

## MARMARA DENİZİNDE AVLANAN BAZI BALIK TÜRLERİNDEKİ CİVA KALINTI DÜZEYLERİ

Selahattin CEYLAN\*  
Songül SONAL\*\*

### ÖZET

*Marmara Denizinde Gemlik Körfezi ve Kapıdağ Yarımadası kesimlerinde avlanan beş türden toplam 48 balık numunesinde total cıva kalıntı düzeyleri belirlendi. Bulunan ortalama cıva derişimlerinin, birçok ülkenin kabul ettiği tolerans limitlerinden düşük olduğu ve insan sağlığı yönünden beslenme yoluyla sakıncalı bir durum bulunmadığı kanısına varıldı.*

### SUMMARY

#### Residue Levels of Mercury in Some Fish Species Obtained From Marmara Sea

*Mercurial residue levels were determined in total of 48 fish samples of 5 species obtained from Gemlik Bay and Kapıdağ Coast in Marmara Sea. It was concluded from the results that the mean total mercury residue concentrations found in the samples are lower than the tolerance limits approved by many countries and can not creat nutritional risk in relation to the human health.*

*Key words: Mercury residues, fish, Marmara Sea.*

### GİRİŞ

Çağımızda süren hızlı endüstriyel gelişim, kentleşme ve nüfus artışının yanında yoğun tarımsal ilaç uygulamaları büyük boyutlara varan bir çevre kirlenmesi yaratmıştır. Kirlenmeye neden olan kimyasal bileşiklerin önemli bir bölümünün kalıcı nitelikte oluşu, bugün olduğu gibi, geleceğe de yönelik doğal denge ve sağlık sorunlarını gündeme getirmiştir.

\* Prof. Dr.; U.Ü. Veteriner Fakültesi, Farmakoloji ve Toksikoloji Bilim Dalı, Bursa.

\*\* Araş. Gör.; U.Ü. Veteriner Fakültesi, Farmakoloji ve Toksikoloji Bilim Dalı, Bursa.

Bugün, endüstriyel ve tarımsal etkinliklerden kaynaklanan çevre kirleticilerinden biri de cıvadır. Cıvalı artık ve atıklarla çevre kirlenmesine neden olan endüstri kuruluşları arasında klor-alkali, vinil klorür, ürethan, plastik, boya ve kâğıt fabrikaları önemlidir. Amalgamlama ve diğer madencilik çalışmaları sırasında yılda ortalama 25.000 ton civanın çevreye yayıldığı hesaplanmaktadır<sup>1</sup>. Ayrıca ilâç ve kozmetik endüstrisinde, dişçilik, hastane ve laboratuvar çalışmalarında kullanılan civanın da sonda çevreye yayıldığı bilinmektedir<sup>1.2.3</sup>.

Kara ve su ortamlarında bulunan madensel cıva ve inorganik cıva bileşikleri, bakteriyel etkinlikle metilasyona uğratarak % 90'ı metilmerkürden oluşan alkil, alkoksialkil ve aril merkürü şeklindeki organik bileşiklere dönüştürülür. Suda, civanın serbest bırakılmasını sağlayan etmenler arasında, suyun alkali pH'sı, sedimentlerin organik içeriği ve mikroorganizmalar başta gelir<sup>1.3.4.5</sup>. Cıva ile kirlenmiş sulardaki bakteri popülasyonunda değişimler saptanmıştır; yoğun bir şekilde kirlenmiş sulardaki mikroflorada cıvaya dirençli bakteri oranı selektif olarak artmıştır<sup>6</sup>. Su kesimindeki cıvalı artıklar fitoplanktonlar, zooplanktonlar ve organik maddelerde birikerek besin zincirinin ilk halkasına girer<sup>2.7</sup>. Su ortamında cıva kalıntıları, besin zinciri boyunca giderek artan yoğunluklarda birikerek balıklar, balıkla beslenen kuşlar ve diğer üst kademedeki canlılarda cıva derişimine bağlı olarak yükselir<sup>2.4.8.9.10</sup>. Cıva ile çevre kirliliğinin biyolojik göstergesi olarak su bitkileri, balıklar ve balıkla beslenen kuşlardan yararlanılmaktadır<sup>8.10</sup>. Deniz kuşlarının tüyleri ve diğer vücut dokuları da cıva kalıntılarının göstergesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmıştır<sup>11.12.13.14</sup>.

Balıklardaki cıva birikimi tür, yaş, ağırlık ve çevredeki biyolojik aktiviteye bağlıdır. Okyanus balıklarında cıva birikimi denizler, bazı göller ve ırmaklardaki miktardan daha azdır. Karnivor balıklarda bu durum farklıdır<sup>4</sup>.

Cıvalı bileşiklerle çevre kirliliği konusunda yapılan araştırmalar, Japonya'da iki kez görülen ve "Minimata hastalığı" olarak adlandırılan epidemi ve İsveç'te bazı kara ve su kuşları popülasyonunda görülen azalma ile başlamıştır. Her iki ülkede karşılaşılan bu sorunun kaynağını endüstriyel artıkların dikkatsizce doğal çevreye atılması oluşturmuştur<sup>4</sup>. A.B.D. ve Kanada'da aynı sorunla karşılaşmış ve pek çok gölde balık avcılığı yasaklanmıştır<sup>4.15</sup>. Cıvalı fungusidlerle ilaçlanmış tahılların besin maddesi olarak kullanılmasıyla Irak<sup>16</sup>, Pakistan, Guatemala ve Çinde<sup>17</sup> pek çok insan zehirlenerek önemli sayıda ölümler meydana gelmiştir. Yapılan biyomagnifikasyon çalışmalarında<sup>8.10</sup> sudaki cıva derişiminin sediment, balık ve balık tüketicilerinde giderek artan miktarlarda yoğunlaştığı saptanmıştır.

Bu araştırmada, Marmara Denizinde Gemlik Körfezi ve Kapıdağ Yarımadası sularında avlanarak pazarlanan önemli balık türlerinde total cıva kalıntılarının derişimi belirlenmiş ve çevre kirliliği açısından getirebileceği sorunların irdelenmesine çalışılmıştır.

## MATERYAL VE METOD

*Balık numuneleri:* Analiz materyali olarak Marmara Denizinde Gemlik Körfezi ve Kapıdağ Yarımadası açıklarında Aralık 1987-Nisan 1988 tarihleri arasında avlanan ve Bursa Balık Halinde satışa sunulan çinekop, kolyoz, istavrit, mezzit ve zargana olmak üzere beş türden toplam 48 balık numunesi alındı. Araştırmada kullanılan balık türlerinin ağırlık ve uzunluklarının eşit olmasına dikkat edildi.

*Civa standardı:* Hiranuma firmasından sağlanan ve mililitresinden 50 ppm inorganik civa tutan standart çözeltisi kullanıldı. Analiz sırasında bir mikrogram/mililitre'lik dilüsyonu hazırlandı.

*Aygıtlar ve ayıraçlar:*

— Alevsiz atomik absorpsiyon spektrofotometre: Hiranuma, Hg-1 model civa analiz sistemi

— Homojenizatör, yıkımlama şişeleri

— Sülfürik asit (Merck, Art. 713) 1: 1 oranında seyreltilmiş

— % 6 potasyum permanganat çözeltisi

— % 5 hidroksilamin hidroklorür çözeltisi

— Kalay klorür çözeltisi: 10 gr. kalay klorür balon jode 1: 20 lik 60 ml sülfürik asit çözeltisi ile benmaride çözdürüldü. Soğutulduktan sonra distile su ile 100 ml ye tamamlandı.

*Yöntem:* Bu amaçla Hatch ve Ott'un<sup>18</sup> alevsiz atomik absorpsiyon spektrofotometri yöntemi kullanıldı.

0.5 gr. homojenizat, ağzı cam kapaklı bir erlenmeyerde, sülfürik asit ve potasyum permanganat ile ısıtılarak yıkımlandı. Ortamdaki potasyum permanganatın fazlası hidroksilamin hidroklorür çözeltisi katılarak indirgendii. Son aşamada ise ortama katılan kalay klorür ile indirgenen metalik civa buharları AASp'de ölçüldü. Okunan değer, örneğin içerdiği civa düzeyi olarak kaydedildi ve aynı koşullarda yürütülen kör deneyine ait sonuçlar, örneğin civa değerinden çıkarılarak civa düzeyi hesaplandı.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Marmara Denizde Gemlik Körfezi ve Kapıdağ Yarımadası açıklarında 5 aylık süre boyunca belirli aralıklarla alınan toplam 48 balıkta civa kalıntıları yönünden yapılan analizler sonucunda saptanan total civa değerlerinin balık türlerine göre minimal, maksimal ve ortalama düzeyleri Tablo I'de görülmektedir.

Tablo: I

Marmara Denizinde Gemlik Körfezi - Kapıdağ Yarımadası Açıklarında Avlanan Balıklarda Türlele Göre Saptanan Minimal, Maksimal ve Ortalama Civa Düzeyleri (p.p.m. veya mg/kg)

Balık Türü	Numune Sayısı	Minimal, Civa Düzeyleri	Maksimal, Civa Düzeyleri	Ortalama Civa Düzeyleri
İstavrit	10	0.12	0.75	0.310
Çinekop	11	0.038	0.14	0.072
Mezgit	10	0.04	0.14	0.070
Kolyoz	11	0.024	0.1	0.054
Zargana	6	0.024	0.09	0.044

Analizlerde bulunan total civa değerlerinin balık türlerine göre düzeylerine bakıldığında civa ile kirlenme, genel olarak, istavrit, çinekop, mezgit, kolyoz ve zargana sırasına göre azalmaktadır. Analizi yapılan 48 balığın tümünde civa kalıntılarına



rastlanmıştır. Saptanan civa kalıntılarının en düşük, en yüksek ve ortalama düzeylerine bakıldığında (Tablo: I) 0.024-0.75 p.p.m. arasında değiştiği görülmektedir. Ortalama derişimlere göre, en düşük kirlilik zargana balıklarında (0.044 p.p.m.), en yüksek kirlilik ise istavrit balıklarında (0.310 p.p.m.) saptanmıştır.

Yapılan araştırmalar sonucunda, su ürünlerinde bulunan civa kalıntı düzeylerinin gittikçe arttığı bilinmektedir. Amerika'da St. Clair gölünde<sup>4</sup> 1935 yılında avlanan balıklardaki civa kalıntı düzeyi 0.07-0.11 p.p.m. iken, 1970 yılında aynı alanda avlanan balıklarda 7.0 p.p.m.; Oahe gölünde<sup>5</sup> total civa düzeyi 0.02-1.05 p.p.m. olarak saptanmıştır. Belçika kıyılarında avlanan yassı balık türlerinde<sup>9</sup> 0.10-0.25 p.p.m., İtalya'da<sup>20</sup> avlanan sardalya, hamsi, uskumru balıklarında 0.194-0.649 p.p.m. düzeylerinde civa kalıntısı saptanmıştır. İspanya'da yapılan bir çalışmada<sup>8</sup> civa düzeyleri kerevit 0.083-0.134 p.p.m., kefal 0.042-0.089 p.p.m., bir başka araştırmada<sup>10</sup> ise kefalde 0.14, sazanda 0.25 ve yılan balıklarında 0.27 p.p.m ve ortalama civa kirlilik düzeyi 0.192 p.p.m. olarak belirlenmiştir.

Ülkemizde civa kalıntılarıyla ilgili olarak 1973 yılında Karadeniz ve Sakarya nehrinden avlanan balıklarda yapılan çalışmada<sup>21</sup> istavrit, kefal, kılıç ve çinekop balıklarında % 37 oranında kirlilik saptanarak % 12.7'sinde 1.2 p.p.m. den daha fazla civa kalıntısı bulunmuştur. Akdeniz'in İskenderun Körfezi ve Antalya Körfezi arasını kapsayan kıyı sularında avlanan 10 tür balık ve karideslerde yapılan araştırmada<sup>22</sup> total civa kalıntı değerleri ortalaması 0.345 p.p.m ve organik civa bileşikleri kalıntı değerleri genel ortalaması da 0.310 p.p.m. olarak bulunmuştur. Karadeniz'in Ereğli, Sinop, Samsun, Ordu ve Trabzon kıyı sularında avlanan balıklardaki civa kalıntı düzeyi ortalaması hamsi, mezgıt, istavrit, barbunya ve kefalde 0.278-0.134 p.p.m. türlere göre ise istavrit 0.470 p.p.m., mezgıt 0.272 p.p.m. düzeyinde saptanmıştır<sup>23</sup>. Ege Denizi'nin Güllük ve Saros Körfezleri arasında avlanan balıklarda ortalama civa kalıntı düzeyi 0.166-0.432 p.p.m., genel kirlilik düzeyi ise ortalama olarak 0.338 ± 0.0184 p.p.m. olarak belirlenmiştir. Türlele göre ise izmarit-istavrit 0.254 p.p.m., kefal 0.166 p.p.m., tekir barbunya 0.402 p.p.m. düzeyinde civa saptanmıştır<sup>24</sup>.

Türkiye kıyı sularında avlanan hamsi, istavrit, sardalya ve ton balıklarından hazırlanan konservelelede total civa ve organik civa kalıntı düzeyi 0.03-0.82 p.p.m. arasında saptanmıştır<sup>25</sup>.

Türkiye kara ve deniz sularında civa düzeylerinin belirlenmesi amacıyla yapılan başka bir çalışmada<sup>26</sup> içme sularında 2-1700 p.p.t., göl sularında 191.8-1555 p.p.t., deniz suyu örneklerinden Güney Ege ve Akdeniz'de 207.91 p.p.t. ve ortalama civa düzeyi ise, deniz sularında 137.3 p.p.t., kara sularında 128.9 p.p.t. olarak saptanmıştır.

Araştırmamız sonucunda Marmara Denizi balıklarında saptanan civa değerleri, ülkemizde yapılan benzeri çalışmalarda kıyaslandığında benzer balıklarda, Karadeniz ve Akdeniz'dekinden düşük, Ege Denizi'ndekinden yüksek bulunmuştur. Analiz numunelerinde belirlenen civa kalıntı düzeyleri, WHO'nun belirlediği tolerans düzeyinin altında olan zarganada ve bu tolerans limitini aşan diğer balık türlerinde Fransa, Kanada ve Almanya gibi ülkelerin belirlediği tolerans limitlerinin üzerine çıkmamaktadır. Bununla beraber, diğer denizlerimizden avlanan balıklarda olduğu gibi Marmara Denizi balıklarında da civa rastlantı oranı % 100'dür ve kirlenmenin sürmesi

halinde yüksek düzeylere ulaşabileceği kuşkusuzdur. Ancak, balık etinde bulunan civa miktarları bugün için toplum sağlığı açısından sakıncalı sayılabilecek boyutlarda değildir.

*Teşekkür:* Çalışmamızın yapılmasında Alevsiz Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre aygıtından yararlanmamıza izin veren Bursa İl Kontrol Laboratuvarı Müdürü Uzman Veteriner Hekim Ahmet Akyıldız'a teşekkür ederiz.

## KAYNAKLAR

1. HUGUNIN, A.G., JR. BRADLEY, R.L.: Exposure of man to mercury. A review (1-2), I Environmental contamination and biochemical relationships. J. Milk Food Technol. 38 (5) 285-300 (1975).
2. UI, J.: Mercury pollution of sea and fresh water its accumulation into water biomass. Rev. Intern. Oceanogr. Med., Tomes 12-23 (1971).
3. SEGAL, L.H.J., WOOD, J.M.: Reaction of methylmercury with plasmogens suggests a mechanism for neurotoxicity of metalalkyls. Nature, 248 (5-7) 456-458 (1974).
4. WOOD, J.M.: Environmental pollution by mercury. Adv. Environ. Sci, USA, 2, 39-56 (1971).
5. MATSUMURA, F., GOTOH, Y. and BOUSH, G.M.: Factors Influencing translocation and transformation of mercury in river sediment. Bull. Environ. Contamin, Toxicol., 8 (5), 267-272 (1972).
6. NAKAMURA, K., FUJISAKI, T. and TAMASHIRO, H.: Characteristics of Hg-resistant bacteria isolated from minimata Bay sediment. Environmental Research, 40, 58-67 (1986).
7. ŞANLI, Y.: Su ürünlerinin civa ile kirlenmesi ve ortaya çıkan sağlık sorunları. A.Ü. Vet. Fak. Derg. 23 (1-2) 186-200 (1976).
8. RINCON, F., ZURERA, G. and POZO-LORA, R.: Size and mercury concentration relationship as contamination index. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 38 (3) 515-522 (1987).
9. SAHA, J.G.: Significance of mercury in the environment. Residue Reviews, 42, 103-163 (1973).
10. HERNANDEZ, L.M., RICO, M.C., GONZALEZ, M.J., MONTERO, M.C. and FERNANDEZ, M.A.: Residues of organochlorine chemicals and concentrations of heavy metals in Ciconiforme eggs in relation to diet and habitat. J. Environ. Sci. Health, B 22 (2) 245-258 (1987).
11. WESTERMARK, T., ODSJO, T. and JOHNELS, A.G.: Mercury content of bird feathers before and after swedish ban on alkyl mercury in agriculture. Ambio 4 (2) 87-92 (1975).
12. GOEDE, A.A., BRUIN, M.: The use of bird feather parts as a monitor for metal pollution. Environ. Pollution B 8, 281-298 (1984).
13. APPELQUIST, H., DRABAEK, I., and ASBIRK, S.: Variation in mercury content of Guillemot feathers over 150 years. Marine Pollut. Bull., 16 (6) 244-248 (1985).



14. HONDA, K., NASU, T. and TATSUKAWA, R.: Seasonal changes in mercury accumulation in the Black-eared Kite. *Environ.. Pollution. A* 42 (4) 325-334 (1986).
15. WALTER, C.M., JUNE, F.C. and BROWN, H.G.: Mercury in fish, sediments, and water in lake Oahe, South Dakota. *J. Water pollution Control Federation*, 45 (10) 2203-2210 (1973).
16. GREENWOOD, M.R.: Methylmercury poisoning in Iraq. An epidemiological study of the 1971-1972 outbreak. *J. Appl. Toxicol.* 5 (3) 148-159 (1985).
17. ZHANG, J.: Clinical observations in ethyl mercury chloride poisoning. *Am. J. Ind. Med.* 5 (3) 251-258 (1984).
18. HATCH, W.R. and OTT, W.I.: Determination of submicrogram quantities of mercury by atomicabsorption spectrophotometry. *Anal. Chem.*, 40 (14) 2085-2087 (1968).
19. DE CLERCK, R., VANDERSTAPPEN, R. and VYNCKE, W.: Mercury content of fish and shrimps caught off the Belgian coast. *Ocean Management* 2, 117-126 (1974).
20. CAGURRA, F., MAURA, G.: Mercury content in several species of marine fish. *Bull. Environ. Contamin. Toxicol.*, 15 (5) 568-573 (1976).
21. SUNGUR, T.: Su ürünlerinde civa rezidüleri konusunda bir araştırma. *A.Ü. Tıp Fak. Mec.*, 26 (1) 142-154 (1973).
22. ŞANLI, Y.: Türkiye'nin Akdeniz sahillerinde avlanan kıyılarımızı bağımlı ekonomik bazı balık türleri ile karideslerde total civa ve organik civa bileşikleri rezidü düzeylerinin araştırılması. *A.Ü. Vet. Fak. Derg.*, 26 (3-4) 151-176 (1979).
23. ŞANLI, Y., CEYLAN, S.: Karadenizin Türkiye kıyı sularında avlanan balıklarda civa kalıntılarıyla oluşan kirlenme düzeyinin araştırılması. *A.Ü. Vet. Fak. Derg.*, 27 (1-2) 11-23 (1980).
24. CEYLAN, S., ŞANLI, Y. ve KAYA, S.: Ege Denizi Körfezlerinde avlanan çeşitli balık türlerinde civa ile kirlenme. *A.Ü. Vet. Fak. Derg.*, 27 (3-4) 674-692 (1980).
25. ŞANLI, Y., FOUASSIN, A. ve NOIRFALISE, A.: Türkiye'de hazırlanan bazı balık konservelerinde total civa ve organik civa bileşikleri rezidü düzeylerinin araştırılması. *F.Ü. Vet. Fak. Derg.*, 7 (1-2) 1-16 (1982).
26. SUNGUR, T., KARAPARS, R. ve ATAKURT, Y.: Türkiye kara ve deniz sularında civa konsantrasyon düzeylerinin araştırılması. *Doğa Bilim Dergisi C* 8 (3) 397-405 (1984).