

Marmara Denizi'nden Avlanan Hamsi (*Engraulis encrasicolus* L., 1758)'lerde Hg, Pb ve Cd Miktarlarının Belirlenmesi

Çiğdem Türksönmez¹ Abdullah Diler² Nil Pembe Özer³

¹Kocaeli Üniversitesi, Gazanfer Bilge Meslek Yüksek Okulu, Kocaeli

²Süleyman Demirel Üniversitesi, Eğirdir Su Ürünleri Fakültesi, Isparta

³Kocaeli Üniversitesi, Gıda ve Tarım Meslek Yüksek Okulu, Kocaeli

*Sorumlu Yazar

E-posta: cturksönmez@hotmail.com

Geliş Tarihi: 30 Haziran 2017

Kabul Tarihi: 05 Eylül 2017

Özet

Marmara Denizi'nden avlanan hamsi balıklarının kas dokusunda Hg (civa), Pb (kurşun) ve Cd (kadmium) metallerinin miktarının av sezonu boyunca birikimi ve zamana göre değişiminin belirlenmesi amaçlanmıştır. Yapılan örnekleme zamanında (ekim, aralık, şubat ve nisan ayları) Hg, Pb ve Cd metallerinin değişimi izlenmiştir. Elde edilen balık örneklerinin analizi, metallerin kütle ağırlıkları esas alınarak ICP-MS analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Civa (Hg) metalinin genel ortalaması $0,04 \pm 0,00$ mg/kg iken, maksimum değeri $0,07$ mg/kg, minimum değeri ise $0,01$ mg/kg olarak tespit edilmiştir. Kadmium, aralık ve şubat ayında tespit edilememiştir. Nisan ayında ise en yüksek değeri $0,07$ mg/kg olarak izlenmiştir. Kurşun metal, kadmium metalinde olduğu gibi nisan ayında en yüksek değere ($0,53$ mg/kg) ulaştığı görülmüştür. Genel ortalaması ise $0,29 \pm 0,03$ mg/kg ile sınırlı kalmıştır. Halk sağlığı yönünden tehlike oluşturabilecek olan Hg, Pb ve Cd ağır metal miktarlarının kabul edilebilir ulusal ve uluslararası yasal sınır değerleri aşmadığı tespit edilmiştir. Bu sebeple hamsi balıklarının bu metaller yönüyle gıda olarak tüketilmesinde herhangi bir sakınca olmadığı kanaatine varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ağır Metal, Hamsi, ICP-MS, Marmara Denizi

Determination of the amounts of Hg, Pb and Cd in Anchovy (*Engraulis encrasicolus* L., 1758) Caught from Marmara Sea-

Abstract

It is aimed to determine the amount of Hg (mercury), Pb (lead) and Cd (cadmium) metals in the muscles of anchovy fishes caught from the Sea of Marmara depending on their accumulation and change according to time during the catching season. The changing amount of Hg, Pb and Cd metals was monitored during the sampling times (October, December, February and April months). The analysis of the fish samples was carried out by ICP-MS analyzer according to the molecular weights of the metals. While average amount of mercury (Hg) was found 0.04 ± 0.00 mg metal / kg, the maximum and minimum value of this metal were measured 0.07 mg / kg and 0.01 mg / kg respectively. Cadmium was not detected in December and February. In April, the highest amount of Cadmium was monitored as a 0.07 mg / kg. The highest value of Lead metal was reached as a 0.53 mg / kg in April, like cadmium metal. The overall average amount of Lead was limited to 0.29 ± 0.03 mg / kg. It has been determined that the amounts of heavy metals Hg, Pb and Cd, which may pose a public health hazard, do not exceed the acceptable national and international legal limit values. Therefore, it has been concluded that there is no inconvenience in the consumption of the anchovy fish according to the amount of these metals in the fish.

Keywords: anchovy, heavy metal, icp-ms, Marmara Sea

GİRİŞ

Günümüz dünyasında canlı ve cansız varlıklar arasındaki dengeli ilişkiler, insanların sebep olduğu olumsuz etkilerden dolayı hızla bozulmaktadır. Bu etkilerin başında; düzenli ve denetimli gelişen endüstri, nüfusun hızla artması ve aşırı tüketim gibi faktörler gelmektedir. Çağımızda endüstrinin hızla gelişmesi ve yaşam standartlarının yükselmesine paralel olarak ağır metallerin kullanım alanları da giderek

artmaktadır. Özellikle teknolojinin gelişmesi sonucu endüstri ve sanayi atıkları ile kentsel atıkların bulunduğu kanalizasyon sularının arıtma işlemine tabi tutulmadan nehir ve göl sularına verilmesi, tarımsal mücadelede kullanılan zirai ilaçların çeşitli yollarla bu sulara karışması, suların kirlenmesine ve sucul ortamda yaşayan canlıların zarar görmesine neden olmaktadır [1]. Antropojenik faktörler ve jeokimyasal olaylar, bakır ve çinko gibi biyotik derişimlerde metabolik olaylar için gereksinim duyulan ağır metallerle, kadmium,

kurşun ve civa gibi çok düşük derişimlerde bile toksik etkili ağır metallerin sucul ortamlara katılmasını arttırmakta, besin zinciri aracılığı ile artan derişimlerde üst trofik düzeylere iletilmesi sonucu doku ve organlarda birikime, hücresel yapılarla etkileşimi toksik etkilere neden olmaktadır[2].

Bu çalışmada Marmara Denizi'nden avlanarak tüketime sunulan Hamsi'lerin kas dokusundaki Hg, Pb ve Cd miktarlarının av sezonu içerisinde belirlenmesi ve hamsinin bu metaller yönünden tüketilebilirlik durumunun ortaya konulması amaçlanmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Marmara Denizi'nden ticari balıkçı tekneleri ile avlanarak Kocaeli ili Ereğli Balık Hali'ne çıkarılan hamsi (*Engraulis encrasicolus*)'ler materyal olarak alınmıştır. Ekim 2012-Nisan 2013 tarihleri arasında iki ayda bir olmak üzere rastgele örnekleme yapılarak analiz edilmiştir. Materyalin kas dokusu örnekleri, Waring marka çelik blender haznesine konularak homojenize edilmiştir. Ölçüm için homojenize edilen kas dokusu örneklerinden 1g tartılarak yakma hücresine alınmıştır. Yakma hücresinin üzerine 5 ml HNO₃ (Nitrik asit) ve 2,5 ml HCl (Hidroklorik asit) ilave edilerek mikrodalga fırın (Sieno MDS- 40) da süre ve sıcaklık derecesine göre hazırlanan (70 °C'de 15dk./85°C'de 10dk./105°C'de 10dk./

110 °C'de 5 dk./ 120°C'de 5 dk. ve 130 °C'de 5 dk) programda çözünürleştirme işlemi yapılmıştır. Örneklerin analizi elementlerin (Hg, Pb ve Cd) kütle ağırlıkları esas alınarak ICP-MS Agilent 7700X (Japonya) model analiz cihazında gerçekleştirilmiştir. Cihazın ağır metal ölçümündeki doğruluğunu saptamak amacıyla sertifikalı Merck kimyasallarından 111355 ICP multi element standart solüsyon IV'den çözelti hazırlanarak metal analizi esnasında kullanılmıştır [3]. İstatistiksel değerlendirilmede SPSS 16.0 istatistik paket programı kullanılmıştır [4].

BULGULAR

Araştırmada, avlanarak karaya çıkarılan hamsilerin kas dokusu kullanılarak elde edilen Cd, Hg ve Pb elementine ait veriler mevsimsel olarak değerlendirilerek oluşturulmuştur (Tablo1,2,3.).

Tablo1. Hamsi Balığının Kas Dokusunda Aylara Göre Tespit Edilen Cd Ortalama Miktarları (mg/kg) ve Standart Hataları

AYLAR	Cd
EKİM	0,04±0,00b
ARALIK	Tespit Edilemedi
ŞUBAT	Tespit Edilemedi
NİSAN	0,07±0,00a
GENEL ORTALAMA	0,03±0,00
MİNİMUM - MAKSİMUM	0,00-0,09

Aynı sütundaki farklı harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemlidir (p<0,05)

Ekim (0,04mg/kg) ve Nisan (0,07mg/kg) aylarında elde edilen Cd miktarlarının birbirlerinden olan farklarının önemli olduğu belirlenmiştir (p<0,05).

Hamsinin kas dokusundaki Cd miktarı Aralık ve Şubat aylarında tespit edilememiştir (Şekil 1). Civa elementinin kas dokusundaki Aralık (0,03 mg/kg) ve Şubat (0,05mg/kg)

aylarındaki miktarları arasındaki fark önemsiz iken, Ekim ile Nisan aylarındaki Hg miktarlarının hem birbirlerinden olan farkları önemli, hem de Aralık ve Şubat aylarındaki miktarlarından olan farklarının önemli olduğu görülmüştür (p<0,05). Ekim (0,01mg/kg) ayında minimum miktar, Nisan (0,07 mg/kg) ayında ise maksimum miktar olarak tespit edilmiştir (Şekil1).

Tablo 2. Hamsi Balığının Kas Dokusunda Aylara Göre Tespit Edilen Hg Ortalama Miktarları (mg/kg) ve Standart Hataları

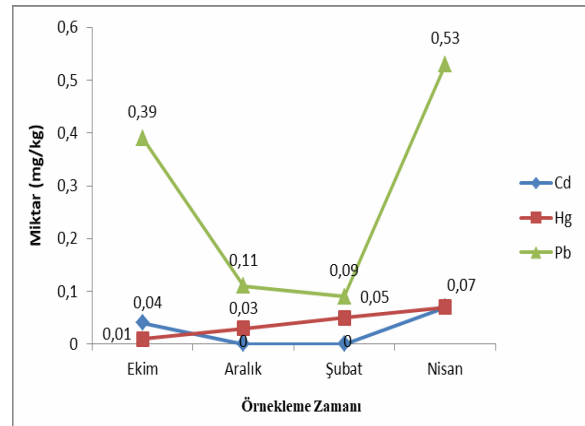
AYLAR	Hg
EKİM	0,01±0,00c
ARALIK	0,03±0,00b
ŞUBAT	0,05±0,01b
NİSAN	0,07±0,00a
GENEL ORTALAMA	0,04±0,00
MİNİMUM - MAKSİMUM	0,01-0,08

Aynı sütundaki farklı harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemlidir (p<0,05)

Tablo 3. Hamsi Balığının Kas Dokusunda Aylara Göre Tespit Edilen Pb Ortalama Miktarları (mg/kg) ve Standart Hataları

AYLAR	Pb
EKİM	0,39±0,05b
ARALIK	0,11±0,00c
ŞUBAT	0,09±0,00c
NİSAN	0,53±0,00a
GENEL ORTALAMA	0,29±0,03
MİNİMUM - MAKSİMUM	0,08-0,61

Aynı sütundaki farklı harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemlidir (p<0,05)



Şekil 1. Aylara göre Cd, Hg ve Pb elementlerinin miktarı

TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada bazı aylarda tespit edilemeyen tek metal kadmiyum olmuştur. Demirkol ve Aktaş (2002)'e göre İzmit Körfezi ve Tekirdağ açıklarından Nisan, Mayıs ve Haziran aylarında avlanan pelajik *Trachurus trachurus* türünün tüm dokuları kullanılmak üzere İzmit Körfezi'nden elde edilen en yüksek Cd miktarı, bulgularımızdaki Cd değerine miktar ve zaman yönünden paralellik göstermiştir. Çalışmamızda

da kış (Aralık ve Şubat) aylarında belirlenemeyen Cd miktarı, Tekirdağ açıklarından avlanan *T. trachurus*'larda da tespit edilememiştir [5]. Usero vd. (2003)'nin İspanya'nın Atlantik kıyılarından yakalanan *Solea vulgaris*, *Anguilla anguilla* ve *Liza aurata* türlerinin kas dokularında tespit ettikleri ortalama Hg miktarı, Ekim ayında tespit edilen minimum Hg miktarı ile paralellik göstermiştir [6]. Bu çalışmadan farklı olarak Orta Karadeniz kıyılarından avlanan hamsi balıklarının kas dokusunda Hg'nin belirlenemediği bildirilmiştir [7]. Keskin vd. (2007)'e göre Marmara Denizi'nden yakalanan hamsi balıklarının kas dokusundaki ortalama Hg miktarı, bulgularımızdaki maksimum Hg miktarından bile oldukça yüksektir [8]. Orta ve Doğu Karadeniz'den avlanan *E. encrasicolus*, *T. trachurus* ve *M. merlangus* türlerinde belirlenen Pb değerlerinin bulgularımıza benzer olarak ilkbahar ve yaz aylarında arttığı, kış aylarında ise azaldığı tespit edilmiştir [9]. Bilandžić vd. (2011)'nin Hırvatistan kıyılarından avladıkları hamsi balıklarının kas dokusundaki maksimum Pb miktarı ile elde ettiğimiz Pb miktarının benzerlik gösterdiği belirlenmiştir [10]. Mendil vd. (2010)'nin Karadeniz'den avlanan *Sarda sarda* türüne ait ortalama Pb miktarı, mevsimsel olarak yaz aylarında artan ve kış aylarında azalan Pb miktarı ile bulgularımız arasında paralellik olduğu tespit edilmiştir [11]. Çalışmamızdan farklı olarak Bat vd. (2014), Türkiye'nin Karadeniz ve Gürcistan kıyılarından 2013 yılı av sezonu boyunca avlanan *E. encrasicolus* kas dokusunda Hg, Pb ve Cd metallerini tespit edemezken, bulgularımızda sadece Cd metalinin Aralık ve Şubat aylarında tespit edilemediği görülmüştür [12]. Tepe (2009)'nin Ege ve Akdeniz kıyılarından avlanan sekiz farklı deniz balığının kas dokularında belirlediği minimum Pb miktarının *Lithognathus mormyrus* türünde 0,04 mg/kg ile bulgularımızdaki minimum Pb miktarından daha az, maksimum Pb miktarının ise *Mugil cephalus* türünde 1,15 mg/kg ile daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Cd metalinin minimum miktarı *Sardinella aurata* ve *L. mormyrus* türlerinde 0,01 mg/kg vemaleksimum miktarı *Mullus surmuletus* türündeki 0,40 mg/kg ile elde ettiğimiz değerlerden fazla olduğu görülmüştür [13]. Marmara Denizi Yalova istasyon merkezli *Diplodus annularis* türünde Cd miktarının (0,03 mg/kg) çalışmamızdaki genel ortalama Cd miktarı ile benzerlik gösterdiği, Pb miktarının ise 0,24 mg/kg ile genel ortalama Pb değerine yakın olduğu tespit edilmiştir [14]. Stancheva vd. (2014)'nin Karadeniz'in Bulgaristan kıyılarından avlanan *Trachurus mediterraneus ponticus* türünün kas dokusunda belirlediği Cd (0,008 mg/kg) ve Pb (0,06 mg/kg) değerlerinin bulgularımızdaki değerlerden düşük olduğu, ancak Hg (0,16 mg/kg) miktarının bulgularımızdaki maksimum Hg miktarından da yüksek olduğu gözlenmiştir [15]. Çalışmamıza benzer olarak Türkmen vd. (2008), Marmara, Ege ve Akdeniz'deki altı farklı istasyonda yaptığı çalışmada Marmara Denizi Yalova merkezli istasyonda kas dokusunda belirlenen Cd (0,02 mg/kg) ve Pb (0,33mg/kg) değerlerinin diğer istasyonlardan daha düşük olduğunu ortaya koymuşlardır [16]. Ahmed vd. (2016)'nin Pakistan'ın Balochistan kıyılarından avlanan *Sardinella melanura*'nın kas dokusunda tespit ettikleri Cd (0,20-0,33 mg/kg) ve Pb (0,17-0,19 mg/kg) miktarlarının çalışmamızdaki Pb ve Cd miktarından daha yüksek olduğu gözlenmiştir [17].

Hamsi balıklarının kas dokusunda tespit edilen Hg, Pb ve Cd miktarları Türk Gıda Kodeksi tarafından belirlenen balık dokularındaki ağır metallerin maksimum limit miktarlarına göre değerlendirilmiş ve elde edilen Hg, Pb ve Cd miktarlarının yasal sınır değerleri aştığı belirlenmiştir [18]. İngiltere'ye ait Gıda Kodeksi yayınına göre, Pb ve Cd miktarları sınır değerleri aşmamıştır [19]. FAO/WHO'a göre

belirlenen insanlarda (60 kg vücut ağırlığında) günlük izin verilen Pb miktarı 241 µg, haftalık ise 3 mg, Cd için haftalık 0,5 mg olarak belirlenmiştir. Pb ve Cd metallerinden elde edilen miktarların verilen sınır değerlerin altında kaldığı tespit edilmiştir. Hg miktarının Avrupa Konseyi'nin su ürünlerinde belirlediği maksimum 0,50 mg/kg sınır değerinin altında kaldığı tespit edilmiştir. Aynı şekilde Pb (0,40 mg/kg) ve Cd (0,10 mg/kg) için olarak belirlenmiş değerlerin Avrupa Konseyi'nin yasal maksimum sınırlarını aşmadığı görülmüştür [20]. Hamsi balıklarının dip balıklarına oranla ağır metal birikiminin miktarda daha az olduğu düşüncesindeyiz. Hamsi balığının beslenme zincirinin kısa olması, göçmen ve sürü halinde yaşaması dip balıklarına göre yaşadığı ortamdan daha az etkilenmiş olabileceğini göstermektedir. Genelleme yapmaktükün olmasada mevsimsel açıdan değerlendirdiğimizde ortam suyunun sıcaklığı arttığında ağır metalin miktarının da arttığı, su sıcaklığı azaldığında ise tespit edilen miktarda azaldığı görülmüştür. Analiz edilen metallerden elde edilen sonuçlara göre yapılan ulusal ve uluslararası değerlendirme sonucunda kabul edilebilir sınır değerlerin altında tespit edildiğinden Marmara Denizi'nden avlanan hamsilerin gıda olarak tüketilmesinde halk sağlığı açısından herhangi bir sakınca bulunmamaktadır. Benzer çalışmaların farklı türlerde mevsimsel ve periyodik olarak sürdürülmesinin de halk sağlığı adına önem taşıyacağı tavsiye edilmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Çiğdem Türksönmez'in "Marmara Denizi'nden Avlanan Hamsi (*Engraulis encrasicolus* L., 1758)'lerde Ağır Metal Birikiminin Belirlenmesi" başlıklı yüksek lisans tezinin bir parçasıdır.

Bu çalışmaya 2012-82 No'lu Proje ile maddi olarak destek sağlayan Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- [1] Beyazıt, N., Peker, İ., 1998. Atık sularda ağır metal kirliliği ve giderim yöntemleri 1. Atık su sempozyumu, 22-24 Haziran 1998, Kayseri.
- [2] DeConto-Cinier, C., Petit-Ramel, M., Faure, R., Garin, D. And Bouvet, Y. (1999). Kinetics of Cadmium accumulation and elimination in carp *Cyprinus carpio* Tissues. *Comp. Biochem. Physiol.*, 122C, 345-352.
- [3] AOAC, 1999. The official methods of analysis, 19th edition, association of official analytical chemists, Arlington, VA.
- [4] Sümbüloğlu, K., Sümbüloğlu, V., 2002. Biyoistatistik. Hatipoğlu basım ve yayım sanayi ticaret limited şirketi, ISBN 975-7527-12-2, 10. Baskı, Ankara.
- [5] Demirkol, O., Aktaş, N., 2002. Tekirdağ açıklarından ve İzmit körfezi'nden avlanan İstavrit (*Trachurus trachurus* L., 1758) balıklarında ağır metal birikimi üzerine bir araştırma. *Mühendislik bilimleri dergisi*, 8(2), 205-209.
- [6] Usero, J., Izquierdo, C., Morillo, J., Gracia, I., 2003. Heavy metals in fish (*Solea vulgaris*, *Anguilla Anguilla* and *Liza aurata*) from salt marshes on the south-hemisphere coast of Spain. *Environment international*, 29 (7), 949-956.
- [7] Nisbet, C., Terzi, G., Pilgir, O., Saraç, N., 2010. Determination of heavy metal levels in fish samples collected from the middle black sea. *Kafkas üniversitesi veteriner fakültesi dergisi*, 16 (1), 119- 125.

[8] Keskin, Y., Başkaya, R., Özyaral, O., Yurdun, T., Lülecı, N.E., Hayran, O., 2007. Cadmium, lead, mercury and copper in fish from the Marmara sea, Turkey. Bulletin of environmental contamination and toxicology, 78(3-4), 258-261.

[9] Ünsal, M., Doğan, M., Aytaç, Ü., Yemenicioğlu, S., Akdoğan, Ş., Kayıkçı, Y., Aktaş, M., 1992. Orta ve doğu Karadeniz’de ekonomik önemi olan deniz organizmalarında ağır metallerin belirlenmesi. Sonuç raporu, Ortadoğu teknik üniversitesi, Deniz bilimleri enstitüsü, Erdemli, Mersin.

[10] Bilandžić, N., Dokić, M., Sedak, M., 2011. Metal content determination in four fish species from the Adriatic Sea. Food chemistry, 124, 1005-1010.

[11] Mendil, D., Demirci, Z., Tüzen, M., Soylak, M., 2010. Seasonal investigation of trace element contents in commercially valuable fish species from the black sea, Turkey. Food and chemical toxicology, 48, 865-870.

[12] Bat, L., Kaya, Y., Öztekin, H.C., 2014. Heavy metal levels in the Black sea Anchovy (*Engraulis encrasicolus*) as biomonitor and potential risk of human health. Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 14, 845-851.

[13] Tepe, Y., 2009. Metal concentrations in eight fish species from Aegean and Mediterranean seas. Environmental Monitoring and Assessment, 159, 501-509.

[14] Türkmen, M., Türkmen, A., Tepe, Y., 2008. Metal contaminations in five fish species from Black, Marmara, Aegean and Mediterranean Seas, Turkey. Journal of the Chilean chemical society, 53, 1435-1439.

[15] Stancheva, M., Makedonski, L., Peycheva, K., 2014. Determination of heavy metal concentrations of most consumed fish species from Bulgarian Black sea coast. Bulgarian Chemical Communications, 46, 1, 195-203.

[16] Türkmen, M., Türkmen, A., Tepe, Y., Ateş, A., Gökkuş, K., 2008. Determination of metal contaminations in sea foods from Marmara, Aegean and Mediterranean seas: Twelve fish species, Food chemistry, 108, 794-800.

[17] Ahmed, Q., Türkmen, M., Elahı, N., 2016. Determination of (Fe, Mn, Cd, Pb, Cr) concentration in *Sardinella melanura* (Cuvier, 1829) from Balochistan coast, Pakistan. The Black Sea journal of sciences, 6 (13), 36-43.

[18] TGK, 2011. Türk gıda kodeksi bulaşanlar yönetmeliği, gıdalardaki bulaşanların maksimum limitleri eki, Ankara.

[19] MAFF, 1995. Food standards agency, UK food surveillance information sheets, 1995. Multi-element analysis of infant foods.

[20] EEC, 2005. EU Commission regulation (EC) 78/2005. Sets maximum levels for certain contaminants in foodstuffs.