

A.Ü. Veteriner Fakültesi Farmakoloji ve Toksikoloji Kürsüsü

Prof. Dr. M. Şahin Akman

KARADENİZİN TÜRKİYE KIYI SULARINDA AVLANAN BALIKLARDA CİVA KALINTILARIYLA OLUŞAN KİRLENME DÜZEYİNİN ARAŞTIRILMASI

Yusuf Şanlı*

Selahattin Ceylan**

Determination of the mercurial pollution level in the various fish species of the Turkish coast of Black Sea

Summary: *The pollution due to mercurial residues was determined colorimetrically in 37 fish samples consisting of five species (Engraulis engrasicholus, Gadus euxinus, Trachurus trachurus, Mullus barbatus and Mugil Spp.) obtained from the Turkish coast of Black Sea between Ereğli and Trabzon.*

*All the samples were found to have mercurial residues. The tissue of samples contained total mercury residues in the concentration of 0.278 ± 0.134 p.p.m. Mean concentrations of the residue levels in the fish species were 0.470 p.p.m. (*T. trachurus*), 0.289 p.p.m. (*E. engrasicholus*), 0.272 p.p.m. (*G. euxinus*), 0.209 p.p.m. (*M. barbatus*), and 0.177 p.p.m. (*Mugil Spp.*).*

The highest residue concentration (0.348 p.p.m.) were observed in the samples obtained from the Samsun fishing region. It was followed by the samples of Sinop (0.334 p.p.m.), Trabzon (0.309 p.p.m.), Ordu (0.232 p.p.m.), and Ereğli (0.230 p.p.m.). The mercurial residue concentration in the tissue was appeared to increase depending on the age of fish species.

The results were discussed and it is concluded that the total mercury residues found in the fish samples seemed not to have a potential risk for public health.

* Doç. Dr., A.Ü. Veteriner Fakültesi, Farmakoloji ve Toksikoloji Kürsüsü, Ankara, Türkiye.

** Doç. Dr. A.Ü. Veteriner Fakültesi, Farmakoloji ve Toksikoloji Kürsüsü, Ankara, Türkiye.

Détermination le niveau de la pollution provenant des résidus du mercure dans certains espèces de poissons pêché dans lec côtes de la Mer Noire de La Turquie.

Résumé: Dans ce travail, on a recherché le niveau de la pollution provenant des résidus du mercure sur un total de 37 échantillons de poissons qui renferment des espèces d'*Engraulis engrasicholus*, de *Gadus euxinus*, de *Trachurus trachurus*, de *Mullus barbatus* et de *Mugil auratus* et *capito* et également provenant des régions du pêches de la Mer Noire situés entre Kdz. Ereğli et Trabzon.

La méthode colorimétrique de Laug et Nelson (26) modifié par Yung-hans, a été employé pour déterminer la concentration du mercure total dans le viande comestible de poisson.

On a déterminé que tout les échantillons de poissons impliquaientx le résidus du mercure et que le niveau moyen de la pollution est 0.278 ± 0.134 p.p.m. On a constaté aussi que les concentrations moyennes du mercure décroissent selon les espèces des poissons rangés comme suit: *Trachurus trachurus* (0.470 p.p.m.), *Engraulis engrasicholus* (0.289 p.p.m.), *Gadus euxinus* (0.272 p.p.m.), *Mullus barbatus* (0.209 p.p.m.), et *Mugil auratus* (0.177 p.p.m.). Le niveau moyen de la pollution calculé d'après les régions de pêches change-aint comme suit: Samsun (0.384 p.p.m.), Sinop (0.344 p.p.m.), Trabzon (0.309 p.p.m.), Ordu (0.232 p.p.m.) et Kdz. Ereğli (0.230 p.p.m.). D'autre part, on a observé que le niveau de résidu augmente à proportion de l'âge de poisson.

En conclusion, d'après les données scientifiques et des conclusions analytiques, ceci a mis en oeuvre que le niveau de la pollution déterminé dans les échantillons n'atteignait pas aux dimensions ayant un caractère de produire des effets défavorable au point de vue de la santé publique.

Özet: Bu çalışmada Karadeniz'in Ereğli, Sinop, Samsun, Ordu ve Trabzon kıyı sularında avlanan hamsi (*Engraulis engrasicholus*), mezgit (*Gadus euxinus*), istavrit (*Trachurus trachurus*), barbunya (*Mullus barbatus*) ve kefal (*Mugil auratus*, *M. capito*) türlerinden oluşan 37 adet balık nümunesinde civa kalıntılarının oluşturduğu kirlenme düzeyi araştırıldı.

Balık etindeki total civa yoğunluğunun belirlenmesinde Yung-hans tarafından modifiye edilen Laug ve Nelson'un kolorimetrik yöntemi (26) kullanıldı.

Analizi yapılan tüm balık nünunelerinde civa kalıntıları bulunduğu ve genel kirlenme düzeyinin ortalama 0.278 ± 0.134 p.p.m. olduğu belirlendi.

Balık türlerine göre ortalama civa yoğunluklarının istavrit (0.470 p.p.m.), hamsi (0.289 p.p.m.), mezigit (0.272 p.p.m.), barbunya (0.209 p.p.m.) ve kefal (0.177 p.p.m.) şeklinde değişim gösterdiği ; örnekleme bölgelerine göre ise Samsun (0.348 p.p.m.), Sinop (0.334 p.p.m.), Trabzon (0.309 p.p.m.), Ordu (0.232 p.p.m.) ve Ereğli (0.230 p.p.m.) sırasına göre dağıldığı hesaplandı. Civa kalıntıları birikiminin balıkların yağıyla orantılı bir biçimde arttığı gözlemlendi.

Bulunan sonuçlar literatür verileriyle karşılaştırıldı ve balık etlerinde belirlenen civa miktarlarının, bu balıkları tüketen insanlar için sağlık yönünden bir tehlike yaratmadığı konusuna varıldı.

Giriş

Civa, endüstriyel gelişme hızına koşut bir biçimde elektrokimya, klor-alkali, boya, ilaç, kâğıt, metalürji ve diğer birçok üretim dallarında giderek artan miktarlarda kullanılmaktadır. Yılda 9000 metrik ton dolayındaki dünya civa üretiminin 5000 metrik tonunun kullanma artığı olarak yeniden doğaya döndüğü; ayrıca 5000 metrik ton kadar civanın da doğal kaynaklardan dispersiyon ve erozyonla açığa çıktığı hesaplanmaktadır (9,12). Biyosfere dağılan civanın önemli bir bölümü de tarımda fungusid olarak kullanılan organik civa bileşiklerinden kaynağını alır. Genel olarak, endüstri ve tarımda tüketilen civa bileşiklerinin % 72 kadarının artıklar halinde doğaya terkedildiği sanılmaktadır (8).

Kara ortamını kirleten civa bileşikleri erozyon, rüzgâr, yağmur ve sel yardımıyla sürüklenerek dere, ırmak, göl ve denizlere taşınır. Ayrıca endüstriyel etkinliklerde ortaya çıkan artık ve atık maddeler, çoğu kez arıtma yapılmaksızın, sulara boşaltılır. Bu nedenlerle tüm dünyada su ortamı, karaya oranla daha büyük boyutlarda kirlenmektedir (22).

Toprakta, sedimentlerde ve suda bulunan madensel civa ve inorganik civa bileşikleri, bakteriyel etkinliklerden ileri gelen biyolojik metilasyon sonucunda, % 90'ı metilmerkürü olmak üzere, alkil-, alkoksil- ve aril-merkürü şekillerindeki organik civa bileşiklerine dönüşür. Ortamdaki civanın organik bileşikler halinde bulunuşu, kirlenmenin etkinliği ve sürekliliği açısından önemlidir. Çünkü organik civa bileşikleri, diğerlerine göre daha kolayca buharlaşarak doğada sürekli bir civa sirkülasyonuna neden olur (4, 27).

Su ekosistemindeki kirlenmeyi doğuran kimyasal madde artıkları yönünden civalı bileşiklerin katkısı önemlidir; çünkü civa, su ortamında daha kolay birikebilme yeteneğindedir, biyokimyasal değişimlerden de pek etkilenmez. Ekosistemdeki aktivitesi yüksek düzeydedir; milyonda bir kısım (1 p.p.m.) ve daha az miktarlarda bile bulunduğu koşullarda, canlılarda birikimi, sonucunda, kronik toksik etkilere yol açabilir (15). Kirletici kaynakların ortadan kalkması halinde, ortamda bulunan civa artıkları 10-100 yıl arasında değişen çok uzun bir süreç boyunca kalarak biyolojik etkisini sürdürebilmektedir (3).

Denizlere kadar taşınabilen civa artıkları fitoplanktonlar, zooplanktonlar ve organik maddeler üzerinde birikerek sudaki besin zincirinin ilk halkasına girer (9, 22): Planktonlarla beslenen kurtçuklar, deniz yumuşakçaları, balık larvaları ve küçük balıklardaki civa miktarı, biyomagnifikasyon dolayısıyla, giderek artar. Bu canlıları yiyerek yaşamını sürdüren büyük balıklar ve fokların vücudundaki civa yoğunluğu çok yüksek boyutlara varır (16). Su ekosistemindeki besin zinciri boyunca canlıların organizmasında artış gösteren civa kalıntıları, deniz ürünleriyle beslenen kuşlarda ve özellikle insanlarda binlerce katına ulaşır (5, 17): Balık vücudundaki civanın biyolojik yarı ömrü 200 gün dolayındadır; bu süre yılan balıklarında üç yıla kadar uzayabilir. Bu durum, civanın biyosferdeki canlılarda birikim gücünü ve neden biyomagnifikasyonla besin zinciri boyunca katlanarak yoğunlaştığını açıklar (11).

Canlıların vücudunda bulunan civa miktarı, çevredeki civa düzeyi ile doğru orantılıdır. Çevrede veya besin zincirinde meydana gelen bir civa artışı, ortamdaki canlılara kolaylıkla ve artarak yansıma yapar (19). Normal koşullar altında, doğal çevre ile canlılar arasında dengeli bir civa sirkülasyonu vardır; bu durumda canlıya özgü güven sınırını aşmayan bir "vücut civa yükü" şekillenir, dolayısıyla canlının yaşadığı ortamdaki civa değerlerinde bir değişme olmaması halinde, vücuttaki civa yükü de canlıya zarar vermeyecek düzeylerde tutulabilmektedir (5, 11, 17).

Civalı bileşiklerin çevre toksikolojisi açısından yarattığı ilk büyük olay, 1950 yılında Japonya'nın Minimata Kenti insanlarında 1000'den fazla kişinin zehirlenmesiyle dikkati çekmiştir. Bu nedenle, "Minimata hastalığı" adı verilen zehirlenme, civalı fabrika artıklarının Minimata Körfezi'ne dökülmesi ve halkın metilmerkürü ile bulaşık balıkları yemesiyle epidemi biçiminde ortaya çıkmıştır.

Daha sonra 1950-1960 arasında, İsveç'te bazı kara ve su kuşlarında populasyon azalmalarının civadan ileri geldiği saptanmış; kuşlardaki buna benzer civa kalıntılarıyla zehirlenme epidemileri Norveç, Finlandiya, İngiltere, Belçika, Hollanda ve Kanada gibi ülkelerde de görülmüştür (11, 22, 27). Son zamanlarda yapılan araştırmalarda (16, 18, 19, 24) birçok ülkede elde edilen su ürünlerinin, sudaki yoğunluğuna oranla 1000 kez, balık yiyerek beslenen kuş türlerinin ise balık vücudundakine göre 10 kezden fazla civa ile kirlendiği bildirilmektedir.

Bu araştırmada, Karadeniz'in Ereğli ile Trabzon arasında kaplayan kıyı sularında balıkçıların avladığı ve halkın beslenmesinde önemli olan balık türlerinde, çeşitli civa bileşiklerinin oluşturduğu total civa kalıntılarının yoğunlukları belirlenmiş ve civanın çevresel toksikoloji ve toplum sağlığı açısından getirdiği ve getirebileceği sorunların irdelenmesine çalışılmıştır.

Materyal ve Metot

Balık nünuneleri: Karadeniz'in kıyı kesiminde Ereğli, Sinop, Samsun, Ordu ve Trabzon balıkçıları tarafından avlanan, beş türden 37 balık nünunesi üzerinde çalışıldı. Hamsi (*Engraulis engrasicholus*), mezigit (*Gadus euxinus*), istavrit (*Trachurus trachurus*), barbunya (*Mullus barbatus*) ve kefal (*Mugil auratus*, *Mugil capito*) türlerinden oluşan nünuneler, başka bir araştırmamızla (1) ilgili olarak getirdiğimiz; türleri, yaşları ve avlanma yerlerinin açıklık ve derinliği belirlenmiş balıklar arasından seçildi.

Civa standardı: Tam olarak 0.5 g. civa tartılıp 10 ml. derişik nitrik asitte çözdürüldü; su ile 100 ml. ye seyreltildi. Bu stok çözeltiden 1 ml. alınarak üzerine 10 ml. derişik nitrik asit katıldıktan sonra su ile 1000 ml. ye seyreltildi. Böylece, 1 ml. de 5 mikrogram civa içeren çalışma standart çözeltisi hazırlandı.

Sülfürük asit (18 N): 250 ml. suya eşit hacimde derişik H_2SO_4 karıştırılarak soğutuldu; böylece yaklaşık 18 N sülfürük asit elde edildi.

Asetik asit (6 N): 35 ml. glasiyal asetik asit su ile 100 ml. ye seyreltilerek 6 N dolayında asetik asit çözelüsü hazırlandı.

Amoniyum hidroksit (9 N): 600 ml. derişik NH_4OH su ile 1000 ml. ye seyreltildi.

Hidroksilamin çözeltisi: 50 g. $NH_2OH \cdot HCl$ 100 ml. suda çözdürüldü.

Dithizon çözeltisi: 10 mg. difeniltiyokarbazon 100 ml. kloroformda çözdürüldü. Civanın ekstraksiyonunda kullanılmak üzere bu stok çözelti kloroformla 10 katı seyreltildi.

Permanganat: İnce toz halinde $KMnO_4$ kullanıldı.

Analizlerde, yukarıda belirtilen materyalden yararlanılarak, Yunghans'ın modifiye ettiği Laug ve Nelson Metodu (26) kullanıldı ve buna göre aşağıdaki prosedür izlendi:

10 g. balık eti 30 ml. su ile homojenize edildi. Nüme 250 ml. lik cam kapaklı bir Pyrex erlenmeyer balonuna aktarılıp üzerine 10 ml. 18 N H_2SO_4 ve 0.5 g. $KMnO_4$ ilave edildi. Balona 40 cm. uzunluğunda bir Liebig soğutucusu takıldı; hafif hafif kaynamaya bırakıldı. Kaynatma sürdürülürken, toplam miktarı 1.5 grama ulaşınca kadar, potasyum permanganat kısım kısım ilave edildi. Soğutucu, az bir miktar su ile balonun içine yıkandı ve beş dakika daha kaynatıldı. Soğutulduktan sonra, permanganatın rengi kayboluncaya kadar, damla damla $NH_2OH.HCl$ çözeltisinden- 1 ml. fazlasıyla- katıldı ve üzerine 2 ml. 6 N asetik asit ilave edildi.

Balondaki sıvı, hemen, 250 ml. lik bir ayırma hunisine alınıp balonun yıkama sularıyla hacmi 180 ml. ye tamamlandı. 10 ml. seyreltik dithizon çözeltisi ilâve edilip iki dakika kadar çalkalandı. Ayrılan kloroform tabakası, içinde 25 ml amonyak çözeltisi bulunan ikinci bir ayırma hunisine aktarıldı; kloroform tabakası küçük, kuru bir süzgeç kâğıdından süzüldü.

Bu şekilde elde edilen ve civa kalıntılarını içeren ekstrakt çözeltisi, kloroformla % 100 transmittans ayarlaması yapılmış, Beckman B model Spektrofotometrede 476 milimikronda okundu.

Standart eğrinin hazırlanması: Seyreltik civa standardından 0.5-4.0 ml. arasındaki miktarlarda alınıp üzerine 10 ml. 18 N H_2SO_4 , 1 ml. $NH_2OH.HCl$ çözeltisi ve 2 ml. 6 N asetik asit katılarak standartların bir serisi hazırlandı. Her biri 180 ml. ye seyreltildi; 10 ml. seyreltik dithizon çözeltisiyle çalkalanıp, bilinmeyende olduğu biçimde, işlem sürdürüldü. Bu şekilde standartlardan hazırlanan optik dansite eğrisi, civa içeriği bilinmeyen nünunelerin dithizonla yapılan ekstraktlarındaki civa ağırlığının hesaplanmasında kullanıldı.

Analizi yapılacak nümune yerine 50 ml. damıtık su kullanılarak, ayıraçlar için ayrıca kör analizler yapıldı. Nünunelerde belirlenen civa miktarlarından kör analizde elde edilen miktar çıkartılarak, nünunede bulunan civa yoğunluğu hesaplandı.

Bulgular ve Tartışma

Karadeniz'in Ereğli-Trabzon arasındaki avlanma yerlerinden örneklenen çeşitli yaşlardaki balıklarda civa bileşiklerinin kalıntıları yönünden yapılan analizler sonucunda, balıkların etlerinde belirlenen civa değerleri Çizelge 1'de görülmektedir. Civa düzeyleri, yaş doku temeline göre milyonda kısım (p.p.m.) veya bunun karşılığı olan bir kilogram ette miligram total civa olarak verilmiştir. Yaşla birlikte civa kalıntıları yoğunluğunun ne derecede değiştiğini incelemek için her nümunedeyi yaş belirlemesi yaptırılmıştır (2). Çizelge 1'deki total civa değerleri ile balıkların yaşları izlendiğinde, aynı balık türlerinde yaşla birlikte civanın vücuttaki birikiminin de artış gösterdiği anlaşılabilmektedir. Avlanma açıklık ve derinlikleriyle ilgili bilgiler, ölçümlere değil, balıkçıların ifadelerine dayandığı için; açıklık ve derinliğe göre balık vücudundaki civa kalıntılarının değişimi konusunda bir değerlendirme yapılmamıştır.

Analizlerde bulunan total civa değerlerinin balık türlerine göre minimal, maksimal ve ortalama miktarlarını gösteren Çizelge 2'ye bakıldığında civa ile kirlenme, genel olarak, istavrit, hamsi, mezgit, barbunya ve kefal sırasına göre azalmaktadır. Örneklemenin yapıldığı avlanma bölgeleri kirlenme düzeyi yönünden karşılaştırılırsa (Çizelge 3), balıklardaki civa kalıntılarının yoğunluğu Samsun, Sinop, Trabzon, Ordu ve Ereğli şeklinde bir azalış göstermektedir.

Analizi yapılan 37 balığın tümünde civa kalıntılarında rastlanmıştır. Bireysel değerlerden hesaplanan, civa ile genel kirlilik ortalaması 0.278 ± 0.134 p.p.m. olarak belirlenmiştir.

Son zamanlarda birçok ülkeye ait su ürünlerinin, avlandıkları suda bulunan civanın bin katını, balıkla beslenen kuşların da balıklarda bulunan civanın on katından fazlasını vücutlarında biriktirdiği ortaya çıkarılmıştır (16, 18, 19). Araştırmacılar (6, 12, 17), başta denizler ve iç sular olmak üzere, biyosferin endüstriyel artıklar ve tarımsal fungusidlerden kaynaklanan civa kalıntılarıyla önemli derecede kirlenmeye uğradığını belirtmektedir.

İsveç tatlı su balıklarında $0.07-4.45$ p.p.m., Baltık Denizi'nin ton balıklarında $0.14-0.77$ p.p.m., ringa, dil ve morinalarda $0.013-1.37$ p.p.m., İngiltere'de kıyı sularında avlanan aynı türden balıklarda da 2.5 p.p.m. ye kadar ulaşan düzeylerde civa kalıntıları saptanmıştır (11, 17). A.B.D.nde St. Clair, Detroit Irmakları ve Erie

Çizelge 1. Karadeniz'in Ereğli-Trabzon kıyı kesiminde avlanan balıkların etlerinde bulunan total civa miktarları

Sıra No.	Balık türü ve yaşı	Avlandığı yer	Avlanma açıklığı ve derinliği	Bulunan total civa (p.p.m. veya mg/kg)
1	Hamsi (1+++)	Samsun	1.5 mil, 20 kulaç	0.340
2	Hamsi (3)	Samsun	1.5 mil, 20 kulaç	0.400
3	Hamsi (2)	Ordu	5 mil, 30 kulaç	0.145
4	Hamsi (3)	Ordu	1.5 mil, 15 kulaç	0.210
5	Hamsi (2)	Trabzon	1.5 mil, 30 kulaç	0.165
6	Hamsi (3)	Trabzon	1.5 mil, 30 kulaç	0.475
7	Mezgit (1)	Ereğli	500-1500 m., 10 k.	0.200
8	Mezgit (3++)	Ereğli	1.5 mil, 15 kulaç	0.360
9	Mezgit (2)	Ereğli	1.5 mil, 15 kulaç	0.465
10	Mezgit (1+)	Sinop	1.5 mil, 20 kulaç	0.250
11	Mezgit (2)	Sinop	1 mil, 5-10 kulaç	0.325
12	Mezgit (1+++)	Sinop	1 mil, 10 kulaç	0.275
13	Mezgit (2++)	Samsun	2 mil, 20 kulaç	0.230
14	Mezgit (1+++)	Ordu	5 mil, 25 kulaç	0.325
15	Mezgit (1++)	Ordu	5 mil, 25 kulaç	0.225
16	Mezgit (1)	Ordu	1.5 mil, 20 kulaç	0.115
17	Mezgit (4)	Trabzon	2 mil, 30 kulaç	0.220
18	İstavrit (1+++)	Ereğli	1 km., 10 kulaç	0.400
19	İstavrit (1++)	Sinop	1 mil, 15 kulaç	0.470
20	İstavrit (1)	Samsun	3 mil, 40 kulaç	0.580
21	İstavrit (2)	Ordu	1.5 mil, 20 kulaç	0.320
22	İstavrit (2+)	Ordu	1.5 mil, 20 kulaç	0.550
23	İstavrit (2)	Trabzon	3 mil, 70 kulaç	0.500
24	Barbunya (1+)	Ereğli	50-100 m., 5 kulaç	0.075
25	Barbunya (2)	Ereğli	300 m., 10 kulaç	0.150
26	Barbunya (2+)	Ereğli	100 m., 5 kulaç	0.200
27	Barbunya (2+)	Sinop	1 mil, 10 kulaç	0.350
28	Barbunya (1+++)	Ordu	1000 m., 10 kulaç	0.110
29	Barbunya (2)	Ordn	1000 m., 10 kulaç	0.225
30	Barbunya (1)	Trabzon	1 mil, 20 kulaç	0.150
31	Barbunya (2)	Trabzon	1000 m., 15 kulaç	0.410
32	Kefal (1)	Ereğli	1.5 mil, 30 kulaç	0.050
33	Kefal (1+++)	Ereğli	1.5 mil, 30 kulaç	0.175
34	Kefal (2)	Samsun	3 mil, 35 kulaç	0.190
35	Kefal (2)	Ordu	1000 m., 10 kulaç	0.100
36	Kefal (1+)	Trabzon	500 m., 10 kulaç	0.200
37	Kefal (3)	Trabzon	1.5 mil, 30 kulaç	0.350

Çizelge 2. Karadeniz'in Ereğli-Trabzon kıyı kesiminde avlanan balıklarda türlere göre saptanan minimal, maksimal ve ortalama civa miktarları (p.p.m. veya mg/kg)

Balık türü	Minimal civa miktarı	Maksimal civa miktarı	Ortalama civa miktarı
Hamsi	0.145	0.475	0.289
Mezgit	0.115	0.465	0.272
İstavrit	0.320	0.580	0.470
Barbunya	0.075	0.410	0.209
Kefal	0.050	0.350	0.177

Çizelge 3. Karadeniz'in Ereğli-Trabzon kıyı kesiminde avlanan balıklarda, örnekleme bölgelerine göre saptanan minimal, maksimal ve ortalama civa miktarları (p.p.m. veya mg/kg)

Bölge	Minimal civa miktarı	Maksimal civa miktarı	Ortalama civa miktarı
Ereğli	0.050	0.465	0.230
Sinop	0.250	0.470	0.334
Samsun	0.190	0.580	0.348
Ordu	0.150	0.500	0.309

Gölü balıklarında civa yoğunluğunun 5 p.p.m. ye ulaşabildiği anlaşılmıştır (24). 1970'de A.B.D.nde 1 p.p.m. den fazla civa içerdiği saptanan 12.5 milyon kutu ton balığı konservesi imha edilmiştir (13). Yine A.B.D. nde sığ sulardaki balıklarda 0.05-0.21 p.p.m., açık deniz balıklarında da 0.25-4.78 p.p.m. civa bulunmuştur (18). Kanada'nın Atlantik Okyanusu kıyılarındaki balıklarında 0.02-1.00 p.p.m. ve tatlı su balıklarında da 0.5 p.p.m. dolayında civa kalıntılarının varlığı belirlenmiştir (7). Avustralya'da ise kıyı sularının balıklarında 1.14 p.p.m. ye ulaşan miktarlarda civa saptandığı bildirilmiştir (13). Fransa'nın Atlantik Okyanusu ve Akdeniz kıyılarından avlanmış ve dondurulmuş veya konserve edilmiş ton, som ve köpek balığı nünunelerinde 0.21-1.145 p.p.m. arasında civa kalıntıları ölçülmüştür. Akdenizden alınan balık örneklerinin Atlantik Okyanusundakilere göre 2-3 katı daha fazla civa ile kirlenmiş olduğu; bunlardan % 10'unun insan sağlığına zarar verecek derecede; % 23 kadarının da Fransa'nın uyguladığı 0.7 p.p.m. lik tolerans limiti ölçüsünde civa ile kirlendiği anlaşılmıştır (6).

Türkiye'de on yıl öncesine kadar bilim adamları çevre kirlenmesine ilişkin çalışmalara yeteri ölçüde yer vermemekte iken, özellikle son yıllarda besin maddeleri, hava, su ve su ürünlerinin kimyasal maddelerle kirlenmesi ve toplum sağlığına yansıyan olumsuz etkileri üzerinde oldukça yoğun bir biçimde durulmaya başlanmıştır. Civa kalıntılarıyla ilgili olarak, Karadeniz ve Sakarya Nehri'nden avlanan balıklarda yapılan bir çalışmada (20) kefal, istavrit, kılıç ve minekop balıklarında % 37 oranında bir kirlenmenin varlığı saptanmış; analizi yapılan nünunelerin % 12.7'sinde 1.2 p.p.m. yi aşan düzeyde organik civa kalıntıları bulunmuştur. Şanlı'nın (23) Akdeniz'in İskenderun Körfezi-Antalya Körfezi arasını kapsayan kıyı sularında avlanan 10 tür balık ve karideslerde yaptığı analizlerde total civaya % 100, metilmerkürüye % 100, etilmerkürüye ise % 61.6 oranında rastlanmıştır. Saptanan civa kalıntılarıyla genel kir-

lenme düzeyi ortalaması 0.345 p.p.m., organik civa bileşiklerine ait değerlerin ortalaması ise 0.310 p.p.m. olarak belirlenmiştir. Bildirilen bu değerler, bizim Karadeniz'e ait balık türlerinde belirlediğimiz ortalama değer olan 0.278'den anlamlı sayılabilecek derecede yüksektir.

Su ekosistemindeki kimyasal madde kalıntılarının yaratabileceği tehlike iki yönlüdür: Toksik maddeler belli bir düzeye ulaştığında, öncelikle, içinde bulunduğu ekosistemin biyolojik dengesini etkiler; canlıların yaşama ve beslenme ortamını bozarak su ürünlerinin azalmasına neden olur. İkinci tehlike olarak, biyolojik magnifikasyon sonucunda balıkların vücudunda daha yüksek düzeylerde yoğunlaşan kirlenici toksik maddeler, beslenme yoluyla toplum sağlığında olumsuz etkilere veya kronik ve hatta akut zehirlenmelere önder olur.

Denizdeki fitoplanktonlar organik ve inorganik civa bileşiklerine karşı aşırı ölçüde duyarlıdır (10). Suda 0.06 p.p.m. yoğunluğunda civa tuzlarının varlığı halinde bütün fitoplankton türlerini öldürür (14). 0.1 p.p.b. organik civa kirliliği ise diatomelerde ve çoğu fitoplanktonlarda üremeyi durdurur, fotosentezi azaltır (10). Fotosentezin azalması, fitoplanktonların azalmasına ve su ortamında oksijen yetmezliğine yol açar (14).

Deniz suyunda bulunan 0.003 p.p.m. miktarında civa, birçok balıkta ölçülebilir düzeyde toksik etkiler yapabilmektedir. Civanın balıklar için sudaki LC_{50} yoğunluğunun 0.82 p.p.m. olduğu, yani bu düzeyde civa içeren suda yaşayan balıklarda bir hafta içinde % 50 ölüm şekillendiği belirlenmiştir (25). Organik civalı bileşiklerin balık yaşamı için kendi başına doğurduğu tehlikeye koşut olarak, organik klorlu insektisidler ve poliklor bifenil bileşikleri gibi yaygın kirlenicilerle birlikte bulunması halinde sinerjik bir etkisi vardır (17).

Besinleriyle uzun süre metilmerkürü şeklinde civa alan insanlarda, kandaki civa yoğunluğu 0.1-0.2 p.p.m. ye ulaştığında birçok kişide zehirlenmenin ilk sinirsel belirtileri görülmüştür (19). Sağlıklı insanların kanında ortalama 0.006-0.012 ppm. arasında civa bulunabilmektedir (12). İlk zehirlenme belirtilerini gösteren kişilerin kanlarındaki civa değerlerinin bu miktarın 100 katını aşması gerektiği belirlenmiştir. Metilmerkürü şeklinde total 0.13 mg. civa içeren balıktan haftada üç kez 150 g. yiyen sağlıklı bir insanın kanındaki ve saçlarındaki civa yoğunluğu beş katına yükselmektedir (11). 10

p.p.m. dolayında metilmerkürü ile kirlenmiş balıktan her hafta 350 g. yiyen kişiler, 500 gün sonra civa ile zehirlenmenin ilk belirtilerini göstermekte ve başlangıçtan 800 gün sonrasında da ölümlere neden olmaktadır (3). Metilmerkürünün bir yıl süre ile besinlerle birlikte alınmasıyla sinirsel bozukluklara yol açabilen en küçük günlük dozunun 0.3 mg olduğu belirlenmiştir (17). Japonya'nın Minimata Kentinde, tipik zehirlenme belirtileri göstermemekle beraber, gebeliği sırasında civa ile kirli balıklardan fazla miktarlarda yediği saptanan 400 anneden doğan çocukların 20'sinde mental gerilik, konvülsiyonlar ve serebral felçle kendini gösteren beyin hasarı ortaya çıkmıştır (19,21). Bu nedenle, özellikle alkilmerkürü bileşiklerinin insanlarda fetal, genetik ve karsinogenik etki olasılığının varlığı da gözden kaçırılmamalıdır.

Özellikle kapalı denizler ve iç sular, kirlenmeyi kolaylaştıran tellürik ve organik maddeler bakımından zengindir; pH yönünden uygundur ve kimyasal kirleticilerden arınma olanakları azdır. Öte yandan, birçok endüstriyel etkinlikler bu tür su kesimleri dolaylarında yoğunlaşmıştır. Akdeniz ve Karadeniz gibi denizler için bu etmenleri dikkate almak gerekir.

Sonuç olarak, Karadeniz'in Ereğli-Trabzon arasındaki beş avlanma bölgesinden sağlanan sınırlı sayıdaki beş tür balık üzerinde total civa kalıntıları yönünden yaptığımız bu çalışmada, analizi yapılan balık türlerinin henüz toplum sağlığına zarar verecek boyutlarda civa kalıntılarını içermediği, ancak civa ile kirlenmenin, Akdeniz'de olduğu gibi, Karadeniz'in su ürünlerinde de yaygın bir düzeyde varlığı anlaşılmıştır.

Literatür

- 1- Akman, M. Ş., Ceylan, S., Şanlı, Y., Gürtunca, Ş. ve Akşiray, F. (1978): *Karadeniz'de avlanan balıklarda ve bu balıklardan elde edilen balıkyağı ve ununda klorlu hidrokarbon insektisid rezidülerinin araştırılması*. T.B.T.A.K. Yayınları No: 401, VHAG Serisi No: 11.
- 2- Akşiray, F. (1954): *Türkiye deniz balıkları tayin anahtarı*. İ.Ü. Fen Fak. Hidrobiyoloji Araştırma Enst. Yayınları, Sayı: 1, Pulhan Matbaası, İstanbul.
- 3- Aubert, M. (1975): *Probleme du mercure en Méditerranée*. *Revue Intern. Océanogr. Méd.* 37-38, 215-231.

- 4- **Beckert, W. F. et al** (1974): *Formation of methylmercury in a territorial environment*. Nature, 249 (5458), 574-575.
- 5- **Ceylan, S., Şanlı, Y. ve Şener, S.** (1977): *Pestisidlerin getirdiği ekolojik sorunlar*. Vet. Hek. Dern. Derg., 47 (2), 41-52.
- 6- **Cumont, G. et al.** (1972): *Contamination des poissons de mer par le mercure*. Revue Intern. Océanogr. Méd. 28, 95-127.
- 7- **Breeman, H. C. and Horn, D. A.** (1972): *Total mercury and methyl-mercury content of the American Eel (Anguilla rostrata)*. J. Fish Res. Board Can., 30, 454-456.
- 8- **Goldwater, L. Y.** (1971): *Mercury in the environment*. Sci. Amer., 224 (5), 15-21.
- 9- **Hammond, A. L.** (1971): *Mercury in the environment: Natural and human factory*. Science, 171, 788-789.
- 10- **Harriss, R. C., White, D. B. and MacFarlane, R. B.** (1970): *Mercury compounds reduce photosynthesis by plankton*. Science, 170, 736-737.
- 11- **Holden, A. V.** (1973): *Mercury in fish and shellfish. A review*. J. Food Technol., 8, 1-25.
- 12- **Krenkel, P. A.** (1971): *Report international conference on environmental mercury contamination*. Water Research Pergamon Press, 5, 1121-1122.
- 13- **Neuhaus, j. W. G. et al.** (1973): *Mercury and organochlorine pesticides in fish*. Med. J. Aust., 1, 107-110.
- 14- **Nuzzi, R.** (1972): *Toxicity of mercury to phytoplankton*. Nature, 237, 38-40.
- 15- **Rappe, A.** (1972): *Pesticides et oiseaux de proie*. Bulletin des Naturalistes Belges, 53 (6), 293-308.
- 16- **Rappe, A.** (1973): *Influence de la pollution par le mercure sur les populations d'oiseaux*. L'Oiseaux et R.F.O., 195-204.
- 17- **Rappe, A.** (1973): *Pollution par le mercure et sante publique*. Journal de Pharmacie de Belgique, 28, 265-277.
- 18- **Rivers, j. R., Pearson, j. E. and Schultz, C.** (1972): *Total and organic mercury in marine fish*. Bull. Environ. Contamin. Toxicol., 8, 257-266.

- 19- **Skerfving, S. M. D.** (1972): *Mercury in fish. Some toxicological consideration.* Fd. Cosmet. Toxicol., 10, 545-55.
- 20- **Sungur, T.** (1973): *Su ürünlerinde civa rezidüleri konusunda bir araştırma.* A.Ü. Tıp Fak. Mec., 26 (1), 142-154.
- 21- **Sungur, T.** (1973): *Bitkisel besinlerimizde civa rezidüleri konusunda bir araştırma.* A.Ü. Tıp Fak. Mec., 26 (1), 117-128.
- 22- **Şanlı, Y.** (1976): *Su ürünlerinin civa ile kirlenmesi ve ortaya çıkan sağlık sorunları.* A.Ü. Vet. Fak. Derg., 23 (1-2), 186-200.
- 23- **Şanlı, Y.** (1979): *Türkiye'nin Akdeniz sahillerinde avlanan kıyılarımıza bağımlı ekonomik bazı balık türleri ile karideslerde total civa ve organik civa bileşikleri rezidü düzeylerinin karşılaştırılması.* T.B.T.A.K. Proje No: VHAG-274 (Yayınlanmadı).
- 24- **Turney, G.** (1971): *The mercury pollution problem in Michigan and Lower Great Lakes Area, A summary of information and action program Michigan Water Research Commission.* Report for the Subcommittee on Energy, Natural Resources and Environment of the Senate Commerce Committee, Hearing on mercury contamination at Mt. Clemens, Michigan.
- 25- **Weir, P. A. and Hine, C. E.** (1970): *Effects of various metals on behavior of conditioned gold fish.* Arch. Environ. Hlth., 20 (1), 45-50.
- 26- **Welcher, F. j.** (1963): *Standard methods of analysis,* Vol. II B. D. van Nostrand Company, Inc., Princeton, New Jersey, 2142-2143.
- 27- **Wood, j. M.** (1971): *Environmental pollution by mercury.* Adv. Environmental Sci., 2, 39-56.

Yazı 21. 12. 1979 günü alınmıştır.