

A.Ü. Veteriner Fakültesi Farmakoloji v<sup>e</sup> Toksikoloji Kürsüsü  
Prof. Dr. M. Şahin Akman

**TÜRKİYE'NİN AKDENİZ SAHİLLERİNDE AVLANAN,  
KIYILARIMIZA BAĞIMLI EKONOMİK BAZI BALIK  
TÜRLERİ İLE KARİDESLERDE TOTAL CIVA VE  
ORGANİK CIVA BİLEŞİKLERİ REZİDÜ DÜZEYLERİNİN  
ARAŞTIRILMASI\***

**Yusuf Şanlı\*\***

**Détermination des taux de résidus du mercure total et des  
composés organo-mercuriels dans certaines espèces de po-  
issons et des crevettes ayant une valeur économique et pro-  
venant des côtes méditerranéennes de la Turquie**

**Résumé:** Dans ce travail, on a recherché des résidus du mercure total et des composés organo-mercuriels sur un total de 349 échantillons de poissons et des crevettes comportant 10 espèces de poissons et de crevettes et également provenant des régions de pêchés situés entre les Baies d'İskenderun et d'Antalya.

Le pourcentage de présence des résidus dans tous les échantillons pris entre Avril-1976 et Février-1978, par rapport aux résultats d'analyse optenus est comme suit: Mercure total 100 p. 100, méthylmercure 100 p. 100 et éthyl-mercure 61.6 p. 100. Les valeurs moyennes du mercure total évaluées en p.p.m. sont 0,592 Chez *Anguilla Spp.*, 0,498 chez *Pagrus-Pagellus-Diplodus Spp.*, 0,435 chez *Mullus Spp.*, 0,296 Chez *Epinephelus Spp.*, 0,267 chez *Chrysophrys Spp.*, 0,158 chez *Mugil Spp.* et 0,145 *Upeneus Spp.* On a évalué 0,345 p.p.m. comme la moyenne générale des valeurs de résidus du mercure total de 349 échantillons et 0,310 p.p.m. celles des composés organo-mercuriel.

D'après les données scientifique et des conclusions analytiques, ceci a mis en oeuvre que le niveau de la pollution détermine dans des échantillons atteig-

\*Bu çalışma aynı adlı doçentlik tezinden özetlenmiştir.

\*\*A.Ü. Veteriner Fakültesi Farmakoloji ve Toksikoloji Kürsüsü Doçenti Ankara-Türkiye

*nait aux dimensions cycnt un caractère de produire des effets défavorable au point de vue de l'équilibre biologique et de la santé publique.*

**Özet:** *Bu çalışmada Akdenizde Antalya-İskenderun Körfezleri arasındaki avlanma bölgelerinden alınan ve 10 tür balık ile karideden oluşan toplam 349 adet numunede total cıva ve organik cıva bileşiği rezidüleri araştırıldı. Nisan-1976 ile Şubat-1978 döneminde alınan tüm numunelerdeki rezidü rastlantı oranı total cıva % 100, metilmerkürü % 100 ve etilmerkürü % 61.6'dır. Balık türlerinde hesaplanan ortalama total cıva rezidü değerlerine göre yılan balıkları en fazla kirlenmiş olarak (0.592 p.p.m.) bulundu. Bunu, sırasıyla meran-karcgöz-sinagrit-izmarit (0.498 p.p.m.), tekir-barbunya (0.435 p.p.m.), lahoz (0.296 p.p.m.), Çipura (0.267 p.p.m.), kefal (0.158 p.p.m.) ve karides (0.145 p.p.m.)'in izlediği ortaya çıktı. Tüm analiz numunelerinin total cıva rezidü değerleri genel ortalaması 0.345 p.p.m. ve organik cıva bileşikleri rezidü değerleri genel ortalaması da 0.310 p.p.m. olarak hesaplandı.*

*Analiz sonuçları ve bilimsel verilere dayanılarak varılan sonuçta göre : numunelerde saptanan kirlilik derecesi, doğal denge ve halk sağlığında yol açabileceği olumsuz etkileri yönünden önemli sayılabilecek boyutlarda bulundu.*

### Giriş

Çağımızda sürdürülen hızlı endüstrileşme atımları, aşırı kentleşme ve yoğun tarımsal savaşım uygulamaları oldukça karmaşık nitelikli çevre sorunlarını da beraberinde getirmiştir. Bu tür etkinliklerle çevreye yayılan binlerce kimyasal madde artışının neden olduğu çevre kirlenmeleri, hiç kuşkusuz bu çevresel sorunların başında gelir. Son yıllarda çok sakıncalı olarak nitelenen ve en sık karşılaşılan kirlenmeler tümüyle kalıcı pestisidler, poliklor bifeniller, hidrokarbürler ile cıva kurşun, bakır ve bizmut gibi ağır metal rezidülerinden kaynaklanır.

Cıva metalinin toksik etkisi antik çağdan beri bilinmektedir. Fakat çevre kirlenmesi yönünden taşıdığı sakıncalar ancak 1953 yılında, Japonya'nın Minimata kentinde ortaya çıkan zehirlenme epidemisiyle anlaşmıştır. Bir klor-alkali fabrikasının cıvalı artıklarıyla kirlenmiş Minimata Körfezinden avlanan su ürünlerini sık sık yiyen kent halkında, 47'si ölümlü sonuçlanan 121 zehirlenme olayı kaydedilmiştir. Bunu, 1965 yılında aynı ülkenin Niigata kentinde beliren diğer bir zehirlenme epidemisi izlemiştir (26, 40). 1967 yılında, İsveç' de endüstri ve tarım kesiminde aşırı cıva kullanımının bir sonucu olarak su ürünlerinin tehlikeli boyutlarda kirlendiği ve her türden yabancı kuş neslinin yok olma tehlikesiyle karşı karşıya kaldığı anlaşıl-

mıştır (34, 39, 45). Amerika Birleşik Devletleri ve Kanada da 1970 yılında aynı sorunla karşılaşmış, hatta 20'den fazla gölde balık avcılığı yasaklanmış ve 12.5 milyon kutu kılıç ve ton balığı konservesi imha edilmiştir (2, 11, 61).

Cıva, yer kabuğu oluşumuna katılan temel elementlerden biridir. Çoğunlukla yüzeysel katmanlarda yer alır ve doğal dispersiyon sonucu kolaylıkla serbest hale geçerek tüm ekosisteme yayılır. Bu nedenle su, toprak, hava ve canlılarda iz halinde doğal cıvaya rastlamak olağandır (16, 39).

Cıvalı artıkların sebep olduğu çevre sorunları, daha çok göl ve nehir gibi iç sular koy, körfez ve kıyı kesimleri gibi yerel suların ve buralardan sağlanan su ürünlerinin kirlenmesi şeklinde kendini gösterir (16, 17, 18).

Kirlenme kaynaklarının başında endüstri etkinlikleri ve tarımsal savaşım uygulamaları gelir. Ayrıca kömür, petrol ve doğal gazlardan oluşan fosil yakıtlarının yakılmasıyla ortaya çıkan cıvalı artıkların da küçümsenmeyecek bir payı vardır (19, 23). Cıvalı artıklarıyla çevre çevre kirlenmesine katılan endüstri kuruluşlarının başında klor-alkali, vinil klorür, üretan plastik, asetaldehid, boya ve kağıt fabrikaları gelir (35, 39). Keza metalurji, ilaç ve kozmetik endüstrisi ile elektrikli araç ve kontrol aygıtları üretimi de önemli ölçüde cıva kirlenmesine yol açar (19).

Organik cıvalı bileşiklerin fungusid ilaç olarak tarımsal savaşım da kullanılması, çevre kirlenmesi yönünden ayrı bir önem taşır. Çünkü cıvalı fungusidler bir yandan bitkisel yitceklerin üzerinde birikerek doğrudan besin zincirine girerken, diğer yandan da savaşım artığı halinde çevrede birikir ve kalıcı bir kirlilik oluşturur (35, 47, 49).

*Goldwater* (20)'in yaptığı bir çalışmada, A.B.D.'inde endüstri ve tarım kesiminde kullanılan cıvanın % 72 oranında kayba uğradığı belirlenmiştir. Aşağı yukarı bütün ülkeler için geçerli olan bu tür kayıplarla her yıl ortalama 5000 ton cıvanın çevre kirlenmesine katıldığı, bir o kadar cıvanın da doğal kaynaklardan açığa çıktığı tahmin edilmektedir (39, 49).

Kara kesiminde ortaya çıkan cıva rezidüleri zamanla yağmur, dere ve sel suları, erozyon ve infiltrasyon gibi doğal etmenlerle göl ve denizlere taşınır. Öte yandan, endüstri artıkları çoğunlukla sulara boşaltılırken, atmosferdeki cıva da presipitasyon ve yağmur sularıyla daha çok dünya su kesimlerinde birikir (12, 37, 51). Sadece presipi-

tasyonla dünya su kesimlerinde toplanan yıllık cıva miktarının 100.000 tona ulaştığı (39, 52) ve Rhein Nehri ile taşınan yıllık cıva miktarının da 85.000 kg civarında olduğu dikkate alınır, su sistemlerinin hızla kirlendiği gerçeği ortaya çıkar (34). Gerçekten de, bu durumun bir sonucu olarak sadece 1934-1961 yılları arasındaki devrede su sistemlerindeki cıva yoğunluğunun ortalama 100 katı arttığı anlaşılmıştır (35).

Sulara karışan serbest cıva, ya süspansiyon halindeki katı partiküllere bağlanır, ya da diğer inorganik iyonlarla birleşir ve zamanla dibine çökerek sedimentlerde birikir. Bu nedenle sedimentler cıva rezidüleri için büyük bir rezervuardır (16, 19). Önceleri inorganik bileşikler veya elementer cıva halinde depolandığı sanılan rezidülerin, *Jensen ve Fernelov* (24) ile *Wood ve Arkadaşları* (60)'nın yaptığı çalışmalar sonunda, sediment ortamının aerob ve anaerob koşullarında metanojenik bakterilerce (*Methanobacillus omelionskii*) enzimatik yoldan veya alkil kobalamin aracılığıyla da noenzimatik olarak, mono ve dimetilmerkürü'ye çevrildiği anlaşılmıştır.

Cıvanın bu şekilde metilasyona uğratılması olayı, su canlılarında birikiminin kaynağını oluşturur (16). Çünkü metilasyon sayesinde kirlilikler etkinlik ve süreklilik kazanır. Metilmerkürü şekli altında cıva rezidülerinin canlı yapıdaki birikim hızı ve toksisitesi ortalama 15 katı artar (15). Ayrıca mono ve dimetilmerkürü bileşikleri su ortamında kolaylıkla diffuzibl hale geçebildikleri ve hızla buharlaştıkları için sedimentlerdeki rezidülerin su ve havaya ve terar kara ve su kesemlerine dönmesi şeklinde sürekli bir cıva dolaşımına önder olur (60). Böylece de, kirlenme sebepleri ortadan kalksa bile, var olan kirlilikler daha 10 ile 100 yıl arasında etkisini sürdürebilir (5).

Su ortamındaki cıva rezidüleri güçlkle saptanan düzeylere değin seyreltiği halde, fito ve zooplanktonlar ile organik maddeler üzerinde kolaylıkla birikerek besin zincirinin ilk halkasına girerler (20). Bunlarla beslenen yumuşakcalar, balık larvaları ve küçük balıklardaki rezidü düzeyi daha da yoğunlaşır. Su ortamındaki besin zincirinin son halkasını oluşturan büyük balıklar, su samurları, foklar ve su kuşlarındaki yoğunluğu ise en yüksek boyutlara ulaşır (26, 45). Bu nedenle kara kesimindeki besin zincirinin bir halkasından diğerine yansıyan rezidü yoğunluğu 2-3 veya en fazla 100 katı ile ifade edilirken, su ortamında 1000 veya daha yüksek katlarına ulaşır (13).

Cıva rezidüleri su canlıları için oldukça toksik etkilidir. 0.003 p.p.m.'lik inorganik cıva bileşikleri birçok balık türünde ölçülebilir

toksik etkiler meydana getirmiş ve 15 p.p.m. düzeyindeki yoğunluğu ise, öldürücü olmuştur (23). Metilmerkürinin p.p.m. düzeyindeki kirlilikleri bile fito ve zooplanktonlar ile diatomelerde fotosentezi engeller, üreme oranını düşürür ve tür kompozisyonunu bozar. Bu düzeyde kendini gösteren olumsuz etkiler, oksijen ve besin yetersizliğine yol açarak, biyolojik döngenin bozulmasıyla sonuçlanır. Keza cıva rezidülerinin gelişmiş su canlıları için de, arsenik, kurşun ve selenyumdan daha toksik olduğu anlaşılmıştır (21, 23, 30).

Cıva ile kirlenmiş su ürünleri tüketimi, insan sağlığı açısından da ciddi sakıncalar yaratır. Bilhassa metilmerkürü halindeki cıva kolaylıkla insan vücudunda biriktiğinden, sık sık kirlenmiş su ürünleriyle beslenen insanlarda alkil cıva zehirlenmelerine neden olur (26, 42). Kronik olarak zehirlenmiş insanlarda çeşitli derecelerde felçler, uyusukluk, sancılar, görme, ve işitme yetersizliği ve delilik belirtileriyle kendini gösteren ciddi ve irreverzibl beyin hasarları şekillenir (8). Ayrıca, plasenta yoluyla foetus'a da geçtiğinden çocuklarda zihinsel gelişimin gerilemesi, konvülziyonlar ve felçlerle karakterize zehirlenmelere neden olur (8, 16). Keza son yıllarda alkil cıva bileşiklerinin genetik ve karsinojenik etki olasılıkları üzerinde de önemle durulmaktadır (7, 42).

Son yıllarda Akdenizde karşılaşılan kirlenme sorunu, tüm Akdeniz ülkeler ile Dünya Sağlık Örgütü ve Dünya Gıda ve Tarım Örgütü gibi uluslararası kuruluşların önemle ilgilendikleri güncel bir konu olmuştur. Pek çok bölgeden sağlanan su ve balık nümunelerinde saptanan yüksek düzeydeki cıva rezidüleri ile sayısız kirlenme kaynakları dikkate alınarak, tüm Akdenizin özellikle cıva yönünden ciddi bir kirlenme tehlikesiyle karşı karşıya olduğu ileri sürülmektedir (5, 37, 51).

Akdenizde beliren her çeşit yaygın kirlenme sorunu kuşkusuz ülkemizi de yakından ilgilendirir. Üstelik, Türkiye'nin Akdeniz Bölgesinde sürdürülen denetimsiz ve düzensiz endüstri ve tarımsal savaşım etkinlikleri başlı başına birer çevre sorunu yaratabilecek boyutlara ulaşmıştır. Bu çalışmamızın amacı; Akdeniz kıyılatımızdan avlanan ve halkın beslenmesinde önemli bir yeri olan bazı yerli balık türleri ile karideslerde total cıva ve organik cıva bileşikleri rezidü düzeylerini araştırmak ve ortaya çıkacak sonuçlara göre serunun çözümü için alınabilecek önlemlere ışık tutmaktır.

## Materyal ve Metot

### Gereç:

*Analiz nümuneleri* : Araştırma materyali olarak Türkiye'nin Akdeniz kıyılarındaki avlanma kesimlerinden Antalya, Alanya, Silifke, Mersin ve İskenderun yörelerindeki balıkçıların avladığı, halk beslenmesi ve ve yurt ekonomisi yönünden önem taşıyan balık türleri ve karidesler seçildi. Nisan-1976 ile Şubat-1978 tarihleri arasında üç ayda bir düzenli olarak avlanma kesimlerine gidildi. Avlanma mevsimleri de dikkate alınarak Mullus Spp. (tekir-barbunya), Mugil Spp. (kefal), Pagrus ve Pagellus Spp. (mercan), Diplodus Spp. (karagöz-isparoz-sinagrit), Chrysophrys Spp. (çipura), Epinephelus Spp. (Lahoz), Anguilla Spp. (yılan balığı) ve Penacus Spp. (karides) olmak üzere toplam 349 balık ve karides nümuneleri alındı.

Nümuneler bölgedeki soğuk hava veya derin soğutucularda dondurulduktan sonra bir figorifik kutu içerisinde korunarak Ankara'ya getirildi. Tür ve yaş tayinleri (3) yapıldıktan sonra rezidü analizlerine geçildi.

### *Cıva standartları :*

-İnorganik cıva standardı olarak Coleman Firmasından sağlanan ve mililitresinde 1 mg inorganik cıva tutan merkürü klorür ( $HgCl_2$ , Cat. No: 50-120) standart çözeltisi kullanıldı. Analizler sırasında, bu çözeltiden ml'de 1 mikrogram cıva tutan dilüsyonu hazırlandı,

-Organik cıva bileşiği standartları olarak da Merck-Schuchardt Firmasından sağlanan metilmerkürü klorür ( $CH_3HgCl$ , Art. 806100) ile etilmerkürü klorür ( $C_2H_5HgCl$ , Art. 804414) kullanıldı. Gaz-likid kromatografide bileşiklerin alkonma zamanlarının ölçümünde kullanılmak üzere bu arı maddelerden ayrı ayrı 1 ng/mikrolitre'lik, tanı ve miktar tayinin de kullanılmak için de her iki bileşiği bir arada içeren 100 pg-5 ng/mikrolitre arasında değişik dilüsyonlu benzoldeki çözeltileri hazırlandı.

### *Aygıllar ve ayraçlar :*

-Alevsiz atomik absorpsiyon spektrofotometre: Perkin-Elmer, Coleman Model MAS-50 cıva analiz sistemi.

-Gaz-likid kromatograf: Pye Unicam 104 Model olan aygıt,  $Ni^{63}$  electron capture detektörü, 100-120 mesh diatomit CQ üzerine % 10 fenildietanolamin süksinat (PDEAS) ile doldurulmuş ve ön ko-

şullandırılması firmaca yapılmış 1.5 m. uzunluğunda ve 4 mm iç çaplı spiral cam paket kolon, philips PM-8000 Model 1 mV'luk kaydedici ve arı azot doldurulmuş manometreli gaz tüpüyle donatıldı.

-Santrifuj, homojenizatör, ben-mari, mikroşiringa, yıkımlama şişeleri ve konik santrifuj tüpleri.

-Derişik hidroklorik asit (Mercek, Art. 314).

-6N hidroklorit asit çözeltisi.

-Derişik sülfürik asit (Merck, Art. 713).

-2N ve 18 N sülfürik asit çözeltileri.

-5.6N ve 8N nitrik asit çözeltileri.

-5.6N ve 8N nitrik asit çözeltileri.

-Kalay klorür çözeltisi: 10 g kalay klorür bir balon jodede bir miktar 2N sülfürik asidde çözdürüldükten sonra, hacmi aynı asit çözeltisiyle 100 ml'ye ulaştırıldı.

-Sistein Çözeltisi: 1 g sistein hidroklorür  $H_2O$ , 0.775 g sodyum asetat  $3H_2O$  ve 12.5 g susuz sodyum sülfat bir balon jodede önce 30-40 ml damıtık suda çözdürüldü. Sonra hacmi 100 ml'ye ulaştırıldı. Bu çözelti üç günde bir yenilendi.

-% 6'lık hidroksilamin hidroklorür çözeltisi.

-Benzol, sodyum klorür ve susuz sodyum sülfat.

### **Yöntem**

*Nümunelerin analize hazırlanması:* Balık nümuneleri ayrı ayrı ele alınarak pul ve deri kısımları ayrıldı. İç organları çıkarıldı. Kılçıklardan ayrılan yenilebilir kısımlar homojenize edildi. Karideslerde de dış kabuk ve kuyruk kısımlarından ayrılan gövde tümüyle homojenize edildi. Homojenizatlar doğrudan rezidü analizinde kullanıldı.

### **Total Cıva Rezidü Analizi:**

Bu amaçla, *Hatch ve Ott*'un (22) alevsiz atomik absorpsiyon spektrofotometri yöntemine dayanan ve Perkin-Elmer Korporasyonuna bağlı Coleman Firmasınınca hazırlanan MAS-50 cıva analiz sistemi kullanıldı (31).

*Organik maddelerin yıkımlanması:* 1 g homojenizat ağzı kapaklı bir yıkımlama şişesine konularak üzerine 30 ml derişik sülfürik asit ilâve edildi. Şişe, 60 C°'da durağan sıcaklık veren bir benmaride iki saat tutulmak suretiyle homojenizatın dokusal çözülümü sağlan-

di. Ben-mariden alınarak 15 dakika soğutulan şişeye, akan bir çeşmede yavaş yavaş soğutulurken 40 ml. damıtık su ve 15 ml'de potasyum permanganat çözeltisi katıldı. Tekrar bir saat süreyle ben-maride tutularak yıkımlama işlemi tamamlandı. Sıvı içeriğinin rengi koyu esmer kalan numunelerde yıkımlama tamamlanmadığından, 5 ml daha potasyum permanganat çözeltisi katılarak ısıtma işlemi tekrarlandı.

*Total cıva rezidü tayini:* Yıkımlama sıvısındaki potasyum permanganat artığı 5 ml hidroksilamin hidroklorür çözeltisi katılarak indirgenildi. Yıkımlama şişesindeki sıvı içerik ve 10 ml'lik çalkalama sıvısı kantitatif olarak MAS-50 cıva analiz aygıtının BOD şişesine aktarıldı. Böylece toplam hacmi 100 ml'ye ulaştırılan sıvıya 5 ml kalay klorür çözeltisi katıldı ve rezidü düzeyi ölçülmek üzere derhal çalışır durumdaki MAS-50 aygıtına uygulandı. İki dakika beklendikten sonra, aygıt kadranındaki ibrenin en yüksek sapma düzeyinde okunan rakam, numunenin içerdiği mikrogram cıva miktarı olarak kaydedildi. Aynı koşullarda yapılmış kör deneyine ait sonuçlar numuneninkinden çıkarıldı. Bulunan sonuç numunenin gram ağırlığına bölünerek, rezidü yoğunluğu p.p.m.'e çevirildi.

### **Organik Cıva Bileşikleri Rezidü Analizi:**

Bu analizlerde, *Vestöö* (54, 55) tarafından geliştirilen gaz-likid kromatografi yöntemi kullanıldı. Rezidülerin ekstraksiyonu aşamasında, rezidü içeriği farklı numunelerde tek tip ekstraksiyon sistemi gerektiren ve daha yüksek oranda rezidü kazancı sağlayan *Şanlı ve Arkadaşları*'nın (50) uyguladığı modifiye bir teknikten yararlanıldı.

*Rezidülerin ekstraksiyonu:*  $\pm$  10 g homojenizat 250 ml'lik ağzı kapaklı bir elenmayere konularak üzerine 55 ml çift damıtık su, 14 ml derişik hidroklorit asit, 10 g sodyum klorür ile 70 ml.'de benzol katıldı ve 5 dakika şiddetle çalkalandı. Karışım, 2000 devirde 10 dakika süreyle santrifüje edildi. Santrifüj tüpünün en üstünde toplanan benzol tabakası, bir pipet yardımıyla kantitatif olarak 250 ml'lik bir ayırma hunisine aktarıldı. Rezidülerin diğer organik kirliliklerden arıtılması amacıyla, hunideki benzol ekstraktına 6 ml sistein çözeltisi katıldı ve iki dakika çalkalandı. Sıvı tabakaları ayrıldıktan sonra, altta kalan sulu tabaka kantitatif olarak 100 ml'lik diğer bir ayırma hunisine aktarıldı. Üzerine 1.5 ml 6N hidroklorik asit ve 5 ml'de benzol katıldı. Ayırma hunisinin kapağı kapatılarak iki dakika çalkalandı. 10 dakika bekletildikten sonra altta kalan su tabaka musluktan çekilerek atıldı. Hunide kalan benzol ekstraktına 2-3 g susuz sodyum sülfür



fat katıldı ve huni bir kaç kez kendi etrafında çevrildikten sonra, benzol ekstraktı huninin ağzından mililitre taksimatlı bir santrifuj tüpüne aktarıldı ve hacmi kaydedildi.

*Gaz-likit kromatografi*: Aygıtta rezidülerin tanı ve tayini aşağıdaki koşullarda gerçekleşirildi:

- Enjeksiyon bölümünün ısısı : 200 C°
- Kolon fırınının ısısı: 170C°
- Detektör fırınının ısısı: 200C°
- Taşıyıcı gaz ve akış hızı: Azot, 100 ml/dk.
- Attenüatör: 10×1, Backing, off range: × 100,
- Kaydedici kartının dönüş hızı: 5 mm/dk.

Aygıt yukardaki koşullarda 48 saat çalıştırılarak durağan çalışma düzenine kondu. Metil ve etilmerkürü ile ayrı ayrı hazırlanmış standart çözeltilerden bir çok kez ikişer mikrolitre enjekte edilerek, kaydedicide standartlara ait kromatogram tepciklerinin çizilme süreleri ölçüldü. Ölçülen zaman sürelerinin ortalaması alınarak, metilmerkürünün alıkonma zamanı 8.34 ve etilmerkürününinki de 15.15 dakika olarak bulundu. Daha sonra her iki bileşiği de içeren standart çözeltiden 2 mikrolitrede 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5 ve 2.0 nanogram civa tutan enjeksiyonlar yapıldı. Kromatogramdaki bileşiğe ait tepcikler triangüle edilerek alanları hesaplandı. Tepcik alanları dikey eksen ve karşıtı olan standart miktarları da yatay eksen üzerinde işaretlenerek kalibrasyon eğrileri çizildi.

*Nümunelerdeki rezidü düzeyinin tayini*: Nümuneye ait benzol ekstraktından gaz kromatografa 2 mikrolitre enjekte edildi. Kromatogramdaki tepciklerin şekillenmesi için geçen alıkonma zamanlarından, organik civa bileşiği rezidülerin tanısı yapıldı. Tepcik alanları hesaplandı ve kalibrasyon eğrilerine uygulanarak, 2 mikrolitre benzol ekstraktındaki rezidü miktarı nanogram olarak belirlendi. Rezidü yoğunluğunun p.p.m.'e çevirilmesi için bu sonuç, 2 mikrolitre ekstraktın temsil ettiği analiz nümunesinin mg ağırlığına bölündü.

### Bulgular

Rezidü analizleri yapılan tüm nümunelere ait bireysel total civa rezidü analiz sonuçları, her tür için rezidü yoğunluklarına göre gruplandırılarak çizelge haline getirildi (Çizelge 1). Gruplandırılmalarda, en düşük rezidü değerlerinin kümelendiği 0.050-0.100 p.p.m. rezidü

Çizelge 1. Türkiye'nin Akdeniz sahillerinden avlanan balık ve karides numunelerine ait bireysel total cıva rezidü analiz sonuçlarının türlere ve rezidü düzeylerine göre dağılımı

Rezidü Düz. Limitl. p.p.m. veya mg/kg.	Balık Türlerine Göre Analiz Sayısı							Toplam	D. oranı (%)
	Tekir Barbunya	Kefal	Mer.-karg.- İsparoz	Çipura	Lahoz	Yıl. bal.	Karides		
0.050 - 0.010	-	10	1	1	4	-	1	17	4.8
0.101 - 0.200	28	34	17	14	17	-	24	134	38.4
0.201 - 0.300	20	8	22	12	16	-	4	82	23.4
0.301 - 0.400	3	1	11	3	9	1	1	29	8.3
0.401 - 0.500	10	-	10	3	4	3	-	30	8.6
0.501 - 0.600	5	1	8	2	3	1	-	20	5.8
0.601 - 0.700	-	-	7	-	1	-	-	8	2.3
0.701 - 0.800	4	-	2	-	1	2	-	9	2.6
0.801 - 0.900	1	-	-	-	-	-	-	1	0.4
0.901 - 1.000	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0
1.100'den daha çok	10	-	7	-	1	1	-	19	5.2
Toplam	81	54	85	35	56	8	30	349	100
Ortalama kirlilik düz.	0.435	0.158	0.498	0.267	0.296	0.592	0.145		

limitleri arası başlangıç olarak kabul edildi. Tüm analiz sonuçları 0.100 p.p.m.'lik değer artışlarına göre 11 grupta toplandı. Böylece rezidü düzeyleri arasındaki farklılıklar sadece 0.10-0.090 arasında kalan analiz sonuçları aynı grupta yer aldı.

Nümunelerde belirlenen en yüksek total cıva rezidü düzeyleri tekir-barbunya balıklarında 1.800 p.p.m., mercan-karagöz-isparoz-sinagrit türlerinde 2.866 p.p.m. ve lahoz balıklarında da 1.560 p.p.m.'dir. Çeşitli yönlerden yapılan değerlendirmelerde kolaylık sağlamak amacıyla, yukarda belirtilen türlerde saptanan 1.100 p.p.m.'den daha büyük değerler aynı grupta toplandı.

Bireysel analiz sonuçlarına göre, nümunelerin % 100'ünde total cıva ve metilmerkürü, % 61.6'sında da etilmerkürü rezidüsü saptanmıştır.

Çizelge 1'deki total cıva rezidülerinin kirlenme düzeylerine göre dağılım oranı dikkate alındığında, tüm nümunelerin % 74.9'unun 0.5 p.p.m. den az total cıva rezidüsü tuttuğu görülmektedir. Bu limitten az rezidü tutan nümunelerin türlere göre dağılımı ise, tekir-barbunya % 62.8, kefal % 98.2, mercan-karagöz-isparoz-sinagrit % 59.8, çipura % 85.5, lahoz % 82, yılan balığı % 12.5 ve karides % 100 şeklindedir.

Bireysel analiz sonuçlarının istatistik yönden değerlendirmeleri yapılarak, balık türlerine, avlanma kesimlerine, yaş gruplarına ve mevsimlere göre rezidü düzeyleri ortalamaları ile bunlara ait standart sapma ve standart hataları hesaplandı.

Balık türleri ve karideslerde bulunan ortalama total cıva rezidü değerleri incelendiğinde (Çizelge 2), yılan balıklarının en fazla kirlenmiş tür olduğu, bunu sırasıyla mercan-karagöz-isparoz-sinagrit, tekir-barbunya, lahoz, çipura, kefal ve karides türlerinin izlediği sıklıkta çekmektedir. Organik cıva bileşiklerine ait ortalama rezidü yoğunlukları bakımından da türlerdeki kirlilik durumu aynı sırayı izlemektedir. Balık türlerinde saptanan total cıva yoğunluğu içerisindeki organik cıva bileşikleri rezidü oranı % 80.52 ile 97.46 arasında değişmektedir.

Analiz nümunelerinin avlanma kesimlerine göre gruplandırılarak hesaplanan total cıva rezidü değerleri ortalamaları Çizelge 3'de gösterilmiştir. Çizelge incelendiğinde, hem ayrı ayrı balık türleri ve hem de aynı kesimden alınan tüm nümunelerde hesaplanan ortalama

Çizelge 2. Bireysel analiz sonuçlarının balık türlerine göre gruplandırılmasıyla hesaplanan ortalama total cıva ve organik cıva bileşikleri rezidü düzeyleri (p.p.m. veya mg/kg).

Türler	Ortalama Rezidü Düzeyleri			
	Metilmerkürü	Etilmerkürü	Org. cıva bil. rezidü top.	Total cıva
Tekir-Barbunya	0.396 ± 0.0416	0.028 ± 0.0132	0.424 ± 0.0426	0.0435 ± 0.0454
Kefal	0.128 ± 0.0097	0.007 ± 0.0056	0.135 ± 0.0103	0.158 ± 0.0108
Mercan-karag.-sinag.-izmarit	0.435 ± 0.0561	0.001 ± 0.0050	0.436 ± 0.0558	0.498 ± 0.0612
Çipura	0.211 ± 0.0117	0.004 ± 0.0013	0.215 ± 0.0180	0.267 ± 0.0264
Lahoz	0.253 ± 0.0300	0.008 ± 0.0016	0.261 ± 0.0299	0.296 ± 0.0901
Yılan balığı	0.512 ± 0.0858	0.008 ± 0.0020	0.520 ± 0.0850	0.592 ± 0.0901
Karides	0.132 ± 0.0098	0.004 ± 0.0013	0.136 ± 0.0099	0.145 ± 0.0118

Çizelge 3. Bireysel analiz sonuçlarının avlanma kesimlerine ve türlere göre gruplandırılmasıyla hesaplanan total cıva rezidü düzeyi ortalamaları (p.p.m. veya mg/kg).

Türler	Avlanma Kesimlerine Göre Ortalama Kirlilik Düzeyi				
	İskenderun	Mersin	Silifke	Alanya	Antalma
Tekir-barbunya	0.746 ± 0.1116	0.299 ± 0.0578	0.264 ± 0.0428	0.244 ± 0.0348	0.455 ± 0.0946
Kefal	0.173 ± 0.0243	0.184 ± 0.0500	0.140 ± 0.0110	0.143 ± 0.0151	0.156 ± 0.0166
Mer.-karag.-isp.-sinagrit	0.448 ± 0.0910	0.333 ± 0.443	0.304 ± 0.0414	0.651 ± 0.2046	0.660 ± 0.0850
Çipura	0.357 ± 0.0472	0.182 ± 0.0211	0.205 ± 0.0239	0.252 ± 0.0481	0.235 ± 0.0216
Lahoz	0.306 ± 0.0471	0.194 ± 0.0167	0.293 ± 0.0392	0.196 ± 0.0372	0.449 ± 0.1040
Yılan balığı	0.787 ± 0.1468	0.725 ± 0.1317	0.383 ± 0.0254	0.425 ± 0.0836	0.450 ± 0.1125
Karides	0.160 ± 0.0161	0.148 ± 0.0073	0.194 ± 0.0434	0.114 ± 0.0163	0.218 ± 0.0269

total cıva rezidü değerleri yönünden İskenderun kesiminden alınan numunelerin diğer kesimlere kıyasla daha fazla kirlendiği (0.492 p.p.m.) ortaya çıkmaktadır. Diğer kesimlere ait numunelerin kirlilik düzeyleri ise Antalya (0.370 p.p.m.), Mersin (0.295 p.p.m.), Alanya (0.290 p.p.m.) ve Silifke (0.254 p.p.m.) sırasını izleyerek azalmaktadır. Organik cıva bileşikleri rezidü değerleri yönündende aynı durum söz konusudur.

Rezidü yoğunluğunun yaş gruplarına göre değişimini ortaya çıkarmak için, Çizelge 4'de görüldüğü gibi balık numuneleri 5 ayrı yaş grubuna ayrılarak, her grupta yer alan balık türleri için total cıva ve organik cıva bileşikleri rezidü düzeyleri ortalaması bulunmuştur. Böylece, rezidü düzeyleri ortalamasının yaşla birlikte arttığı görülmüştür.

Numuneleri oluşturan balık türleri ve karidesler Akdeniz sahillerinde yıl boyunca avlandıkları için, rezidü düzeyindeki mevsimsel ayrımlarda değerlendirildi. bu amaçla analiz numuneleri avlandıkları mevsimler ve türlerine göre gruplandırıldı. Hem ayrı türler için ve hem de aynı mevsimde avlanan tüm numuneler için total cıva ve organik cıva bileşiği rezidü düzeyleri ortalaması bulundu (Çizelge 5). Çizelgedeki veriler incelendiğinde, balık türleri ve karideslerde hesaplanan ortalama kirlilik düzeylerinin ilkbahar ve yaz mevsimlerinde arttığı, sonbahar ve kış mevsimlerinde de azaldığı göze çarpmaktadır. Tüm analiz numunelerini kapsayan genel kirlilik düzeylerinin ilkbaharda en yüksek boyuta ulaştığı (0.364 p.p.m.), yaz (0.318 p.p.m.) ve sonbahar (0.278 p.p.m.) mevsimlerinde azalarak, kışın (0.265 p.p.m.) en düşük değere indiği dikkati çekmektedir.

Balık türleri ve avlanma kesimleri dikkate alınmaksızın 349 numunenin total cıva ve organik cıva bileşikleri yönünden genel ortalaması alındı. Böylece Türkiye'nin Akdeniz sahillerinde yaşayan balık türleri ve karideslerdeki total cıva genel kirlilik düzeyi  $0.345 \pm 0.0204$  p.p.m. ve organik cıva bileşikleri genel kirlilik düzeyi de  $0.310 \pm 0.0189$  p.p.m. olarak belirlendi. Bu değerler dikkate alınarak, total cıva genel kirlilik düzeyi içindeki organik cıva bileşikleri rezidü oranı ortalaması % 89.9 olarak bulundu.

### Tartışma

Cıva rezidülerinin yol açtığı çevre ve besin kirlenmelerinin derece ve kapsamını ortaya çıkarmak ve buna göre alınabilecek önlemleri belirlemek için hava, su ve tüm biyosferdeki rezidü düzeylerinin bilinmesi büyük önem taşır (15, 16). Özellikle su ortamında bulunan

Çizelge 4. Bireysel analiz sonuçlarının yaş grupları ve türlere göre ayrımı ile hesaplanan ortalama kirlilik düzeyleri (p.p.m. veya mg/kg)

Türler	Yaş Gruplarına Göre Ortalama Kirlilik Düzeyleri				
	0-2 yaş arası	2-3 yaş arası	3-4 yaş arası	4-5 yaş arası	5 yaş ve d. büy.
Tekir-barbunya	0.212 ± 0.0267	0.297 ± 0.0513	0.476 ± 0.1005	0.428 ± 0.0806	0.509 ± 0.0953
Kefal	0.118 ± 0.0210	0.152 ± 0.0204	0.156 ± 0.0226	0.175 ± 0.0254	0.168 ± 0.0174
Mer.-kar.-Sinag.-isparoz	0.384 ± 0.1129	0.571 ± 0.1184	0.662 ± 0.0409	0.494 ± 0.1915	0.341 ± 0.0316
Çipura	0.186 ± 0.0271	0.268 ± 0.0309	0.285 ± 0.0233	-	-
Lahoz	0.212 ± 0.0118	0.281 ± 0.0330	0.411 ± 0.0515	0.935 ± 0.4426	-

Çizelge 5. Bireysel analiz sonuçlarının avlanma mevsimleri ve türlere göre gruplandırılarak hesaplanan ortalama kirlilik düzeyleri (p.p.m.)

Türler	Mevsimlere Göre Ortalama Kirlilik Düzeyleri			
	İlkbahar	Yaz	Sonbahar	Kış
Tekir-Barbunya	0.420 ± 0.0840	0.647 ± 0.1998	0.404 ± 0.0757	0.392 ± 0.0656
Kefal	0.124 ± 0.0088	0.227 ± 0.0458	0.151 ± 0.0111	0.146 ± 0.0148
Mer.-Karag.-sinag.-ispanoz	0.455 ± 0.0758	0.307 ± 0.0686	0.319 ± 0.0248	0.348 ± 0.0394
Çipura	0.249 ± 0.0336	0.321 ± 0.0633	0.207 ± 0.0243	0.268 ± 0.0462
Yılan balığı	0.773 ± 0.1050	-	0.437 ± 0.0244	0.285 ± 0.0254
Lahoz	0.375 ± 0.0853	0.290 ± 0.0602	0.258 ± 0.0404	0.213 ± 0.0271
Karides	0.154 ± 0.0095	0.116 ± 0.0147	0.172 ± 0.0147	0.168 ± 0.0331



metilmerkürü halindeki cıva hızla ve tehlikeli boyutlarda su canlılarında biriktiğinden, balıklardaki rezidü düzeylerinin bilinmesi, doğal denge ve insan sağlığının korunması yönünden zorunludur. Bu bakımdan rezidü analizleri, çevre sorunlarının araştırılması ve denetimi yönünde yapılan çalışmaların çok önemli bir bölümüdür (19, 35, 39).

Çalışmada, analiz nümunelerinin sağlanması için Antalya ve İskenderun Körfezleri arasında kalan bölge seçilmiş, nümuneler balıkçılığın yoğun olduğu ve belirtilen bölgeyi olanak ölçüsünde eşit dilimlere ayıran kentlerden alınmıştır. Bu bölge, hem endüstrinin hem de entansif tarımın en yoğun olduğu ve akarsular itibariyle denizin karasal kaynaklı kirlenmeğe en uygun olduğu bir alanı oluşturmaktadır. Ayrıca Doğu Akdenizdeki belli başlı su akıntıları, canlı faunası ve kirliliklerin yayılışı bakımından bölgeyi diğer kıyı kesimlerimizden ayırmaktadır.

İncelenen balık türleri, halkın beslenmesi ve ekonomik yönden Akdeniz kıyılarımızıza bağımlı önemli türler arasında yer almaktadır. Örneklemenin iki yıl süreyle ve mevsimleri temsil edecek şekilde üç aylık aralıklarla yapılması, mevsimlere ve yaş gruplarına göre kirlenme farklılıklarını ortaya koyacak zaman periyodunu sağlamaktadır. Keza 10 balık türü ile karideden oluşan toplam nümune sayısı, bölgeden alınan balık popülasyonlarını yeterince temsil edebilecek, Akdeniz sahillerinin genel kirlenme durumunu ve rezidü yoğunluğu değişimini istatistik yönden ortaya koyabilecek ölçüdedir.

Araştırmada, balık türleri ve karideslerde saptanan total cıva rezidülerinin minimum, maksimum ve ortalama rezidü düzeyleri şöyledir:

Balık Türü	Total cıva rezidü düzeyi (p.p.m.)		
	Minimum	Maksimum	Ortalama
Tekir-barbunya ....	0.120	1.810	0.435
Kefal .....	0.075	0.558	0.158
Mercan-karagöz-			
İsparoz-sinagrit .....	0.096	2.866	0.498
Çipura .....	0.082	0.525	0.262
Lahoz .....	0.092	1.560	0.296
Yılan balığı .....	0.360	1.050	0.592
Karides .....	0.088	0.360	0.145

Diğer ülkelere ait su ürünlerinde belirlenen rezidü yoğunluklarına da kısaca göz atıldığında şu tablo ile karşılaşmaktadır: A.B.D' nin Hawai açıklarında avlanmış, çeşitli balık türlerinde 0.05-4.78 p.p.m. arasında (38) ve Pasifik Okyanusu kıyılarından sağlanan dört ayrı balık türü nümunelerinde de 0.02-0.31 p.p.m. cıva rezidüsü bulunmuştur (36). Kanada'nın Atlantik ve Pasifik Okyanusları kıyısından sağlanan balıklardaki cıva rezidü düzeylerinin ise; 0.02-0.30 p.p.m. arasında kaldığı bildirilmektedir (23, 39).

Japonya'da Minimata Körfezinin balık popülasyonunda kuru madde esana göre saptanan cıva rezidü düzeyi 33-150 p.p.m. arasındadır (40). *Nabrzycki* ve *Gajesska* (56), Polonya'nın Baltık denizi sahillerinden avlanmış ve 5 tür balıktan oluşan 329 nümunedede 0.01-0.11 p.p.m. rezidü ölçmüşlerdir. *Festöö* (58)'de bu denizin İsveç kıyılarından sağlanan alabalıklarda 0.218-0.309 p.p.m. arasında rezidü saptamıştır.

İngiltere kıyı sularından sağlanan çeşitli türden 304 balık nümunesinde ölçülen ortalama rezidü yoğunluğu 0.21 p.p.m.'dir (4). Belçika'nın kuzey denizi kıyılarından avlanan ve 6 ayrı balık türünden oluşan 800 nümunedede saptanan rezidü yoğunlukları 0.100-0.250 p.p.m. arasındadır (14).

*Aubert* (5), Fransa'nın Akdeniz kıyılarından avlanmış 31 balık türüne ait 800 nümunedede 0.19-2.61 p.p.m. arasında total cıva ölçüldüğünü kaydetmektedir. İtalya kıyılarından avlanan yumuşakcalarda 0.10-2.72 p.p.m. ve balık nümunelerinde de 0.39-1.90 p.p.m. arasında total cıva rezidüsü bulunmuştur (37).

Çeşitli ülkelerin tatlı su ürünlerinde saptanan rezidü durumuna gelince, İsveç göl balıklarında 0.25-2.50 p.p.m. (25), İngiltere'nin göl ve akarsu ürünlerinde 0.16-0.47 p.p.m. (4), Kuzey Amerika nehir ve göl balıklarında 0.06-0.47 p.p.m. (44, 59) ve Japonya'nın tatlı su ürünlerinde de 0.1-2.1 p.p.m. arasındadır (51).

*Sungur*' (48)'un yaptığı bir çalışmada, Türkiye'nin Karadeniz sahillerinden avlanan kefal, istavrit, kılıç ve minekop balıkları ile Sakarya Nehrinden sağlanan yayın balıklarının % 44'ünde 1.2 p.p.m.'e kadar varan düzeylerde organik cıvalı rezidü ölçülmüştür. *Şanlı ve Arkadaşları* (50) ise, Türkiye'de hazırlanan hamsi, istavrit ve ton balığı konservelerinde 0.03-0.82 p.p.m. arasında total cıva ve organik cıva rezidüsü saptamışlardır.

Birçok ülkenin su ürünlerinde saptanan rezidü düzeylerine ilişkin olarak çizilen bu genel tabloya bakarak, çalışmada balık ve ka-

rides nümunelerinde ölçülen total cıva rezidü yoğunlukları, dünyada en çok kirlenmiş su kesimleri olarak bilinen bazı körfez ve iç sulardan avlanan su ürünlerindeki cıva değerlerinden daha düşük, Akdeniz'in Avrupa kıyılarında yakalanan balıklarda ölçülen yoğunluklarla hemen hemen aynı düzeyde ve okyanuslarla açık deniz balıklarına ait değerlerden daha yüksektir. Bu kısa karşılaştırma da, Türkiye'nin Akdeniz sahillerinde yaşayan su ürünlerinde saptanan kirlenme derecesinin önemli sayılabilecek boyutta olduğunu vurgulamaktadır.

Ayrı ayrı türler için avlanma kesimlerine göre belirlenen ortalama rezidü düzeylerinin sıralandığı Çizelge 3'deki veriler incelendiğinde; İskenderun hariç, diğer kesimlerde avlanan balık türlerine ait ortalama rezidü düzeyleri arasındaki ayrımın önemli olarak nitelene-meyecek derecede olduğu anlaşılmaktadır. Bunda, Mersin-Antalya arasında sürdürülen tarımsal etkinliklerin türüne bağlı olarak kullanılan cıvalı fungusid miktarıyla, karasal kaynaklı kirliliklerin sahil kesimlerini aynı ölçüde kirletme olasılığı rol oynamaktadır. İskenderun kesiminde avlanan balıklardaki rezidü düzeylerinin daha yüksek oluşu ise, kanımızca a) Adana-İskenderun arasındaki bölgede nisbeten daha yoğun endüstri kuruluşunun varlığı, b) bu bölgedeki tarım havzasının daha geniş olması, c) İskenderun Körfezinin rezidü birikimi için uygun bir rezervuar oluşturması gibi nedenlerden kaynaklanmaktadır.

Balık türlerinde hesaplanan ortalama rezidü yoğunluklarının yaşla birlikte artması dikkat çekici bir bulgudur (Çizelge 4). *Bache ve Arkadaşları'nın* (6) 1-12 yaşlı alabalıklarda yaptıkları cıva rezidü tayininde, rezidü yoğunluğunun yaşla birlikte arttığı anlaşılmıştır. Keza, *Westöö* (59)'de 1-7 yaşlarındaki alabalıklarda yaptığı araştırmayla aynı ilişkiyi bulmuştur. Kanada tatlı sularından sağlanan 11 tür balıkta ölçülen rezidü değerlerinin boy ve ağırlıkla birlikte arttığı ortaya çıkmıştır (41). Bu veriler de, iri yapılı ve yaşlı balıkların daha çok kirlenmiş olabileceği gerçeğini kanıtlamaktadır.

Rezidü yoğunluğundaki mevsimlik değişikliklerin belirlenmesi yönünden yapılan değerlendirmelerde (Çizelge 5); gerek ayrı ayrı balık türlerine ve gerekse aynı mevsimde avlanan tüm nümunelerin rezidü düzeyleri ortalaması sonbahar ve kış nümunelerine göre, ilkbahar ve yaz nümunelerinde daha yüksek bulunmuştur. *Johnels ve Westermarck'ın* (25) İsveç göl balıklarında ve *Nabrzyński'nin* (27) de Polonya nehir balıklarında saptadıkları gibi, cıvalı fungusidlerin mevsimlik kullanımına bağlı olarak, rezidü yoğunlukları da ilkbaharda

en yüksek düzeye ulaşmakta, yaz mevsimini boyunca hemen hemen aynı boyutta kalarak, sonbahar ve kış mevsimlerinde azalmaktadır. Bu durum da, Akdeniz Bölgesinde kullanılan civalı fungusidlerin çevre kirlenmesindeki etken payını açıkça ortaya koymaktadır.

Çalışmada, ayrı ayrı türlerde belirlenen total cıva rezidü ortalamaları içindeki organik cıva bileşiklerinin payı % 80.52-97.46 arasında değişirken, tüm numuneler için hesaplanan temel cıva genel rezidü düzeyindeki payı da % 89.8'dir. Diğer ülkelerde yapılan aynı amaçlı araştırmalarda bulunan bu oranlar ise; İsveç'te % 80-100 (54, 57, 58), A.B.D.'inde % 30-100 (6, 18), Japonya'da % 70'den az, İtalya ve Fransa'da da % 64-94 arasındadır (12, 51). Literatür verilerden de anlaşılacağı gibi, total cıva rezidüsü içindeki organik cıva bileşikleri rezidüsü oranı önemli ölçüde değişmektedir. Ancak organik cıva rezidü oranının yüksekliği, kirlenmenin biyolojik yönden daha etkin olduğunu ve uzun süreli bir Şirlenme sorunun varlığını vurgulamaktadır.

Cıva rezidülerinin olumsuz etkileri, öncelikle su ortamındaki canlı yaşamın temel öğeleri olan fito ve zooplanktonlarda görülür (12). 0.1 p.p.b. düzeyindeki organik cıva kirliliği, deniz diatomeleri ile fitoplankton türlerinde fotosentezi azaltır ve üreme oranını düşürür (21). 0.6 p.p.b.'lik yoğunlukları tüm fitoplankton türlerinde fotosentezi engelleyici ve 0.06 p.p.m.'lik yoğunluğu da letal etkilidir (30). Fotosentezin azalması veya durması, fitoplanktonlarda tür ve miktar olarak azalmalara, bu da su ortamındaki besin zincirinde oksijen ve besin yetersizliğine yol açar (12, 49).

Sulardaki 0.003 p.p.m.'lik inorganik cıva yoğunluğu, birçok balık türünde ölçülebilir toksik etkiler gösterir (52). 0.01 p.p.m. cıva içeren suda tutulan yılan balıklarının 15 günde, 1 p.p.m.'lik yoğunluk 27 saatte ve 2 p.p.m.'lik yoğunlukta da 2 saatte öldüğü görülmüştür (9). Metilmerkürü'nin balıklarda zehirlenmelere yol açan en düşük su yoğunluğu 0.024 p.p.m.'dir. 4.24 p.p.m. düzeyinde metilmerkürü ile kirlenmiş balık proteini ile beslenen alabalıkların 105 günde zehirlendikleri görülmüştür (59). A.B.D.'inde Powell Gölü canlı faunasında yürütülen rezidü araştırmalarına göre (32), göl suyundaki 0.01 p.p.m.'lik cıva rezidüsünün alg ve bitki türlerine 28-34 p.p.b., otcul balıklara 232 p.p.b. ve etcil balıklara da 500 p.p.b. boyutlarında yansıdığı belirlenmiştir. Verilen bu literatür bilgileri göz önünde tutulursa; analiz numunelerinde saptanan cıva rezidülerinin gerek do-

ğai denge ve gerekse balık yaşamı yönünden önemli olumsuz etkiler yapabileceği sonucu ortaya çıkmaktadır.

Son zamanlarda, cıva ile kirlenmiş su ürünlerinin insan sağlığı yönünden de ciddi sakıncalar yarattığı anlaşılmıştır (26, 46). İnsanlarda, kronik zehirlenmeye yol açan günlük en küçük metilmerkürü alım dozu 0.3 mg'dir. Buna göre; 5-6 p.p.m. düzeyinde cıvayla kirlenmiş balıklardan günde 250 g veya 10 p.p.m. düzeyinde cıva tutan balıklardan haftada üç kez yiyebilen bir insanın aldığı günlük cıva miktarı, en küçük toksik doza eşittir (8, 42). Nigata kentinde karşılaşılan zehirlenme epidemisinde, durumu izlenebilen hastalardan belirtilen miktarlarda balık yiyenlerin 500 gün sonra ciddi zehirlenme belirtileri gösterdikleri ve 800 gün sonra da öldükleri belirlenmiştir (5, 43, 61). 0.22 p.p.m. metilmerkürü ile kirlenmiş balık proteini ile beslenen ratlardaki cıva birikim düzeyinin, aynı besini tüketen ergin bir insandaki 0.84 p.p.m. haftalık birikim hızına eşit bulunması (29), bu sakıncayı bütün açıklığıyla ortaya koyabilecek niteliktedir.

Öte yandan, tüm analiz nünunlerinde belirlenen genel rezidü düzeyi ortalaması (0.345 p.p.m.), çeşitli ülkelerde yasal olarak uygulanan tolerans limitleriyle karşılaştırıldığında, Dünya Sağlık Örgütü'nün önerdiği limitten (0.05 p.p.m.) çok yüksek, diğer ülkelere ait limitlerden de (0.4 p.p.m. Almanya 1 p.p.m. İsveç ve Japonya) (7, 11, 16, 17) daha düşük olduğu görülmektedir. Bununla beraber belirtilen genel rezidü düzeyi, bugün için pek çok ülkede rezidü uyarı eşiği olarak benimsenen (28) 0.5 p.p.m.'lik tolerans düzeyine yakınlığı dikkati çekmektedir. Bu koşullar karşısında, çalışmada saptanan genel rezidü düzeylerinin Akdeniz sahillerinden sağlanan su ürünlerinin tüketimiyle ortaya çıkacak sağlık sorunları yönünden ihmal edilemeyecek boyutta olduğu anlaşılmaktadır. Böylece de, özellikle kıyı kesimlerimizde fazlaca su ürünü tüketen halk sağlığının korunabilmesi için, Akdeniz sahillerinden sağlanan su ürünlerinin hem rezidü düzeyi ve hem de tüketim miktarı yönünden sürekli denetimde tutulması zorunluluğu doğmaktadır.

### Literatür

1. **Aaro, B. and Salvesen, B.** (1973): *Determination of mercury in fish homogenates by cold vapour atomic absorption spectroscopy*. Meddelelser Fra Norsk Farmaceutisk Selskap, 35 (5), 49-55.
2. **Abelson, P. H.** (1970): *Methylmercury*. Science, 169 (3942), 237-238.

3. **Akşiray, B.** (1954): *Türkiye deniz balıkları tayin anahtarı*. İ. Ü. Fen Fak. Hidrobiyoloji Araştırma Enst. Yayınları, Sayı 1, Pulhan Matbaası-İstanbul.
4. **Anon** (1972): *Mercury and haevy metals in food II*. British Food J., 74, 37-38.
5. **Aubert, M.** (1975): *Le probleme du mercure en Méditerranée*. Rev. Intern. Océanogr. Méd., Tomes 37-38, 215-231.
6. **Bache, C. A., Gutenmann, W. H. and Lisk, D. J.** (1971): *Residues of total mercury and methylmercuric salts in Lake Trout as a fonction of age*. Science, 172, 951-2.
7. **Berglund, F. and Berlin, M.** (1969): *Human risk evaluation for various populations in Sweden due to methylmercury in fish*. In **M. W. Miller and G. G. Berg** (1969): *Chemical falloud, Current research on persistent pesticides*. Charles C. Thomas Springfield, III, p. 423-432.
8. **Berglund, F., et al.** (1971): *Methylmercury in fish a toxicologic-epidemiologic evaluation of risk*. Report from an expert group. Nord Hyg. T., Supp. 4.
9. **Bouquegneau, J. M.** (1972): *Toxicite de sels de mercure à diverses concentrations dans l'eau de mer. C. I. P. S. Modele Mathematique d'étude de la pollution en Mer du Nord*. Technical Repport. 1972/Physiol-01.
10. **Clarkson, T. W.** (1971): *Epidemiological and experimental aspects of lead and mercury contamination of bood*. Fd. Cosmet. Toxicol., 9 (2), 229-243.
11. **Coffey, B. T.** (1971): *Mercury poisoning major crisis: Swordfish industry hardesthit*. National Fisherman, 3-A, 13-A, 19-A.
12. **Cumont, G., et al.** (1972): *Contamination des poissons de mer par le mercure*. Rev. Intern. Océanogr. Méd., 28-127.
13. **Cunningham, P. A. and Tripp, M. R.** (1973): *Accumulation and depuration of mercury in American Oysters*. Intern. J. On Life in Ocean and Coastal Water, 20 (1), 14-19.
14. **De Clerck, R., Vanderstappen, R. and Vyncke, W.** (1974): *Mercury content of fish and shrimps caught off the belgian coast*. Ocean Management, 2, 117-126.

15. **Desir, M.** (1974): *Enquete sur le sources de pollution par le mercure dans le Bassin de l'Ourthe jusqu'a Tilff. Licencié en science sanitaires assainissement.* Université de Liège, Faculté de Médecine, pp. 84.
16. **D'itri, F. M.** (1972): *The environmental mercury probleme.* CRC Press, The Chemical Rubber Co., 18901 Cranwood Parway, Cleveland Ohio 44128, pp.
17. **Fishbein, L.** (1970): *Chromatographic and biological aspects of organomercurials.* Chromatographic Reviews, 13, 83-162.
18. **Freeman, H. C. and Horne, D. A.** (1972): *The total mercury and methylmercury content of the American eel (A. rostrata).* J. Fish Res. Board Can., 30, 454-456.
19. **Friberg, L. and Vostal, J.** (1974): *Mercury in the environment. An epidemiological appresial.* CRC Press, 18901 Cranwood Parway, Cleveland, Ohio 44128, pp.
20. **Goldwater, L. Y.** (1971): *Mercury in the environment.* Sci. Amer. 224 (5), 15-21.
21. **Harris, R. C., White, D. B. and Macfarlane, R. B.** (1970): *Mercury compounds reduce photosynthesis by plankton.* Science, 170, 736-737.
22. **Hatch, W. R. and Ott, W. L.** (1968): *Determination of sub-microgram quantities of mercury by atomicabsorption spectrophotometry.* Anal. Chem., 40 (14), 2085-2087.
23. **Holden, A. V.** (1973): *Mercury in fish and shellfish.* J. Fd. Technol., 8, 1-25.
24. **Jensen, S. and Jernelov, A.** (1969): *Biological methylation of mercury in aquatic organisms.* Nature, 223, 753-754.
25. **Johnels, A. G. and Westermarck, T.** (1969): *Mercury contamination of the environment in Sweden.* In **M. W. Miller and G. G. Berg** (1969): *Chemical fallout. Current research on parsistent pesticides.* Charles C. Thomas Springfield III, 221-241.
26. **Kurland, L. T., Faro, S. N. and Siedler, H.** (1960): *Minimeta disease: The outbreak of a neurologic disorders in Minimeta, Japan and its relationship to the ingestion of seafood contaminated by mercury.* Worlds Neurol., 1, 370-395.
27. **Nabrzyski, M.** (1975): *Mercury, copper and zinc content in meat tissue of some fresh-water fish.* Bromat. Chem. Toksykol., 8 (3), 314-319.

28. **Neuhaus, J. W. G., et al.** (1973): *Mercury and organochlorine pesticides in fish*. Med. J. Aust., 1, 107-110.
29. **Newberne, P. M., Glaser, O. and Friedman, L.** (1972): *Chronic exposure of rats to methylmercury in fish protein*. Nature, 237 (5349) 40-41.
30. **Nuzzi, A.** (1972): *Toxicity of mercury to phytoplankton* Nature, 237 (5349), 38-40.
31. **Perkin-Elmer Co., Colmean Instruments Division** (1971): *Applications data sheets MAS-50-1-2-6*, 42 Madison Street, Maywood Illinois 60153.
32. **Potter, L., Kidd, D. and Standiford, D.** (1975): *Mercury levels in Lake Powell*. Environ. Sci. Technol., 9, 41-46.
33. **Ramel, C.** (1969): *Genetic effects of organic mercury compounds: I-Cytological investigations on allium roots*. Hereditas, 61, 208-230.
34. **Rappe, A.** (1973): *Influence de la pollution par le mercure sur les populations d'oiseaux*. L'oiseaux et R. F. T., 43 (3), 196-204.
35. **Rappe, A.** (1973): *Pollution par le mercure et santé publique*. Journal de la Pharmacie de Belgique, 2, 265-277.
36. **Reimer, A. A. and Reimer, R. D.** (1975): *Total mercury in some fish and shellfish along the Mexican Coast*. Bull. Environ. Contamin. Toxicol., 14 (1), 105-111.
37. **Renconi, A. Bacci, E. and Falciai, E.** (1973): *Mercury concentration in the water, sediments and fauna of an area of the Tyrrhenian Coast*. Rev. Intern. Oceanogr. Med., 31-32, 17-45.
38. **Rivers, J. B., Pearson, J. and Shultz, C.** (1972): *Total and organic mercury in marine fish*. Bull. Environ. Contamin. Toxicol., U.S.A., 8 (5), 257-266.
39. **Saha, J. G.** (1973): *Significance of mercury in the Environment*. Residue Reviews 42, 103-163.
40. **Saito, M., et al** (1961): *Studies on Minimata disease, establishment of the criterion for etiological research in mice*. Jap. J. Exp. Med., 31, 277-290.
41. **Scott, D. P. and Armstrong, F. A.** (1972): *Mercury concentration to size in several species of freshwater fish from Manitoba and North Western Ontario*. J. Fish Res. Bd. Canada, 29, 1885-1690.
42. **Skerfving, S.** (1972): *Mercury in fish, some toxicological consideration*. Fd. Cosmet. Toxicol., 10, 545-556.



43. **Skerfving, S.** (1974): *Organic mercury compounds-relations between exposure and effects.* In **L. Friberg and D. Vostal** (1974): *Mercury in the environment.* CRC Press 18901, Cranwood Parkway-Cleveland, Ohio 44128, p. 141-181.
44. **Smith, E. C., Berker, F. and Sperce, J. A.** (1975): *Mercury levels in fish in the la Grande River area Northern Quebec.* Bull. Environ. Contamin Toxicol. 13, 673-7.
45. **Smith, T. G. and Armstrong, F. A.** (1975): *Mercury in seals, terrestrial carnivores, and principal food items of the inuit.* Fish. Res. Bd. Canada, 32 (6), 795-801.
46. **Study Group of Mercury Hazard** (1971): *Department of health education and welfare.* November-1970, Environmental Research, 40, 1-69.
47. **Sungur, T.** (1973): *Bitkisel besinlerimizde cıva rezidüleri konusunda bir araştırma.* A.Ü. Tıp Fak. Mec., 26 (1), 117-118.
48. **Sungur, T.** (1973): *Su ürünlerinde cıva rezidüleri konusunda bir araştırma.* A. Ü. Tıp. Fak. Mec., 26 (1), 142-154.
49. **Şanlı, Y.** (1976): *Su ürünlerinin cıva ile kirlenmesi ve ortaya çıkan sağlık sorunları.* A.Ü. Vet. Fak. Derg., 23 (1-2), 186-200.
50. **Şanlı, Y., Fouassin, A. et Noifalise, A.** (1977): *Mercur total et méthylmercure dans des conserves de poissons provenant de Turquie.* Arch. Belg. Méd. Soc., Hyg. Méd. Trav. et Méd lég., 3, 161-167.
51. **Ui, J.** (1971): *Mercury pollution fresh water its accumulation into water biomas.* Rev. Intern. Océanogr., Méd., 22ö23ö79-129.
52. **Weir, P. A. and Gine, C. E.** (1970): *Effects of various metals on behavoir of conditioned gold fish.* Arch. Environ. Health, 20 (1), 45-50.
53. **Weiss, H. W., Koide, M. and Goldberg, E. D.** (1971): *Mercury in a Greenland ice sheet: Evidence of recent in put by man.* Science, 174, 692-694.
54. **Westöö, G.** (1966): *Determination of methylmercury compounds. I-Methylmercury compounds in fish.* Acta. Chem. Scand., 20, 2131-2137.
55. **Westöö, G.** (1967): *Determination of mercurj compounds in foodstufs. II-Determination of methylmercury in fish, egg, meat and liver.* Acta. Chem. Scand., 21, 1790-1800.

56. **Westöö, G.** (1968): *Determination of methylmercury salts in various kinds of biological materials.* Acta Chem. Scand., 22, 2277-2280.
57. **Westöö, G. and Rydalv, M.** (1970): *Methylmercury levels in fish caught march-1968-April-1970.* Var Fôda, 23, 179-185.
58. **Westöö, G.** (1973): *Methylmercury as percentage of total mercury in fish and viscera of salmon and sea trout of various ages.* Science, U.S.A. 181 (4), 567-8.
59. **Wobeser, G. A.** (1973): *Aquatic mercury pollution: Studies of its occurrence and pathologic effects on fish and mink.* Veterinary Science, 18 (41), 2365-B.
60. **Wood, J. M., Kennedy, F. S. and Rosen, G. G.** (1968): *Synthesis of methylmercury compounds by extracts of a methanogenic bacterium.* Nature, 220, 173-174.
61. **Wood, J. M.** (1971): *Environmental pollution by mercury.* Adv. Environ. Sci. U.S.A., 2, 39-56.