir kısımlarda (Deri ve kas) diğer dokulara göre daha az metal birikiminin olduğu bulunmuştur. *Carassius carassius*'un kas dokusundaki Cd birikiminin Türk Gıda Kodeksi'nde belirtilen limitten daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. *Carassius carassius*'un bütün doku ve organlarının Cu ve Zn seviyelerinin de diğer türlerden daha yüksek olduğu görülmüştür. *Carassius carassius* hariç incelenen hiçbir tür ağır metal akümülyasyonu ile ilgili insan sağlığı için risk oluşturmamaktadır. İncelenen bütün tür ve dokularda tespit edilen ortalama metal miktarları istatistiki olarak da karşılaştırılmış ve önemli bulgular tartışılmıştır.

Anahtar kelimeler: Ağır metal, AAS, balık, Enne Baraj Gölü, doku, ICP-OES, organ

THE INVESTIGATION OF HEAVY METAL ACCUMULATION OF FISHES IN ENNE DAME LAKE

Esengül KÖSE

Department of Biology, M.S. Thesis, 2007

Thesis Supervisor: Assoc. Yrd. Doç. Dr. Kazim UYSAL

SUMMARY

Metal accumulation ratios of various tissues (muscle, gill, skin, intestine and liver) of *Carassius carassius* Linnaeus, 1758, *Chondrostoma nasus* Linnaeus, 1758, *Leuciscus cephalus* Linnaeus, 1758, *Alburnus alburnus* Linnaeus, 1758, *Cyprinus carpio* Linnaeus, 1758, in Enne Dame Lake fed with Ilica hot spring water (in Kütahya) were investigated. The analyses of Cu, Zn, Mn, Ni, Fe, Ca, Mg, Cr, Co, Pb and B were performed with Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) and Cd with Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) after microwave digestion techniques. The units of each element was reported as a mg kg⁻¹ (wet weight). Pb and B were not determined in any tissues or organs of the investigated species in this study. In generally, it was found that the metal accumulation levels of edible portions (muscle and skin) were lower than other tissues. The Cd accumulation in the muscle tissue of *Carassius carassius* was higher than the level reported by Turkish Food Codes. The levels of Cu and Zn in all tissues and organs of *Carassius carassius* were also higher than other species. Therefore none of the species studied here, except *Carassius carassius*, presents a risk factor for human health in terms of heavy metal accumulation. The mean metal amounts of all investigated tissues and species were also statistically analysed and discussed in the present study.

Key Words: AAS, Enne Dame Lake, fish, Heavy metal, ICP-OES, organ, tissue

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince bana yol gösteren, bu çalışmanın tasarlanıp yürütülmesinde ve çalışmalarımın her aşamasında değerli bilgi ve desteğini esirgemeyen danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Kazim UYSAL'a, Dumlupınar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji ve Kimya bölümlerinin sahip olduğu bir çok olanaktan yararlanmamı sağlayan Biyoloji Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. İsmail KOCAÇALIŞKAN ve diğer bölüm hocalarına, Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN ve bölüm Biyokimya Bilim Dalı öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. Metin Bülbül'e, analiz işlemleri sırasında yardımlarını gördüğüm Kimya Bölümü araştırma görevlilerinden Sayın Çiğdem ÖMEROĞLU ve Ferda ÖZMAL GÜRAĞAÇ'a, Cd analizlerinde yardımlarını esirgemeyen Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Sayın Yrd. Doç. Dr. Temir Ali DEMİR'e, Öğr. Gör. Dr. Asiye BERBER'e ve bölüm doktora öğrencilerinden Zerrin KAYNAK'a, su analizlerinde yardımcı olan Kütahya Tarım İl Müdürlüğü'nden ilgili personele, örnek alımı ve birikimlerinden yararlandığım Dr. Mustafa KOYUN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi, çalışmamın başından sonuna kadar maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme, özellikle sabır, anlayış ve desteklerinden ötürü sevgili anneme sonsuz minnetlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ	1
2. AĞIR METALLER.....	3
2.1. Ağır Metallerin Genel Özellikleri	3
2.1.1. Bakır	4
2.1.2. Çinko	5
2.1.3. Kadmiyum	5
2.1.4. Diğer ağır metaller	7
2.2. Sularda Ağır Metal Kirliliği ve Kirliliğe Yol Açan Kaynaklar.....	7
2.3. Ağır Metallerin Sucul Canlılara Etkileri	9
2.4. Ağır Metallerin Besin Zinciri İle Taşınması.	10
2.5. Ağır Metallerin Dokulara Alınımı ve Dağılımı.	11
2.6. Ağır Metallerin Vücutta Birikimi	12
2.7. Ağır Metallerin İnsan Sağlığına Etkileri.	13
2.8. İncelenen Balıkların Genel Özellikleri.....	15
2.8.1. <i>Carassius carassius</i> Linnaeus,1758	15
2.8.2. <i>Condrostoma nasus</i> Linnaeus, 1758	15
2.8.3. <i>Leuciscus cephalus</i> Linnaeus, 1758	16
2.8.4. <i>Alburnus alburnus</i> Linnaeus, 1758	16
2.8.5. <i>Cyprinus carpio</i> Linnaeus, 1758	16
3. MATERYAL	17

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.1. Araştırma Alanı.....	17
3.2. Balık Örnekleri.....	18
3.2.1. Balıkların yakalanması ve analize hazırlanması	18
4. METOD	20
4.1. Mikrodalga Yöntemi İle Materyal Çözünürlendirme	20
4.2. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) ile Doku ve Organlarda Element Analizleri	21
4.3. Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi (AAS) ile Doku ve Organlarda Cd Analizi	23
4.4. Su Analizleri	24
4.5. Transfer Faktörü (tf)	25
4.6. İstatistiksel Analizler	25
5. SONUÇLAR	26
5.1. Enne Baraj Gölü Suyu Analiz Sonuçları.....	26
5.2. <i>Carassius carassius</i> 'un Farklı Doku ve Organlarında Ölçülen Metal Konsantrasyonları	28
5.3. <i>Chondrostoma nasus</i> 'un Farklı Doku ve Organlarında Ölçülen Metal Konsantrasyonları	31
5.4. <i>Leuciscus cephalus</i> 'un Farklı Doku ve Organlarında Ölçülen Metal Konsantrasyonları	34
5.5. <i>Alburnus alburnus</i> 'un Farklı Doku ve Organlarında Ölçülen Metal Konsantrasyonları	37
5.6. <i>Cyprinus carpio</i> 'nun Farklı Doku ve Organlarında Ölçülen Metal Konsantrasyonları	39
5.7. Doku ve Organlarının İçerdiği Metal Konsantrasyonlarına Göre İncelenen Türlerin Karşılaştırılması	41
6.TARTIŞMA	44
KAYNAKLAR DİZİNİ	52

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Çevrede iz elementlerin taşınma yolları.....	9
3.1. Enne Baraj Gölü'nün coğrafik konumu	17

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Ağır metal iyonlarının insan sağlığına etkileri	14
2.2. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı'nın belirlediği su ürünlerinde kabul edilebilir ağır metal oranları	15
3.1. Enne Barajı'nın bazı teknik özellikleri	18
3.2. Analizler için seçilen örneklerin boy ve ağırlıkları	19
4.1. Çözündürme programı	21
4.2. ICP-OES'de ağır metallerin okunduğu dalga boyları	23
5.1. Enne Baraj Gölü suyu analiz sonuçları	26
5.2. Enne Baraj Gölü suyunda ölçülen metal konsantrasyonları.....	27
5.3. <i>Carassius carassius</i> 'un farklı doku ve organlarında ölçülen metal konsantrasyonları ...	28
5.4. İçerdiği metal konsantrasyonu açısından <i>Carassius carassius</i> 'un doku ve organlarının karşılaştırılması	29
5.5. <i>Chondrostoma nasus</i> 'un farklı doku ve organlarında ölçülen metal konsantrasyonları .	31
5.6.İçerdiği metal konsantrasyonu açısından <i>Chondrostoma nasus</i> 'un doku ve organlarının karşılaştırılması	32
5.7. <i>Leuciscus cephalus</i> 'un farklı doku ve organlarında ölçülen metal konsantrasyonları	34
5.8. İçerdiği metal konsantrasyonu açısından <i>Leuciscus cephalus</i> 'un doku ve organlarının karşılaştırılması.	35
5.9. <i>Alburnus alburnus</i> 'un farklı doku ve organlarında ölçülen metal konsantrasyonları	37
5.10.İçerdiği metal konsantrasyonu açısından <i>Alburnus alburnus</i> 'un doku ve organlarının karşılaştırılması	38
5.11. <i>Cyprinus carpio</i> 'nun farklı doku ve organlarında ölçülen metal konsantrasyonları.....	39
5.12. İçerdiği metal konsantrasyonu açısından <i>Cyprinus carpio</i> 'nun doku ve organlarının karşılaştırılması	40
5.13. Doku ve organlarının içerdiği metal konsantrasyonlarına göre incelenen türlerin karşılaştırılması.....	41

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
l:	Litre
µg:	Mikrogram
mg:	Miligram
ml:	Mililitre
mm:	Milimetre
nm:	Nanometre
kg:	Kilogram
ppb:	Milyarda Bir/ (1/1.000.000.000), µg/gr
ppm:	Milyonda Bir (1/1.000.000), mg/kg
Al:	Aliminyum
As:	Arsenik
B:	Bor
Ca:	Kalsiyum
Cd:	Kadmiyum
Co:	Kobalt
Cr:	Krom
Cu:	Bakır
Fe:	Demir
Hg:	Civa
K:	Potasyum
Mg:	Magnezyum
Mn:	Mangan
Mo:	Molibden
Na:	Sodyum
Ni:	Nikel
Pb:	Kurşun
Se:	Selenyum
V:	Vanadyum
Zn:	Çinko
HNO ₃ :	Nitrik Asit
H ₂ O ₂ :	Hidrojen Peroksit

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
CH ₃ Hg ⁺⁺	Metil Civa

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi
AAS:	Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi
MT:	Metalotiyonein
D.S.İ.	Devlet Su İşleri

1. GİRİŞ

Her canlı hem yaşadığı çevreden etkilenir, hem de yaşam faaliyetiyle çevresini etkiler ve değişikliğe uğratar. Öte yandan, ekosistemlere sürekli olarak zehirli maddeler de katılır. Bunların bir kısmı doğadan, bir kısmı da insan aktivitelerinden kaynaklanır. Doğadan kaynaklananlara örnek olarak; bir volkanın faaliyeti sırasında çıkan kükürt gazları, denizlerde doğal olarak bulunan civa, orman içinden akan bir dereye dökülen yaprak vb. gibi organik maddeler verilebilir. Bununla birlikte kirlenme denilince insan müdahalesi sonunda oluşan çevre bozulması anlaşılır. Çünkü insan müdahalesi kısa bir zaman aralığında ve büyük bir yoğunlukta ortaya çıkar ve ekosistemde, yaşamı ciddi ölçüde etkileyen değişimler oluşturur. İnsan da bulunduğu ekosistemin bir parçası olduğu için kendisinin neden olduğu değişiklikler başka canlıları etkilediği gibi, eninde sonunda kendini de etkiler. Bu değişiklikler bazen insanın o çevrede barınmasını imkansız kılacak boyutlara ulaşır [1]. Çevre kirliliği kentsel yaşamın başlaması sonucu ortaya çıkmış ve endüstriyel gelişmeye paralel olarak da artmıştır [2 ve 3]. Artan nüfusa daha iyi koşullarda yaşam ortamı sağlamak amacıyla, üretim artırılmış, üretimin aşırı şekilde artması ile çevreye verilen kirleticiler de artarak, çevre kirlenmesi ciddi boyutlara ulaşmıştır [4]. Özellikle yirminci yüzyılın ikinci yarısında nüfus artışındaki hızlanmaya bağlı olarak artan çevre kirliliği, yaşam kaynaklarının daha fazla kirlenmesine neden olmuş ve sonuçta ekosistemlerdeki bozulmalar çok ciddi boyutlara ulaşmıştır [2 ve 3].

Çevre kirliliği denildiğinde hava, su ve toprak kirlenmesi akla gelir. Toprakta ve havadaki kirleticiler de sonunda su ortamına ulaşır ve su kirliliğine neden olur. Çünkü, toprağa ve havaya bırakılan kirleticiler buldukları bölgede kalmaz. Yağmur, sel gibi yollarla yer üstü ve yer altı sularına karışarak kirlenmesine yol açar [4 ve 5].

Su kirliliği, günümüz çevre sorunlarının en önemlilerinden birini oluşturur [6]. Su kaynaklarının gittikçe kirlenmesi ve tükenmesi ekonomik, ekolojik ve sosyolojik bakımdan ciddi sorunların çıkmasına neden olmuştur. Bunlar genel olarak, besin maddesi üretimin azalması, sucul ekosistemlerde ekolojik dengenin bozulması, sosyal ve politik istikrarın sarsılması ve hastalıkların artması, olarak sıralanabilir [7 ve 8]. Doğal dengeyi bozan kirletici unsurlar; organik maddeler, ağır metaller, petrol türevleri, yapay tarımsal gübreler, deterjanlar, radyoaktivite, pestisitler, inorganik tuzlar, yapay organik kimyasal maddeler ve atık ısı olarak sıralanabilir [2, 9, 10 ve 12]. Bu kirleticilerden özellikle endüstriyel atıklar ve bazı pestisitler içerisinde bulunan ağır metaller, deşarj edildikleri ortamda uzun süre kalabilmeleri, sucul canlılarda toksik etkiler meydana getirmeleri ve besin zincirinde akümüle olarak insan sağlığını tehdit etmeleri nedeniyle büyük önem taşırlar [4 ve 13]. Sucul ortamdaki besin zincirinin uç

halkasını balıklar oluşturur [15]. Ağır metaller, planktonlar ya da sudaki diğer tüketici organizmalar yolu ile balıklara geçer. Balıklar da insan beslenmesinde önemli bir protein kaynağıdır. Bu nedenle sucul ortamlarda artan ağır metal kirliliğinin balıklara ne derecede akümüle olduğunun araştırılması hem balık biyolojisi hem de insan sağlığı açısından önemli bir konudur [4, 16 ve 18].

Enne Barajı, Porsuk Çayı'nın bir kolu olan Felent Çayı üzerinde kurulmuştur. Ilıca kaplıca tesislerinden çıkan atık sular buraya verilmektedir. Seyit Ömer Termik Santrali'nin su ihtiyacı da bu baraj gölünden karşılanmaktadır. Bazı dönemlerde yöre balıkçıları Enne Baraj Gölü'nü Tarım İl Müdürlüğü'nden kiralamakta ve burada balıkçılık yapmaktadırlar. Enne Baraj Gölü'nün çevre düzenlemesi yapılmış ve olta balıkçılığına da açılarak Kütahya'nın güzel bir mesire yeri olmuştur. Burada yaşayan balıklarda şimdiye kadar eser element konsantrasyonlarını değerlendiren bir çalışma mevcut değildir. Bu nedenle çalışmamızda Enne Baraj Gölü'nde yaşayan Cyprinidae familyasına ait *Carassius carassius* Linnaeus, 1758, *Chondrostoma nasus* Linnaeus, 1758, *Leuciscus cephalus* Linnaeus, 1758, *Alburnus alburnus* Linnaeus, 1758, *Cyprinus carpio* Linnaeus, 1758, türlerinin kas, deri, solungaç, bağırsak ve karaciğer dokularında Cu, Zn, Mn, Fe, Ni, Cr, Co, Cd, Pb, B, Ca ve Mg konsantrasyonlarının tespit edilmesi amaçlanmıştır.

2. AĞIR METALLER

Metaller, endüstri ve uygarlığın temelini oluştururlar. Taş devrinde bakır işlemeyi öğrenen insan giderek değişik metallere uğraşmaya başlamıştır. Bir taraftan metalleri kendisi için faydalı şekilde kullanırken, diğer taraftan da çevresini kirletmeye başlamıştır [4].

2.1. Ağır Metallerin Genel Özellikleri

Günümüzde 9 milyon kimyasal madde olduğu ve bunun yalnızca 7600'ünün günlük yaşamda kullanıldığı bilinmektedir [11 ve 20]. Bunlardan ağır metaller önemli bir grubu oluşturur. Ağır metaller, atom ağırlığı 40'tan fazla olan ve eksenindeki elektron dağılımı benzerlik gösteren metalik elementler veya özgül ağırlığı 5'ten fazla olan elementlerdir. Ağır metaller sık sık iz element olarak da adlandırılır. Ancak iz elementler organizmalardaki düşük konsantrasyonlar için kullanılır ve daha çok organizmaların ihtiyacı olan esansiyel metalleri ifade eder. Bir çok metal organizma için esansiyel olup bunların yokluğunda hem büyüme hem de üreme durur. Sodyum, potasyum, kalsiyum ve magnezyum gibi majör iyonlar hayatın devamı için esansiyel olup diğerleri de ancak iz miktarda (Organizma kütlesinin % 0.01 den daha küçük) organizmada bulunur [11].

Biyolojik anlamda metaller 3 gruba ayrılır: [4]

1. Sıvı ortamlarda normalde hareketli katyonlar olarak taşınan hafif metaller (Sodyum, potasyum, kalsiyum, v.b.),
2. Düşük konsantrasyonlarda esansiyel fakat yüksek konsantrasyonlarda toksik olan geçiş elementleri (Demir, bakır, çinko, kobalt ve mangan),
3. Metabolik aktivite için genelde gerekli olmayan fakat oldukça düşük konsantrasyonlarda hücrede toksik etki yapan metaloitler (Civa, kurşun, kadmiyum ve arsenik). Bunlardan geçiş elementleri ve metaloitler genelde ağır metal olarak adlandırılır.

Kalsiyum, magnezyum, potasyum, bakır, çinko, demir, kobalt, mangan gibi metaller canlılarda olmadığı zaman çeşitli semptomik bozukluklara yol açar, fakat belirli sınırların üzerinde olduğunda da toksik etki yapıp organizmaya zarar verir. Civa, kurşun, arsenik ve kadmiyum ise endüstri atıkları sonucu ortama girer ve bu metaller çok düşük konsantrasyonlarda dahi canlı organizmada kuvvetli toksik etki meydana getirirler [4 ve 6]. Kısacası, ağır metaller, organizmalara gerekli olsun ya da olmasın yüksek konsantrasyonda toksik etkiler meydana getirir. Ağır metaller etkilerini, enzimlerle reaksiyona girerek veya membran yapısına bağlanarak gösterirler. Metal ile hücre yapıları arasında olan bu etkileşimler yapısal ve fonksiyonel değişikliklere neden olur. Bunun sonucunda canlıların kas, dolaşım,

solunum, hormonal ve bağışıklık sistemleri tahrip olur ve populasyonlarda büyük değişiklikler meydana gelir [21].

2.1.1. Bakır (Cu)

Cu, hayvanlar için esansiyeldir. Biyolojik sistemlerde +2 ve +1 değerlikli olan Cu, organizmalarda bağışıklık sisteminin düzenlenmesinde, omuriliğin miyelinleşmesinde, kalp fonksiyonlarında ve doku pigmentasyonunda etkin rol oynar [21, 22 ve 24]. Madeni kaplama işlemleri, endüstriyel atıklar ve bazı tarımsal ilaçlar ile bakırın sucul ortamlara bırakılması sonucu; su, sediment ve organizmalarda yüksek miktarlarda birikir. Bu da çok ciddi ekolojik değişikliklere neden olur. Yüksek konsantrasyonlardaki birikimler toksik etki yaparak canlıların ölümüne neden olabilir [17]. Balıklar tarafından Cu'nun alınması büyük oranda solungaçlar ve alınan besinlerle olur [4].

Balıkların Cu'a maruz kalma süresi arttıkça toksik etkiler meydana gelir ve Cu letal olmayan derişimlerde aktif organ ve dokularda birikir [24 ve 25]. Balıkta Cu'nun en fazla depo edildiği organ karaciğerdir. Cu'nun vücuttan atılması ise idrar ve dışkı yoluyla olur [4 ve 21]. Solungaç dokusundaki Cu birikimi karaciğere göre çok daha kısa sürede başlar. *Perca fluviatilis*'de solungaçlarda Cu birikimi, etkide kaldıktan 13 saat sonra başlarken, karaciğerde bu sürede herhangi bir birikimin olmadığı saptanmıştır. Bu türde solungaçtaki Cu birikimi 5 gün sonunda maksimum değere ulaşmış, 20. günde ise denge durumuna gelmiştir [22]. Karaciğerdeki Cu düzeyinin etkide kaldığı süreye bağlı olarak arttığı, yüksek konsantrasyonlarda ise balıklarda belirli hemoostatik mekanizmaları uyarması sonucu hayvanlarda daha fazla miktarda Cu'nun biriktiği ve karaciğerin işlevini yapamadığı ve kısa sürede öldükleri bildirilmiştir [19].

Cu, bir çok enzimin yapısına girer. Bundan dolayı insan hayatında çok önemli görevlere sahiptir. Erişkinlerde ortalama 100-150 mg arasında olan Cu proteinlere bağlı olarak bulunur. Mevcut miktarlarda destek olarak günlük Cu alımı 3-5 mg dır. Cu, demir metabolizmasında önemli rol oynar. Cu eksikliği insanlarda, demir miktarı yeterli olsa dahi kansızlığa neden olur. İnsanlarda Cu metabolizmasının en önemli bozukluğu; karaciğerde birikmesi sonucu oluşan *Wilson hastalığı* (Hepatolitiküler dejenerasyon) dır. Bu hastalıkta; Cu, karaciğerde, beyinde, böbrekte ve korneada birikir. Bununla ilgili olarak nörolojik bozukluklar ve karaciğer sirozisi görülür [21 ve 27].

2.1.2. Çinko (Zn)

Zn temel iz elementlerden biridir. Çevrede ve canlı organizmalarda yaygın bir şekilde bulunur. Canlılarda normal büyüme ve gelişme için esansiyeldir, suda ve yemlerin içinde az miktarda bulunması zorunludur [29]. Zn, biyolojik sistemlerde yalnız +2 değerlikli olarak bulunur. Yaklaşık 300 enzimin yapısına girer [21].

Zn endüstride yaygın bir şekilde kullanılır. Demir levhaların korozyondan önlenmesinde, elektrotların ve bir çok alaşımların yapılmasında, tekstil, boya, kauçuk, deodorant, dezenfektan, tutkal imalatı, kozmetik, lastik sanayinde, eczacılıkta ve tarım ilaçlarının yapımında kullanılır [3, 21 ve 29]. Madencilik ve endüstride yaygın kullanım sonucu, Zn önemli bir kirlenici haline gelebilmektedir. Sularda Zn, serbest katyon halinde, çözünebilir Zn kompleksleri halinde veya süspansiyon maddelerce absorbe edilmiş halde bulunabilir [29].

Balık vücudunda en yüksek konsantrasyonda bulunan iz element Zn'dur. Balıklar Zn'yu, suda ve besinlerden alırlar. Suyun Zn konsantrasyonu balık vücudundaki Zn konsantrasyonu üzerinde kayda değer bir öneme sahiptir. Hayvanlarda Zn'nin esansiyel fonksiyonu, çok sayıda metalloenzimin tamamlayıcı parçası olarak üstlendiği rol ve Zn'ya bağımlı özel enzimlerin aktivitelerini düzenlemesiyle ilgilidir [29]. Kısacası, Zn enzimatik reaksiyonlar, protein sentezi ve karbonhidrat metabolizması için gereklidir [4, 30 ve 31]. Zn, insan vücudunda demirden sonra en çok bulunan eser elementtir. Enzimlerin ve hormonların bileşenlerinden biridir [32]. Karbonhidrat metabolizmasında etkin rol oynayan insülin hormonu, Zn kompleksi halinde depo edilir. Dolayısıyla vücuttaki derişimi, insülinin üretimi, depolanması ve salgılanmasında etkilidir [21]. Zn, esansiyel olduğu için her gün belirli bir miktar alınması gerekir [29]. Erişkin bir insanda günlük Zn ihtiyacı 15 mg. kadardır [32]. Zn en fazla böbrek, karaciğer dokularında birikir. Zn'un fazla alınması durumunda iştah ve bağışıklık sistemi aktivitesinde azalma, yaraların geç iyileşmesi, kolesterolün yükselmesi ve deride hassasiyet gibi olumsuzluklar görülür. Eksikliğinde ise hamile kadınlarda bebeklerin gelişimi yavaşlar, gençlerde büyüme olumsuz etkilenir ve bağışıklık sistemi zayıflar [3].

2.1.3. Kadmiyum (Cd)

Cd, besin zinciri yolu ile insana zararlı konsantrasyonlarda transfer olabildiğinden dolayı insan toksikolojisinde oldukça önemli bir yere sahiptir. Cd, doğada Zn ile birlikte bulunur. Suda bu metalin temel kaynağı elektrikle kaplama veya kaynak işlerinden kaynaklanan atıklardır. Ayrıca bu metalin kullanım alanı çok yaygındır. Jeolojik depolardan da

bir miktar Cd yüzey sularına karışır. Cd sudaki organik ve inorganik partiküller üzerine güçlü bir şekilde tutunur. Fakat humik maddelerle çözünebilir kompleksler oluşturabilmesine rağmen Cu'da olduğu gibi toksisitesi azalmaz. Bununla birlikte, katı partiküllere bağlandığından dolayı suda total Cd seviyesinin önemi sınırlandırılmış olur. Fakat bunun da büyük bir kısmı sedimentte depolanır. Burada biriken Cd sedimentte yaşayan omurgasızların vücuduna geçer. Besin zinciri ile de balıklara ve insanlara kadar transfer olur [4, 33 ve 35].

Cd, canlılarda herhangi bir biyolojik işlevi olmayan, kanserojen ve mutajen etkileri bilinen ve gerekli elementler grubuna girmeyen bir ağır metaldir [5 ve 23]. Balığın büyüme ve gelişmesi için gerekli değildir. Özellikle larvaların büyüme ve yaşama oranlarının düşmesine sebep olduğundan çok düşük derişimlerde bile oldukça toksiktir. Biyolojik sistemlerde Cu ve Zn gibi davranır. Böylece, esansiyel iz elementlerin metabolizmasını fonksiyonel olarak yerine getiren proteinlere bağlanır ve balıkların karaciğer ve böbrek gibi aktif doku ve organlarında akümüle olur. Metalotiyonein (MT), en iyi bilinen bu tipteki bir proteindir. Bu protein ilk kez 1950 yılında Margoshes ve Vallee tarafından böbrek korteksinde tespit edilmiştir. Bu proteinler, bir çok prokaryot ve ökaryotlarda bulunan, düşük moleküler ağırlığa sahip metal bağlayan proteinler sınıfına girmektedir [3, 4, 34 ve 39].

Balıklarda Cd'un toksik etkileri şu şekilde sıralanabilir [26, 34, 36 ve 37].

- 1) Balıkların büyüme ve gelişimini yavaşlatır
- 2) Karaciğer, üreme, beyin ve sinir sisteminde patolojik değişikliklere neden olur.
- 3) Solungaçlardan Ca^{+2} alınımını engeller ve solungaç lamelleri epitelyumunda erime hipertropi ve kılcıcal damarlarda tıkanma gibi solungaç yapısında patolojik değişikliklere, ayrıca mukus salgınımını arttırarak doku düzeyinde hipoksiyaya neden olur.
- 4) İskelet deformasyonununa yol açar.

Cd, kanda proteinlere ve alyuvarlara bağlanır ve taşınır [4]. Vücuda alınan Cd'nin bir kısmı su ve metabolizma atıkları ile dışarı atılmak üzere böbreğe taşınır. MT gibi metal bağlayıcı proteinlere bağlanır ve bu dokuda oldukça yüksek derişimlerde birikir. Cd, balıklarda böbrek, solungaç, karaciğer gibi doku ve organların yanı sıra etkide kalma süresinin uzaması ile kas dokusunda da önemli oranda birikir [34].

Bulunduğu ortama bağlı olarak yaş ilerledikçe vücuttaki Cd birikimi artmakla beraber atılım miktarı değişmez [4]. Nefes yolu ile insanlar tarafından alınımı akciğer hastalığı, yüksek kan basıncına neden olur. Su ve gıdalarla alınımı ise karaciğer, böbrek, beyin, sinir hastalıkları, kemiklerde hassasiyet ve demir eksikliği gibi pek çok hasarlara yol açar ve çoğu ölümcül

olabilir [38]. Kronik Cd zehirlenmesinin en şiddetli şekli 'itai-itai' hastalığıdır. Cd zehirlenmesi ilk kez 1955 yılında Japonya kadınlarında tanımlanmıştır. Hastaların eklemelerinde meydana gelen kalsiyum kaybı nedeniyle hareket ederken çok büyük acılar çekmelerine neden olmuştur. 1955-1968 yılları arasında bu hastalıktan 100 kişinin öldüğü bildirilmiştir [5 ve 32].

2.1.4. Diğer Ağır Metaller

Nikel, krom ve vanadyum gibi diğer ağır metallerin balıklara toksisitesi hakkında oldukça az bilgi vardır. Bu, özellikle sucül çevrede daha az öneme sahip kirletici olduklarından dolayıdır. Ancak özellikle civa besin zinciri ile insanlara taşınabildiği ve zararlı etkiler gösterebildiğinden dolayı önemlidir. Civa inorganik form olarak balık tarafından alınabilir. Fakat bunun temel yolu sedimentteki bakteriyel etkilerle metilleştirilmiş olan civanın absorpsiyonudur [33]. Civa, ölüme, zayıf gelişmeye ve balıkların embriyo, larva ve genç dönemlerinde büyümenin azalmasına sebep olabilir [40]. Fabrikalardan atılan civa, sedimentte mikroorganizmalar tarafından metil civaya ($\text{CH}_3\text{Hg}^{++}$) dönüşür ve çok toksik olan bu bileşik biyobirikim ve besin zinciri ile ($\text{CH}_3\text{Hg}^{++}$ →sucül bitkiler ve algler→birincil tüketiciler→balıklar ve deniz kabukluları→insan) insanlara ulaşır. Göl, nehir ve okyanus sularında civa konsantrasyonu ppb düzeyindedir. 1956 yılında Minimata Körfezi'nde salgın bir hastalık baş göstermiştir. Bunun sebebinin civa ile kontamine olmuş yumuşakçalar, kabuklular ve körfezden tutulan balıklar olduğu anlaşılmıştır. Bu konuda bilinen 116 resmi vakadan 43 tanesi ölümle sonuçlanmıştır [5].

2.2. Sularda Ağır Metal Kirliliği ve Kirliliğe Yol Açan Kaynaklar

Ağır metal kirliliği kimyasal bir kirlilik olarak kabul edilir. Ağır metaller çeşitli kaynaklardan ortaya çıkabilmeleri, çevre koşullarına dayanıklı olmaları ve kolaylıkla besin zincirine girerek canlılarda artan yoğunluklarda birikebilmeleri nedeni ile diğer kimyasal kirleticiler arasında ilk sırada yer alır [3].

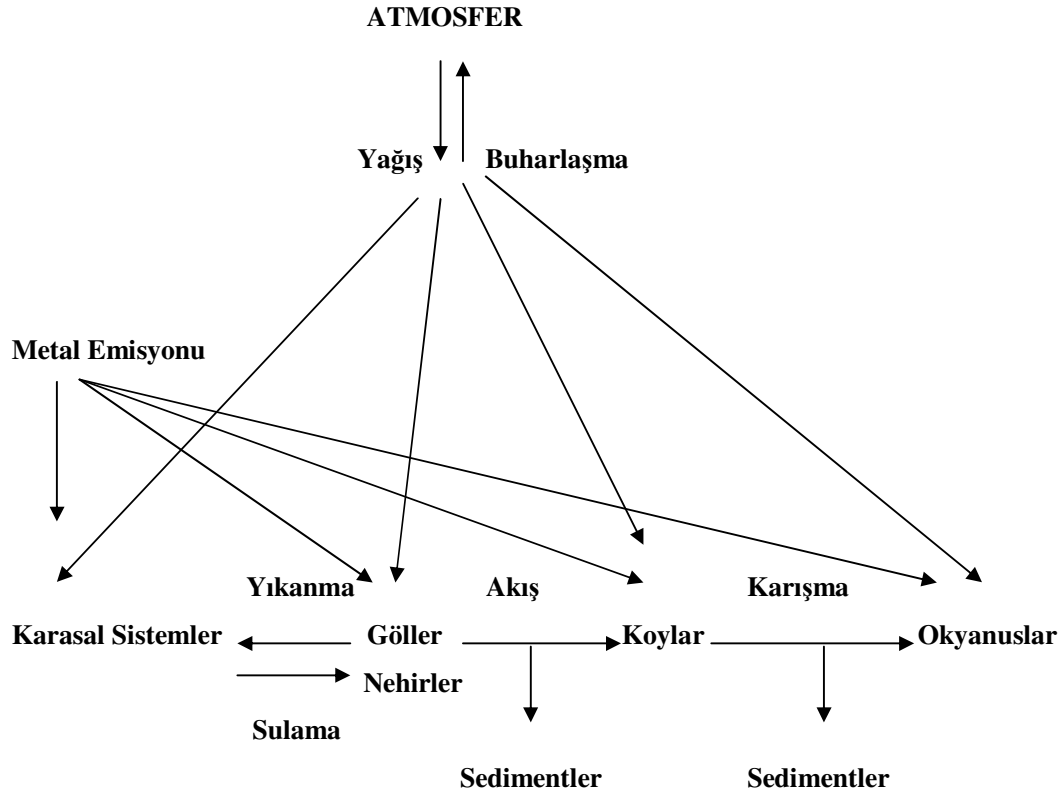
Çağımızda yaşam standartlarının yükselmesine paralel olarak, ağır metallerin kullanım alanları da giderek artmaktadır [2]. Sulardaki ağır metal kirliliğinin sebeplerinin başında madencilik endüstrisi gelir. Maden cevherlerinin işlenmesi sırasında meydana gelen atıklar, çoğu kez tabii tutuldukları işlemlerle aktifleşip birer kirlilik kaynağı haline gelir [4, 35, 41, 42, 43 ve 44]. Jeolojik olaylar, doğal su kaynaklarının sulama suyu ve elektrik enerjisi elde etmek için baraj ve göletlerde toplanması, kanalizasyonla sanayi atık sularının bu kaynaklara hiçbir arıtma işlemine tabii tutulmadan verilmesi, tarımsal mücadelede kullanılan ağır metal içeren kimyasal ilaçların (Fungusitler v.b.) çeşitli yollarla bu sulara karışması ve araba eksozlarından

salınması ve ayrıca endüstride pil ve plastiklerin içeriğinde kullanılması gibi işlemler de ağır metal kirliliğinin kaynağını oluştururlar [4, 43, 45 ve 46]. Bu kaynaklardan doğal sulara gelen atık sular, genel olarak BOİ değeri düşük, asidik, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için çok zehirli ve inorganik karakterlidir [43 ve 44].

Ağır metallerin sucul ortamdaki en önemli etkisi asit yağmurları sonucu oluşur. Asit yağmurları, suların pH değerini düşürmekle birlikte, normal koşullar altında toprağa bağlı olan aliminyum, kadmiyum ve civa gibi zehirli metallerin topraktan süzülerek sucul ortama girmesine neden olurlar. Yüksek konsantrasyonda asidik göllerde toplanan civa, kadmiyum gibi ağır metaller su canlılarının sayısı ve çeşitliliğinin azalmasına neden olurlar [46].

Çinko, bakır, kadmiyum gibi ağır metallerlerin elektrik, kağıt, boya, plastik, metal kaplama ve cam sanayi gibi çeşitli endüstri alanlarında kullanımı ve tarımda verimi arttırmak amacı ile yaygın olarak kullanılan pestisit ve yapay gübrelerin bileşimine girmeleri, bu metallerin su ortamındaki derişimlerini arttırır [5].

Ağır metaller, erozyonla, volkanik aktivitelerle, asit yağmurları ile göl, nehir ve denizlere doğru taşınır (Şekil 2.1). Normal şartlarda belli derişimlerde denge halinde bulunan ağır metaller, kentsel ve endüstriyel bölgelerde daha yoğun olmak üzere sucul ortamlarda ya sedimentte birikirler ya da biota tarafından absorbe edilirler. Deniz ve göllerdeki metal birikimi, genelde nehirler vasıtası ile olur. Özellikle nehrin göl veya denizle birleştiği geniş kısımlarda ağır metallerin sedimentasyonu daha yoğundur. Bu birikimin sonucu olarak sucul ortamda yaşayan canlılar üzerinde kısa ya da uzun süreler sonunda ortaya çıkabilen zararlı etkiler meydana gelir [4 ve 27].



Şekil 2.1 Çevrede iz elementlerin taşınma yolları [4].

2.3. Ağır Metallerin Sucul Canlılara Etkileri

Sucul ekosistemlerde ağır metal kirliliği toksik etkilerinden ve organizmalara akümüle olmalarından dolayı önemli bir çevre sorunu haline gelmiştir. Bu ağır metallere bazıları (Kadmiyum, kurşun, arsenik, civa v.s.) canlı dokularda çok düşük konsantrasyonlarda olsalar bile hayli yüksek toksik etkiler meydana getirirler. Bununla birlikte bazı metaller de (Bakır, çinko, demir v.s.) biyolojik öneme sahiptirler ve sucul ekosistemin tabii bileşenleridir. Çok yüksek konsantrasyonlarda ancak toksik etki gösterirler [47].

Ağır metaller sucul hayatı etkileyen, indirgenemeyen inorganik kirleticilerdir. Hücre zarının yapısını ve fizyolojik özelliklerini etkileyerek hücre, doku ve organlara zarar verirler, üremeyi olumsuz yönde etkiler, ölüm oranını artırırlar. Sucul ekosistemlerde fonksiyonel ve yapısal değişimlere neden olurlar [21 ve 48].

Balıklarda ağır metaller sublethal dozlarda yüzme hareketlerinde koordinasyon bozukluğu, çeşitli fiziki etkilerle besin almaya karşı duyarsızlık, operkulum hareketlerinde artış gibi çeşitli davranış değişikliklerine neden olurken, metal konsantrasyonunun artması ile davranışlarda gözlenen değişimler ortadan kalkar. Davranışlarda görülen değişimler, etkide kalma süresine bağlı düzelmelerin balığın ortama katılan kirletici ajana karşı tepkisinden ve değişen ortam şartlarına alışmasından kaynaklanabilir [34 ve 49].

Ağır metaller solunum yollarına çeşitli şekillerde etki ederler. Bu etkiler, solungaçların operküllerinin ağır metal ile dolarak kan dolaşımını yavaşlatması ve kalpte sıkışma meydana getirmesinden kaynaklanabilir [38]. Kurşun, civa, bakır, çinko gibi ağır metaller suda çok az bulunurlar. Bunların hepsi sucul hayvanlar için toksiktir ve çoğu 1 ppm sınırında öldürücüdür. Çünkü ağır metaller solungaçlar üzerine çökerler ve solungaçların salgıladığı salgıyı pıhtılaştırarak oksijen alınmasını zorlaştırırlar [32].

Ağır metaller normalde açık okyanuslarda ve kıyı sularında $\mu\text{g/l}$, acı su veya haliçlerde ve metalce zengin akarsularda mg/l düzeyindedir. Canlılar için hayati öneme sahip bir eser element çevre kirlenmesi sonucu biraz yüksek dozda olması organizma üzerinde zehir etkisi yapar. Buna karşılık yine eser düzeydeki elementlerin vücutta bulunması gereken düzeyden daha düşük düzeylerde olması da çeşitli rahatsızlıklara sebep olur [11 ve 32]. Örneğin solungaçlarda yüksek oranda demir birikiminin olması, asfeksi (Solunum güçlüğü) sonucu balık ölümlerine neden olabilir. Özellikle ortamdaki yavru balıkları etkileyerek populasyonun gelişmesini önleyebilir [6].

2.4. Ağır Metallerin Besin Zinciri ile Taşınması

Ekosistemlerde bulunan türlere ait bireylerin diğer tür veya türlere ait bireyler üzerinden beslenmesi sonucu oluşan halkalar serisine *besin zinciri* denir. Sucul ortamda besin zincirinin tabanında fitoplanktonlar bulunur. Fitoplanktonlar sudaki besleyiciler ve güneş ışığından aldıkları enerjiyi kullanarak besin zincirini başlatırlar. Besin zincirinin uç halkasında balıklar bulunur. Ağır metaller, besin zinciri yolu ile planktonlar ya da sudaki diğer organizmalardan balıklara geçer [5 ve 21].

Ağır metallerin balıklardaki konsantrasyonu, balık türünün beslenme alışkanlığı ve vücutta biriken metale bağlı olup, balığın doku ve organları arasında da farklıdır [4]. Çoğunlukla etki doğrudan değildir. Genellikle sindirim, boşaltım ve üreme sistemlerinde meydana gelen olumsuz değişimler olarak kendini gösterir. Bunun sonucunda populasyondaki birey sayısı azalarak ekolojik denge bozulabilir. Sucul ortamdaki ağır metallerin konsantrasyonu

az olsa bile sucul organizmaların bu toksik maddelere maruz kalması biokümülyasyona neden olmaktadır [50]. Ağır metal akümüle etmiş balıklar, insanlar tarafından yenildiğinde ise ağır metaller insanlara taşınır ve insan sağlığını tehdit eder [5].

2.5. Ağır Metallerin Dokulara Alınımı ve Dağılımı

Ağır metaller solungaç, deri ve besin yolu ile sucul canlılara geçer [11, 21 ve 24].

Solungaçlar yolu ile; Sudaki ağır metallerin balıklara geçişi özellikle geniş bir yüzey alanına sahip olan solungaçlar aracılığı ile olur [23]. Balıklar ağız yoluyla alınan sudaki oksijenin solungaçlardaki kılcak damarlardan alınması sırasında suda çözülmüş veya askıda bulunan materyalleri de alır [4].

Sindirim sistemi ile; Ağır metaller yiyecekler yolu ile direkt olarak sindirim sistemi ile de alınabilir [11]. Balık zehirlenmeleri genelde ağız yolu ile alınan toksik maddelerce olur. Sindirim kanalından absorbe olan toksik maddeler, kan dolaşımı ile tüm vücuda dağılır. Ağız yoluyla vücuda giren toksik maddelerin absorpsiyonunun en fazla olduğu yer ince bağırsaklardır. Bağırsak mukozasındaki absorpsiyon valvül, villus ve mikrovillusların mideye oranla çok daha yaygın olması, toksik maddelerin burada daha uzun sürede kalmalarına, dolayısıyla mukozalarla daha çok temas etmelerine neden olmaktadır [4].

Deri yolu ile; Deri genellikle toksik maddelerle sık sık temas halindedir. Ancak derinin ağır metallerle karşı fazla geçirgen olmayışı nedeniyle bu yoldan canlıların zehirlenmeleri nispeten seyrekir [4].

Balık vücudundaki, ağır metaller deri, solungaçlar ve boşaltım yoluyla atılabileceği gibi, belirli bir dokuda da depolanabilirler [21]. Vücuda alınan metaller taşıyıcı proteinlere bağlı bir şekilde kan yolu ile doku ve organlara taşınmakta ve dokulardaki metal bağlayıcı proteinlere bağlanarak da yüksek derişimlere ulaşmaktadır [24].

Sucul canlıların besin yolu ile aldığı metaller türlere göre farklılık gösterir. Örneğin; pelajik canlılarla bentik canlıların beslenmeleri farklı olduğundan ağır metal düzeyleri de farklı olacaktır. Ağır metaller deniz, göl ve nehirlerde sedimentte birikirler. Böylece bentik canlılar gerek kirlenmiş sedimentle temas ve gerekse sedimentteki organik maddelere bağlı olan ağır metalleri de alarak direkt olarak etkilenirler [11].

2.6. Ağır Metallerin Vücutta Birikimi

Gelişen endüstri ve teknolojiye bağlı olarak sucul ortamlarda ağır metal konsantrasyonu artmaktadır. Bu da şüphesiz doğayı olumsuz yönde etkilemekte ve ekosistemi bozmaktadır. Ağır metaller, sularda ayrışamadıklarından ya da zor ayrıştıklarından organizmaların dokularında büyük konsantrasyonlarda birikmektedirler. Balıklarda ağır metal birikimi;

- a) **metalin**, çeşidine, ortam derişimine ve etkide kalma süresine,
- b) **türün**, beslenme durumuna, yaşına, gelişme evresine, metabolik aktivitesine, doku ve organlara,
- c) **suyun**, fizikokimyasal özelliklerine ve ortamda bulunan diğer metallere bağlı olarak değişir [34, 35, 42, 49, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57 ve 58].

Çeşitli metallerin düşük ortam derişimleri fizyolojik ve biyokimyasal bozukluklara yol açarken, yüksek derişimlerde doğrudan ölüme neden olur [41]. Özellikle metal kaplama ve demir-çelik endüstrisinden gelen atıksular içerisindeki ağır metallerden kadmiyum, civa, kurşun ve krom besin zinciri ile girdikleri canlı bünyelerinden atılamadıkları için, canlılarda fizyolojik birikime neden olurlar. Bünyede belirli sınır konsantrasyonlarının aşılması halinde ise canlıda toksik etkiler söz konusu olur [5, 44 ve 59]. Ağır metaller sublethal derişimlerde balıklarda hemoglobin, hematokrit, kan hücreleri sayısı ve yapısı, kandaki glukoz, kolesterol ve serbest yağ asidi düzeyleri gibi hematolojik parametrelerinde önemli değişimlere neden olabilir [22].

Balık doku ve organlarında biriken metal düzeyi ortam derişimine ve etkide kalma süresine bağlı olarak artar. Ancak metalin hangi dokuda öncelikle birikeceği metalin çeşidine ve canlının türüne bağlı olarak değişir [22 ve 56]. Ağır metaller letal olmayan derişimlerde, genellikle balıkların karaciğer gibi metabolik olarak aktif olan organlarında daha fazla birikir [14 ve 19]. Balıklarda metallerin toksik etkileri ilk olarak solungaçlarda görülür. Bunun nedeni, solungaçların lamellar yapı sayesinde oldukça geniş yüzey alanına sahip olması, ortamla doğrudan doğruya temas halinde olması ve su ile kan arasındaki difüzyon aralığının kısa olması gibi nedenlerle açıklanabilir [22 ve 34].

Karaciğer, metallerin alınması ve depolanmasında önemli bir organdır, metalleri bağlayarak toksik etkilerinin yok edilmesinde işlev yapan metalotionin gruplarınca zengin proteinlerin başlıca sentezlenme yeridir. Metalotiyoneinler (MT), düşük moleküler ağırlıklı, sistein bakımından zengin, metal bağlayan, molekül ağırlığı 5000 kadar olan polipeptitlerdir [21].

2.7. Ağır Metallerin İnsan Sağlığına Etkileri

Elementlerin bir çoğu insan ve hayvanlar için esansiyeldir. Bunlardan sekiz element (Kalsiyum, sodyum, potasyum, magnezyum metalleri ile klor, kükürt, silisyum ve fosfor ametalleri) olmazsa insan yaşayamaz. İnsan vücudunda miktarları %0,02'den az çeşitli fonksiyonlar için gerekli 54 kadar eser element bulunmaktadır. Bunlar arasında vanadyum, krom, manganez, demir, kobalt, molibden ve çinko esansiyel eser elementlerdir. İnsan vücudunda bulunan diğer eser elementlerden kadmiyum, arsenik, civa, kurşun, berilyum gibi bir çoğunun biyolojik fonksiyonları bilinmemektedir. İnsan vücudu için esansiyel olan ve olmayan metaller başta besinler olmak üzere diğer bazı yollarla (Su ve hava gibi) alınır. Vücuda giren ağır metallerin bazıları doku ve organlarda birikerek derişimleri artar [60].

Aliminyum, civa ve kurşun gibi toksik metaller her yaştaki insanda zararlı etkiler meydana getirir. Fakat çocuklarda bu etkiler daha hızlı oluşur. Bu tür metallerle kontamine olmuş yiyecek ve içeceklerin tüketilmesi çocuklarda sinir hasarı, ciddi beyin fonksiyonu bozuklukları ve ölüme yol açar. Aliminyumun da alzheimer hastalığı ile ilişkili olduğu düşünülmektedir [46].

Metallerin toksisite hedefleri genellikle, enzimler, hücre membranları ve organellerdir. Metallerin toksik etkisi, serbest metal iyonu ile toksikolojik hedef arasındaki etkileşimi kapsar. Belirli bir toksik etkinin oluşmasında çok sayıda faktör etkili olur. Örneğin, toksik element ile doku için elzem olan elementin metabolizması aynı olabilir. Nitekim merkezi sinir sisteminde kurşun ile kalsiyum; bağışıklık sisteminde demir, çinko ve kurşunun metabolizması benzer durumdadır. Metal transferini gerçekleştiren hücreler (Gastrointestinal sistem, karaciğer ve renal tübül hücreleri gibi) toksisiteye en duyarlı hücrelerdir [60].

Mineral maddelerden bazıları insan ve hayvanlar için esansiyel iken, Cu, Zn, Pb ve Cd gibi bazı ağır metaller belli limitlerin üzerinde vücuda alındığı zaman farklı sağlık sorunlarına yol açar. Ağır metallerin insan sağlığı üzerine etkileri Çizelge 2.1. de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Ağır metal iyonlarının insan sağlığına etkileri [43].

Lityum (Li)	Nörolojik yan etkiler, yorgunluk, kas güçsüzlüğü, konsantrasyon güçlüğü, entelektüel yetersizlik
Kurşun (Pb)	Diş eti mavileşmesi, kansızlık, kas kilitlenmesi, inme, akıl bozukluğu, beyin kanaması, sinir sistemi hastalıkları
Bakır (Cu)	Karın ağrısı, kusma, kanama, bitkinlik, kansızlık, sarılık, soluma zorluğu, akyuvar çoğalması
Kadmiyum (Cd)	Böbrek üstü bezi etkileri, kansızlık, indirgenmiş hemoglobin düzeyleri
Demir (Fe)	Özellikle sanayi bölgelerinin çevresinde yaşayan insanlarda zaman zaman demir toksitesine rastlanır. Bazı alerjik rahatsızlıklar ve siroz gibi hastalıklar ortaya çıkar.
Arsenik (As)	Arsenik solunum, sindirim ve deri yoluyla alınır. Saç, tırnak, karaciğer ve böbreklerde birikim gösterir. Kanserojen etkiye sahiptir.
Kobalt (Co)	Kobalt toksikliği çok nadir görülen bir olaydır. Kobalt düzeyinin 3000 katı kobalt konsantrasyonlarında ortaya çıkar.
Çinko (Zn)	Buharlarının solunması ile akut metal duman humması, boğaz tahrişi, öksürme, solunum güçlüğü, adale ve eklem ağrıları, mide tahrişi, peptik ülserler ve çeşitli karaciğer etkileri çinkonun kötü etkileridir
Krom (Cr)	Deri lezyonları, ülser, kanser, sindirim yaraları, solunum yolları zedelenmesi
Nikel (Ni)	Aşırı dozları kansere sebep olabilir.

Özellikle kurşun ve kadmiyum çok küçük dozlarda bile organizmalar için toksik etki göstermektedir. Organizmada kalsiyum ve demir eksikliğinde kurşun emilimi artarken, kalsiyum eksikliğinde kadmiyum emilimi artmaktadır. Kurşun etkisini en fazla merkezi sinir sistemi ve böbrekler üzerinde gösterirken, kadmiyum böbrek ve karaciğer üzerinde tahribata neden olur. Ayrıca kadmiyum kemik kırılması ve şiddetli kemik ağrılarına sebep olmaktadır. bakırın bünyeye fazla alınması *Wilson hastalığı*, böbrek bozuklukları ve nörolojik bozukluklara, çinko, gastrointestinal bozukluklara yol açmaktadır. Bu ve buna benzer sağlık sorunlarına neden olmasından dolayı bu ağır metallerin gıdalardaki miktarı belli limitlerde sınırlandırılmıştır [61 ve 62]. Taze balıklarda kabul edilebilir maksimum ağır metal miktarları Çizelge 2.2. de verilmiştir

Çizelge 2.2 Tarım Orman ve Köy İşleri Bakanlığı'nın belirlediği su ürünlerinde kabul edilebilir ağır metal oranları [63].

Ürün cinsi	Metal (mg kg ⁻¹)					
	As	Hg	Cd	Pb	Cu	Zn
Balık	1,00	0,50	0,10	1,00	20,00	50,00
Yumuşakça	1,00	0,50	0,10	1,00	20,00	50,00
Kabuklu	1,00	1,00	1,00	2,00	20,00	50,00

2.8. İncelenen Balıkların Genel Özellikleri

İncelenen türlerin hepsi Cyprinidae familyasına mensuptur. Ülkemizde yaşayan kemikli balıkların büyük bir kısmı bu familyaya dahil olup, özellikle tatlı su balıklarını ilgilendirir. Familyanın en karakteristik özelliği olarak farinks dişlerinin varlığı gösterilebilir. Bu dişler genellikle operkulumun altında 4. solungaç yaylarının gerisindeki faringian kemikleri üzerinde olup, sıra, sayı ve şekilleri türlere göre büyük farklılıklar gösterir. Bu nedenle, cinslerin ve türlerin ayırımında önemli diagnostik özellikler olarak dikkate alınırlar. Sırtta daima tek dorsal yüzgeç vardır. Hava keseleri mevcut olup bir boğumla iki loba ayrılmıştır. Üreme zamanı İlbahar ve yaz aylarıdır. Bu familya dünya yüzünde 1500'e yakın tür ile temsil edilirse de, Türkiye'de 30 cins ve 70 türü yaşamaktadır [64 ve 65].

2.8.1. *Carassius carassius* Linnaeus,1758: Havuz balığı olarak bilinen bu türün, boyu 50 cm., ağırlığı 3-4 kg. kadar olabilir. Genellikle euribiont karakterli olan ve daha çok zeminde yaşayan bir balıktır. Soğuk peryotta, havuz ve gölcüklerin dibindeki yumuşak çamura gömülerek kışı geçirirler. Çok dayanıklı balıklardan olduğu için çeşitli ortamlarda yaşama olanağı bulabilmektedir. Bir dişi balık 1.5 mm çapında 300.000 kadar yumurta bırakabilir. Genellikle Doğu ve Orta Avrupa, Azak Denizi ve Karadeniz Bölgesi'ndeki göllerde yayılış göstermektedir. Enne Braji'na sonradan aşılannmıştır. Havuzlarda, küçük göletlerde ve akvaryumlarda süs balığı olarak da yetiştirilirler. Etləri lezzetli olduğu için büyük boylu olanları besin olarak tüketilir [64 ve 65].

2.8.2. *Chondrostoma nasus* Linnaeus,1758: Karaburun balığı olarak bilinen bu türün boyu 35-40 cm. kadar olabilir. Genellikle nehirlerin orta zonlarında yaşayan, akıntısı normal, zemini taşlı veya çakıllı akarsuları tercih eden bir türdür. Başlıca gıdasını taşların ve odun parçalarının üzerini örten algler, dipter ve kurt larvaları ile bitkiler arasına gizlenen küçük organizmalar oluşturur. Her dişi balık 1.5 mm. çapında 20.00– 100.000 arasında yumurta bırakabilir. Orta ve

Doğu Avrupa'da çok yaygın olan bu tür, ülkemizin özellikle Batı ve Kuzeybatı Anadolu bölgelerinde yaşamaktadır. Eti fazla kılçıklı olduğunda insan gıdası açısından ekonomik önemi pek yoktur [64 ve 65].

2.8.3. *Leuciscus cephalus* Linnaeus,1758: Tatlı su kefali olarak bilinen bu türün boyu en fazla 80 cm. ağırlığı ise 4 kg. kadar olabilir. Bu tür, genellikle suların yüzeyine yakın zonlarında büyük gruplar halinde yaşar ve temiz suları tercih eder. Omnivor karakterli olan bu balıklar her çeşit sucul böcekleri, kurtları, çeşitli su bitkilerini ve tohumlarını yiyerek geçinirler. Her bir dişi balık 0.7 mm. çapında 200.000 kadar yumurta verebilir. Bütün Avrupa, Karadeniz, Hazer Denizi ve Azak Denizi havzaları ile Kafkasya'da geniş bir yayılım gösteren bu tür, Anadolu'daki bütün iç sulara dağılmıştır. Eti taze iken lezzetli olmasına karşın fazla kılçıklı olduğu için pek fazla aranmaz. Bununla beraber kırsal kesimde yaşayan halk tarafından özellikle ilkbahar ve yaz mevsiminde küçük dere ve çaylardan bol miktarda avlanır ve besin olarak tüketilirler [64 ve 65].

2.8.4. *Alburnus alburnus* Linnaeus,1758: İnci kefali olarak bilinen bu türün boyu en fazla 18 cm. kadar olabilir. Oldukça derin ve yüzeyi parlak görünüşlü durgun suları tercih etmekte ise de kuvvetli akıntısı olan nehir sularında da görülmektedir. Daima su filmine yakın zonlarda büyük gruplar halinde dolaşırlar. Olgun bir dişi yaklaşık aşağı yukarı 6500 kadar yumurta bırakabilir. Avrupa'nın büyük bir kısmında, Baltık, Karadeniz ve Azak Denizi havzalarında geniş coğrafi dağılım gösterir. Trakya yolu ile ülkemize girerek Anadolu'ya yayılmıştır. Eti fazla lezzetli değildir. Buna karşın pullarında bulunan guanin kristalleri özellikle yapay inci ham maddesi olarak kullanılır [64 ve 65].

2.8.5. *Cyprinus carpio* Linnaeus,1758: Sazan balığı olarak bilinen bu türün boyu 1 m. den fazla, ağırlıkları 40 kg. kadar olabilir. Doğal gölleri, göletleri, havuzları ve özellikle dibi çamurlu, etrafı bol vejetasyonlu yavaş akan derin akarsuları tercih ederler. Oksijene toleransları çok yüksek olup, 0.5 mg/l sulara bile rahatlıkla yaşamlarını sürdürebilirler. Her türlü gıdayı yiyebilmesi (Omnivor), çok çabuk büyümesi, kapalı ortamlarda kolayca muhafaza edilmesi ve etinin de nispeten lezzetli olması gibi nedenlerle yapay balık üretiminde önemli bir yer tutarlar. Bu tür en çok yumurta veren balıklardan olup, yapışkan ve 1 mm çapında, genellikle vücut ağırlığının her kg'ı için 120.000 kadar yumurta verebilmektedir. Yapay balık üretiminde önemli bir yer tutması nedeniyle, asıl vatanı Güneydoğu Asya (Özellikle Çin) olduğu halde, zamanla bütün Avrupa'ya (Sibiryaya hariç), İngiltere ve Amerika'ya kadar yayılmıştır. Anadolu'da fazla soğuk olan dağ gölleri dışındaki bir çok gölde ve bazı büyük nehirlerin durgun akan derin zonlarında da bulunurlar [64 ve 65].

yapılmaktadır. Bundan dolayı, barajdaki su seviyesinin tehlike sınırına gelmesi ihtimali zayıftır [66, 67 ve 68]. D.S.İ.'den alınan barajla ilgili teknik bilgiler aşağıda verilmiştir.

Çizelge. 3.1 Enne Barajı'nın bazı teknik özellikleri [69]

Barajın Yeri	Kütahya
Akarsuyu	Dereboğazı
Amacı	Sanayi suyu
İnşaatın (başlama-bitiş tarihi)	1969-1972
Gövde dolgu tipi	Toprak
Gövde Hacmi	0,570 hm ³
Yükseklik(tahvegden)	24 m.
Normal su kotunda göl hacmi	6,85 hm ³
Normal Su Kotunda Göl Alanı	0,94 km ²

3.2. Balık Örnekleri

Çalışmamızda Enne Baraj Gölü'nden Cyprinidae familyasına ait *Carassius carassius* Linnaeus,1758, *Chondrostoma nasus* Linnaeus, 1758, *Leuciscus cephalus* Linnaeus, 1758, *Alburnus alburnus* Linnaeus, 1758, *Cyprinus carpio* Linnaeus, 1758, olmak üzere toplam beş tür incelenmiştir.

3.2.1. Balıkların yakalanması ve analize hazırlanması

Balıklar olta ve fanyalı ağlar kullanılarak bölgede balıkçılık yapanların yardımı ile yakalanmıştır. Analizler için bölgede çoklukla yakalanan, yani gıda olarak çok tüketilen büyüklükteki örnekler seçilmiştir. Deneylerde kullanılacak örneklerin yaklaşık aynı büyüklükte olmasına dikkat edilmiştir (Çizelge 3.2). Yakalanan balık örnekleri buz kalıplar içerisinde muhafazalı bir şekilde Dumlupınar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü Laboratuvar'ına getirilmiştir. Balık örnekleri analiz işlemleri başlanıncaya kadar -80 °C'de muhafaza edilmiştir. Analiz işlemlerine başlanmadan balıklar önce çeşme suyu daha sonra saf su ile yıkanarak üzerlerindeki kalıntılardan arındırılmıştır. Temiz bir havlu ile kurulanıp boy ve ağırlıkları ölçülmüştür. Ağır metal analizlerinde kullanılan balıkların boy ve ağırlıkları Çizelge 3.2.'de verilmiştir. Daha sonra, pens ve bistürü yardımıyla diseksiyonu yapılan balıkların kas, solungaç, deri, bağırsak (Mide özü alınmış) ve karaciğer dokularından yaklaşık 0,5 gr. örnek alınmıştır.

Çizelge 3.2 Analizler için seçilen örneklerin boy ve ağırlıkları

Tür	Çatal Boy (cm) $\bar{x} \pm SE$	Total Boy (cm) $\bar{x} \pm SE$	Ağırlık (gr) $\bar{x} \pm SE$
<i>Carassius carassius</i>	13,8 ± 0,85	15,3 ± 0,83	72,75 ± 0,76
<i>Chondrostoma nasus</i>	22,93 ± 0,84	24,43 ± 0,35	160,36 ± 0,72
<i>Leuciscus cephalus</i>	33,93 ± 0,69	35,90 ± 0,87	503,84 ± 0,57
<i>Alburnus alburnus</i>	10,80 ± 0,65	12,06 ± 0,55	12,82 ± 0,65
<i>Cyprinus carpio</i>	10,8 ± 0,10	12,85 ± 0,45	31,43 ± 0,56

$\bar{x} \pm SE$ = Ortalama ± Standart hata

4. METOD

Materyallerin muhafazası ve ölçümleri (Boy, ağırlık ve disekte işlemleri) Dumlupınar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölüm Laboratuvar'ında, elementlerden Cu, Zn, Mn, Ni, Fe, Cr, Co, Pb, Ca ,Mg ve B analizleri Dumlupınar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Laboratuvar'ında bulunan ICP-OES (İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi) ile, Cd analizleri ise Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Laboratuvar'ında bulunan Hiatchi (180-70) model Polarized Zeaman Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi ile yapılmıştır. Örnekler mikrodalga yöntemi ile çözündürülmüştür.

4.1. Mikrodalga Yöntemi İle Materyal Çözünürleştirme

Mikrodalga, enerji spektrumunda Kızılötesi Işıma (IR) ile radyo dalgalarının arasında kalan bölgedir. Mikrodalga tekniği ile numune çözünürleştirme ilk defa 1975'de Abu Sarma ve arkadaşları tarafından biyolojik materyalleri asitlerle hızlı çözünürleştirmek amacı ile kullanılmıştır. Mikrodalga ısıtma mekanizması hedef kütledeki bütün molekülleri aynı anda etkileyerek klasik tekniklerin konveksiyon ısıtmasına göre çok daha kısa sürede işlemi tamamlamaktadır. Çünkü klasik ısıtma teknikleri bir kütleği dıştan içe doğru tabaka tabaka ısıtırken, mikro dalga yöntemi bir kütlelin her yerini aynı anda ısıtır ve zamandan tasarruf sağlar.

Mikro dalga ısınması dıştan olduğu gibi içten de olduğundan, enerji moleküler çarpışmadan ziyade polarizasyon yolu ile transfer olur. İç ısınma numuneyi mekanik olarak uyarır ve numunenin dış tabakalarını bozar, böylece asit ile numune arasında daha iyi bir temas sağlanır. Son yıllarda önem kazanan bu aletlerin en önemli kısmı çözünürleştirme tüpleridir. Günümüzde açık (Atmosferik basınç) tüplerde ve kapalı (Yüksek basınç) tüplerde olmak üzere iki tür mikro dalga çözünürleştirme tekniği kullanılmaktadır. Kapalı tüplerde mikrodalga ile çözünürleştirme tekniklerinin başarılı bir şekilde yapılması, tüpün içerisindeki numunenin asitle parçalanma reaksiyonunun ve reaksiyondan kaynaklanan sıcaklık ve basıncın da belirlenmesi ile olur. Numunenin parçalanması esnasında çözünürleştirme kabındaki gerçek basınç, kabın cinsine, kullanılan asidin türüne, miktarına, asidin sıcaklığına, çözünürleştirilen numunenin boyutuna ve bileşimine bağlıdır. Mikrodalga ile çözünürleştirmenin zamandan tasarruf, tekrarlanabilirlik, minimum enerji ve kimyasal madde sarfiyatı, uçucu bileşiklerin ortamda tutulması ve çevresel kirlenmelere neden olmaması gibi avantajları bulunmaktadır [4].

Yaptığımız çalışmada; 0,0001 gr hassasiyetli terazi ile balık doku örneklerinden 0,5 gr tartılarak, Milestone Ethos D Mikrowave Labstation model mikrodalga çözünürleştirme hücrelerine konulmuştur. Her bir hücrenin içerisine 7 ml HNO₃ (%65) ve 1 ml H₂O₂ (%35) ilave edilmiştir. İçinde yeni örneklerin yer aldığı 7 adet hücre kapakları kapatılarak mikrodalga fırınına yerleştirilmiş, belli zaman, güç ve sıcaklık aralıklarında çözündürülmüştür. Çözündürme programı Çizelge 4.1. de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Çözündürme programı

Step	Time	Power	Temp1
1	1 min	250	180
2	1 min	0	180
3	6 min	250	180
4	5 min	400	200
5	5 min	650	220
Soğutma süresi 3 min			

Mikrodalga fırınında 21 dakikalık çözünürleştirme işlemi yapıldıktan sonra fırından çıkarılan hücrelerin oda sıcaklığında soğumaları sağlanmıştır. Soğuyan hücrelerin kapakları açıldıktan sonra çözünen numuneler ultra saf su ile 50-100 ml'ye seyreltilerek balon jöjelere aktarılmışlardır. Ultra saf su, ScholorUltra Pure Water System Human Power I⁺ model ultra saf su cihazından alınmıştır.

4.2. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) ile Doku ve Organlarda Element Analizleri

Atomik emisyon spektroskopisinde elektrik boşalımı dayanan atomlaştırma ve uyarma kaynakları, son yıllarda yerini plazmaya bırakmıştır. En çok kullanılan plazma türü ICP (Endüktif Eşleşmiş Plazma) dır. ICP, düşük (ppm, ppb) derişimdeki elementlerin ölçüldüğü bir analitik tekniktir. Plazma, gaz halindeki iyon akımı olarak tanımlanabilir. Kolay iyonlaştırabilmesi ve inert olması nedeniyle, ICP tekniğinde plazma argon gazı ile oluşturulur. Emisyon analizinde sık sık kullanılan argon plazmada, numuneden gelen bazı katyonlar az miktarda bulunsa bile, argon iyonları ve elektronlar başlıca iletken türlerdir. Bir plazmada argon iyonları oluştuktan sonra bu iyonlar, daha fazla iyonlaşma ile plazma halinin sürdürülmesini

sağlayacak bir düzeyde sıcaklık oluşturmak için bir dış kaynaktan yeterli güç absorplama yeteneğine sahiptir; bu sıcaklık 10 000 K kadar büyük olabilir [71 ve 72].

ICP-OES'in çevresel analizler için uygunluğunu gösteren bazı özellikler şunlardır [72].

- 1) ICP-OES element analizi tekniği yaklaşık 70 değişik kimyasal elementin yüksek gerilimlerde izlenimlerine imkan sağlar.
- 2) ICP-OES çoğunlukla bilinen, izlenen metallerin (Örneğin Cu, Cr, Ni ve Zn) belirlenmesinde yeterli hassaslığa sahiptir. Diğer tekniklere göre yüksek performans sağlar.
- 3) ICP-OES oldukça geniş dinamik kalibrasyon aralığına sahiptir. Tek bir örnek hazırlanmasıyla yüksek ve düşük derişimlerde (ppm, ppb) ölçüm yapılabilir.

ICP-OES'nin uygulama alanları çok geniştir. Uygulama alanlarına örnek olarak İçme suları, deniz suyu, cam, çelik, çimento, dokular, benzin, makine yağı, toprak, süt ve süt tozu, vitamin tabletleri, kozmetik örnekleri, granit kaya, kan serumu verilebilir [72].

Yaptığımız çalışmada inceleyeceğimiz balık dokularından hazırlanan çözeltilerin ağır metal analizleri Perkin Emler 4300 DV marka ICP-OES ile ppm yaş ağırlık olarak ölçülmüştür. Analiz öncesinde cihazın ısınma süresi yaklaşık 260 dakikadır. Numune argon gazıyla plazmaya taşınmış ve cihazın soğutma sisteminde azot gazı kullanılmıştır. Analiz edilecek elementlerin (Cu, Zn, Fe, Mn, Ni, Cr, Co, Pb, Ca, Mg ve B) önce standart aralığı belirlenmiştir. Bu standartların derişimi 1, 5, 10, 25, 50 ppmlik standartlar olarak hazırlanmış ve bu standartlarla kalibrasyon doğrusu oluşturulmuştur. Belirli derişimlerdeki standart çözeltileri hazırlamak için Merck marka 1000 ppm'lik stok standartlar kullanılmıştır. Sonuçlar NIST-CE278 sertifika kodlu midye dokusu standart örnekleri ile karşılaştırılmıştır. Dünyadaki saf madde ve referans standart konusunda en iyi kabul edilen firmalar arasında NIST firmasının doku standartları incelendiğinde bu çalışmada araştırılacak olan elementleri en kapsamlı içeren Mussel Tissue (Midye Doku) Standartı referans standart olarak tercih edilmiştir. Numunelerden hazırlanmış olan çözeltiler ICP-OES de Çizelge 4.2.'de verilen dalga boylarına okutulmuştur. Ağır metal seviyeleri balık örneklerinde mg/kg (ppm) yaş ağırlık olarak belirlenmiştir. Analiz işlemleri her tayin için 3'er defa tekrarlanmıştır.

Çizelge 4.2 ICP-OES’de ağır metallerin okunduğu dalga boyları

Metal	Dalga Boyu (λ_n)
Cu	324,8
Zn	213,9
Mn	279,5
Ni	232,0
Fe	248,3
Cr	357,9
Co	240,7
Pb	217,0/283,3
Ca	422,7
Mg	285,2
B	249,7

4.3. Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi (AAS) ile Doku ve Organlarda Cd Analizi

Atomik Spektroskopi, serbest atomlar üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. Serbest atomlarda moleküllerde olduğu gibi titreşim ve rotasyon geçişleri olmadığından atomik spektroskopi sadece elektronik geçişler üzerine kurulmuştur. Elektronik geçişleri kuvantlı olduklarından atomik spektroskopide sadece absorpsiyon ve emisyon çizgileri (Pikleri) görülür. Moleküler maddelerin spektroskopisinde olduğu gibi absorpsiyon bandları bulunmaz. Serbest atomlar elde etmek için madde ya alevle ya da bir elektrik düzeneğinde ısıtılır. Işın kaynağı ise incelenen elemente ait karakteristik ışın yayar. Cd analizinde kullandığımız “Hitachi 180-70 Polarized Zeeman” marka atomik absorpsiyon aletinde ışık kaynağı olarak oyuk katot lambaları ve çok elementli lamlar kullanılmaktadır.

Örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki element atomlarını AAS’de oluşturmak için atomlaştırıcılar kullanılır. Bu, tüm atomik absorpsiyon olayında en kritik işlemdir. Atomlaştırıcılar alevli ve alevsiz atomlaştırıcılar olmak üzere ikiye ayrılır. Alevsiz absorpsiyon düzenekleri; fırınlar, oyuk katotlar ve diğer alevsiz düzeneklerdir. Alevsiz atomlaştırıcılarda son yıllarda grafit fırınlar, özellikle düşük derişimlerdeki örnekler için hassas ölçümler yapılması nedeniyle en büyük gelişmeyi göstermiştir. Alev yerine grafit düzenekleri arasında önemli fark, alevle sisteme devamlı olarak çözelti taşınırken grafit fırınında sınırlı miktarlarda örnek çözeltisinin kullanılmasıdır. Grafitte, katı örneklerin doğrudan analizi

mümkündür. Ayrıca, grafit düzenekleri ile atomik buharın kimyasal ve ısısal çevresini daha iyi denetlenebilir, Buharlaştırma ve atomlaşma verimleri alev göre genellikle daha üstündür. Bu, elektrotermal atomlaştırıcının hacminin daha küçük olmasının, ana hattın alev gazları ile seyrelmemesinin, akkor halinde grafit fırın içinde kuvvetli bir indirgen ortam olmasının, buharlaştırma ve ayırışmanın daha verimli olmasının bir sonucudur.

AAS, zirai araştırmalarda (Toprak analizleri, bitki ve hücre analizleri gübre ve yem analizleri gibi), biyokimyada (Serum, idrar, saç vb.), çevre mühendisliğinde (Deniz suyu, doğal su vb.), adli tıpta (Kurşun, boya, seramik), gıda mühendisliği (Et, süt, su ürünleri metal analizleri), jeokimya (Metal analizlerinde), endüstriyel analizlerde (Çimento, çelik, kömür vb) kullanılır [73 ve 74].

Cd analizleri Hiatchi (180-70) model Polarized Zeaman Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi (AAS) grafit ünitesinde yapıldı. Cihaza kadmiyum hallow katod lambası takıldı ve lamba akımı 7,5 Ma, dalga boyu 228,8 nm, slit 1,3 nm olarak ayarlandı. Merck kadmiyum AAS standart çözeltisinden hazırlanan 10, 20, 40 µg/l çalışma standart çözeltileriyle cihaz kalibre edildi. Kalibrasyondan sonra örnekler cihaza üç kez verildi. Sonuçlar yazıcıdan alındı [75].

4.4. Su Analizleri

Enne Baraj Gölü'nün üç farklı bölgesinden su numuneleri alınmıştır. Alınan su örneklerinin Cu, Zn, Mn, Ni, Fe, Cr, Co, Pb, Ca, Mg ve B değerleri ICP-OES ile belirlenmiştir. Labaratuara getirilen su örnekleri öncelikle siyah bantlı filtre kağıdından geçirilerek süzüldü. İyonlaştırmayı arttırmak amacı ile ortam asidik (pH=4) hale getirildi. Daha sonra cihazın kalibrasyon doğrusu ppb düzeyindeki (50, 100, 300, 500 ve 1000) standart çözeltilerle oluşturuldu. Su numunelerindeki elementlere bu oluşturulan kalibrasyon doğrusu üzerinde bakıldı.

Enne Baraj Gölü'nde iki istasyon seçilerek (Milli Park ve Kayalık) su numuleri alınmış ve su örneklerinin bazı fiziksel ve kimyasal parametreleri (Sıcaklık, pH, Oksijen, amonyak, amonyum, nitrit, nitrat, potasyum, klor, sülfat, sülfid gibi) Kütahya Tarım İl Müdürlüğü imkanları ile ölçülmüştür.

4.5. Transfer faktörü (tf)

Suda bulunan ağır metallerin balığa akümüle olup olmadığını hesaplamak için; *transfer faktörü (tf) = Balıkta tespit edilen metal konsantrasyonu/Ekosistemdeki metal konsantrasyonu* formülü kullanılmıştır. tf 1 den büyükse biyoakümülyasyonun olduğunu ve balığın ağır metalleri biriktirdiğini, küçükse metallerin balıkta akümüle olmadığını göstermektedir [52].

4.6. İstatistiksel Analizler

Analizler her doku için üç tekrar olarak yapılmıştır. Üç tekrarın aritmetik ortalamaları hesaplanarak tablolar düzenlenmiştir. Tablolarda ortalama değerlerin sağında standart hataları (\pm) belirtilmiştir. Elde edilen verilere SPSS 13.00 Paket programı kullanılarak varyans analizi uygulandıktan sonra Tukey çoklu karşılaştırma testi yapılmıştır. Sadece iki doku veya iki türün karşılaştırılmaları için Duncan'ın "t testi" kullanılmıştır. Tablolarda ortalama veriler arasındaki farkın önem durumu harflendirme sistemi ile gösterilmiştir. Sonuçlar $p < 0,05$ ise önemli kabul edilmiştir [70].

5. SONUÇLAR

5.1. Enne Baraj Gölü Suyu Analiz Sonuçları

Enne Baraj Gölü Suyunun Milli Park ve Kayalık istasyonları 2005 Temmuz ayı analiz sonuçları Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Enne Baraj Gölü suyu analiz sonuçları (mg l⁻¹)

Parametreler	Milli Park	Kayalık
Sıcaklık	22,9	22,7
pH	8,1	7,9
Oksijen	8	8,2
Amonyak	0,06	0,084
Amonyum	0,065	0,091
Nitrit	0,220	0,2
Nitrat	1,40	1,55
Potasyum	2,6	2,4
Toplam Bakır	0,15	0,22
Klor	0,1	0,1
Sülfat	54	48
Demir	0	0
Fosfat	0	0
Çinko	0	0
Sülfit	4	3

Enne Baraj Gölü suyunun ICP-OES ile yapılan metal analiz değerleri Çizelge 5.2.’de verilmiştir. Cr ve Pb, ICP-OES’in ölçüm duyarlılığının altında olduğu için tespit edilememiştir. Diğer metaller ise çok düşük değerlerde bulunmuştur.

Çizelge 5.2 Enne Baraj Gölü suyunda ölçülen metal konsantrasyonları (mg l⁻¹)

Element	Değerler (mg l ⁻¹) $\bar{x} \pm SE$
Cu	0,003 ± 0,000
Zn	0,022 ± 0,000
Mn	0,001 ± 0,000
Ni	0,007 ± 0,002
Fe	0,076 ± 0,016
Cr	nd
Co	0,005 ± 0,000
Ca	45,688 ± 1,085
Mg	290,516 ± 3,542
Pb	nd
B	0,129 ± 0,004

$\bar{x} \pm SE$: Ortalama ± Standart hata
nd: Tespit edilememiştir.

5.2. *Carassius carassius*'un Farklı Doku ve Organlarında Ölçülen Metal Konsantrasyonları

Enne Baraj Gölü'nden yakalanan *Carassius carassius*'un kas, solungaç, deri, bağırsak ve karaciğer dokularında ölçülen metal konsantrasyonları Çizelge 5.3.'de verilmiştir.

Çizelge 5.3 *Carassius carassius*'un farklı doku ve organlarında ölçülen metal konsantrasyonları (mg kg⁻¹ yaş ağırlık)*

Element	Doku				
	Kas $\bar{X} \pm SE$	Solungaç $\bar{X} \pm SE$	Deri $\bar{X} \pm SE$	Bağırsak $\bar{X} \pm SE$	Karaciğer $\bar{X} \pm SE$
Cu	1,51 ± 0,26 ^a	1,51 ± 0,14 ^a	0,99 ± 0,02 ^a	1,02 ± 0,05 ^a	7,04 ± 0,07 ^b
Zn	30,06 ± 7,11 ^a	166,75 ± 4,25 ^c	126,45 ± 6,45 ^c	357,25 ± 15,75 ^d	76,78 ± 2,18 ^b
Mn	0,48 ± 0,00 ^a	20,70 ± 2,87 ^c	1,52 ± 0,39 ^a	8,18 ± 0,78 ^b	3,18 ± 0,47 ^{ab}
Ni	nd	nd	nd	0,80 ± 0,34	nd
Fe	18,44 ± 0,46 ^a	130,60 ± 8,80 ^c	44,53 ± 1,55 ^b	291,70 ± 11,20 ^d	2500,33 ± 186,67 ^e
Cr	0,39 ± 0,03 ^b	nd	0,08 ± 0,01 ^a	nd	1,32 ± 0,32 ^c
Co	nd	0,54 ± 0,02	nd	nd	nd
Cd	0,16 ± 0,00 ^b	0,17 ± 0,00 ^b	0,01 ± 0,00 ^a	0,17 ± 0,00 ^b	0,02 ± 0,00 ^a
Ca	901,95 ± 19,25 ^b	18345 ± 135 ^d	1295 ± 18,50 ^c	419,86 ± 14,60 ^a	448,63 ± 85,72 ^a
Mg	324,10 ± 39,90 ^a	717 ± 42 ^b	224,85 ± 13,4 ^a	282,65 ± 12,35 ^a	230,60 ± 0,30 ^a
Pb	nd	nd	nd	nd	nd
B	nd	nd	nd	nd	nd

* Aynı satırda farklı harfle gösterilen ortalama değerler arasındaki fark önemlidir (p<0,05)

$\bar{X} \pm SE$: Ortalama ± Standart hata

nd: Tespit edilememiştir

Çizelge 5.3.'de görüldüğü gibi *Carassius carassius*'un incelenen doku ve organlarındaki metal konsantrasyonlarının sıralaması, kasta; Ca>Mg>Zn>Fe>Cu>Mn>Cr>Cd; solungaçta; Ca>Mg>Zn>Fe>Mn>Cu>Co>Cd; deride Ca>Mg>Zn>Fe>Mn>Cu>Cr>Cd, bağırsakta; Ca>Zn>Fe>Mg>Mn>Cu>Ni>Cd ve karaciğerde Fe>Ca>Mg>Zn>Cu>Mn>Cr>Cd olarak tespit edilmiştir. Pb ve B *Carassius carassius*'un hiçbir doku ve organında tespit edilememiştir. Ni sadece bağırsak, Co ise sadece solungaçlarda belirlenmiştir. İçerdiği metal konsantrasyonu açısından *Carassius carassius*'un farklı doku ve organları Çizelge 5.4.'de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 5.4 İçerdiği metal konsantrasyonu açısından *Carassius carassius*'un doku ve organlarının karşılaştırılması*

Cu	Karaciğer ² > Kas ¹ = Solungaç ¹ > Bağırsak ¹ > Deri ¹
Zn	Bağırsak ⁴ > Solungaç ³ > Deri ³ > Karaciğer ² > Kas ¹
Mn	Solungaç ³ > Bağırsak ² > Karaciğer ^{1,2} > Deri ¹ > Kas ¹
Ni	Bağırsak
Fe	Karaciğer ⁵ > Bağırsak ⁴ > Solungaç ³ > Deri ² > Kas ¹
Cr	Karaciğer ³ > Kas ² > Deri ¹
Co	Solungaç
Cd	Solungaç ² = Bağırsak ² > Kas ² > Karaciğer ¹ > Deri ¹
Ca	Solungaç ⁴ > Deri ³ > Kas ² > Karaciğer ¹ > Bağırsak ¹
Mg	Solungaç ² > Kas ¹ > Bağırsak ¹ > Karaciğer ¹ > Deri ¹

*Aynı satırda farklı rakamla gösterilen doku ve organların metal konsantrasyonları arasındaki fark önemlidir (p<0,05)

Carassius carassius'un karaciğer dokusu hariç diğer doku ve organlarında en yüksek konsantrasyonda Ca tespit edilmiştir. Karaciğerde ise Fe konsantrasyonu (2500 mg kg^{-1}) diğer metallere göre yüksek bulunmuştur.

Carassius carassius'un karaciğerindeki Cu, Fe ve Cr seviyeleri diğer doku ve organlardan önemli derecede yüksek bulunmuştur ($p < 0,05$). Cu'nun kas ve solungaçtaki seviyelerinin birbirine eşit olduğu belirlenmiştir. Kas, solungaç, deri ve bağırsak dokularındaki Cu konsantrasyonları arasında önemli bir fark yoktur ($p > 0,05$). Solungaçta Mn, Ca ve Mg konsantrasyonları diğer dokulardan önemli derecede yüksektir ($p < 0,05$). *Carassius carassius*'un doku ve organları arasında en yüksek Zn konsantrasyonu bağırsakta ($357,25 \text{ mg kg}^{-1}$) tespit edilmiştir. Zn konsantrasyonu bakımından bağırsak ile diğer dokular arasındaki fark önemli derecede yüksektir ($p < 0,05$). En düşük Zn konsantrasyonu ise kas dokusunda ($30,06 \text{ mg kg}^{-1}$) tespit edilmiştir. Ni sadece bağırsak dokusunda, Co ise sadece solungaçta tespit edilmiştir. Solungaç ve bağırsak dokularındaki Cd konsantrasyonlarının eşit olduğu tespit edilmiştir. Kas dokusundaki Cd birikimi, solungaç ve bağırsağa göre önemsiz ($p > 0,05$), deri ve karaciğere göre önemli derecede yüksek bulunmuştur ($p < 0,05$). Analiz edilen elementler arasında Fe ve Zn'nun solungaç, bağırsak ve karaciğer dokularında çok yüksek oranlarda akümüle olduğu belirlenmiştir.

5.3. *Chondrostoma nasus*'un Farklı Doku ve Organlarında Ölçülen Metal

Konsantrasyonları

Enne Baraj Gölü'nden yakalanan *Chondrostoma nasus*'un kas, solungaç, bağırsak, deri ve karaciğer dokularında ölçülen metal konsantrasyonları Çizelge 5.5.'de verilmiştir.

Çizelge 5.5 *Chondrostoma nasus*'un farklı doku ve organlarında ölçülen metal konsantrasyonları (mg kg⁻¹ yaş ağırlık)*

Element	Doku				
	Kas $\bar{X} \pm SE$	Solungaç $\bar{X} \pm SE$	Deri $\bar{X} \pm SE$	Bağırsak $\bar{X} \pm SE$	Karaciğer $\bar{X} \pm SE$
Cu	0,27 ± 0,07 ^a	1,08 ± 0,00 ^b	0,30 ± 0,18 ^a	1,00 ± 0,23 ^b	2,59 ± 0,19 ^c
Zn	6,96 ± 1,27 ^a	32,90 ± 2,97 ^b	28,44 ± 12,61 ^b	18,43 ± 0,41 ^{ab}	19,25 ± 0,6 ^{ab}
Mn	nd	14,57 ± 2,26 ^b	0,43 ± 0,27 ^a	19,28 ± 5,99 ^b	3,54 ± 0,23 ^a
Ni	6,21 ± 1,66 ^b	nd	nd	nd	1,78 ± 0,39 ^a
Fe	49,86 ± 6,95 ^a	103,92 ± 5,40 ^b	24,66 ± 2,98 ^a	498,45 ± 17,75 ^c	489,66 ± 81,12 ^c
Cr	0,54 ± 0,06 ^a	nd	0,33 ± 0,10 ^a	1,74 ± 0,45 ^b	0,63 ± 0,10 ^a
Co	nd	nd	nd	nd	nd
Cd	0,07 ± 0,01 ^b	0,22 ± 0,01 ^c	0,08 ± 0,00 ^b	0,10±0,01 ^b	0,01 ± 0,00 ^a
Ca	840,35 ± 79,15 ^b	12990 ± 10,00 ^d	2260,50 ± 40,5 ^c	2045,50 ± 45,50 ^c	389,35 ± 41,35 ^a
Mg	364,46 ± 11,32 ^b	699,10 ± 2,80 ^c	197,44 ± 7,41 ^a	359 ± 35,51 ^b	236,36 ± 6,73 ^a
Pb	nd	nd	nd	nd	nd
B	nd	nd	nd	nd	nd

*Aynı satırda farklı harfle gösterilen ortalama değerler arasındaki fark önemlidir (p<0,05)

$\bar{X} \pm SE$: Ortalama ± Standart hata

nd: Tespit edilememiştir.

Çizelge 5.5.'de *Chondrostoma nasus*'un incelenen doku ve organlarındaki metal seviyeleri; kasta, Ca>Mg>Fe>Zn>Ni>Cr>Cu>Cd; solungaçta, Ca>Mg>Fe>Zn>Mn>Cu>Cd; deride, Ca>Mg>Zn>Fe>Mn>Cr>Cu>Cd; bağırsakta, Ca>Fe>Mg>Mn>Zn>Cr>Cu>Cd ve karaciğerde Fe>Ca>Mg>Zn>Mn>Cu>Ni>Cr>Cd olarak tespit edilmiştir. Pb, B ve Co *Chondrostoma nasus*'un hiçbir doku ve organında tespit edilememiştir. İçerdiği metal konsantrasyonu açısından *Chondrostoma nasus*'un farklı doku ve organları Çizelge 5.6.'da karşılaştırılmıştır.

Çizelge 5.6 İçerdiği metal konsantrasyonu açısından *Chondrostoma nasus* doku ve organlarının karşılaştırılması *

Cu	Karaciğer ³ >Solungaç ² >Bağırsak ² >Deri ¹ >Kas ¹
Zn	Solungaç ² >Deri ² >Karaciğer ^{1,2} >Bağırsak ^{1,2} >Kas ¹
Mn	Bağırsak ² >Solungaç ² >Karaciğer ¹ >Deri ¹
Ni	Kas ² >Karaciğer ¹
Fe	Bağırsak ³ >Karaciğer ³ >Solungaç ² >Kas ¹ >Deri ¹
Cr	Bağırsak ² >Karaciğer ¹ >Kas ¹ >Deri ¹
Cd	Solungaç ³ >Bağırsak ² >Deri ² >Kas ² >Karaciğer ¹
Ca	Solungaç ⁴ >Deri ³ >Bağırsak ³ >Kas ² >Karaciğer ¹
Mg	Solungaç ³ >Kas ² >Bağırsak ² >Karaciğer ¹ >Deri ¹

*Aynı satırda farklı rakamla gösterilen doku ve organların metal konsantrasyonları arasındaki fark önemlidir (p<0,05)

Chondrostoma nasus'un incelenen tüm doku ve organlarında en düşük akümülyasyona sahip metalin Cd olduğu belirlenmiştir. *Chondrostoma nasus*'un karaciğerinde Cu konsantrasyonu ($2,59 \text{ mg kg}^{-1}$) diğer dokulardaki konsantrasyonlarından önemli derecede yüksek bulunmuştur ($p<0,05$). Zn, Ca, Mg ve Cd'un doku ve organlar arasında en yüksek solungaçta tespit edilmiştir. Ca, Mg ve Cd'un solungaçtaki konsantrasyonları diğer dokulara göre önemli derecede yüksektir ($p<0,05$). Solungaçtaki Zn ise sadece kas dokusundaki konsantrasyonundan önemli derecede yüksek bulunmuştur ($p<0,05$). Ni sadece karaciğer ve kas dokularında belirlenmiştir. Kas dokusundaki Ni konsantrasyonu karaciğere göre önemli derecede yüksektir ($p<0,05$). Mn, Fe ve Cr ise bağırsak dokusunda diğer dokulara göre daha yüksek bulunmuştur.

5.4. *Leuciscus cephalus*'un Farklı Doku ve Organlarında Ölçülen Metal Konsantrasyonları

Enne Baraj Gölü'nden yakalanan *Leuciscus cephalus*'un kas, solungaç, deri, bağırsak ve karaciğer dokularında ölçülen metal konsantrasyonları Çizelge 5.7.'de verilmiştir.

Çizelge 5.7 *Leuciscus cephalus*'un farklı doku ve organlarında ölçülen metal konsantrasyonları (mg kg⁻¹ yaş ağırlık)*

Element	Doku				
	Kas $\bar{X} \pm SE$	Solungaç $\bar{X} \pm SE$	Deri $\bar{X} \pm SE$	Bağırsak $\bar{X} \pm SE$	Karaciğer $\bar{X} \pm SE$
Cu	0,87 ± 0,06	nd	nd	nd	nd
Zn	16,31 ± 1,88 ^a	51,45 ± 15,96 ^b	28,49 ± 6,72 ^{ab}	29,29 ± 2,02 ^{ab}	29,81 ± 3,78 ^{ab}
Mn	0,38 ± 0,01 ^a	4,14 ± 0,49 ^b	nd	nd	nd
Ni	1,11 ± 0,37 ^a	0,64 ± 0,09 ^a	nd	nd	nd
Fe	11,32 ± 1,54 ^a	43,76 ± 1,59 ^b	9,62 ± 0,44 ^a	64,80 ± 10,90 ^b	64,84 ± 7,78 ^b
Cr	nd	nd	nd	nd	nd
Co	nd	nd	nd	nd	nd
Cd	0,07 ± 0,00 ^c	0,02 ± 0,00 ^b	0,01 ± 0,01 ^a	0,01 ± 0,00 ^a	0,02 ± 0,00 ^b
Ca	1220 ± 80,26 ^a	14540 ± 320 ^c	2920 ± 108 ^b	916 ± 22,10 ^a	859,63 ± 34,58 ^a
Mg	292,75 ± 1,65 ^a	503,95 ± 38,0 ^b	254,66 ± 25,4 ^a	220,40 ± 20,04 ^a	211,75 ± 3,22 ^a
Pb	nd	nd	nd	nd	nd
B	nd	nd	nd	nd	nd

*Aynı satırda farklı harfle gösterilen ortalama değerler arasındaki fark önemlidir (p<0,05)

$\bar{X} \pm SE$: Ortalama ± Standart hata

nd: Tespit edilememiştir.

Çizelge 5.7.'de görüldüğü gibi *Leuciscus cephalus*'un incelenen doku ve organlarındaki metal konsantrasyonlarının sıralaması; kasta, Ca>Mg>Zn>Fe>Ni>Cu>Mn>Cd; solungaçta, Ca>Mg>Zn>Fe>Mn>Ni>Cd; deride Ca>Mg>Zn>Fe>Cd; bağırsakta, Ca>Mg>Fe>Zn>Cd ve karaciğerde, Ca>Mg>Fe>Zn>Cd olarak tespit edilmiştir. Pb, B, Co ve Cr *Leuciscus cephalus*'un hiçbir doku ve organında tespit edilememiştir. İçerdiği metal konsantrasyonu açısından *Leuciscus cephalus*'un farklı doku ve organları Çizelge 5.8.'de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 5.8 İçerdiği metal konsantrasyonu açısından *Leuciscus cephalus*'un doku ve organlarının karşılaştırılması*

Cu	Kas
Zn	Solungaç ² >Karaciğer ^{1,2} >Bağırsak ^{1,2} >Deri ^{1,2} >Kas ¹
Mn	Solungaç ² >Kas ¹
Ni	Kas ¹ >Solungaç ¹
Fe	Karaciğer ² >Bağırsak ² >Solungaç ² >Kas ¹ >Deri ¹
Cd	Kas ³ >Karaciğer ² = Solungaç ² >Bağırsak ¹ = Deri ¹
Ca	Solungaç ³ >Deri ² >Kas ¹ >Bağırsak ¹ >Karaciğer ¹
Mg	Solungaç ² >Kas ¹ >Deri ¹ >Bağırsak ¹ >Karaciğer ¹

*Aynı satırda farklı rakamla gösterilen doku ve organların metal konsantrasyonları arasındaki fark önemlidir (p<0,05)

Cu, *Leuciscus cephalus*'un sadece kas dokusunda oldukça düşük seviyede ($0,87 \text{ mg kg}^{-1}$) tespit edilmiştir. Ni ve Mn *Leuciscus cephalus*'un sadece kas ve solungacında tespit edilmiştir. Ni en yüksek kas dokusunda, Mn ise solungaçta bulunmuştur. Mn konsantrasyonu bakımından solungaç ile kas dokusu arasındaki fark önemlidir ($p<0,05$). Zn, Ca ve Mg'un solungaçta diğer dokulara göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Solungaçta tespit edilen Ca ve Mg konsantrasyonları diğer dokulardan önemli derecede yüksek bulunmuştur ($p<0,05$). Solungaçtaki Zn konsantrasyonu ise sadece kas dokusuna göre önemli derecede yüksek bulunmuştur ($p<0,05$).

Leuciscus cephalus'un karaciğer dokusunda Fe konsantrasyonu diğer dokulardan yüksek bulunmuştur. Bağırsak dokusundaki Fe konsantrasyonu ($64,80 \text{ mg kg}^{-1}$) ile karaciğer dokusundaki Fe konsantrasyonu ($64,84 \text{ mg kg}^{-1}$) birbirine çok yakın değerlerde tespit edilmiştir. En düşük Fe konsantrasyonu ise deride ($9,62 \text{ mg kg}^{-1}$) bulunmuştur. *Leuciscus cephalus*'un kas dokusunda tespit edilen Cd konsantrasyonu diğer doku ve organlardan önemli derecede yüksek bulunmuştur ($p<0,05$).

5.5. *Alburnus alburnus*'un Farklı Doku ve Organlarında Ölçülen Metal Konsantrasyonları

Enne Baraj Gölü'nden yakalanan *Alburnus alburnus*'un kas, solungaç ve deri dokularında ölçülen metal konsantrasyonları Çizelge 5.9.'da verilmiştir.

Çizelge 5.9 *Alburnus alburnus*'un farklı doku ve organlarında ölçülen metal konsantrasyonları (mg kg⁻¹ yaş ağırlık)*

Element	Doku		
	Kas $\bar{x} \pm SE$	Solungaç $\bar{x} \pm SE$	Deri $\bar{x} \pm SE$
Cu	nd	nd	nd
Zn	21,10 ± 0,78 ^a	74,99 ± 5,04 ^b	96,05 ± 5,59 ^c
Mn	nd	10,98 ± 0,87 ^a	10,64 ± 0,22 ^a
Ni	nd	nd	nd
Fe	24,88 ± 1,78 ^a	102,76 ± 9,44 ^b	38,67 ± 5,90 ^a
Cr	nd	nd	nd
Co	nd	nd	nd
Cd	0,05 ± 0,00 ^a	0,06 ± 0,00 ^b	0,07 ± 0,00 ^c
Ca	810,80±11,40 ^a	18545 ± 145 ^b	18725 ± 15 ^b
Mg	243,93 ± 9,52 ^a	833,56 ± 42,39 ^b	904,90 ± 5,40 ^b
Pb	nd	nd	nd
B	nd	nd	nd

*Aynı satırda farklı harfle gösterilen ortalama değerler arasındaki fark önemlidir (p<0,05)

$\bar{x} \pm SE$: Ortalama ± Standart Hata

nd: Tespit edilememiştir.

Çizelge 5.9.'da görüldüğü gibi; *Alburnus alburnus*'un incelenen doku ve organlarındaki metal konsantrasyonları; kasta, Ca>Mg>Fe>Zn>Cd; solungaçta; Ca>Mg>Fe>Zn>Mn>Cd ve deride, Ca>Mg>Zn>Fe>Mn>Cd olarak tespit edilmiştir. B, Pb, Cu, Cr, Co ve Ni *Alburnus alburnus*'un hiçbir doku ve organında tespit edilememiştir İçerdiği metal konsantrasyonu açısından *Alburnus alburnus*'un farklı doku ve organları Çizelge 5.10.'da karşılaştırılmıştır.

Çizelge 5.10 İçerdiği metal konsantrasyonu açısından *Alburnus alburnus*'un doku ve organlarının karşılaştırılması*

Zn	Deri ³ >Solungaç ² >Kas ¹
Mn	Solungaç ¹ >Deri ¹
Fe	Solungaç ² >Deri ¹ >Kas ¹
Cd	Deri ³ > Solungaç ² > Kas ¹
Ca	Deri ² >Solungaç ² >Kas ¹
Mg	Deri ² >Solungaç ² >Kas ¹

*Aynı satırda farklı rakamla gösterilen doku ve organların metal konsantrasyonları arasındaki fark önemlidir (p<0,05)

Alburnus alburnus'un kas dokusunda Mn tespit edilememiştir. Mn konsantrasyonu bakımından deri ile solungaç arasındaki farkın önemli olmadığı belirlenmiştir (p>0,05).

Alburnus alburnus'un kas dokusunda tespit edilen tüm elementler solungaç ve deriye göre düşük konsantrasyonlarda bulunmuştur. *Alburnus alburnus*'ta en yüksek konsantrasyonda akümüle olan metalin Fe (Solungaçta 102,76 mg kg⁻¹), en düşük konsantrasyonda akümüle olan metalin ise Cd (Kas, 0,05 mg kg⁻¹) olduğu belirlenmiştir. Deride Zn, Ca, Mg ve Cd'un konsantrasyonlarının diğer dokulara oranla daha yüksek olduğu saptanmıştır.

5.6. *Cyprinus carpio*'nun Farklı Doku ve Organlarında Ölçülen Metal Konsantrasyonları

Enne Baraj Gölü'nden yakalanan *Cyprinus carpio*'nun kas, solungaç ve deri dokularında ölçülen metal konsantrasyonları Çizelge 5.11'de verilmiştir.

Çizelge 5.11 *Cyprinus carpio*'nun farklı doku ve organlarında ölçülen metal konsantrasyonları (mg kg⁻¹ yaş ağırlık)*

Element	Doku		
	Kas $\bar{X} \pm SE$	Solungaç $\bar{X} \pm SE$	Deri $\bar{X} \pm SE$
Cu	nd	nd	nd
Zn	27,65 ± 1,62 ^a	91,55 ± 2,50 ^b	38,20 ± 5,38 ^a
Mn	nd	nd	nd
Ni	nd	nd	nd
Fe	16,98 ± 0,02 ^a	87,19 ± 11,88 ^b	50,77 ± 1,29 ^{ab}
Cr	nd	nd	nd
Co	nd	nd	nd
Cd	0,04 ± 0,00 ^a	0,14 ± 0,00 ^b	0,12 ± 0,01 ^b
Ca	458,85 ± 19,85 ^a	9099 ± 8,50 ^c	1202 ± 56 ^b
Mg	189,15 ± 13,15 ^a	507,40 ± 1,90 ^b	404,10 ± 41,20 ^b
Pb	nd	nd	nd
B	nd	nd	nd

* Aynı satırda farklı harfle gösterilen ortalama değerler arasındaki fark önemlidir (p<0,05)

$\bar{X} \pm SE$: Ortalama ± Standart hata

nd: Tespit edilememiştir

Çizelge 5.11.'de görüldüğü gibi *Cyprinus carpio*'nun incelenen doku ve organlarındaki metal konsantrasyonları; kasta, Ca>Mg>Zn>Fe>Cd; solungaçta; Ca>Mg>Zn>Fe>Cd ve deride, Ca>Mg>Fe>Zn>Cd olarak tespit edilmiştir. Cu, Mn, Ni, Cr, Co, Pb ve B *Cyprinus carpio*'nun hiçbir doku ve organında tespit edilememiştir. İçerdiği metal konsantrasyonu bakımından *Cyprinus carpio*'nun farklı doku ve organları Çizelge 5.12.'de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 5.12 İçerdiği metal konsantrasyonu açısından *Cyprinus carpio*'nun doku ve organlarının karşılaştırılması

Zn	Solungaç ² >Deri ¹ >Kas ¹
Fe	Solungaç ² >Deri ^{1,2} >Kas ¹
Cd	Solungaç ² >Deri ² >Kas ¹
Ca	Solungaç ³ >Deri ² >Kas ¹
Mg	Solungaç ² >Deri ² >Kas ¹

*Aynı satırda farklı rakamla gösterilen doku ve organların metal konsantrasyonları arasındaki fark önemlidir (p<0,05)

Tespit edilen tüm metal konsantrasyonları en yüksek *Cyprinus carpio*'nun solungacında, en düşük ise kas dokusunda bulunmuştur. Solungaçta tespit edilen tüm metal konsantrasyonları kas dokusundan önemli derecede yüksek bulunmuştur (p<0,05). Ca ve Mg incelenen tüm doku ve organlarda diğer metallere göre yüksek seviyelerde tespit edilmiştir. *Cyprinus carpio*'nun kas ve solungaçlarında Ca ve Mg'dan sonra en yüksek konsantrasyonda olan metal Zn olarak belirlenmiş olup bunu Fe takip etmiştir. Deride ise Ca ve Mg'dan sonra Fe diğer metallere göre yüksek bulunmuş olup bunu Zn takip etmiştir. Cd, *Cyprinus carpio*'nun tüm doku ve organlarında en düşük konsantrasyonlarda tespit edilen metaldir.

5.7. Doku ve Organlarının İçerdiği Metal Konsantrasyonlarına Göre İncelenen Türlerin Karşılaştırılması

İncelenen türlerin farklı doku ve organları metal birikim seviyelerine göre de karşılaştırılmış ve Çizelge 5.12.'de verilmiştir.

Çizelge 5.13 Doku ve organlarının içerdiği metal konsantrasyonlarına göre incelenen türlerin karşılaştırılması *

Cu	Kas	<i>C. carassius</i> ² > <i>L. cephalus</i> ^{1,2} > <i>C. nasus</i> ¹
	Solungaç	<i>C. carassius</i> ¹ > <i>C. nasus</i> ¹
	Deri	<i>C. carassius</i> ¹ > <i>C. nasus</i> ¹
	Bağırsak	<i>C. carassius</i> ¹ > <i>C. nasus</i> ¹
	Karaciğer	<i>C. carassius</i> ² > <i>C. nasus</i> ¹
Zn	Kas	<i>C. carassius</i> ² > <i>C. carpio</i> ² > <i>A. alburnus</i> ^{1,2} > <i>L. cephalus</i> ^{1,2} > <i>C. nasus</i> ¹
	Solungaç	<i>C. carassius</i> ⁴ > <i>C. carpio</i> ³ > <i>A. alburnus</i> ^{2,3} > <i>L. cephalus</i> ^{1,2} > <i>C. nasus</i> ¹
	Deri	<i>C. carassius</i> ³ > <i>A. alburnus</i> ² > <i>C. carpio</i> ¹ > <i>L. cephalus</i> ¹ > <i>C. nasus</i> ¹
	Bağırsak	<i>C. carassius</i> ² > <i>L. cephalus</i> ¹ > <i>C. nasus</i> ¹
	Karaciğer	<i>C. carassius</i> ² > <i>L. cephalus</i> ¹ > <i>C. nasus</i> ¹
Mn	Kas	<i>C. carassius</i> ¹ > <i>L. cephalus</i> ¹
	Solungaç	<i>C. carassius</i> ³ > <i>C. nasus</i> ^{2,3} > <i>A. alburnus</i> ^{1,2} > <i>L. cephalus</i> ¹
	Deri	<i>A. alburnus</i> ² > <i>C. sp.</i> ¹ > <i>C. nasus</i> ¹
	Bağırsak	<i>C. nasus</i> ² > <i>C. carassius</i> ¹
	Karaciğer	<i>C. nasus</i> ¹ > <i>C. carassius</i> ¹
Ni	Kas	<i>C. nasus</i> ² > <i>L. cephalus</i> ¹
	Solungaç	<i>L. cephalus</i>
	Bağırsak	<i>C. carassius</i>
	Karaciğer	<i>C. nasus</i>

Fe	Kas	<i>C. nasus</i> ² > <i>A. alburnus</i> ¹ > <i>C. carassius</i> ¹ > <i>C. carpio</i> ¹ > <i>L. cephalus</i> ¹
	Solungaç	<i>C. carassius</i> ³ > <i>C. nasus</i> ^{2,3} > <i>A. alburnus</i> ^{2,3} > <i>C. carpio</i> ^{1,2} > <i>L. cephalus</i> ¹
	Deri	<i>C. carpio</i> ³ > <i>C. carassius</i> ³ > <i>A. alburnus</i> ^{2,3} > <i>C. nasus</i> ^{1,2} > <i>L. cephalus</i> ¹
	Bağırsak	<i>C. nasus</i> ³ > <i>C. carassius</i> ² > <i>L. cephalus</i> ¹
	Karaciğer	<i>C. carassius</i> ³ > <i>C. nasus</i> ² > <i>L. cephalus</i> ¹
Cr	Kas	<i>C. nasus</i> ¹ > <i>C. carassius</i> ¹
	Deri	<i>C. nasus</i> ¹ > <i>C. carassius</i> ¹
	Bağırsak	<i>C. nasus</i>
	Karaciğer	<i>C. carassius</i> ¹ > <i>C. nasus</i> ¹
Co	Solungaç	<i>C. carassius</i>
Cd	Kas	<i>C. carassius</i> ³ > <i>L. cephalus</i> ² = <i>C. nasus</i> ² > <i>A. alburnus</i> ^{1,2} > <i>C. carpio</i> ¹
	Solungaç	<i>C. nasus</i> ⁵ > <i>C. carassius</i> ⁴ > <i>C. carpio</i> ³ > <i>A. alburnus</i> ² > <i>L. cephalus</i> ¹
	Deri	<i>C. carpio</i> ³ > <i>C. nasus</i> ² > <i>A. alburnus</i> ² > <i>C. carassius</i> ¹ = <i>L. cephalus</i> ¹
	Bağırsak	<i>C. carassius</i> ³ > <i>C. nasus</i> ² > <i>L. cephalus</i> ¹
	Karaciğer	<i>L. cephalus</i> ² = <i>C. carassius</i> ² > <i>C. nasus</i> ¹
Ca	Kas	<i>L. cephalus</i> ³ > <i>C. carassius</i> ² > <i>C. nasus</i> ² > <i>A. alburnus</i> ² > <i>C. carpio</i> ¹
	Solungaç	<i>A. alburnus</i> ⁴ > <i>C. carassius</i> ⁴ > <i>L. cephalus</i> ³ > <i>C. nasus</i> ² > <i>C. carpio</i> ¹
	Deri	<i>A. alburnus</i> ³ > <i>L. cephalus</i> ² > <i>C. nasus</i> ² > <i>C. carassius</i> ¹ > <i>C. carpio</i> ¹
	Bağırsak	<i>C. nasus</i> ³ > <i>L. cephalus</i> ² > <i>C. carassius</i> ¹
	Karaciğer	<i>L. cephalus</i> ² > <i>C. carassius</i> ¹ > <i>C. nasus</i> ¹
Mg	Kas	<i>C. nasus</i> ³ > <i>C. carassius</i> ³ > <i>L. cephalus</i> ² > <i>A. alburnus</i> ² > <i>C. carpio</i> ¹
	Solungaç	<i>A. alburnus</i> ² > <i>C. carassius</i> ² > <i>C. nasus</i> ^{1,2} > <i>C. carpio</i> ¹ > <i>L. cephalus</i> ¹
	Deri	<i>A. alburnus</i> ³ > <i>C. carpio</i> ² > <i>L. cephalus</i> ¹ > <i>C. carassius</i> ¹ > <i>C. nasus</i> ¹
	Bağırsak	<i>C. nasus</i> ² > <i>C. carassius</i> ^{1,2} > <i>L. cephalus</i> ¹
	Karaciğer	<i>C. nasus</i> ¹ > <i>C. carassius</i> ¹ > <i>L. cephalus</i> ¹

*Aynı satırda farklı rakamla gösterilen türlerin metal konsantrasyonları arasındaki fark önemlidir (p<0,05)

Tablo 5.12. 'de görüldüğü gibi; Zn ve Cu konsantrasyonu *Carassius carassius*'un bütün doku ve organlarında diğer türlerden yüksek, *Chondrostoma nasus* dokularında ise bu metallerin tespit edildiği diğer türlerden düşük bulunmuştur. Kas ve solungaçlardaki Mn konsantrasyonu, en yüksek *Carassius carassius*'da bulunmuştur. Mn, *Carassius carassius*'un bütün doku ve organlarında tespit edilmiş, *Cyprinus carpio*'nun ise hiçbir doku ve organında tespit edilememiştir. Mn bağırsak ve karaciğer dokularında en yüksek *Chondrostoma nasus*'da, tespit edilmiştir. Kas dokularında tespit edilen Ni seviyeleri *Chondrostoma nasus*'da (6,21 mg kg⁻¹), *Leuciscus cephalus*'a (1,11 mg kg⁻¹) göre yüksek bulunmuştur. *Cyprinus carpio*'nun hiçbir doku ve organında Ni tespit edilememiştir. *Leuciscus cephalus*'un tüm doku ve organlarındaki Fe akümülyasyonu diğer türlerden düşüktür. Türlerin solungaç ve karaciğer dokularındaki Fe konsantrasyonu en yüksek *Carassius carassius*'da tespit edilmiştir. *Cyprinus carpio* ve *Carassius carassius*'un derilerinde tespit edilen Fe seviyeleri ise birbirine yakın değerlerde bulunmuştur.

Kas, deri ve bağırsaklarda en yüksek Cr konsantrasyonu *Chondrostoma nasus*'da tespit edilmiştir. *Leuciscus cephalus*, *Alburnus alburnus* ve *Cyprinus carpio*'nun hiçbir doku ve organında Cr belirlenememiştir. Co, tüm türler arasında ve analizi yapılan dokular arasında bir tek *Carassius carassius*'un solungacında tespit edilmiştir (0,54 mg kg⁻¹). Cd'un bazı dokularda (Kas, deri ve karaciğer) birikimlerinin farklı türlerde eşit olduğu gözlenmiştir. *Chondrostoma nasus* ve *Leuciscus cephalus*'un kas dokusundaki Cd konsantrasyonu eşit bulunmuştur. Türlerin deri ve karaciğer dokularına bakıldığında ise *Carassius carassius* ile *Leuciscus cephalus*'un eşit miktarda Cd akümüle etmiş olduğu görülmektedir. Cd'u kas ve bağırsak dokusunda en yüksek akümüle eden tür *Carassius carassius*'dur. Kas dokusunda en düşük Cd birikimi ise *Cyprinus carpio*'da belirlenmiştir. Bu dokudaki Cd konsantrasyonu bakımından *Carassius carassius* ile *Cyprinus carpio* arasındaki farkın önemli derecede yüksek olduğu tespit edilmiştir (p<0,05). Bağırsakta en düşük Cd birikimi *Leuciscus cephalus*'da tespit edilmiş olup, *Carassius carassius* ile arasındaki farkın önemli derecede yüksek olduğu gözlenmiştir. (p<0,05). Solungaçtaki Ca ve Mg konsantrasyonlarının *Alburnus alburnus*'da diğer türlerden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Kas, solungaç ve derideki en düşük Ca konsantrasyonu *Cyprinus carpio*'da tespit edilmiştir.

6. TARTIŞMA

Bu çalışmada Enne Baraj Gölü'nde yaşayan balıkların (*Carassius carassius*, *Chondrostoma nasus*, *Leuciscus cephalus*, *Alburnus alburnus* ve *Cyprinus carpio*) kas, solungaç, deri, bağırsak ve karaciğer dokularındaki Cu, Zn, Ni, Mn, Fe, Co, Cr, Cd, Pb, Ca, Mg ve B konsantrasyonları araştırılmış, metallerin farklı dokular ve türler arası birikim seviyeleri karşılaştırılmıştır. Ayrıca Enne Baraj Gölü suyunda da metal analizleri yapılarak dokulara akümülyasyon oranları incelenmiştir.

Suda Cr ve Pb tespit edilememiştir. Suda tespit edilen diğer metaller ise düşük konsantrasyonlarda bulunmuştur. Bu durum; suyun pH'ının yüksek (7,9-8,1) olmasından dolayı (Çizelge 5.1) metallerin çözünmediğinden kaynaklanabilir. Çünkü sedimentte ve suda asılı parçacıklara bağlı metaller ancak suyun asidik olması durumunda serbest hale geçer [4].

Çizelge 5.1'de görüldüğü gibi Enne Baraj Gölü suyunda amonyak, amonyum, nitrit, nitrat ve potasyum değerleri oldukça yüksek bulunmuştur. Bu durum ise organik kirliliğin yüksek olduğu izlenimini vermektedir. Zira Ilıca Kaplıcası Tesisleri'nden çıkan atık sular arıtılmadan buraya verilmektedir. Ayrıca bölgede hayvancılık da yaygın olduğundan hayvan gübrelerinin de buraya karışması olasıdır. Özellikle Enne Köyü atıkları da direk bu gölete karışmaktadır. Bölgenin güzel bir piknik alanı olmasından dolayı piknikçilerin bıraktığı organik atıkların da buraya karışabileceği düşünüldüğünde ve analiz sonuçlarımızda desteğinde Enne Baraj Gölü'nün ciddi bir organik kirlenme ile karşı karşıya olduğu söylenebilir.

İncelenen balıkların hiçbir doku ve organında B ve Pb belirlenememiştir. Bu iki elementin tespit edilememesinin sebebi dokulardaki miktarlarının ICP-OES ile ölçülebilecek sınır değerlerin altında olmasından veya dokularda bulunmamasından kaynaklanabilir. Zira Enne Baraj Gölü kara taşlarının ekzoslarından salınan Pb'dan etkilenmeyecek bir bölgededir. Suda da Pb çıkmaması bu tezimizi doğrular niteliktedir. B ise suda düşük seviyede olmasına rağmen hiçbir türün hiçbir doku ve organında tespit edilememiştir. Bu, B'un henüz doku ve organlarda ölçülebilir seviyelere ulaşmadığından kaynaklanabilir. Dünya toplam B rezervinin %63'ü Türkiye'de bulunmaktadır. Türkiyede'ki rezervin büyük bir kısmı da Kütahya'da bulunmaktadır [76]. Bu nedenle suda B'un çok az ve balık dokularında da ölçülebilecek seviyede olmaması dikkate değer bulunmuştur.

Balık dokularında tespit edilen metal seviyeleri suya göre yüksek konsantrasyonlarda bulunmuştur. Bunun nedeni sudaki ağır metallerin çökerek, dip kısmında birikmesi ve incelediğimiz balıkların bu metalleri sedimentten veya besinlerden alıp doku ve organlara

akümüle etmiş olmasından kaynaklanabilir. Canbek ve ark [77]; yaptıkları çalışmada inceledikleri türlerin ağır metal birikim düzeylerinin, ortam suyundaki ağır metal derişimlerinden fazla olduğunu ve bu birikimlerin organ ve dokulara göre farklılık gösterdiklerini belirtmişlerdir. Balıklarda farklı ağır metallerin farklı doku ve organlarda farklı oranlarda biriktiği ve belirli bir metalin hangi doku ve organda öncelikle depo edileceğinin türlere göre değişim gösterdiği bildirilmiştir [4, 18, 34 ve 81].

İncelemiş olduğumuz balık türlerinde ağır metallerin birikimi genel olarak en az kas ve deri, en fazla ise solungaç, karaciğer ve bağırsak dokusunda bulunmuştur. Bunun en önemli nedeni, genellikle ağır metallerin letal olmayan konsantrasyonlarda balıkların metabolik olarak aktif olan organlarında daha fazla birikmesi şeklinde açıklanabilir [4]. Amundensen ve ark.[47], Norveç ve Rusya arasında bulunan tatlı su kaynaklarından aldıkları farklı balık türlerinin karaciğer, solungaç ve kas dokularında Cd, Cu, Cr, Hg, Ni ve Zn içeriklerini belirlemişler ve bu ölçümler sonucunda genellikle metal konsantrasyonlarının en düşük kas dokusunda en yüksek ise solungaç ve karaciğer dokularında biriktiğini bildirmişlerdir. Van-den-Heever ve Frey [78], *Clarias gariepinus*'un karaciğer, böbrek ve kas dokusunda Cu ve Zn birikimini ve sağlık yönünden bir risk oluşturup oluşturmadığını araştırmışlar, Cu ve Zn'un farklı doku ve organlarda farklı olduğunu, karaciğer ve böbrekte kas dokusundan daha fazla biriktiğini bulmuşlardır. Papagiannis ve ark [79], Pamvotis Gölü (Yunanistan)' dan alınan (*Cyprinus carpio*, *Siluris aristotelis*, *Rutilus ylikiensis* ve *Carassius gibelio*) balık türlerinin kas, gonad ve karaciğer dokularında Zn ve Cu seviyelerini belirlemişlerdir. Bütün türlerin karaciğer dokularındaki metal seviyelerinin kas dokusuna göre daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Canbek ve ark [77], Porsuk Çayı'nda yaşayan bazı balıkların (*Barbus plebejus*, *Condrostoma nasus*, *Cyprinus carpio*, *Capoeta capoeta*, *Leuciscus cephalus*) kas ve karaciğer dokularında ağır metal (Mn, Cu, Cd, Pb, Ni, Zn, Fe) birikimleri ve bunların yapmış olduğu toksik etkiyi araştırmışlardır. Sonuçta, ağır metallerin kas dokusunda karaciğere göre daha az biriktiğini bildirmişlerdir. Karadede, H [4], Atatürk Baraj Gölü'nde su, sediment ve bazı balık türlerinin kas, solungaç ve karaciğer dokularında ağır metal birikimlerini incelemişler ve en yüksek metal birikiminin solungaç ve karaciğer dokusunda en düşük ise kas dokusunda olduğunu belirlemişlerdir. Daha bir çok araştırmacı tarafından benzer sonuçlar bildirilmiştir [16 ve 81]. Bulgularımız bu araştırmacıların bulgularını desteklemektedir. Balıklarda kas dokusu genelde ağır metallerin bağlanması için etkin bir doku değildir. Fakat metallerin besin zinciri yolu ile insanlara taşınmasında önemlidir [13]. Bu yüzden balıkların özellikle insan gıdası olarak kullanılan kas dokusunda daha az ağır metal birikiminin olması gıda güvenliği açısından önemlidir.

Yaptığımız çalışmada, *Carassius carassius*'un karaciğerinde tespit edilen Fe konsantrasyonu bu dokuda belirlenen diğer metallere göre yüksek bulunmuştur. Fe konsantrasyonu bu dokuda diğer doku ve organlardan önemli derecede yüksek bulunmuştur ($p<0,05$). Karaciğerde Fe'den sonra en fazla bulunan ağır metal Zn'dur. Cu ve Cr konsantrasyonları da tespit edildikleri doku ve organlar arasında en yüksek karaciğerde tespit edilmiştir. Ağır metallerin karaciğerde diğer dokulara oranla daha yüksek konsantrasyonlarda bulunması bu dokuda bulunan metalotiyonein denilen bir proteinden kaynaklanmaktadır. Karaciğerdeki yüksek metal konsantrasyonları bu dokunun metal detoksifikasyon yeri olmasından da kaynaklanabilir [4 ve 16]. *Carassius carassius*'un doku ve organları arasında en yüksek Zn konsantrasyonu ($357,25 \text{ mg kg}^{-1}$) bağırsak dokusunda bulunmuştur. Bu türde Zn en düşük kas dokusunda belirlenmiştir. Zn'nun bağırsak dokusundaki konsantrasyonu kas dokusundaki konsantrasyonundan yaklaşık 12 kat daha yüksektir. Ayrıca Fe, Cd konsantrasyonları da bağırsak dokusunda yüksek seviyelerde bulunmuştur. Bunun nedeni, türün beslenme alışkanlığına bağlı olarak bağırsak dokunun ağır metal bağlama kapasitesinin daha fazla olmasından kaynaklanabilir. *Carassius carassius*'un solungaç ve bağırsağında tespit edilen Cd konsantrasyonu eşit seviyelerde bulunmuş olup diğer dokulardan yüksek bulunmuştur. En düşük Cd konsantrasyonu ise deride tespit edilmiştir. *Carassius carassius*'un kas dokusunda belirlenen Cd konsantrasyonu, Türk Gıda Kodeksi'nde balıklar için önerilen kabul edilebilir değerden yüksek bulunmuştur. Ayrıca *Carassius carassius*'un kas dokusundaki Cd konsantrasyonu aynı ortamda yaşadığı diğer türlerden de yüksek bulunmuştur. Bunun yanında *Carassius carassius*'un incelenen tüm doku ve organlarındaki Cu ve Zn konsantrasyonları da diğer türlerden yüksek bulunmuştur. Bu farklılıklar, her türün farklı biyolojik özelliklere sahip olması, beslenme şekilleri ve ağır metallerin farklı türlerde farklı doku ve organlarda birikmesinden kaynaklanabilir.

Carassius carassius'da, Cu konsantrasyonunun, solungaç ve kas dokusunda eşit ve düşük konsantrasyonda ($1,51 \text{ mg kg}^{-1}$), karaciğerde ise en yüksek olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 5.3). Kalay ve Erdem [22], Cu'ın *Tilapia nilotica*'nın karaciğer, böbrek, solungaç, kas, beyin ve kan dokularındaki birikimi ile bazı kan parametreleri üzerine etkilerini araştırmışlardır. Araştırma sonuçlarına göre dokular arası Cu konsantrasyonunu en yüksek karaciğerde tespit etmişlerdir. Cu, kas dokusunda ise düşük konsantrasyonlarda belirlenmiştir. Çalta ve Canpolat [81], Hazar Gölü'nden yakalanan *Capoeta capoeta* umbla (Heckel, 1843)'da Cu miktarlarını tespit etmişlerdir. Cu'ın en fazla karaciğerde en az ise kas dokusunda birikim gösterdiğini bulmuşlardır. Bulgularımızın bu araştırmacıların bulguları ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Chondrostoma nasus'un kas dokusunda tespit edilen metal konsantrasyonları düşük seviyelerde bulunmuştur (Çizelge 5.5). Kas dokusunda Ca ve Mg'dan sonra en yüksek belirlenen metal Fe'dir. Bu türün doku ve organları arasında en fazla Fe seviyesi bağırsakta (498,45 mg kg⁻¹) bulunmuştur. Bağırsaktaki konsantrasyonu ile karaciğer dokusu arasındaki fark önemsizdir (p>0,05). Balıkların vücutlarındaki Fe'in diğer elementlere oranla daha fazla birikebilmeleri sedimentte ve suda anaerobik koşullarda bazı biyokimyasal reaksiyonlar sonucu Fe⁺³'ün Fe⁺² ye indirgenerek CO₂'li sularda kolayca çözünmeleri ile ortama bol miktarda geçebildiklerinden dolayı olduğu belirtilmektedir [4]. *Chondrostoma nasus*'un tüm doku ve organlarındaki Fe konsantrasyonları aynı ortamda yaşadığı *Leuciscus cephalus*'dan yüksek bulunmuştur. Cu ve Zn konsantrasyonları ise tespit edildikleri tüm doku ve organlarda *Leuciscus cephalus*, *Alburnus alburnus* ve *Carassius carassius*'dan düşük bulunmuştur. Karadede H [4], *Chondrostoma regium*'un kas ve solungaç dokularındaki Cu, Zn, Fe ve Mn konsantrasyonlarını ölçmüştür. Metallerin en yüksek birikiminin karaciğerde en düşük ise kas dokusunda olduğunu belirlemiştir. *Chondrostoma regium*'un karaciğerindeki Fe, Mn ve Zn değerleri, bizim çalıştığımız *Chondrostoma nasus*'un karaciğerindeki Fe, Zn ve Mn değerlerinden düşük bulunmuştur. *Chondrostoma regium*'un karaciğerindeki Cu'nun (17,03 mg kg⁻¹) ise *Chondrostoma nasus*'un karaciğerindeki Cu konsantrasyonundan (0,27 mg kg⁻¹) oldukça yüksek olduğu saptanmıştır. İki türün kas dokuları karşılaştırıldığında ise, Cu, Mn ve Zn seviyelerinin *Chondrostoma regium*'un kas dokusunda daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Leuciscus cephalus'da tespit edilen metal konsantrasyonları kasta düşük derişimlerde bulunmuştur. En yüksek birikim ise solungaç, bağırsak ve karaciğer dokularında görülmüştür. Yılmaz ve ark [82], *Leuciscus cephalus*'un bazı dokularında ağır metal seviyelerini araştırmışlardır. En fazla ağır metal birikiminin solungaç ve karaciğerde, en düşük ise kas dokusunda olduğunu belirlemişlerdir. İki türün dokularındaki metal seviyeleri açısından farklılıklar görülmüştür. Bu durum farklı habitatlarda yaşamalarından kaynaklanabilir.

Alburnus alburnus'da tespit edilen metal değerleri en fazla solungaç ve deride en az ise kas dokusunda belirlenmiştir (Çizelge 5.9). Bu türün incelenen hiçbir doku ve organında Cu, Cr, Co, Ni tespit edilememiştir. Bunun sebebi *Aburnus alburnus*'un pelajik ve su yüzeyine yakın yaşaması olarak gösterilebilir. Şeker ve ark [6], Elazığ Hazar Gölü'nden yakalanan *Capoeta capoeta umbla* (Heckel, 1843)'nın kas, solungaç ve derisinde ağır metal birikimlerini araştırmışlar, tespit edilen ağır metallerin en fazla solungaç ve deride, en az ise kas dokusunda olduğunu bulmuşlardır. *Capoeta capoeta umbla*'nın dokularında tespit ettikleri metallerin (Cu, Fe, Zn ve Mn) *Alburnus alburnus*'dan oldukça yüksek olduğu görülmüştür. İki tür arasında ağır

metal miktarlarının farklılık göstermesi balıkların türünün, beslenmesinin ve yaşadığı ortamın farklı olmasına bağlanabilir.

Cyprinus carpio'nun incelenen doku ve organlarında tespit edilen tüm metaller solungaçta yüksek, kas dokusunda ise düşük seviyelerde bulunmuştur. Solungaçtaki yüksek birikim bu organın solunum fonksiyonu, osmotik ve iyonik regülasyon gibi çok sayıda metabolik aktiviteyi yürütmesi sonucu dış çevre ile sürekli temas halinde olmasından kaynaklanmaktadır [34]. *Cyprinus carpio*'nun solungacında Ca ve Mg diğer metallere göre yüksek konsantrasyonlarda bulunmuştur. Bu elementlerden sonra ise solungaçta ve kas dokusunda en yüksek seviyede bulunan metal Zn'dur. Zn'u ise Fe takip etmiştir. Zn sucul hayat için esansiyel bir elementtir, canlılarda normal bir büyüme ve gelişme için zorunludur. Balık vücudunda en yüksek konsantrasyonda bulunan iz element Zn'dur. Eğer Zn'nun sudaki seviyesi yükselecek ve balıklarda solungaçlara alınan Zn miktarı yüksek bir seviyeye ulaşacak olursa bu fazlalığın boşaltılması zorunluluğu doğacaktır. Ayrıca bu boşaltım sırasında ilave bir enerji sarfiyatı gerekecektir. Yüksek seviyelerde Zn varlığında ise detoksifikasyon mekanizması vücuda alınacak fazlalığı bertaraf etmede yetersiz kalacak ve bu durumda Zn direk toksik etki sergileyecektir [29]. Cd ise *Cyprinus carpio*'nun tüm doku ve organlarında diğer metallere oranla düşük bulunmuştur. Öztürk ve ark [28], Altinkaya Barajı'nda yaşayan *Cyprinus carpio*'nun (L.,1758) çeşitli organ ve dokularındaki bazı ağır metallere birikimini incelemişlerdir. İncelenen dokulardan, kas dokusunda en yüksek metal birikiminin Zn olduğu ve bunu Fe'in izlediğini tespit etmişlerdir. İnceledikleri tüm doku ve organlarda Cd konsantrasyonlarını diğer metallere oranla düşük bulmuşlardır. Uysal ve ark [83], Gölçük (Bozdağ-Ödemiş) Gölü'ndeki *Cyprinus carpio*'nun kas dokusundaki ağır metal değerlerini belirlemişlerdir. Araştırma sonuçlarında, kas dokusunda en yüksek Fe'in bulunduğunu ve bunu Zn'nun izlediğini tespit etmişlerdir. Karadede H. [4], incelediği balık dokularında Zn ve Fe birikim oranını diğer ölçülen metallere göre daha yüksek olduğunu bulmuştur. Canpolat, Ö [13], Hazar Gölü'nden yakalanan *Capoeta capoeta umbla* (Heckel, 1843)'da bazı ağır metal miktarlarını incelemiştir. Araştırma sonucuna göre incelenen doku ve organlarda en yüksek birikim gösteren ağır metal Zn olup bunu ise Fe'in izlediğini belirlemiştir. Bu araştırmacıların bulguları, bizim bulgularımızı destekler niteliktedir.

Fe ve Zn birikiminin birbirine oranı farklı türlerin aynı dokularında farklılık göstermiştir. Örneğin; incelediğimiz *Carassius carassius*, *Leuciscus cephalus* ve *Cyprinus carpio*'nun kas dokusunda Zn seviyesi Fe seviyesinden daha yüksek bulunmuştur (Çizelge 5.3, 5.7, ve 5.11). *Chondrostoma nasus* ve *Alburnus alburnus*'un kas dokusunda ise Zn'nun Fe'den daha az birikim gösterdiği tespit edilmiştir. Türlerin solungaçlarındaki Zn ve Fe

konsantrasyonlarının birbirine oranı kas dokusundaki gibidir. Fakat deri, bağırsak ve karaciğer dokularındaki Fe ve Zn seviyelerinin birbirine oranlarında değişiklikler görülmüştür. Örneğin; *Carassius carassius*'un karaciğer dokusundaki Fe seviyesi Zn seviyesine göre oldukça yüksek bulunmuştur (Çizelge 5.4). Bu farklılıklar, türlerin yaşadığı habitatların, cinsiyetlerinin, büyüklüklerinin, beslenme alışkanlıklarının ve dokularının metabolik aktivitelerinin farklı olmasından kaynaklanabilir.

Mn, Ni, Cr ve Co incelediğimiz balıkların tüm doku ve organlarında çok düşük derişimlerde veya hiç tespit edilmemiştir. Bu metallerle ilgili bir çok yapılan çalışmayla bulgularımız örtüşmektedir [4, 13 ve 14].

Cd, canlılarda herhangi bir biyolojik işlevi olmayan kanserojen ve mutajen etkileri bilinen bir ağır metaldir. Bu metalin çok düşük ortam derişimleri bile balıklar üzerinde toksik etki yapar [5 ve 23]. Çalışmamızda incelenen türler arasında en yüksek Cd konsantrasyonu *Condrostoma nasus*'un solungaç dokusunda ($0,22 \text{ mg kg}^{-1}$) ölçülmüştür. Fakat *Chondrostoma nasus*'un kas dokusunda düşük konsantrasyonda ($0,07 \text{ mg kg}^{-1}$) bulunmuştur. Doku ve organlar arasındaki bu farklar, incelenen doku ve organların yapısal, metabolik ve işlevsel olarak farklı olmasından kaynaklanabilir. İncelenen türlerin kas dokularındaki Cd konsantrasyonları karşılaştırıldığında ise; en yüksek *Carassius carassius*'da ($0,16 \text{ mg kg}^{-1}$), en düşük *Cyprinus carpio*'da ($0,04 \text{ mg kg}^{-1}$) saptanmıştır. Türler arasında bu farklılığın balıkların biyolojileri, beslenme alışkanlıklarından kaynaklanması olasıdır. Kas dokularında bulduğumuz Cd konsantrasyonları *Carassius carassius* dışında Türk Gıda Kodeksi'nin balıklar için önerdiği kabul edilebilir değerin altında bulunmuştur. İncelenen türlerin tüm doku ve organlarında en düşük belirlenen metal konsantrasyonu Cd'dur. Göksu ve ark [84]; Seyhan Baraj Gölü'nden yakalanan Aynalı sazan (*Cyprinus carpio* L., 1758) ve Sudak (*Sizosten lucioperca* L., 1758)'ın yenilebilir kısımlarında, Fe, Zn ve Cd birikimini belirlemişlerdir. Ağır metal birikim sıralamasını Fe>Zn>Cd şeklinde bulmuşlardır. Kalay ve Karataş [23]; *Tilapia nilotica* (L.)'nin bazı dokularında (Kas, beyin ve kemik) Cd birikimini araştırmışlar, kas dokusunda diğer dokulara göre daha düşük Cd birikimi olduğunu saptamışlardır. Kas dokusunda diğer dokulara göre düşük belirlenen Cd derişimleri, bu dokunun normal koşullarda MT ve benzeri düşük molekül ağırlıklı metal bağlayıcı proteinleri içermemeleri ve bu proteinleri sentez kapasitelerinin daha sınırlı olması şeklinde belirtmişlerdir. Kuşatan ve Cicik [34]; *Clarias lazera* (Valenciensis, 1840)'da Cd'un solungaç, karaciğer, böbrek, dalak ve kas dokularındaki birikimini incelemişler, en yüksek birikimin böbrekte en düşük birikimin ise kas dokusunda meydana geldiğini saptamışlardır. Böbrekte fazla birikmesini, Cd'un bir kısmı su ve metabolizma atıkları ile atılmak üzere böbreğe taşınmasından ve MT gibi metal bağlayıcı

proteinlere bağlanarak yüksek derişimlerde birikmesinden kaynaklanmış olabileceğini belirtmişlerdir. Ayrıca karaciğer dokusunda da Cd birikimini yüksek derişimlerde bulmuşlardır.

Çalışmamızda su ile doku ve organlar arasındaki transfer faktörleri (tf) de hesaplanmış, bütün türlerin tüm doku ve organlarında Cu, Zn, Mn, Ni, Fe, Co ve Ca için hesaplanan transfer faktörleri 1'den büyük bulunmuştur. Bu durum, bu elementlerin balıklara akümüle olduğunu göstermektedir. İncelenen türlerin tüm doku ve organlarında transfer faktörü en düşük metal Mg'dur. Mg'un transfer faktörü, *Alburnus alburnus* ve *Cyprinus carpio*'nun kas dokusunda; *Leuciscus cephalus* ve *Carassius carassius*'un deri, bağırsak ve karaciğer dokularında; *Chondrostoma nasus*'un ise deri ve karaciğerinde 1'in altında bulunmuştur. *Carassius carassius* (Karaciğer hariç), *Leuciscus cephalus* ve *Cyprinus carpio*'nun tüm doku ve organlarında transfer faktörü en yüksek bulunan metal Zn'dur. *Carassius carassius*'un karaciğer dokusunda transfer faktörü en yüksek bulunan metal Fe'dir. Bu dokuda Fe için hesaplanan transfer faktörü tüm türlerin bütün doku ve organlarından çok yüksek bulunmuştur. *Chondrostoma nasus* (Deri dışında) ve *Alburnus alburnus*'da (Kas dışında) transfer faktörü en yüksek metalin. Mn olduğu görülmüştür. Sudan genel olarak balıkların kas dokularına en fazla transfer olan metal Zn olarak belirlenmiştir. Zn'nun transfer faktörü en yüksek *Carassius carassius*'da (1366,36), en düşük ise *Chondrostoma nasus*'da (31,63) hesaplanmıştır. Rashed [52], Nasser Gölü'ndeki balıklarda sudan Cu, Zn, Fe, Mn, Ni, Sr ve Co'ın transfer faktörlerini incelemiş ve tüm metallerin balıklardaki transfer faktörünü 1 den büyük bulmuştur. Transfer faktörü en yüksek metalin Zn , en düşük ise Cr olduğunu belirtmiştir.

Çalışmamızda kas dokusunun genelde ağır metalleri bağlamada etkin bir doku olmadığı görülmüştür. Ancak bazı türlerde bazı metaller kasta diğer aktif doku ve organlardan daha yüksek bulunmuştur. Örneğin *Carassius carassius*, *Chondrostoma nasus* ve *Leuciscus cephalus*'un kas dokusunda tespit edilen Cd konsantrasyonları karaciğerden önemli derecede yüksek bulunmuştur ($p < 0,05$). Enne Baraj Gölü'nde incelediğimiz balıklar arasında *Carassius carassius*'un kas dokusundaki Cd birikiminin Türk Gıda Kodeksi'nde balıklar için önerilen kabul edilebilir limitten daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu dokuda tespit edilen diğer metal konsantrasyonları ise kabul edilebilir ağır metal değerlerinin altında bulunmuştur. *Chondrostoma nasus*, *Leuciscus cephalus*, *Alburnus alburnus* ve *Cyprinus carpio*'nun kas dokularında tespit edilen tüm metal konsantrasyonları kabul edilebilir ağır metal değerlerinin altında olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak; Enne Baraj Gölü'nde yaşayan balıkların *Carassius carassius* dışında metal birikimi açısından risk oluşturmadığı söylenebilir.

Bu çalışma D.P.Ü. Bilimsel Araştırmalar Projeleri Komisyon Başkanlığı tarafından desteklenen “Enne Barajı’nda yaşayan değişik tür balıkların ağır metal seviyelerinin belirlenerek biyoakümülyasyon (BAF) değerlerinin incelenmesi” adlı proje çerçevesinde yürütülmüştür.

Proje No: 2004-8

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] Şişli, N., 1999, Çevre bilim ekoloji, Gazi Büro Kitabevi Tic.Ltd. Şti, 492 s.
- [2] Yarsan, E., Bilgili, A. ve Türel, İ., 2000, Van Gölü'ünden toplanan midye (*Unio stevenianus Krynicki*) örneklerindeki ağır metal düzeyleri, Türk Veterinerlik ve Hayvancılık Dergisi 24, 93-96 s.
- [3] Çalışkan ,E., 2005, Asi Nehri'nde su, sediment ve Karabalık (*Clarias gariepinus* Burchell, 1822)'ta ağır metal birikiminin araştırılması, Yüksek lisans tezi, T.C. Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Su Ürünleri Anabilim Dalı, 64 s.
- [4] Karadede,H., 1997, Atatürk Baraj Gölü'nde su, sediment ve balık türlerinde ağır metal birikiminin araştırılması, Yüksek lisans tezi, T.C. Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı, 72 s.
- [5] Beğenirbeş. C, A. S., 2002, Porsuk Çayı (Kütahya Bölümü)'ndaki Tatlısu Midyesi (*Unio sp.*)'nde bazı ağır metallerin araştırılması, Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Ana Bilim Dalı, 47 s.
- [6] Şeker, E., Özmen, H. ve Aksoy, Ş., 1998, Elazığ Hazar Gölü'nden yakalanan *Capoeta capoeta umbla* (Heckel, 1843)'da ağır metal birikimlerinin araştırılması, F.Ü. Fen ve Müh. Bilimleri Dergisi , 10 (2), 13-20 s.
- [7] Çepel, N., 2003, Ekolojik sorunlar ve çözüm önerileri, Tubitak Popüler Bilim Kitapları, 183 s.
- [8] Keleş, S. ve Göl, C., 2004, Çok fonksiyonlu bir orman çıktısı: Su, Türkiye Tabiatını Koruma Derneği, Tabiat ve İnsan Dergisi, 1-2, 3-12 s.
- [9] Bat, L., Çulha M., Akbulut, M., Gündoğdu, A. and Sezgin, M., 1998, Toxscicity of zinc and copper to the hermit crap *Diogenes pugilator* (Roux), Turkish J. Mar. Sci. 4, 39-48 p.
- [10] Bat, L., Öztürk, M. ve Öztürk, M., 1998-1999, Akuatik toksikoloji S.D.Ü Su Ürünleri Fakültesi Dergisi, 6, 148-165 s.
- [11] Bat,L., Gündoğdu,A. ve Öztürk,M., 1998-1999, Ağır metaller, S.D.Ü. Eğirdir Su Ürünleri Fakültesi Dergisi, 6, 166-175 s.
- [12] Bat, L., Gündoğdu,A., Öztekin, Y., Zoral, T. ve Çulha, S., 2006, Sinop ili İç Liman Bölgesindeki zooplankton ve bazı ekonomik balıklarda ağır metal düzeyleri, Sumder (Su Ürünleri Mühendisleri Derneği Dergisi) 25,26, 22-27 s.
- [13] Canpolat, Ö., 2001, Hazar Gölü'nde yakalanan *Capoeta capoeta umbla* (Heckel, 1843)'da bazı ağır metal miktarlarının tespiti, Yüksek lisans tezi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Su Ürünleri Temel Bilimleri Anabilim Dalı, 50 s.
- [14] Canpolat, Ö. ve Çalta, M., 2001, Keban Baraj Gölü'nden Yakalanan *Acanthobrama marmid* (Heckel, 1843)'de bazı ağır metal düzeylerinin belirlenmesi, F.Ü. Fen ve Müh. Bilimleri Dergisi 13,2, 263-268 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [15] Al-Yousuf, M.H., El-Shahawi, S.M. and Al-Ghais, M.S., 2000, Trace metals in liver, skin and muscle of *Lethrinus lentjan* fish species in relation to body length and sex, *The Science of the Total Environment* 256, 87-94 p.
- [16] Ünlü, E., Cengiz, İ. E., Akba, O. ve Gümgüm, B., 1995, Dicle Nehrin'deki *Capoeta trutta* Heckel, 1843'da Ağır metal birikimi, II. Ulusal Ekoloji ve Çevre Kongresi Bildirileri, 639-649 s.
- [17] Ünlü, E., Balcı, K. ve Cengiz, İ.E., 1996, Bakır'ın *Achantobrama marmid* Heckel, 1843 (Cyprinidae)'in bazı dokularındaki toksiditesinin araştırılması, XIII. Ulusal Biyoloji Kongresi, 341-350 s.
- [18] Kargin, F. and Erdem, C., 1991, Accumulation of copper in liver, spleen, stomach, intestine, gill and muscle of *Cyprinus carpio*, *Doğa Tr. J. of Zoology*, 15, 306-314 p.
- [19] Kargin, F. ve Erdem, C., 1992, Bakır-Çinko etkileşiminde *Tilapia nilotica*'nın karaciğer, solungaç ve kas dokularındaki metal birikimi, *Doğa-Tr. J. of Zoology*, 16, 343-348 s.
- [20] Cairns, J.Jr. and Mount, D.I.1990, Aquatic toxicology, Part 2 of a four-part series. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 154-161 p.
- [21] Çetinbaş, A., 2003, İzmit Körfezi'nde avlanan İstavrit (*Trachurus trachurus* L., 1758) balıklarının dokularında Cu ve Zn birikiminin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı, 67 s.
- [22] Kalay, M. ve Erdem, C., 1995 Bakırın *Tlapia nilotica* (L)'da karaciğer, böbrek, solungaç, kas, beyin ve kan dokularındaki birikimi ile bazı kan parametraleri üzerine etkileri, *Tr. J. of Zoology* 19, 27-33 s.
- [23] Kalay, M. ve Karataş, S., 1999, Kadmiyumun *Tilapia nilotica* (L.)'da kas, beyin ve kemik (omurga kemiği) dokularındaki birikimi, *Türk Zooloji Dergisi* 23 (3), 985-991 s.
- [24] Cıcık, B., 2003, Bakır-Çinko Etkileşiminin Sazan (*Cyprinus Carpio* L.)'nın karaciğer, solungaç ve kas dokularındaki metal birikimi üzerine etkileri, *Çevre ve Ekoloji Dergisi*, 12, 48, 32-36 s.
- [25] Cıcık, B., Ay, Ö., ve Karayakar, F., 2004, *Cyprinus Carpio* (L.)'da bakırın kas ve karaciğer dokularındaki total protein derişimi üzerine etkileri, *Süleyman Demirel Üniversitesi, Eğirdir Su Ürünleri Fakültesi Dergisi*, 2 (12), 26-31 s.
- [26] Cıcık, B., and Engin, K., 2005, The effects of cadmium on levels of glucose in serum and glycogen reserves in the liver and muscle tissues of *Cyprinus carpio* (L., 1758), *Turk. J. Vet. Anim. Sci*, 29, 113-117 p.
- [27] Öztürk, İ., 1994, Midyelerde (*Mytilus galloprovincialis*, Lamarck, 1819) Bakteriyel kontaminasyon ve bazı ağır metal (Cu, Pb, Zn) biyoakümüülasyonu, Yüksek lisans tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Balıkçılık Teknolojisi Mühendisliği Anabilim Dalı Balıkçılık Teknolojisi Mühendisliği Programı, 72 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [28] Öztürk, M., Bat, L. ve Öztürk M., 1995, Altınkaya Barajı'nda (Samsun) yaşayan *Cyprinus carpio* L., 1758 türünün çeşitli organ ve dokularındaki bazı ağır metallerin birikimi, II. Ulusal Ekoloji ve Çevre Kongresi Bildirileri, 650-667 s.
- [29] Belgemen, T. ve Akar, N., 2004, Çinkonun yaşamsal fonksiyonları ve çinko metabolizması ile ilişkili genler, Ankara Üniversitesi Tıp Fakültesi Mecmuası, 57 (3), 161-166 s.
- [30] Carpena, E., and Vasak M., 1989, Hepatic Metallothionein From Goldfish (*Carassius carassius* L.), Comparative Biochemistry and Physiology, 92 B ,3, 463-468 p.
- [31] Carpena, E., Cattani, O., Serrazanetti, G. P., Fedrızzi, G. and Cortesi, P., 1990, Zinc and Copper in fish from natural waters and rearing ponds in Northern Italy, Journal of Biology, 37, 293-299 p.
- [32] Süren, E., 2004, Çanakkale Boğazında toksik etki gösteren bazı ağır metallerin ICP-AES ve Elektroanalitik yöntemlerle tayini, Yüksek lisans tezi, Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 40 s.
- [33] Lloyd, R., 1992, Pollution and freshwater fish, Marston Book Services Ltd, 176 s.
- [34] Kuşatan, Z. ve Cıçık, B., 2004, *Clarias lazera* (Valenciennes, 1840)'da kadmiyumun solungaç, karaciğer, böbrek, dalak ve kas dokularındaki birikimi, Süleyman Demirel Üniversitesi Eğirdir Su Ürünleri Fakültesi Dergisi, 2 ,12, 59-66 s.
- [35] Özan, T S., Kır, İ. ve Barlas, M., 2004, Balıklarda ağır metal birikimi ve etkileri, Türkiye Tabiatını Koruma Derneği, Tabiat ve İnsan Dergisi, 1-2, 23-33 s.
- [36] Lemaire, G.S., Lemaire, P., 1992, Interactive effects of cadmium and benzo(a)pyrene on cellular structure and biotransformation enzymes of the European eel. *Anguilla anguilla*, Aquatic Toxicology., 22: 145-159 p.
- [37] Levesque, H.M., Moon, T.W., Campell, P. G. C. and Hontela, A., 2002, Seasonal variation in carbohydrate and lipid metabolism of yellow perch (*Perca flavescens*) chronically exposed to metals in the field, Aquatic Toxicology, 60, 257-267 p.
- [38] Tosyalı, C., 2005, *Mytilus Galloprovincialis* (Lamarck, 1819) midyesinde pişirmenin çeşitli ağır metal düzeylerine etkisi, Yüksek lisans tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı, 34 s.
- [39] Hongstrand, C., Lithener, G. and Haux, C., 1990, The importance of metallothionein for the accumulation of, copper, zinc and cadmium in environmentally exposed perch *Perca fluviatilis*, Pharmacol. Toxicol., 68 ,6, 492-502 p.
- [40] Gül, A., Yılmaz, M. ve Selvi, M., 2004, Civa-II-Klorürün tatlısu kefalı *Leuciscus cephalus* (L., 1758) üzerindeki akut toksik etkilerinin araştırılması, G.Ü. Fen Bilimleri Dergisi 17 (4) ,53-58 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [41] Tümen, F., Bildik, M., Boybay, M., Cici, M. ve Solmaz, B., 1992, Ergani Bakır İşletmesi katı atıklarının kirlilik potansiyeli, Doğa. Tr. J. Of Engineering and Enviromental Sciences, 16, 43- 53 s.
- [42] Tüzen M., 2003, Determination of heavy metals in fish samples of the Middle Black Sea (Turkey) by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, Food Chemistry, 80, 119-123 p.
- [43] Aydın, E. M. ve Yıldız, S., 2004 Konya Ana tahliye kanalında ağır metal kirliliğinin ICP-AES tekniği ile incelenmesi, I. Ulusal Çevre Kongresi, 259-265 s.
- [44] Beyazıt, N. ve Peker, İ., 1998, Atıksularda ağır metal kirliliği ve giderim yöntemleri, Kayseri I. Atıksu Sempozyumu Bildiri Kitabı, 209-215 s.
- [45] Dalman, Ö., Demirak, A. ve Balcı A., 2006, Determination of heavy metals (Cd, Pb) and trace elements (Cu, Zn) in sediments and fish of the Southeastern Aegean Sea (Turkey) by atomic absorption spectrometry, Food Chemistry 95, 157-162 p.
- [46] Özdemir, O., 2005, Görünmeyen tehlike: Asit yağmurları, Sağlık ve Toplum, 1, 3-11 s.
- [47] Amundsen, P-A, Staldevik J.F., Lukin, A. A., Kashulin A. N., Popava A. O. and Reshetnikov, S. Y., 1997, Heavy metal contamination in freshwater fish from the border region between Norway and Russia, The Science of the Total Environment 201, 211-224 p.
- [48] Gabryelak, T., Filipiak, A. and Brichon, G., 2000, Effects of zinc on lipids of erythrocytes from carp (*Cyprinus carpio* L.) acclimated to different temperatures, Comparative Biochemistry and Physiology Part C 127, 335-343 p.
- [49] Hilmy, A.M., El-Domiaty, N.A., Daabees, A.Y. and Abdel-Latife, H.A., 1987, Toxicity in *Tilapia zilli* and *Clarias lazera* (Pisces) induced by zinc seasonaly, Comp. Biochem. Physiol., 86C, 263-265 p.
- [50] Gaspic, K. Z., Zvonaric, T., Vrgoc, N., Odzak, N. and Baric, A., 2002, Cadmium and lead in selected tissues of two commercially important fish species from the Adriatic Sea, Water Research 36, 5023-5028 p.
- [51] Hollis, L., McGeer, J.C., Mcdonald, D.G. and Wood, C.M., 1999, Cd accumulation gill, Cd-binding, accumulation and physiological effects during long term sublethal cd exposure in rainbow trout. Aquatic Toxicology, 46, 101-119 p.
- [52] Rashed, M.N., 2001, Monitoring of evrironmental heavy metals in fish from Nasser Lake, Environment international 27, 27-33 p.
- [53] Canli, M. and Atli, G., 2003, The relationships between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) levels and the size of six Mediterranean fish species, Environmental Pollution, 121, 129-136 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [54] Eastwood, S. and Couture, P., 2002, Seasonal Variations in Condition and liver metal concentrations of Yellow Perch (*Perca Flavescens*) from a Metal- Contaminated Environment, *Aquatic Toxicology*, 58, 43-56 p.
- [55] Alam, M.G.M., Tanaka, A., Allinson, G., Laurenson, L, J, B., Stagnitti, F. and Snow, E, T., 2002, A comparison of trace element concentrations in cultured and wild carp (*Cyprinus carpio*) of Lake Kasumigaura, Japan, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 53, 348-354 p.
- [56] Chattopadhyay, B., Chatterjee, A. and Mukhopadhyay, S.K., 2002, Bioaccumulation of metals in the East Calcutta wetland ecosystem. *Aquatic Ecosyst. Health Manage*, 5, 191-203 p.
- [57] Clearwater, S., 2002, Metals in the aquatic food web: bioavailability and toxicity to fish. Fact Sheet on Environmental Risk Assessment. *Int. Council Mining Mrt.*, 6, 1-7 p.
- [58] Fernandes, C., Fernandes –F, A., Peixoto, F. and Salgado, A.M., 2007, Bioaccumulation of heavy metals in *Liza saliens* from the Esmoriz-Paramos coastal lagoon, Portugal, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 66, 3, 426-431 p.
- [59] Katalay, S., Parlak, H. ve Arslan ,Ç.Ö., 2005, Ege Denizinde yaşayan balıkların (*Gobius niger* L., 1758) karaciğer dokusunda bazı ağır metallerin birikimi, *E.Ü. Su Ürünleri Dergisi*, 22 (3-4), 385-388 s.
- [60] Güray, Ç., 1999, Çeşitli gıda maddelerinde ağır metallerin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Biyokimya Dalı, 42 s.
- [61] Yazkan,M., Özdemir, F. ve Gölükçü, M., 2002, Antalya Körfezi’nde avlanan bazı balık türlerinde Cu, Zn, Pb ve Cd içeriği, *Türk J. Vet. Anim. Sci.* 26 , 1309-1313 s.
- [62] Yazkan, M., Özdemir, F. ve Gölükçü, M., 2004, Antalya Körfezi’nde Avlanan bazı yumuşakçalar ve karideste Cu, Zn, Pb ve Cd içeriği, *Türk J. Vet. Anim. Sci.*, 28, 95-100 s.
- [63] Anonim, 2002, Su Ürünleri Kanunu ve Su Ürünleri Yönetmeliği, Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı. Ankara 63-78 s.
- [64] Geldiay, R. ve Balık, S., 1999, Türkiye Tatlısu Balıkları, Ege Üniversitesi Basım Evi, 532 s.
- [65] <http://www.fishbase.org/Family=Cyprinidae>
- [66] <http://www.kutahya.gov.tr>.
- [67] <http://www.kutahyakultur.gov.tr>.
- [68] Koyun, M., 2001, Enne Baraj Gölün’deki (Kütahya) bazı balık türlerinin Helminth Faunası, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 119 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [69] <http://www.dsi.gov.tr/bolge/kutahya.htm>
- [70] Özdamar, K., 2001, SPSS ile Biyoistatistik. Kaan Kitapevi, Yayın No: 3-4, Baskı, ISBN: 975-6787-03-1, 452 s.
- [71] Boss, B.C. and Freden, J.K., Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
- [72] Ada, D. A., 2004, Gümüş Cevherlerinde ve Gümüş Endüstrisi atıklarında ICP-OES Spektrometresi ile nadir toprak elementlerinin tayini, Yüksek lisans tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 70 s.
- [73] Bilgiç, S. ve Bilgiç, O., 1988, Aletli analiz ders notları, Anadolu Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Eskişehir
- [74] Zor.L, Aletli analiz ders notları, 1991, Anadolu Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Eskişehir
- [75] Işıklı, B., Demir, A. T., Akar, T., Berber,T., Ürer, M. S., Kalyoncu, C. and Canbek, M., 2006, Cadmium exposure from the cement dust emission: Afield study in a rural residence, Chemosphere 63, 1546-1552 p.
- [76] <http://www.maden.org.tr/yayinlar/raporlar/borraporu.htm> (Türkiye Mühendis ve Mimarlar Odaları Birliği-TMMOB Bor Raporu)
- [77] Canbek, M., Yetim, M., Uyanoğlu, M., Emiroğlu, Ö. ve Bayramoğlu G., 2002, Porsuk Çayındaki Bazı Canlılarda Ağır Metal Birikimleri ve Bunların Toksik Etkilerinin Araştırılması, T.C.Osmangazi Üniversitesi Araştırma Fonu Başkanlığı, Fen Bilimleri Proje No: 2000/28, 67 s.
- [78] Van-den-Heever, D.J. and Frey, B., 1994, Human health aspects of the metals zinc and copper in tissue of the African sharptooth catfish, *Claris gariepinus*, kept in treated sewage effluent and in the Krugersdrift Dam. Water-S.a., 20, 3, 205-212 s.
- [79] Papagiannis, I., Kagalou, I., Leonardos, J., Petridis, D. and Kalfakakou, 2004, Copper and zinc in four freshwater fish species from Lake Pamvotis (Greece), Environment International, 30, 357-362 p.
- [80] Gey, H., 1988, Türkiye'nin Ege Denizi Kıyılarında avlanan levrek ve dil balıklarında bazı iz elementlerin birikim düzeylerinin araştırılması. IX. Ulusal Biyoloji Kongresi, 2, 449-455 s.
- [81] Çalta, M. ve Canpolat, Ö., 2002, Hazar Gölü'nden yakalanan *Capoeta capoeta umbla* (Heckel, 1843)'da bazı ağır metal miktarlarının tespiti, F.Ü. Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 14 (1), 225-230 s.
- [82] Yılmaz, E., Özdemir, N., Demirak, A. ve Tuna, L. A., 2007, Heavy metals levels in two fish species *Leuciscus cephalus* and *Lepomis gibbosus*, Food Chemistry, 100 (2), 830-835p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [83] Uysal, H., Tunçer, S. ve Yaramaz, Ö., 1986, Gölcük ve Gölarmara Göllerinde yaşayan *C. carpio*, *S. glanis*, *A. anguilla*'da bazı ağır metal düzeylerinin araştırılması, VIII. Ulusal Biyoloji Kongresi Tebliğleri, İzmir, Cilt:2, 444-453 s.
- [84] Göksu, L. Z. M., Çevik, F., Fındık, Ö. ve Sarıhan, E., 2003, Seyhan Baraj Gölü'ndeki Aynalı sazan (*Cyprinus carpio* L., 1758) ve Sudak (*Sizostedion lucioperca* L., 1758)'larda Fe, Zn, Cd düzeylerinin belirlenmesi, E.Ü. Su Ürünleri Dergisi, 20 (1-2), 69-74 s.