

## Güneydoğu Karadeniz'de Avlanan İzmarit Balığının (*Spicara flexuosa* Rafinesque, 1810) Yenilebilir Dokularındaki Ağır Metallerin Tespiti: İnsan Sağlığında Risk Tahmini

Kenan GEDİK

Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, 53100, Rize, TÜRKİYE.

\*Sorumlu Yazar Tel.: +90 454 228 00 22 - 2188

Geliş Tarihi: 20.11.2017

E-posta:kenan.gedik@erdogan.edu.tr

Kabul Tarihi: 24.01.2018

### Öz

Bu çalışmada, Türkiye'nin kuzeydoğu kıyısı boyunca (Rize-Artvin) aylık (Eylül 2015-Temmuz 2016) avlanan izmaritlerin (*Spicara flexuosa* Rafinesque, 1810) yenilebilir dokularındaki ağır metallerin (Cd, Pb, Zn, Cu, Cr, Mn, Co ve Ni) derişimleri belirlendi. Cd, Co ve Mn derişimlerinin tespit limitlerinin altında iken, Pb, Zn, Cu, Cr ve Ni konsantrasyonlarının sırasıyla 0,17-0,30; 5,41-10,95; 0,28-0,53; 0,16-0,42; 0,12-0,41 mg kg<sup>-1</sup> (yaş ağırlık) arasında değiştigi tespit edildi. İzmarit balıklarının yenilebilir dokularındaki Cd ve Pb konsantrasyonlarının Avrupa Komisyonu ve Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği'nde belirtilenen yüksek izin verilebilir limit değerlerinin (Cd: 0,05 mg kg<sup>-1</sup> ve Pb: 0,30 mg kg<sup>-1</sup>) altında olduğu belirlendi. Ayrıca dokulardaki metal konsantrasyonlarından ve tüketim verilerinden yararlanılarak hesaplanan Risk Katsayısına (RK) göre elde edilen değerlerin sınır değer olarak belirtilen RK 1'iaşmadığı saptandı. Bu sonuçlar ışığında, örnekleme bölgelerinden avlanan izmaritlerin tüketimi belirtilen metaller için insan sağlığı açısından herhangi bir potansiyel risk oluşturmayacağı söylenebilir.

**Anahtar Kelimeler:** Risk katsayısı, Güneydoğu Karadeniz, Kadmiyum, Kurşun.

### Abstract

#### Analysis of Heavy Metal Contents in the Edible Tissues of the Picarel (*Spicara flexuosa* Rafinesque, 1810) from the Southeastern Black Sea: Human Health Risk Assessment

In this study, heavy metal concentrations (Cd, Pb, Zn, Cu, Cr, Mn, Co and Ni) in the edible tissues of the picarel (*Spicara flexuosa* Rafinesque, 1810), caught on a monthly basis (September 2015 to July 2016) along the northeastern coast (Rize-Artvin) of Turkey were determined. The concentrations of Cd, Co and Mn were found to be below the detection limits, whereas the concentrations of Pb, Zn, Cu, Cr and Ni were 0.17-0.30; 5.41-10.95; 0.28-0.53; 0.16-0.42; 0.12-0.41 mg kg<sup>-1</sup> (wet weight) respectively. The concentrations of Cd and Pb in the edible tissues of picarel were found to be below the maximum permissible limit values (Cd: 0.05 mg kg<sup>-1</sup> ve Pb: 0.30 mg kg<sup>-1</sup>) published by the European Commission and Turkish Food Codex Regulation on Contaminants. Additionally, Hazard Quotient (HQ) calculated by the metal concentrations in the tissues and the consumption data, was detected not to be exceeded the HQ 1, specified as the limit value. In the light of these results, the consumption of picarel from sampling sites would not present any potential risk to human health for the above indicated metals.

**Keywords:** Hazard Quotient, Southeastern Black Sea, Cadmium, Lead.

## Giriş

Deniz ekosisteminin kirlenmesi dünya genelinde çok ciddi bir konu olmakla birlikte, gerek deniz canlıları gerek insan sağlığı açısından olumsuz etkilere sahiptir (Gedik vd., 2017). Endüstrileşmeyle birlikte nüfusun yoğunluğuna bağlı olarak çeşitli insan kaynaklı kirleticilere maruz kalan kıyı alanları aşırı kirlenmektedir (De Sherbinin vd., 2007). Bu kıyı alanları diğer su ürünleri gibi balık yetiştiriciliğinin ve avcılığının yapıldığı bölgelerdir (Botsford vd., 1997).

Balıklar; protein oranının yüksek ve kaliteli olması, doymamış yağ asitlerince zengin ve amino asitler, vitamin, makro ve mikro besin elementlerini içeriyor olmaları nedeniyle kıyı bölgelerinde yaşayan insanlar tarafından yoğun olarak tüketilmektedir (Tacon ve Metian, 2013; Thilsted vd., 2014). Fakat balıklar değerli nütrientlerin yanında, yaşadıkları çevreden kirleticileri de dokularında aşırı derecede biriktirebilirler (Alkan vd., 2012; Bilandžić vd., 2011; Cheng vd., 2015). Bu kirleticilerden en önemlilerinden biri ağır metallerdir. Biyolojik olarak parçalanamayan ağır metaller, balık dokularında birikerek besin zinciri yoluyla artan miktarlarda insana kadar ulaşabilmekte ve insan sağlığında risk oluşturmaktadır (Laird ve Chan, 2013; Maulvault vd., 2011). Bu yüzden balık dokularındaki ağır metallerin tüketimi ile insan sağlığında oluşturabileceği risk değerlendirmesi önem arz etmektedir.

Güneydoğu Karadeniz kıyılarında pestisit ve ticari gübre uygulamaları gibi tarımsal aktiviteler, endüstriyel faaliyetlerden daha fazladır (Ergül vd., 2008). Bölgede maden yatakları mevcut olup, bunlar genellikle kıyı şeridinde yakındır (Alkan vd., 2015). Bazı madenlerin işletilmesi bitmesine rağmen, bazılarında faaliyetler devam etmektedir. Bilindiği gibi

cevher işleme, eritme ve arıtma operasyonları yüksek miktarlarda Pb, Zn, Cu ve Cd gibi metal ve metaloidlerin sucul çevreye girmesine sebep olabilir. Bu kirleticiler, Doğu Karadeniz kıyılarına genellikle akarsular aracılığıyla veya direkt deşarj ile geçmektedir (Akçay ve Moon, 2004; Alkan vd., 2015; Altaş ve Büyükgüngör, 2007; Çevik vd., 2008). Denize geçen bu kirleticiler sedimentte birikerek lokal kirlilik oluşturmaktadır.

Ağır metaller sedimentten mobilize olarak denizel canlılara (balıklar ve kabuklular gibi) geçerek birikebilir ve besin zinciri yoluyla kümülatif olarak insana ulaşır, insan sağlığında olumsuz etkiler gösterebilir. Deniz canlılarının tüketimde risk oluşturmaması için, çeşitli kuruluşlar tarafından ağır metallerde içeren birçok kimyasal için limit değerler belirlenmiştir (FAO, 1983; EC, 2006; EFSA, 2004; USFDA, 2004; TGKBY, 2011).

Bu değerlerin FAO (1983)'te Cu ve Zn için  $30 \text{ mg kg}^{-1}$  Avrupa Komisyonu (EC, 2006) ve Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği'nde (TGKBY, 2011) ise; Cd ve Pb için sırası ile en fazla  $0,05$  ve  $0,30 \text{ mg kg}^{-1}$  olabileceği belirtilmiştir. Bu sebepten, ülkemizde yaygın olarak tüketilen sucul ürünlerin başında gelen balıkların yenilebilir dokularındaki ağır metaller ve diğer kimyasallar yönünden devamlı olarak incelenmesi insan sağlığı açısından önemlidir.

İzmarit, ülkemizde ticari olarak satışı yapılan ekonomik bir türdür. Denizlerimizde tüm sene boyunca avlanabilen izmaritin en yüksek av miktarı 2010 yılında 1243 ton, en düşük av miktarı ise; 2015 yılında 332 ton olarak kayıtlara geçmiştir. Av miktarı bölge bazlı incelendiğinde; av miktarının Doğu Karadeniz Bölgesi için 2000 ile 2016 yılları arasında % 0,17-4,53 arasında değiştiği belirlenmiştir (TÜİK, 2017). Ayrıca, literatürde izmarit dokularında ağır me-

tal değerlerinin araştırıldığı sınırlı sayıda araştırma olmasına rağmen, bazı araştırmacılar Cd ve Pb değerlerinin, tüketim için tavsiye edilen limit değerlerin üzerinde olduğunu tespit etmiştir (Türkmen vd., 2008; Topcuoğlu vd., 2003; Nisbet vd., 2010).

Bu çalışmada, (1) Türkiye'nin kuzeydoğu kıyısı boyunca (Rize-Artvin) avlanan izmaritin (*Spicara flexuosa* Rafinesque, 1810) yenilebilir dokularındaki ağır metallerin (Cd, Pb, Zn, Cu, Cr, Mn, Co ve Ni) belirlenmesi, (2) izmarit tüketimiyle oluşabilecek potansiyel sağlık risklerinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

### Materyal ve Metot

Örneklerin Temini; İzmarit (*Spicara flexuosa* Rafinesque, 1810) Doğu Karadeniz Bölgesi'nde Rize ve Artvin ilinin Hopa ilçesi arasında kalan kıyı şeridinde Eylül 2015 ile Temmuz 2016 ayları arasında uzatma ağları kullanılarak yerel balıkçılar tarafından avlanmıştır. Belirtilen tarihlerde balıkçılardan aylık olarak temin edilen bu örnekler, soğuk zinciri bozmadan Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi, İşleme ve Yem Teknolojisi Laboratuvarına taşındı. Ardından, örneklerin boy (cm) ve ağırlık (g) ölçümleri yapıldı. Örneklenen balıkların boylarının 12,65-17,86 cm; ağırlıklarının ise; 23,29-63,34 g arasında değiştiği saptandı. Balıkların yenilebilir kısımları çıkartılarak homojenize edildi ve örneklerden bir miktar et alınarak metal analizi için -80 °C'de muhafaza edildi. Ayrıca; homojenize edilmiş örneklerden 3-5 g alınarak sabit tartıma gelinceye kadar 105 °C'de, etüvde kurutuldu ve kuru madde miktarı

hesaplandı (Norwitz, 1970). Kuru madde miktarının ortalama %28±0,56 olduğu tespit edildi.

Dokuların Parçalanması; Dondurucudan çıkartılan örnekler petri kaplarına yerleştirilerek kurutulması için donduruculu kurutucuda (Liyofilizatör) 48 saat bekletildi. Kurutulan örneklerden yaklaşık olarak 0,5 g alındı ve bu miktar PFA tüpler içerisine konularak üzerlerine 8 mL nitrik asit (HNO<sub>3</sub> TraceSelect) ve 2 mL hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> TraceSelect) ilave edildi. Daha sonra tüpler sırasıyla mikrodalga parçalama ünitesine (speedwave 4, Berghof) yerleştirilip toplamda 40 dakika 200 °C'de parçalandı. Kontrol amacıyla her set için 2 tüp, içerisine örnek konulmadan sadece asit eklenerek parçalama ünitesine yerleştirildi. Parçalama işlemi sonrasında tüpler çıkartılarak oda koşullarında soğumaları için bekletilerek 50 mL'lik santifrüj tüplerine aktarılan örnekler, ultra saf su ile 50 mL'ye seyreltildi. Ardından örnekler 0,45 µm göz açıklığına sahip şırınga filtrelerden geçirildi ve süzülen kısım analiz edilene kadar +4°C'de muhafaza edildi (Csuros ve Csuros, 2002).

Ağır Metal Tayinleri; Örneklerin metal derişimlerinin (Cd, Pb, Zn, Cu, Ni, Cr, Co, Mn) belirlenmesinde ICP-OES (Perkin Elmer, Optima 7000 DV) kullanıldı. Öncelikle çoklu element stok çözeltisinden (1000 ppm) seyreltme yapılarak (0,05-2,5 ppm) ICP-OES kalibre edildi. Ayrıca girişim (metal kontaminasyonu) tespiti için her 15 örnekte bir kör örnek, skandiyum (Sc) ve indiyum (In) ise; internal standart olarak kullanıldı (USEPA, 1996). Balık dokularındaki metal derişimleri aşağıda belirtilen formül yardımıyla mg kg<sup>-1</sup> olarak hesaplandı.

$$\text{Ağır metal derişimi} = \frac{\left( \text{Ölçülen derişim} - \frac{Kör1 + \dots + Kör(n)}{(n)} \right) \times \text{Örnek hacmi (50 mL)}}{\text{Parçalanmış örnek ağırlığı (g)}} \quad (\text{Gedik, 2015})$$

Elde edilen sonuçların yaş ağırlığa çevrilmesi için tespit edilen kuru madde miktarı ( $28 \pm 0,56$ ) kullanılmıştır.

ICP-OES Tespit Limitinin Belirlenmesi; Analitik olarak tespit edilebilen en düşük değeri belirten tespit limiti, kör örneklerin sonuçlarının standart sapmaları üzerinden aşağıdaki formül kullanılarak hesaplandı.

$$X_{TL} = 3Ks + X_{kör}$$

Ks : Kör örneklerin sonuçlarının standart sapmaları

$X_{kör}$ : Kör örneklerin ortalaması

Hesaplanan tespit limitlerinin ise; Cd, Pb, Ni, Zn, Cu, Cr, Co, ve Mn için sırasıyla 0,03; 0,02; 0,01; 0,02; 0,02; 0,05; 0,02; 0,01  $mg\ kg^{-1}$  olduğu belirlendi.

Verilerin Doğrulanması; Mikrodalga ile parçalama sonuçlarının doğrulanması ise; standart referans madde (ERM-CE278k) kullanılarak yapıldı. Yapılan ölçümlerde elde edilen değerlere göre metallerin geri kazanımları hesaplandı (Cr: %103,24; Mn: %96,60; Cu: %99,33; Zn: %96,35; Cd: %93,72; Pb: %106,123; Ni: %104,02).

İstatistiksel Analizler; Aykırı verileri tespit etmek için Boxplot tekniği kullanılarak aykırı bulunan veriler veri setinden çıkarıldı. Verilerin normal dağılıma uygunluğu Shapiro-Wilk testi, varyansların homojenliği ise; Levene testi ile incelendi. Zamana bağlı dokulardaki metal derişimleri tek yönlü varyans analizi (ANOVA) uygulanarak tespit edildi. Önemli farklılıklar görüldüğünde, bu farklılıkların belirlenmesi için TUKEY testi uygulandı (Miller ve Miller, 2010). Tüm istatistik analizleri SigmaPlot 13 (CA, ABD) paket programı kullanılarak ve önem seviyesi %5 olarak ( $p < 0,05$ ) ayarlandı. Tüm analizler 3 tekrerrür olarak gerçekleştirildi.

Risk Tahminleri; Bu çalışmada, ağır metaller açısından izmarit tüketimiyle insan sağlığı üzerinde oluşturabileceği riski tahmin

etmek için, bir Risk Katsayısı (RK) yöntemi kullanıldı (He vd., 2016). RK değerleri, metallerin tahmin edilen günlük alım miktarı (GAM) ile, referans dozlar (RfD) arasındaki oran kullanılarak elde edildi (USEPA, 2017; He vd., 2016; Gedik, 2018). Metoda bağlı olarak sağlık riski iki kategoriye ayrıldı:  $RK < 1$ : metalin herhangi bir olumsuz sağlık etkisi olmayacağı;  $RK > 1$  ise; metalin muhtemelen olumsuz etkiler gösterebileceği anlamına gelmektedir (He vd., 2016; Gedik, 2018). Metallerin GAM değeri, izmaritlerin yenilebilir dokularındaki metal konsantrasyonu, balık tüketimi ve ortalama insan vücut ağırlığı kullanılarak hesaplandı. RK ve GAM değerlerinin hesaplanması aşağıdaki formüllerde gösterilmiştir;

$$RK = GAM / RfD$$

$$GAM = \frac{C \times TM}{VA}$$

RfD: Metaller için referans dozlar

C: İzmarit balığında bulunan ortalama metal konsantrasyonları ( $mg\ kg^{-1}$  yaş ağırlık),

TM: Günlük ortalama tüketim miktarı (16,71 g, TÜİK, 2017)

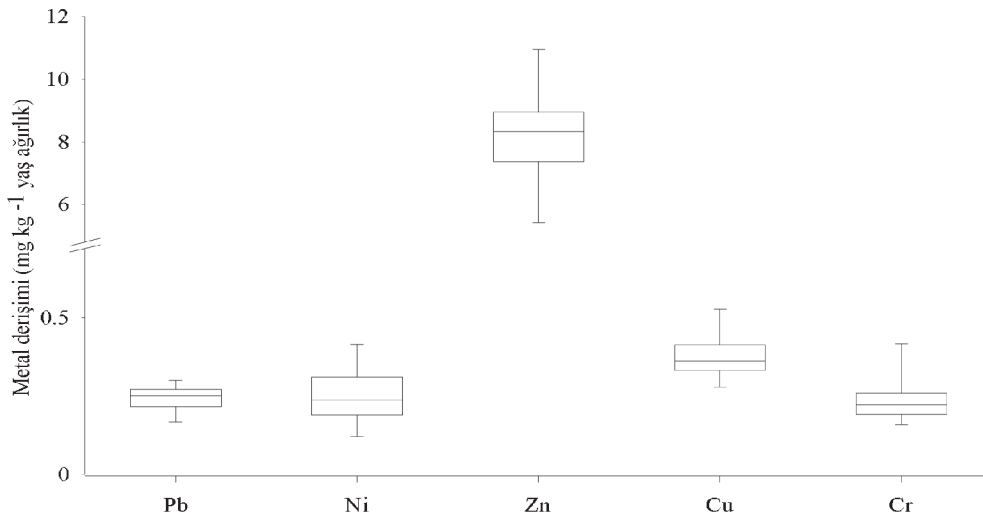
VA: Ortalama vücut ağırlığı (72,5 kg, Başara vd., 2016)

## Bulgular

İzmarit Balıklarının Yenilebilir Dokularında Ağır Metal Derişimleri; İzmarit balığının yenilebilir dokularındaki Cd, Pb, Ni, Zn, Cu, Cr, Co, Mn konsantrasyonlarının dağılımları Şekil 1'de verilmiştir.

Dokularda Pb, Ni, Zn, Cu, Cr'nin sırasıyla (ortalama  $\pm$  standart sapma)  $0,24 \pm 0,04$ ;  $0,25 \pm 0,08$ ;  $8,22 \pm 1,25$ ;  $0,38 \pm 0,07$ ;  $0,23 \pm 0,07\ mg\ kg^{-1}$  ve Cd, Co ve Mn'nin ise; tespit limitlerinin altında olduğu belirlendi.





**Şekil 1.** Güneydoğu Karadeniz kıyılarında örneklenen İzmarit balığının yenilebilir dokularındaki metal konsantrasyonlarının dağılımı.

N= 44, Kutu yüzdelik 25-75 arasındaki verileri temsil eder. Kutunun üstündeki ve altındaki bıyıklar (hata çubukları) maksimum ve minimum değerleri gösterir. Kutunun içindeki çizgi medyana temsil eder. Aykırı veriler kaldırılmıştır.

**Tablo 1.** Güneydoğu Karadeniz'de avlanan izmaritlerin yenilebilir dokularındaki ağır metal konsantrasyonlarının aylık ve mevsimlik değişimi ( $\text{mg kg}^{-1}$ )

Zaman	Cd	Pb	Ni	Zn	Cu	Cr	Co	Mn
Aralık	<0,03	<sup>a</sup> 0,24±0,05	<sup>de</sup> 0,17±0,03	<sup>ab</sup> 8,35±0,02	<sup>b</sup> 0,33±0,00	<sup>b</sup> 0,20±0,02	<0,02	<0,01
Ocak	<0,03	<b><sup>a</sup>0,18±0,02</b>	<sup>cde</sup> 0,19±0,04	<sup>ab</sup> 8,71±0,79	<sup>b</sup> 0,32±0,06	<b><sup>a</sup>0,39±0,04</b>	<0,02	<0,01
Şubat	<0,03	<sup>a</sup> 0,25±0,05	<sup>bcd</sup> 0,23±0,01	<sup>ab</sup> 7,97±1,31	<sup>b</sup> 0,38±0,03	<sup>b</sup> 0,25±0,01	<0,02	<0,01
Kış	<0,03	<sup>A</sup> 0,22±0,04	<sup>A</sup> 0,20±0,03	<sup>A</sup> 8,34±0,37	<sup>A</sup> 0,34±0,03	<sup>A</sup> 0,28±0,10	<0,02	<0,01
Mart	<0,03	<b><sup>a</sup>0,28±0,03</b>	<b><sup>a</sup>0,39±0,04</b>	<sup>ab</sup> 8,41±1,11	<sup>ab</sup> 0,44±0,04	<sup>b</sup> 0,19±0,02	<0,02	<0,01
Nisan	<0,03	<sup>a</sup> 0,26±0,01	<sup>ab</sup> 0,35±0,03	<sup>ab</sup> 7,68±0,61	<sup>ab</sup> 0,42±0,03	<sup>b</sup> 0,19±0,02	<0,02	<0,01
Mayıs	<0,03	<sup>a</sup> 0,28±0,00	<sup>cde</sup> 0,23±0,03	<sup>ab</sup> 8,10±1,03	<b><sup>b</sup>0,32±0,04</b>	<sup>b</sup> 0,24±0,02	<0,02	<0,01
İlkbahar	<0,03	<sup>A</sup> 0,27±0,01	<sup>B</sup> 0,32±0,08	<sup>A</sup> 8,06±0,37	<sup>AB</sup> 0,39±0,06	<sup>A</sup> 0,21±0,03	<0,02	<0,01
Haziran	<0,03	<sup>a</sup> 0,26±0,01	<sup>bcd</sup> 0,24±0,03	<b><sup>b</sup>5,76±0,50</b>	<sup>ab</sup> 0,40±0,01	<sup>b</sup> 0,19±0,04	<0,02	<0,01
Temmuz	<0,03	<sup>a</sup> 0,21±0,01	<sup>abc</sup> 0,31±0,01	<sup>a</sup> 9,85±1,56	<b><sup>a</sup>0,52±0,01</b>	<sup>b</sup> 0,22±0,07	<0,02	<0,01
Yaz	<0,03	<sup>A</sup> 0,24±0,04	<sup>B</sup> 0,28±0,04	<sup>A</sup> 7,81±2,89	<sup>B</sup> 0,46±0,08	<sup>A</sup> 0,21±0,02	<0,02	<0,01
Eylül	<0,03	<sup>a</sup> 0,25±0,00	<sup>abcd</sup> 0,28±0,05	<sup>ab</sup> 8,03±1,31	<sup>b</sup> 0,33±0,04	<sup>b</sup> 0,24±0,01	<0,02	<0,01
Ekim	<0,03	<sup>a</sup> 0,25±0,03	<sup>de</sup> 0,17±0,01	<sup>ab</sup> 8,54±0,82	<sup>b</sup> 0,36±0,04	<b><sup>b</sup>0,18±0,02</b>	<0,02	<0,01
Kasım	<0,03	<sup>a</sup> 0,22±0,01	<b><sup>e</sup>0,12±0,03</b>	<b><sup>ab</sup>9,76±0,02</b>	<sup>ab</sup> 0,36±0,06	<sup>ab</sup> 0,30±0,04	<0,02	<0,01
Sonbahar	<0,03	<sup>A</sup> 0,24±0,02	<sup>A</sup> 0,19±0,08	<sup>A</sup> 8,78±0,89	<sup>A</sup> 0,35±0,02	<sup>A</sup> 0,24±0,06	<0,02	<0,01

Aynı sütundaki farklı küçük harfler (a, b, c...) örnekleme ayları arasındaki farklılığı belirtir ( $p < 0,05$ ). Aynı sütundaki farklı büyük harfler (A, B, C) ise mevsimsel ortalamalar arasındaki farkları belirtir ( $p < 0,05$ ). Metallerin en düşük ve en yüksek değerleri koyu renk ile belirtilmiştir

Farklı aylarda alınan izmaritlerin yenilebilir dokularında tespit edilen ağır metal konsantrasyonları ve aylar arasındaki istatistiksel karşılaştırmalar Tablo 1'de verilmiştir.

## Tartışma

Çalışmada konsantrasyonları belirlenen, Cd ve Pb esansiyel olmayan ağır metallere vebunlar, düşük düzeylerde bile canlılar için toksik etki gösterebilirken (Bat vd., 2016); Co, Mn, Cr, Ni, Cu ve Zn ise; esansiyel elementler olmasına rağmen, yüksek dozlarda toksik etki gösterebilirler (Tüzen, 2009; Silva vd., 2016). Örnekleme yapıldığı tüm aylarda Cd, derişimlerinin  $<0,03 \text{ mg kg}^{-1}$  olduğu tespit edilmiştir. Kurşun konsantrasyonunun  $0,17-0,30 \text{ mg kg}^{-1}$  arasında değiştiği fakat, aylar arasında tespit edilen değişimin istatistiksel olarak önemli olmadığı saptanmıştır (Tablo 1). Co ve Mn derişimlerinin sırası ile  $<0,02$  ve  $<0,01 \text{ mg kg}^{-1}$  olduğu tespit edilmiştir. En düşük Ni konsantrasyonu  $0,12 \text{ mg kg}^{-1}$  iken; en yüksek değeri ise;  $0,41 \text{ mg kg}^{-1}$  olduğu belirlenmiş olup, mevsimsel farkın önemli olduğu saptanmıştır ( $p<0,05$ ; Tablo 1). Örneklenen izmaritlerin yenilebilir dokularında en yüksek ve en düşük Zn derişiminin sırasıyla  $10,95 \text{ mg kg}^{-1}$  ve  $5,41 \text{ mg kg}^{-1}$  olduğu bulunurken, mevsimsel değişimlerin önemli olmadığı tespit edilmiştir (Tablo 1). Örnekleme boyunca izmaritlerin kas dokularındaki Cu konsantrasyonunun  $0,28-0,53 \text{ mg kg}^{-1}$  arasında değiştiği ve mevsimsel farklılıkların istatistiksel olarak önemli olduğu belirlendi ( $p<0,05$ ). Yapılan analizler sonucunda örneklerdeki Cr konsantrasyonlarının en düşük  $0,16 \text{ mg kg}^{-1}$  iken en yüksek ise  $0,42 \text{ mg kg}^{-1}$  olduğu ve mevsimler arasında oluşan farklılıkların önemli olmadığı tespit edilmiştir (Tablo 1).

Akümülyasyon derecesini belirlemek için; bu çalışmada tespit edilen izmaritlerin yenile-

bilir dokularındaki ağır metal konsantrasyonları, gerek aynı gerek ise farklı bölgelerde yapılmış çalışmalar ile karşılaştırılmıştır (Tablo 2). Literatürde yapılmış çalışmaların sonuçları genellikle kuru ağırlık olarak verildiği için, mevcut çalışmada elde edilen sonuçlar, hem kuru ağırlık hem de yaş ağırlık şeklinde verilerek karşılaştırılmıştır (Tablo 2).

Literatürde Karadeniz'den örneklenen izmaritlerin yenilebilir dokularında tespit edilen Cu ve Zn değerlerinin mevcut çalışmadaki sonuçlar ile paralellik gösterdiği tespit edilmiştir (Tablo 2). Buna rağmen mevcut çalışma ile karşılaştırıldığında Akdeniz'de gerçekleştirilen bir çalışmada Külcü vd., (2014) Cu ve Zn'yi düşük, Adriyatik denizinde yapılan bir diğer çalışma da ise; Bilandžić vd., (2011) Cu'nun yüksek olduğunu tespit etmiştir (Tablo 2). Mevcut çalışmada elde edilen Cr ve Ni derişimlerinin Türkmen vd., (2008) ile örtüştüğü fakat Topçuoğlu vd., (2004) tarafından yapılan çalışmada elde edilen değerlerden yüksek olduğu tespit edilmiştir (Tablo 2). Literatürde elde edilen Cd verilerinin mevcut çalışma ile karşılaştırıldığında yüksek olduğu tespit edilmiştir (Tablo 2). Çalışmada elde edilen Pb değerleri; Topçuoğlu vd., (2004) ve Bat vd., (2017) tarafından yapılan çalışmada elde edilen Pb değerlerinden yüksek, Topçuoğlu vd., (2003) ve Külcü vd., (2014)'nin elde ettiği değerlerden düşük bulunmuş, bu değerlerin diğer yapılan çalışmalar ile ise örtüştüğü saptanmıştır (Tablo 2). Mevcut çalışmada izmaritlerin yenilebilir dokularındaki Co ve Mn derişiminin literatürde tespit edilen değerlerin altında olduğu tespit edilmiştir (Tablo 2). Rapor edilen veriler farklılıklar göstermektedir, ki bu farklılıkların cinsiyet, yaş, ebat, mevsim, besin kompozisyonu ve bölge gibi faktörlere göre değişkenlik gösterdiği araştırmacılar tarafından bildirilmiştir (Belabed vd., 2013; Vieira vd., 2011; Tuzen, 2009; Alkan vd., 2012).

**Tablo 2.** Literatürde bulunan izmaritlerin yenilebilir dokularındaki ağır metallerin derişimleri

	Cd	Pb	Ni	Zn	Cu	Cr	Co	Mn
Bilandžić vd., 2011	0,001-0,1	0,001-0,46			0,08-32,9			
Türkmen vd., 2008	0,01-0,03	0,15-0,45	0,06-1,32	7,12-12,2	0,35-1,35	0,09-0,51	0,01-0,04	0,14-0,75
Topcuoğlu vd., 2004*	<0,02	<0,01	<0,01	21,1±0,1	2,2±0,1	<0,06	<0,05	1,0±0,1
Topcuoğlu vd., 2003*	0,26±0,06	2,73±0,06		14,4±2,1	1,25±0,25			0,2±0,1
Çulha vd., 2007*				6,234-57,743	0,61-4,161			
Bat vd., 2012	0,028-0,036	0,22-0,24		5,88-11,12	1,11-2,75			
Nisbet vd., 2010*	0,67±0,10	0,67±0,10		24,35±1,96	0,35±0,10			
Bat vd., 2017	<0,02	<0,05		3,08±0,3	0,61±0,06			
Külcü vd., 2014*		5,53±0,12		14,77±0,85	0,30±0,06			
Mevcut çalışma	<0,03	0,17-0,30	0,12-0,41	5,41-10,95	0,28-0,53	0,15-0,42	<0,02	<0,01
Mevcut çalışma*	<0,03	0,61-1,07	0,43-1,46	19,31-39,09	1,00-1,89	0,54-1,50	<0,02	<0,01

\* kuru ağırlık, Mevcut çalışmada elde edilen sonuçların yaş ağırlığa çevrilmesi için, tespit edilen kuru madde miktarı (% 28±0,56) kullanılmıştır.

Risk Tahminleri; Araştırmacılar, sucul canlı tüketiminin insan sağlığında oluşturabilecekleri risk tahminlerinde, genellikle canlıların dokularında bulunan kirleticilerin toplam konsantrasyonlarından yararlanmaktadır (Bat vd., 2017; Alkan vd., 2012). Bu bağlamda düşünüldüğünde, Avrupa Komisyonu (EC, 2006) tarafından yayınlanan ve Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği'nde (TGKBY, 2011) belirtilen düzenlemelerde balıklarda Cd ve Pb seviyelerinin sırasıyla maksimum 0,05 ve 0,30 mg kg<sup>-1</sup> olması gerektiği belirtilmiştir. Bu değerlerin, araştırmamızda elde edilen ortalama Cd ve Pb sonuçlarıyla karşılaştırıldığında, sınır değerleri aşmadığı tespit edilmiştir (Tablo 1). Esansiyel metallerden olan Cu ve Zn değerleri incelendiğinde, bu değerlerinde FAO (1983) tarafından belirtilen 30 mg kg<sup>-1</sup> değerlerini aşmadığı görülmektedir. Ayrıca, mevcut çalışmada izmaritlerin yenilebilir dokularında bulunan Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Co ve Zn'nin sağlık risk tahminlerinde Risk Katsayısı (RK) kullanılmıştır. Risk Katsayısı, dokulardaki metal konsantrasyonları, günlük alım miktarı (GAM) ve ilgili metallerin referans dozlarından (RfD) yararlanılarak hesaplanmıştır (He vd., 2016; Gedik, 2018; USEPA, 2017). Örneklenen izmaritler için hesaplanan RK de-

ğerleri Tablo 3'te verilmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde, RK değerlerinin 1'den küçük olduğu ve buna bağlı olarak, örnekleme noktalarındaki izmarit tüketiminin incelenen ağır metaller yönünden insan sağlığında risk oluşturmayacağı söylenebilir.

Bu çalışmada güneydoğu Karadeniz'de örneklenen izmaritlerin yenilebilir dokularındaki Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Co ve Zn derişimleri belirlenerek, tüketim ile birlikte oluşabilecek sağlık risk tahminleri araştırılmıştır. Örneklenen balıkların dokularındaki ağır metallerin konsantrasyonları Zn > Cu > Ni > Pb > Cr > Cd ≈ Mn ≈ Co şeklinde tespit edildi. Elde edilen Cd ve Pb konsantrasyonlarının, Avrupa Komisyonu (2006) tarafından yayınlanan ve Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği'nde (TGKBY, 2011) belirtilen limit değerinin altında olduğu saptandı. Ayrıca hesaplanan RK değerlerinin, sınır değer olan 1'in altında olduğu ve izmarit tüketiminin ağır metaller açısından insan sağlığında riskler oluşturmayacağı söylenebilir.

### Teşekkür

Örnek temini ve laboratuvar çalışmalarındaki yardımlarından dolayı Dr. Serkan KORAL ve Orhan KOBYA'ya teşekkür ederim.

**Tablo 3.** Güney Karadeniz'de avlanan izmaritlerin yenilebilir dokularındaki metaller için risk katsayısı

	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Co
Dokulardaki konsantrasyon <sub>a</sub>	<0,003	0,23	0,38	<0,001	0,25	0,24	8,22	<0,002
Referans doz* <sub>b</sub>	1	-	40	140	20	4	300	-
GAM*	-	-	0,088	-	0,058	0,055	1,895	-
Risk Katsayısı (RK)	-	-	0,002	-	0,003	0,014	0,006	-

<sub>a</sub>(µg g<sup>-1</sup> yaş ağırlık), <sub>b</sub>µg/kg/gün (USEPA, 2017; He vd., 2016; Gedik, 2017b), \*Günlük Alım Miktarı (µg/kg/gün)



**Kaynaklar**

- Akcaay, M. ve Moon, C.J. 2004. The environmental impact of mining in the Pontides, Turkey: reconnaissance sampling and GIS-based analysis. *Geochemistry-Exploration Environment Analysis*, 4, 317-328.
- Alkan, N., Aktas, M. ve Gedik, K. 2012. Comparison of metal accumulation in fish species from the southeastern black sea. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 88, 807-812.
- Alkan, N., Alkan, A., Akbaş, U. ve Fisher, A. 2015. Metal pollution assessment in sediments of the southeastern Black Sea Coast of Turkey. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 24, 290-305.
- Altaş, L. ve Büyüküngör, H. 2007. Heavy metal pollution in the Black Sea shore and offshore of Turkey. *Environmental Geology*, 52, 469-476.
- Başara, B. B., Güler, C., Soyutun, İ., Aygün, A. ve Özdemir, T. A. 2016. Republic of turkey ministry of health health statistics yearbook 2015. Ministry of Health Publication, Ankara, 248 pp.
- Bat, L., Arıcı, E., Sezgin, M. ve Şahin, F. 2016. Heavy metals in edible tissues of benthic organisms from samsun coasts, south black sea, turkey and their potential risk to human health, *Journal of Food and Health Science*, 2, 57-66.
- Bat, L., Arıcı, E., Sezgin, M. ve Şahin, F. 2017. Heavy metal levels in commercial fishes caught in the southern Black sea coast. *International Journal of Environment and Geoinformatics*, 4, 94-102.
- Bat, L., Sezgin, M. Üstün, F. ve Şahin, F. 2012. Heavy Metal Concentrations in Ten Species of Fishes Caught in Sinop Coastal Waters of the Black Sea, Turkey *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 12, 371-376.
- Belabed, B.E., Laffray, X., Dhib, A., Fertouna-Belakhal, M., Turki, S. ve Aleya, L. 2013. Factors contributing to heavy metal accumulation in sediments and in the intertidal mussel *Perna perna* in the Gulf of Annaba (Algeria). *Marine Pollution Bulletin*, 74, 477-489.
- Bilandžić, N., Maja, Đ. ve Marija, S. 2011. Metal content determination in four fish species from the Adriatic Sea, *Food Chemistry*, 124, 1005-1010.
- Botsford, L.W., Castilla, J.C., ve Peterson, C.H. 1997. The management of fisheries and marine ecosystems. *Science*, 277, 509-515.
- Cheng, Z., Mo, W.Y., Lam, C.L., Choi, W.M. ve Wong, M.H. 2015. Replacing fish meal by food waste to produce lower trophic level fish containing acceptable levels of polycyclic aromatic hydrocarbons: Health risk assessments. *Science of the Total Environment*, 523, 253-261.
- Csuros, M. ve Csuros, C. 2002. Environmental sampling and analysis for metals, CRC, Boca Raton, 408 pp.
- Çevik, U., Damla, N., Kobya, A. I., Bulut, V. N., Duran, C., Dalgıç, G. ve Bozacı, R. 2008. Assessment of metal element concentrations in mussel (*M. Galloprovincialis*) in Eastern Black Sea, Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 160, 396-401.
- Çulha, S.T., Bat, L., Çulha, M., Efendioğlu, A., Andaç, M.B. ve Bati, B. 2007. Heavy metals levels in some fishes and molluscs from Sinop Peninsula of the Southern Black Sea, Turkey. *Rapp. Comm. Int. Mer. Medit.* 38, 323.
- De Sherbinin, A., Carr, D., Cassels, S. ve Jiang, L. 2007. Population and environment. *Annual Review of Environment and Resources*, 32, 345-373.
- EC (European Commission), 2006. Regulation no. 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. *Off J Eur Union* L364-5-L364-24. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A32006R1881> (Giriş: 7 Aralık 2017).
- EFSA (European Food Safety Authority), 2004. Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the Commission related to mercury and methylmercury in food. *EFSA J* 34:1-14. <http://www.efsa.eu.int/>. (Giriş: 1 Aralık 2017)
- Ergül, H.A., Topcuoğlu, S., Ölmez, E. ve Kırbasoğlu, Ç. 2008. Heavy metals in sinking particles and bottom sediments from the eastern Turkish coast of the Black Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 78, 396-402.
- FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations), 1983. Compilation of legal limits for hazardous substances in fish and fishery products food and agriculture organization fishery circular no. 464. [http://www.fao.org/fi/oldsite/eims\\_search/1\\_dett.asp%3Fcalling%3Dsimple\\_s\\_result%26lang%3Dfr%26pub\\_id%3D65155](http://www.fao.org/fi/oldsite/eims_search/1_dett.asp%3Fcalling%3Dsimple_s_result%26lang%3Dfr%26pub_id%3D65155) (Giriş: 3 Aralık 2017)

- Gedik, K. 2015.Çeltik Tarlalarında Arsenik Biyoakümü-lasyonu ve Biyomagnifikasyonunun Belir-lenmesi, Trabzon, Karadeniz Teknik Üniver-sitesi.
- Gedik, K., DeLaune, R.D., Kongchum, M. ve Gambrell, R.P. 2017. Physicochemical factors controlling stability of toxic heavy metals and metalloids in wetland soils and sediments. J. Rinklebe, A.S. Knox, M. Paller (eds.), Trace Elements in Water-logged Soils and Sediments. CRC Press, Boca Raton, FL:17-25.
- Gedik, K. 2018. Bioaccessibility of heavy metals in rapa whelk *Rapana venosa* (Valenciennes, 1846): As-sessing human health risk using an in vitro diges-tion model. *Human and Ecological Risk Asses-sment: An International Journal*, 1: 202-213.doi:10.1080/10807039.2017.1373329
- He, M., Ke, C. H., Tian, L. ve Li, H. B. 2016. Bioac-cessibility and Health Risk Assessment of Cu, Cd, and Zn in Colored Oysters. *Arch Environ Con Tox* 70:595-606.
- Külcü, A. M, Ayas, D., Köşker, A.R. ve Yatkın, K. 2014. The investigation of metal and mineral levels of some marine species from the northeastern mediterranean sea. *Journal of Marine Biology & Oceanography*, 3,1-4.
- Laird, B.D.ve Chan, H.M. 2013. Bioaccessibility of metals in fish, shellfish, wild game, and seaweed harvested in British Columbia, Canada. *Food and Chemical Toxicology*, 58, 381-387.
- Maulvault, A.L., Machado, R., Afonso, C., Lourenço, H.M., Nunes, M.L., Coelho, I., Langerholc, T. ve Marques, A. 2011. Bioaccessibility of Hg, Cd and As in cooked black scabbard fish and edible crab. *Food and Chemical Toxicology*, 49, 2808-2815.
- Miller, J.N. ve Miller, J.C. 2010. Statistics and chemo-metrics for analytical chemistry. Pearson/Prentice Hall, Atlanta, 296 pp.
- Nisbet, C., Terzi, G., Pilger, O. ve Sarac, N. 2010. Deter-mination of heavy metal levels in fish sample collected from the Middle Black Sea. *Kafkas Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi*, 16, 119-125.
- Norwitz, W. 1970. Drained weight determination of frozen glazed fish and other marine products. *Method of Analysis of the AOAC*, 339s.
- Silva, E., Viana, Z. C., Souza, N. F., Korn, M. G.ve Santos, V. L. 2016. Assessment of essential elements and chemical contaminants in thirteen fish species from the Bay Aratu, Bahia, Brasil. *Brazilian Journal of Biology*, 76, 871-877.
- Tacon, A.G. ve Metian, M. 2013. Fish matters: importance of aquatic foods in human nutrition and global food supply. *Reviews in Fisheries Science*, 21, 22-38.
- Thilsted, S.H., James, D., Toppe, J., Subasinghe, R.ve Karunasagar, I. 2014. Maximizing the contri-bution of fish to human nutrition. In ICN2 Second International Conference on Nutrition. FAO and World Health Organisation.
- Topcuoglu, S., Kırbaşoğlu, Ç. ve Yılmaz, Y.Z. 2004. Heavy metal levels in biota and sediments in the northern coast of the marmara sea. *Environmental Monitoring and Assessment*, 96, 183-189.
- Topcuoğlu, S., Ergül, H.A., Baysal, A., Ölmez, E.ve Kut, D. 2003. Determination of radionuclide and heavy metal concentrations in biota and sediment samples from Pazar and Rize stations in the eastern Black sea. *Fresenius Environmental Bulletin*, 12, 695-699.
- Tuzen, M. 2009. Toxic and essential trace elemental con-tents in fish species from the Black Sea, Turkey. *Food and Chemical Toxicology*, 47, 1785-1790.
- TÜİK (Türkiye İstatistik Kurumu), 2017. Su ürünleri istatistikleri, <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=97&locale=tr> (Giriş: 10 Aralık 2017)
- TGKBY (Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği), 2011. Resmi Gazete, Sayı : 28157 (3. Mükerrer), 29 Aralık 2011 Perşembe, Ek. 1. <http://www.Resmigazete.gov.tr/eskiler/2011/12/20111229M3-8-1.pdf>. (Giriş: 10 Aralık 2017) Türkmen, A., Tepe, Y. ve Türkmen, M. 2008. Metal Levels in Tissues of the European Anchovy (*Engraulis encrasicolus* L., 1758), and Picarel, (*Spicara smaris* L., 1758) from Black, Marmara and Aegean Seas. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 80, 521-525.
- USEPA (US Environmental Protection Agency), 1996. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices, 20s. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3052.pdf>. (Giriş: 1 Aralık 2017)
- USEPA (US Environmental Protection Agency), 2017. United States Environmental Protection Agency. Regional Screening Level (RSL) Summary Table, Washington, DC, USA, <https://semspub.epa.gov/work/03/2245073.pdf>. (Giriş: 1 Aralık 2017)

USFDA (US Food and Drug Administration), 2004. What you need to know about mercury in fish and shellfish. Washington (DC): USFDA. Available from: <http://www.cfsan.fda.gov/dms/admehg3.html>.(Giriş: 1 Aralık 2017)  
Vieira, C., Morais, S. Ramos, S. Delerue-Matos, C. ve

Oliveira, M.B.P.P. 2011. Mercury, cadmium, lead and arsenic levels in three pelagic fish species from the Atlantic Ocean: Intra- and inter-specific variability and human health risks for consumption. *Food and Chemical Toxicology*, 49: 923-32.