

A. Ü. Veteriner Fakültesi Farmakoloji ve Toksikoloji Kürsüsü
Prof. Dr. M. Şahin Akman

**KARADENİZ'DE AVLANAN BALIKLARDA VE BU
BALIKLARDAN ELDE EDİLEN BALIKYAĞI VE UNUNDA
KLORLU HİDROKARBON İNSEKTİSİD REZİDÜLERİNİN
ARAŞTIRILMASI***

M. Şahin Akman Selahattin Ceylan*** Yusuf Şanlı****
Şükrü Gürtunca***** Fethi Akşiray*******

**Determination of the organochlorine insecticide residues
in the various fish species obtained from Black Sea, and the
fish oil and fish flour samples manufactured by the Fish
Oil and Fish Flour Factory at Trabzon**

Summary: In this research, the residue levels of organochlorine insecticides were determined in 7 fish species including *Engraulis encrasicolus*, *Gadus euxinus*, *Mugil auratus*, *Mullus surmuletus*, *Mullus barbatus*, *Trachurus trachurus*, *Scophtalmus maoticus*, and in mussel samples obtained from the fishing region of Black Sea between Karadeniz Ereğlisi to Trabzon. In addition, the samples of fish oil and fish flour were also analysed for their residue contents. Totally 280 samples were surveyed between April-1974 to June-1975.

It was concluded from the results that the order of incidence and levels of the residues are DDT derivatives, BHC isomers, dieldrin, aldrin and endrin.

The ratio of incidence of the residue types in all the samples were calculated as DDT 100 %, BHC 100 %, dieldrin 96.4 %, aldrin 95.4 % and endrin 51.5 %.

Mean concentrations of the organochlorine insecticide residues based on the wet tissue of the fish samples were found at the following levels:

Total DDT: 0.281 ± 0.055 p.p.m., Total BHC: 0.074 ± 0.0013 p.p.m., Dieldrin: 0.032 ± 0.0022 p.p.m., Aldrin: 0.013 ± 0.0007 p.p.m., and Endrin: 0.009 ± 0.00001 p.p.m..

* Bu araştırma Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu tarafından desteklenmiştir (Proje No. VHAG-191).

** A.Ü. Veteriner Fakültesi Farmakoloji ve Toksikoloji Kürsü Profesörü.

*** Aynı Kürsü'de Doçent.

**** Aynı Kürsü'de Dr. Asistan.

***** Aynı Kürsü'de Profesör.

***** 1.Ü. Fen Fakültesi Hidrobiyoloji Araştırma Enstitüsü Dr. Uzmanı.

The residue contents of the manufactured fish oil and fish flour samples were calculated as DDT: 26.558 ± 6.2680 p.p.m., BHC: 4.171 ± 1.8949 p.p.m., Endrin: 4.703 ± 2.8820 p.p.m., Dieldrin: 2.550 ± 0.9598 p.p.m., Aldrin: 0.100 ± 0.3914 p.p.m. for the fish oil samples, and DDT: 2.120 ± 0.8994 p.p.m., BHC: 0.309 ± 0.1517 p.p.m., Dieldrin: 0.216 ± 0.0834 p.p.m., Endrin: 0.025 ± 0.0142 p.p.m. and Aldrin: 0.005 ± 0.0006 p.p.m. for the fish flour samples.

Özet: Bu çalışmada Karadeniz'de Karadeniz Ereğlisi ile Trabzon arasında uzanan kıyı şeridinden sağlanan hamsi, mezgit, kefal, tekir-barbunya, istavrit, kalkan balıkları ve midyeler ile Trabzon Balıkyağı ve Unu Fabrikasında üretilen balıkyağı ve ununda klorlu hidrokarbon insektisidlerinin rezidü düzeyleri araştırılmıştır. 1974-1975 dönemi içeren analizlerde 280 numunede belirlenen klorlu hidrokarbon insektisidleri miktar ve insidens yönünden aşağıdaki sırayı izlemektedir: DDT türevleri, BHC izomerleri, dieldrin, aldrin ve endrin. Numunelerde rezidülerin insidensi DDT % 100, BHC % 100, dieldrin % 96.4, aldrin % 95.4 ve endrin % 51.5'dir. Balık etinde bulunan ortalama insektisid yoğunluğu p.p.m. olarak DDT türevleri toplamı: 0.281 ± 0.055 , BHC izomerleri toplamı: 0.074 ± 0.0013 , dieldrin: 0.032 ± 0.0022 , aldrin: 0.013 ± 0.0007 , ve endrin: 0.009 ± 0.00001 'dir. Fabrikasyon balıkyağında DDT: 26.558 ± 6.268 , BHC: 4.171 ± 1.8949 , dieldrin: 2.120 ± 0.9598 , aldrin: 0.100 ± 0.3914 , endrin: 4.703 ± 2.8810 . Fabrikasyon balık ununda ise DDT: 2.120 ± 0.8994 , BHC: 0.309 ± 0.1517 , dieldrin: 0.216 ± 0.0834 , endrin: 0.025 ± 0.0142 ve aldrin: 0.005 ± 0.0006 düzeyinde bulunmuştur.

Giriş

Ülkemizde besinlerin ne ölçüde pestisidlerle kirlendiği gereği kadar araştırılmamıştır. Pestisidlerin bitkisel ve hayvansal besinlerle deniz ürünlerindeki rezidü yoğunluğunun belirlenmesi, alınacak önlemler açısından da zorunlu duruma gelmiştir. Hem yalnız insan ve hayvan sağlığı bakımından değil, doğal denge ve ekonomi yönünden de gereklidir. Bu çalışmada güdülen amaç, halkın beslenmesinde ve ihracatta önemli bir yer tutan balıklarda klorlu hidrokarbon insektisidlerle kirlenmenin düzeyini bulmak ve ileride doğabilecek yan etkileri önleme bakımından alınabilecek önlemlere ışık tutmaktır.

Literatür Bilgisi

Klorlu hidrokarbon insektisidleri canlıyapıda çeşitli metabolik değişmelerden geçmektedir. Bunların ortak özellikleri, ya ana bileşik biçiminde ya da metabolitlerine dönüştükten sonra canlıyapıda birikebilmeleridir. DDT dehidroklorinasyonla türevi olan DDE (1,1-dichloro-2,2-bis (p-chlorophenyl) ethylene) ile asetik asid türevi olan DDA (Bis-p-chlorophenyl acetic acide)'ya metabolize olur. DDT'nin metabolizmasında, balıklarda, bağırsak mikroflorasının önemi büyüktür ve bu yolla bileşik detoksifikasyona uğrar (28, 42). DDT'nin toksisitesi lipofilik özellikleriyle ilgili olduğu için DDA, DDT metabolizmasının son ürünü olarak kabul edilir (40).

Yine canlıyapıda metabolizma sonucunda aldrin epoksidi olan dieldrin biçimine ve heptaklor da epoksidasyonla heptaklor epoksidi biçimine dönüşmektedir (18). Siklodienlerdeki bu epoksidasyon olgusu mikrozomal oksidazların etkinliğinin bir sonucudur (16).

Klorlu hidrokarbon insektisidleri yağda çözündüklerinden canlıyapıda da çokluk yağ dokusunda birikmektedir. Biriken DDT düzeyi alınan miktara ve bunun alınma süresine bağlıdır. Balıklar, aldıkları DDT'nin % 50'sini 30 gün süreyle vücutlarında alıkoyabilmektedir. Dieldrini ise ancak iki haftada tümcek atabilmektedirler. İstiridyeler, yaşadıkları sudakinden 70.000 kez daha çok insektisid rezidüsünü vücutlarında biriktirebilmektedirler (39).

Biriken DDT sürekli olarak daha zararsız bir metabolit olan DDE'ye çevrilir ve bu da DDT ile birlikte toplanır. Yağ dokusundaki DDT + DDE yoğunluğu belli bir düzeye ulaşma eğilimindedir, bu durum yüksek dozlarda bir yılda oluşur. Bu düzeye erişilince alınan miktarla atılan ya da metabolize olan miktar birbirine eşittir. BHC izomerlerinden beta bileşiği vücutta daha kolay birikir. BHC izomerlerinin birikmesi beta, alfa, gamma ve biriktikleri dokular da yağ, böbrek, beyin, kas, karaciğer sırasına göre azalış gösterir (40). Klordan, DDT, endrin, heptaklor ve toksafen vücut yağdokusunda aldrin ve dieldrine göre daha az birikmektedir. Deneysel insektisid yedirilmesinden sonra 20 haftadan daha uzun bir süre içinde aldrin, dieldrin ve DDT rezidüleri vücutta kalabilmektedir. Aldrin birikmeden önce vücutta dieldrine oksidlenmektedir (16, 29). Bazı klorlu hidrokarbon insektisidleri arasındaki etkileşim yağ dokusundaki birikmeyi etkilemektedir. Örneğin DDT ile, dieldrin ve heptaklorun birikmesi depresyona uğrar ve daha önce birikmiş olan dieldrin oranı düşer. DDT'nin siklodienlerin birikmesi üzerindeki bu etkisi detoksifikasyona katılan anzimlerin uyarılması ile ilgili olduğu sanılmaktadır.

Sulardaki insektisid rezidüleri genellikle çözünmez; süspansiyon durumunda organik maddelerde, sedimentlerde, çamurda, çürüme artıklarında ve planktonlarda tutunur. Bu yolla besin zincirine girerek suda yaşayan omurgasızlarla balıklarda kolaylıkla birikebilirler. Özellikle balıklar klorlu hidrokarbon insektisidlerini vücutlarında yoğunlaştırırlar. Balıklardaki insektisid yoğunluğu sulardakinin 1.000-10.000 katını bulabilir. Sularda bakteriler ve planktonlarda tutunan DDT, balıklara kadarki besin zincirinde, balıklarda en yüksek yoğunluğu bulur. Balıklarla beslenen canlılarda ise daha yüksek düzeye ulaşır (41). Sudaki canlılarda rezidü birikimiyle ilgili önemli faktörler arasında, insektisidin sudaki çözünürlüğü, hayvanın türü, yağ içeriği ve alınma zamanı sayılabilir. Suda çözünürlüğü çok az olan bile-

şikler balıklarda yağda yüksek düzeyde bulunur (7). Balıkların lindanın sudaki oranının 1×10^2 katını, toksafen'in 1×10^4 katını ve DDT'nin de 1×10^6 katını yapılarında yoğunlaştırdıkları belirlenmiştir (10). DDT'nin yoğunluğu bakımından bazı balık türleri arasında da farklı özelliklerin bulunduğu ortaya çıkarılmıştır (27). Bu bakımdan balığın iriliği de etkili olmaktadır. DDT'nin sudan canlıyapıya geçmesinde en küçük balıklar daha elverişli bulunmakta ve bu elverişlilik balık irileştikçe azalmaktadır (27). Denemede en küçük Mosquito balığı en büyüğüne oranla ortalama dört kat DDT yoğunluğu kazanabilmekte ve en büyük Mosquito balığı da 100 gr alabalığından daha çok DDT biriktirebilmektedir. Ayrıca DDE, DDT rezidüleri (DDT, DDD, DDE) arasında tatlısu balıklarında deniz balıklarındakine oranla daha az düzeyde bulunan bir bileşiktir. Körfezlerde avlanan deniz balıklarında toplam DDT rezidülerinin % 24-35'i DDE iken, kıyı sularında avlananlarda DDE oranı % 61-73'e çıkmaktadır. Deniz suyunun % 0.15 oranındaki tuzluluğu balıklarda DDT, DDD ve DDE birikmesini düşürmekte ve bu düzeydeki tuzluluk DDE ve DDD'den çok DDT birikmesine yol açmaktadır (29).

Kalıcı insektisidlerin yaygın olarak kullanılması sonucunda çeşitli fiziksel ve biyolojik yollarla ekosistem içinde taşındıkları uzun süredir izlenmektedir. Klorlu hidrokarbon insektisidleri toprak, su ve besinleri trilyonda orandan milyonda orana kadar kirletirler. Kirlenmenin düzeyi, toplulukların yerleşme durumu ve meteorolojik koşullara göre değişir. DDT'nin yayılışı tıpkı radyoaktif serpintilerle olduğu üzere rüzgâr ve sularla olmaktadır. Fakat öbür kimyasal kirleticiler gibi pestisid rezidüleri de fotoşimik oksidasyon, hidroliz, mikroorganizma, bitki ve topraktaki canlıların oluşturduğu biyoşimik degradasyon sonucunda azalmaktadır.

Insektisidler toz biçiminde uygulanırsa özellikle rüzgârla uzaklara taşınır. Hele uygulama yüksekten olursa çok küçük partiküller havada kalarak her yana sürüklenebilir. Eskimolarda, Kuzey Kutpundaki ayıbalıklarında ve Güney Kutpundaki Adelaide penguenlerinde bile DDT'nin varlığı belirlenmiştir. Bunun nedeni deniz suyu ve buzların havadan presipitasyon yolu ile bulaşmasıdır (36, 41, 43). Fakat su sisteminde ve özellikle denizlerde ölçülebilir miktarda insektisid bulunan yerler, kıyı şeritleri, ırmak haliçleri ve yakın yöreleridir. San Francisco Körfezine San Joaquin Irmağı yolu ile yılda ortalama 1900 Kg organik klorlu insektisid karışımı ve Mexico Körfezine de Mississippi yoluyla 10.000 Kg insektisid sürüklenmektedir. Denize ulaşan bu insektisidler aşırı seyreltmeyle belirlenebilir olmaktan çıkarlar (45). Denizde DDT rezidüleri kısa sürede 75-100 m derinliğe iner, sonra ya-

vaş yavaş dibe çöker. Organik maddenin sedimentasyonu DDT rezidülerini suyun üst katmanlarından siler. DDT ve türevlerinin suda çözünmemesi organik öğlerle birleşmesine yol açar. DDT'nin deniz dibine taşınması için dört yıl gerekmektedir (44).

Sudaki canlılar, yaşamları süresince büyük oylumda suyu süzme durumunda olduklarından inektisid rezidülerini kolayca emerler. Bu nedenle düzenleyici fizyolojik süreçleri bozular. *Cylindrotheca closterium* adlı deniz diatomesi ortamdan 265 kez daha çok DDT alabilmektedir. Arizona Kanalı'ndaki *Cladophora* ve *Ptamogeton* adlı alg ve su bitkisi üzerindeki araştırmalar su bitkilerinin çabucak DDT'yi tutabildiğini belirlemiştir. Giderek su bitkilerinin ortamın kirlenmesinde gösterge olabileceği de ileri sürülmüştür. Michigan Gölü faunası araştırmalarında aşağıdaki ilginç sonuçlar elde edilmiştir: Sedimentlerdeki DDT düzeyi 0.014 p. p. m., *Pentoporeia affinis* (Amphipoda) 0.41 p. p. m., balıklarda 3.35-5.60 p. p. m. ve balık yiyen kuşlarda yağda 2441 p. p. m. ve beyinde 21 p. p. m. Bir başka sığ su faunası araştırmasında da besin zincirindeki DDT yoğunluğu aşağıdaki oranlarda bulunmuştur: Suda 1.0 p. p. b., planktonlarda 70 p. p. b., balıklarda 15 p. p. m. ve domuz balığı yağında 800 p. p. m. (15).

Pestisid rezidüleri hava, toprak ve su ortamındaki biyolojik sistemlerde doğal olguların ve çevre koşullarının bir gereği olarak besin zinciri boyunca sürekli bir dolaşım içindedir. Pestisidlerin doğadaki bu dolaşımını Fishbein (12) çok anlamlı bir tablo ile belirtmektedir (Şekil 1).

Göl ve körfez sularına uygulanan DDT'nin etkisine karşı balık ve pavuryaların çok duyar olduğu gözden kaçmamış, tehlikenin avlanmadan daha büyük olduğu açıklanmıştır. DDT tek bir popülasyona değil, bütün türlere etkimektedir. Reprodüksiyonu zayıflatmakla türlerin ortadan kalkmasına yol açabileceği ileri sürülmektedir (43). Balıkların BHC, aldrin, dieldrin ve öteki klorlu hidrokarbonlara da dayanıklılıkları çok azdır. Bunlar akarsu ya da göle yüksek yoğunlukta akıtılırsa balıklar büyük kitleler halinde öürler (41). Balık, istiridy ve karideslerdeki bir araştırmada organik klorlu inektisidlerin bunlardaki toksisitesi çoktan aza doğru endrin, p, p'-DDT, dieldrin ve toksafen sırasını izlediği vurgulanmıştır (17). *Rasbora heteromorpha* balığında inektisidlerin LD₅₀ dozları Tablo 1'de gösterilmiştir (5)

Balıklarda ve balıklarla beslenenlerde görülen üreme yetersizlikleri inektisidlerin kronik toksik etkisini açıkça ortaya koymaktadır. New York'da Lake George'da *Salvelinus namaycys* kuşağının tükenmesi DDT ile ilgili üreme yetersizliğine bağlanmıştır. Bu balığın

Tablo 1

Insektisid	20°C'de LD ₅₀ yoğunluğu (p.p.m.)	Zehirlilik eşiği (p.p.m.)	
p,p'-DDT	0.013		
o,p'-DDT	0.03		
Lindan (% 98)	0.075	0.045	0.013
Heptaklor (% 98)	0.098	0.05	0.03
Endosülfan (% 2)	0.00009	0.000014	0.000003
	24 saat	48 saat	

ergin dişilerinde ve yumurtalarında yüksek düzeyde DDT bulunmuştur. Yumurtadaki DDT düzeyinin 2.95 p. p. m. yi aşması yavrulardaki mortaliteyi arttırmaktadır. Maine'deki Sebago Lake'de de *Salmo salar* neslinin yokolması yine DDT'den ileri gelmiştir (13). *Salvelinus fontinalis* deneyleriyle 24 saat süreyle 0.1-0.3 p. p. m. DDT'nin etkisiyle aşağı ısıda tutulan balıklarda lateral çizgi sinirlerinde aşırı hipersansibilenin oluştuğu görülmektedir (6). Bu balıkta soğuk ortamda DDT ısı blokajı yeteneğini değiştirerek kuyruğun itici refleksini zayıflatmaktadır. Ayrıca santral sinir sistemini etkilemekle balığın kaçma ve saklanma yeteneğini azaltmaktadır. Balığın biyolojik yapısını oluşturan fizyolojik sistemin işleyişine etkimekle çevreye uyumları bozulmaktadır. Yine de rezidülerin deniz canlıları için yarattığı tehlikeler henüz yeterince aydınlanmış sayılmaz. Pestisidlerin etkileşimleri ile ekolojik açıdan doğurduğu sonuçlar konusunda da bilgiler yeterli olmaktan uzaktır (31). Pestisidlere dirençsiz türler ilk planda yaşamlarını yitirir, sonra bu türlerle beslenenlerde azalma meydana gelir. Doğal düşmanların yokolmasıyla, başka türlerin çoğalışı hazırlanır ve çevrenin biyolojik dengesi bozulur (31, 41). DDT düzeyi 10 p. p. m. olduğunda fitoplanktonlardaki fotosentez engellenir (39). Laboratuvar kültürü sonuçlarına göre alg sınıfı fitoplanktonlar milyarda birkaç kısım DDT ile fotosentez azalması gösterirler (46). Yeşil alg ve deniz diatomesi karışık kültürüne katılan DDT ve poliklorbifenillerin, fitoplanktonlarda tür kompozisyonunu bozduğu ve dolayısıyla ekosistemi kötü ve olumsuz yönde etkilediği anlaşılmıştır (32). Bakteri ve planktonlarda yoğunlaşan DDT, bunlarla beslenen yengeç ve karideslere aktarılır. Balıklarda yoğunluğu ise binlerce kata ulaşır ve balıkçıl kuşlarda daha da artar. Bu durum evcil hayvanlarda ve insanlarda da geçerlidir. Bugün, dünyada hemen hemen DDT kontaminasyonuna maruz kalmamış insan yok denecek denli azdır. Besinler yoluyla insanlara geçen pestisid rezidülerinin % 70-85'i klorlu hidrokarbonlardır (11).

Kalıcı insektisidlerin kullanımı çeşitli bilimsel, teknik ve yasal yollarla denetlenmektedir. Dünya Gıda ve Tarım Örgütü (FAO),

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Avrupa Konseyi gibi uluslararası kuruluşlar bu alanda etkinlik göstermektedir. İnekstisidlerin tolerans düzeylerine göre, tüketilen ve ticareti yapılan besinlerde denetim yapan ülkeler başlıca A. B. D., Avustralya, Batı Almanya, Belçika, Finlandiya, Fransa, Hollanda, İsveç, İngiltere, İtalya, Japonya, Kanada, Peru, Polonya ve Sovyetler'dir (14). FAO ve WHO tarafından klorlu hidrokarbonlar için belirlenen ve insanların birgünlük besinleriyle almalarında sakınca olmadığı bildirilen miktarlar aşağıdaki Tablo II'de belirtilmiştir.

Tablo II

Klorlu hidrokarbon inekstisidi	mg/Kg-gün	Klorlu hidrokarbon inekstisidi	mg/Kg-gün
Aldrin	0.0001	Heptaklor	0.0005
Dieldrin	0.00001	Klordan	0.001
DDT	0.01	Lindan	0.0125

Çeşitli ülkelerin uyguladığı tolerans düzeyleri de p. p. m. olarak Tablo III'de gösterilmiştir. Bunlar arasında görülen ayırım farmakolog, toksikolog ve yasal örgütler arasındaki görüş ayrımının bir yansımasıdır.

Tablo III

Klorlu hidrokarbon inekstisidi	A.B.D.	B. Alm	Holl.	İtalya	Kanada	Sov.
Aldrin	0.05	0.00	0.1	0.2	0.1	0.00
Dieldrin	0.05	0.00	0.1	0.2	0.1	0.00
DDT	1.0	1.0	1.0	1.0	7.0	0.5
Heptaklor	0.00	0.00	0.1	0.2	0.1	0.00
Klordan	0.3	0.00	0.1	0.2	0.3	0.00
Lindan	10.0	2.0	2.0	2.0	10.0	-

Pestisid olarak çevrede kısa bir ömre sahip olanların seçilmesi ve kullanılması da önlemler arasında sayılır. Şekil II, DDT'den başka besin örgüsüne geçen DDD ve DDE'yi kapsayan, doğada canlı ve cansız ortamda bulunan miktarları belirtmektedir (12).

Materyal ve Metod

Analiz materyali olarak Karadeniz Ereğlisi, Sinop, Samsun, Ordu ve Trabzon av kesimlerinde avlanan 280 balık ve midye numunesi kullanılmıştır. Balıkyağı ve balık unu numuneleri ise Et ve Balık Kurumu Trabzon Balıkyağı ve Balık Unu Fabrikası'ndan sağlanmıştır. Nisan-1974 ile Haziran-1975 tarihleri arasında sürekli olarak bölgeye

gidilerek, av mevsimine göre hamsi (*Engraulis encrasicolus*), mezgit (*Gadus euxinus*), kefal (*Mugil auratus*, *Mugil capito*), tekir (*Mullus surmuletus*) barbunya (*Mullus barbatus*), istavrit (*Trachurus trachurus*) ve kalkan (*Scophthalmus maoeticus*) olmak üzere çeşitli boy ve yaşta balık numuneleri ile midye numuneleri alınmıştır. Kesimlere göre numune sayısı ise şöyledir: Karadeniz Ereğlisi: 46, Sinop: 46, Samsun: 50, Ordu: 55 ve Trabzon: 60 balık ve 23 balıkyağı ve balık unu. Türlerle göre toplam analiz sayısı da hamsi 21, mezgit 50, kefal 54, tekir-barbunya 41, istavrit 47, kalkan 15, midye 29, balıkyağı 22 ve balık unu 11'dir.

Numunelerin yeterli ve homojen olması için balıkçılarla işbirliğine gidilerek bahğin yerli adı, avlandığı gün ve yer, avlandığı açıklık ve derinlikler belirlenmiştir. Tür tür polietilen torba içinde Et ve Balık Kurumu'nun Soğuk Depo'larında dondurulup, buzla korunarak frigorifik kutu içinde A. Ü. Veteriner Fakültesi Farmakoloji ve Toksikoloji Kürsüsüne taşınmış ve -20°C 'da derin dondurucuya konmuştur. Balıkların yaş ve tür tayini (4) yapıldıktan sonra analiz materyali hazırlanarak analizleri gerçekleştirilmiştir. Midye numuneleri ise balıkçıların dip ağlarından ve kıyı kesiminden alınmıştır. Balıkyağı ve unu numuneleri yunus, istavrit ve hamsiden elde edilmiş yağ ve unudur. Midyeler üzerinde duruşumuzun nedeni, bunların larva döneminden sonra yer değiştirmemeleri ve dolayısıyla insektisid rezidülerini daha iyi yansıtabileceği düşüncesidir.

İnsektisid standartları: Arı insektisid standartları olarak aldrin, dieldrin, endrin, p, p'-DDE, o, p'-DDT, p, p'-DDT, alfa BHC ve gamma-BHC (lindan) numuneleri Dünya Sağlık Örgütü (Cenevre)'nden sağlanmıştır. Bu standartlardan aşağıdaki standart çözelti seyreltmeleri hazırlanmıştır:

a) İnce-tabaka kromatografisinde Rf değerlerinin belirlenmesinde kullanılacak olan insektisidlerin n-heksandaki mikrolitrede 1 mikrogramlık ayrı ayrı çözeltisi (Standart A çözeltisi).

b) İnce tabaka kromatografisinde teşhis ve miktar ölçümünde kullanmak için bütün insektisidleri bir arada tutan, n-heksan'da mikrolitrede 0.01 -1.00 mikrogramlık çözelti (Standart B çözeltisi).

c) Gaz-likid kromatografide insektisidlerin alıkoyma zamanının ölçümü için her insektisidin n-heksan'daki mikrolitrede 100 pikogramlık çözelti (Standart C çözeltisi).

d) Gaz-likid kromatografide teşhis ve miktar tayini için bütün insektisidleri bir arada tutan, n-heksan ile hazırlanmış ve mikrolitre-

de 25 pikogram-1 nanogram arasındaki çözeltileri (Standart D çözeltisi).

Ayırma ve çözücüler: Gümüş nitrat-fenoksietanol ayırıcı, Florisil (60-100 U. S. mesh Schuhardt ve B. D. H.), alüminyum oksid-G, heksan, n-heksan, n-heptan pure, petrol eteri, diklormetan, anhidr sodyum sülfat (Merck). Bütün çözücüler damıtıldıktan sonra insektisid rezidüsü yönünden gaz-kromatografide denetlenmiştir.

Aygıtlar: Gaz-likid kromatografi aygıtı (Pyc-Unicam, Model 104, Ni⁶³ electron capture detektörlü). Recorder (Philips, PM 8000 model 1 mV yazıcı). Gaz kromatografi kolonu (100-120 mesh Gas-Chrom Q üzerine % 3 OV-17 ile hazırlanıp 300°C'da ön ısıtması firmaca yapılmış, 1.5 m. 4 mm. iç çaplı spiral cam paket kolon). İnce-tabaka kromatografi aygıtı (TLC) ve ekleri (Pleuger).

Numunelerin analize hazırlanması: Klorlu hidrokarbon insektisid rezidüleri yağ dokusunda biriktiğinden yağdan ekstrakte edilerek tayin edilirler. Bu nedenle numunelerin önce yağ ekstraksiyonlarının yapılması koşulu vardır. Bundan dolayı balıkların iç organları çıkarıldı ve midyeler açılıp iç kısımları alındı. Homojenizasyondan sonra 10 gr homojenizat alınıp cam havanda anhidr sodyum sülfatla toz edildi. Soxhlet kapsülüne konup Soxhlet aygıtında 100 ml heksanla 1 saat süreyle yağ ekstraksiyonu yapıldı. Çözücü uçurulduktan sonra her numunenin yağ oranı belirlendi. 250 mg'dan daha az yağ numuneleri olduğu gibi, fazla olanlardan ise 250 mg yağ ayrılarak kolon kromatografisi işlemi için hazırlandı. Balık unu numunelerinden 10 gr alınarak Soxhlet ekstraksiyonuyla yağları ayrıldı. Balıkyağı numunelerinden ise 250 mg tartılıp kolon kromatografisi yapıldı.

Kolon kromatografisi: Yağda çözülmüş bulunan klorlu hidrokarbon insektisid rezidülerinin yalıtılması ve analizin daha sonraki belirleme ve tayin basamağında engelleme yapan kirliliklerin ortadan kaldırılması amacıyla kolon kromatografisi uygulanmıştır.

Önce 130°C'da etüvde 5-8 saat bırakılıp etkinlik kazandırılan, sonra da % 0.5 damıtık su katılarak bölümsel etkisizlik durumuna getirilen 60-100 mesh Florisil'den her kolon için 25 gr alınarak dibinde küçük bir cam pamuğu paketi bulunan 200 x 400 mm musluklu cam kolona dolduruldu. Florisil katmanının üzerine 1-1.5 cm kalınlığında anhidr sodyum sülfat konup üzerine yine cam pamuğu katmanı yerleştirildi. Kolona 50 ml petrol eteri ve 50 ml metilen klorür karışımı katılıp ön yıkama yapıldı (9, 19, 21, 30).

İnsektisid rezidülerinin yağdan yalıtılması: Ekstrakte edilmiş yağ numunelerinden 250 mg ya da daha az miktarda alınarak 1-2 ml ılık

petrol eterinde eritilip kolona aktarıldı. Kolonun altına 500 ml oylumunda Kuderna-Danish yoğunlaştırıcısının toplama balonu yerleştirildi. Petrol eterinde % 15 metilen klorür tutan 250 ml elüsyon sıvısı, toplama balonuna 5 ml/dk hızında akacak biçimde geçirilerek elüsyon gerçekleştirildi (61).

Elüsyonla elde edilen, yağ ve kirlilikten temizlenmiş biçimde insektisid rezidülerini tümcek tutan elüsyon sıvısı, Kuderna-Danish evaporatif yoğunlaştırıcısında ben-maride kaynatılarak oylumu 2 -3 ml'ye ininceye kadar uçuruldu ve bölümlü konik santrifüj tüpüne aktarıldı. 15 ml oylumundaki tüpe 10 ml'ye kadar n-hexsan katıldı. Böylelikle gaz ve ince-tabaka kromatografisine uygulanmak üzere insektisid rezidülerini tutan son ekstrakt elde edildi.

Gaz-likid kromatografi : Gaz-kromatografya insektisid rezidülerinin teşhis ve tayininde aygıt aşağıdaki koşullarda çalıştırılmıştır:

- İnjeksiyon bölümünün ısısı: 200°C
- Kolon fırınının ısısı: 190°C
- Detektör fırınının ısısı: 300°C
- Taşıyıcı gaz ve akış hızı: N₂, 75 ml/ dk.
- Pulse space: 150 mikro saniye
- Attenuation: 5 x 10²
- Backing off range: X 100
- Recorder kartının dönüş hızı: 5 mm/ dk.

Yukarıdaki koşullar sağlandıktan sonra aygıt 48 saat süreyle çalıştırılıp analiz kolonu koşullandırıldı ve durağan çalışma düzenine geçirildi. Sonra standart C çözeltisinden ayrı ayrı 1 mikrolitre miktarda bir çok kez injekte edilerek her insektisidin çalışma koşulları içindeki alıkoyma zamanı ortalaması bulundu (Tablo IV).

Tablo IV

Klorlu hidrokarbon insektisidi	Alıkoyma zamanı	
	Dakika	Saniye
Alfa-BHC	4	19
Gamma-BHC	5	48
Aldrin	9	19
p,p'-DDE	23	03
Dieldrin	23	03
Endrin	28	46
o,p'-DDT	34	45
p,p'-DDT	45	50

Standart kromatogramların hazırlanması : Standart D çözeltisi seyreltmelerinden 25 pikogram-1 nanogram arasında çeşitli yoğunluklarda

25-50 pikogramlık aralıklarla bir sıra injeksiyon yapılarak kromatogramları çizdirildi. Şekil III'de bu kromatogram serisinden 100×10^{-12} gr (100 pikogram) miktarındaki insektisidlerin kromatogramı görülmektedir. Böylece hazırlanan kromatogramlar, daha sonra numunelerin analizlerinde elde edilen kromatogramlardaki insektisid rezidülerinin teşhis ve tayininde kullanılmıştır.

Numunelerdeki insektisid rezidülerinin tayini: Numunelerden elüsyon yoluyla hazırlanan son ekstraktan gaz-kromatografa 1 mikrolitre injekte edilerek kromatogramda tepeciklerin biçimlenmesi için geçen alikoyma zamanlarına göre insektisidin kimliği belirlendi. Tepecikler triangule edilerek alanları bulundu ve standart kromatogramlardaki aynı insektisidin tepecik alanlarıyla karşılaştırılmasından numunedeki insektisid rezidülerinin miktarları pikogram olarak elde edildi. Rezidülerin p. p. m. yoğunlukları da aşağıdaki formülden yararlanılarak bulundu.

$$T = \frac{W}{S} \quad \begin{array}{l} T = \text{p. p. m. olarak numunedeki rezidü miktarı.} \\ W = \text{İnjekte edilen 1 mikrolitre numune ekstraktındaki insektisidin mikrogram ağırlığı.} \\ S = \text{İnjekte edilen 1 mikrolitre ekstraktta bulunan numunenin gr olarak ağırlığı.} \end{array}$$

Formül insektisidin yağdaki yoğunluğunu verir. Yağın karşılığı et oranı gözönüne alınarak yalın bir orantı yoluyla etteki rezidü düzeyi bulunabilir. Şekil IV, V, VI, VII, ve VIII balık ve balık unu numunelerinde belirlenen insektisidlere değgin gaz-likid kromatografi ile elde edilen kromatogramlardan örnekler sergilemektedir.

İnce-tabaka kromatografisi: 20x20 cm büyüklüğündeki plakalar 0.250 mm kalınlıkta alüminyum oksid-G ile örtülüp 100°C 'da 1 saat etüvde bırakılarak etkinleştirildi. Her insektisid için Standart A çözeltisinden 1 mikrolitre uygulanarak, n-heksan ya da n-heptan ile developman yapıldı ve gümüş nitrat-fenoksietanol ayırıcı püskürtülüp kurutuldu. Kısa dalga U. V. ışığıyla lekeler belirtildi. Her insektisidin n-heptan ya da n-heksandaki Rf değerlerinin ortalaması saptandı (2, 25, 26).

Son ekstrakt ben-maride ısıtılarak n-heksan'ın oylumunun 0.04 ml'ye inmesi sağlandıktan sonra, bu kalıntı kılcal cam pipetle plakaya tümcek tek leke biçiminde uygulandı. Yine aynı plakaya Standart B çözeltisi seyreltmeleri (0.01-10 mikrogram) bir sıra durumunda uygulanıp developman ve leke belirtilmeleri yapıldı. Developman ve belirtilmeleri yapılan standart insektisid lekeleriyle numuneye değgin lekelerin Rf değerleri karşılaştırılarak rezidülerin kimliği belirlendi. Leke alanı ve renk belirginlikleri bakımından yapılan karşılaştırmayla da

numunedeki insektisid rezidülerinin yoğunlukları ortaya kondu. Plakaya uygulanan numune miktarı gözönüne getirilerek rezidü düzeyleri p. p. m. olarak bulundu (1, 2, 22).

Gaz-likid kromatografide, tek kolonla çalışma koşullarında, dieldrin ve p, p'-DDE'nin alkoyma zamanı eşit olduğundan bu iki insektisid tek tepelik biçiminde ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle bu iki insektisidin kimliğinin belirlenmesi ve düzeylerinin bulunması ince-tabaka kromatografisindeki çözümlere dayandırılmıştır. Her numunedeki insektisid rezidülerinin hem gaz-likid kromatografisi ve hem de ince-tabaka kromatografisi ile çözümlenmesi, kimliğinin belirlenmesi ve düzeyinin bulunması açısından bize analizden denetimi olanağını sağlamıştır.

Bulgular

Bulgular istatistik açıdan değerlendirilerek insektisid rezidülerinin ortalama düzeyleri ve standart deviasyonları belirlendi ve balıkların tutulduğu kesimlere, balık türlerine, yaş öbeklerine, balıkyağı ve ununa, ayrıca her bölgeye göre kirlilik ya da bulaşma düzeyleri ortaya çıkarıldı.

Çeşitli rezidü tiplerinin bütün numunelerdeki insidensi DDT ve BHC türevleri % 100, dieldrin % 96.4, aldrin % 95.4 ve endrin % 51.5 olarak bulunmuştur.

Insektisid rezidüsü yoğunluğuna göre bütün kesimlerde en çok kirliletiçi durumda olan DDT türevleridir. Bunu da sırayla BHC izomerleri, dieldrin, aldrin ve endrin izlemektedir. Yine kesimlere göre etteki total insektisid düzeyleri ortalamasından en kirli kesimin Ordu (0.425 p. p. m.) olduğu, bunu da Trabzon (0.423 p. p. m), Karadeniz Ereğlisi (0.403 p. p. m.), Sinop (0.362 p. p. m.) ve Samsun (0.357 p. p. m.)'un izlediği (Tablo V) ilgi çekmektedir.

Balık türlerindeki ortalama total klorlu hidrokarbon insektisid rezidüsü yoğunluğu yaş doku temeline göre yine p. p. m. olarak hamsi 0.746, istavrit 0.713, tekir-barbunya 0.460, midye 0.393, kalkan 0.305, mezgit 0.210 ve kefal 0.184'dür (Tablo VI). Bütün türlerdeki insektisid rezidüleri çoktan aza doğru DDT, BHC, dieldrin, aldrin ve endrin (ya da endrin ve aldrin) biçiminde sıralanmaktadır.

Yaş öbeklerine göre bulunan oranlardan istatistik açıdan rezidü yoğunluğunun yaşla arttığı görülmektedir (Tablo VII). Balıkların tutulduğu kesimler gözönüne alınarak yapılan değerlendirmede, kıydan olan açıklık ve derinlik yönünden rezidü düzeylerinde önemli bir ay-

Tablo V: Karadenizde avlanan çeşitli balık türlerinde tesbit edilen klorlu hidrokarbon insektisid rezidülerinin avlanma kesimlerine göre genel kirlilik düzeyleri (p.p.m.)

İNSEKTİSİD.	NUMUNE CİNSİ	BALIK NUMUNELERİNİN AVLANDIĞI KESİMLER				
		Kdz EREĞLİSİ	SİNOP	SAMSUN	ORDU	TRABZON
TOPLAM DDT TÜREVLERİ	ette	0.284 ± 0.0422	0.034 ± 0.0423	0.241 ± 0.0431	0.288 ± 0.0393	0.285 ± 0.1239
	yağda	8.660 ± 1.124	7.738 ± 1.152	6.711 ± 0.7416	8.388 ± 71.55	9.082 ± 1.1300
TOPLAM BHC TÜREVLERİ	ette	0.065 ± 0.0025	0.078 ± 0.0106	0.071 ± 0.0067	0.075 ± 0.0100	0.080 ± 0.0102
	yağda	2.155 ± 0.2048	2.583 ± 0.2751	2.384 ± 0.1482	2.669 ± 0.2969	2.360 ± 0.1698
ALDRİN	ette	0.012 ± 0.0001	0.015 ± 0.0023	0.013 ± 0.0015	0.014 ± 0.0020	0.012 ± 0.0009
	yağda	0.446 ± 0.0444	0.555 ± 0.0769	0.429 ± 0.0616	0.495 ± 0.0556	0.409 ± 0.0463
ENDRİN	ette	0.011 ± 0.0273	0.008 ± 0.0024	0.007 ± 0.0022	0.008 ± 0.0017	0.012 ± 0.0080
	yağda	0.361 ± 0.0815	0.290 ± 0.0985	0.252 ± 0.0748	0.288 ± 0.0589	0.374 ± 0.0926
DİELDRİN	ette	0.031 ± 0.0579	0.027 ± 0.0055	0.025 ± 0.0050	0.040 ± 0.0050	0.034 ± 0.0042
	yağda	1.027 ± 0.1905	0.988 ± 0.1548	0.782 ± 0.1113	1.344 ± 0.1537	1.110 ± 0.1303
TOTAL İNSEKTİSİD DÜZEYİ	ette	0.403	0.362	0.357	0.425	0.423
	yağda	12.649	12.094	10.558	13.184	13.335

TABLO VI.
Karadenizde avlanan balıklarda tesbit edilen klorlu hidrokarbon insektisid residülerinin
balık türlerine göre genel kirlilik düzeyi (p.p.m.)

BALIK TÜRLERİ	İNSEKTİSİDLER										TOTAL İNSEKTİSİD	
	Toplam DDT		Toplam BHC		Aldrin		Endrin		Dieldrin			
	ette	yağda	ette	yağda	ette	yağda	ette	yağda	ette	yağda	ette	yağda
Hamsi	0.645 ±0.0863	14.942 ±0.4804	0.466 ±0.0010	1.328 ±0.2380	0.0096 ±0.0002	0.290 ±0.0576	0.018 ±0.0039	0.434 ±0.0650	0.027 ±0.0074	0.656 ±0.1264	0.745	17.645
Mezgit	0.114 ±0.0116	5.773 ±0.4115	0.056 ±0.0050	3.137 ±0.2955	0.610 ±0.0002	0.581 ±0.0561	0.006 ±0.0021	0.312 ±0.0157	0.024 ±0.0050	1.014 ±0.1448	0.210	10.812
Kefal	0.100 ±0.0080	4.122 ±0.5086	0.054 ±0.0040	2.252 ±0.2490	0.011 ±0.0001	0.481 ±0.0664	0.003 ±0.0001	0.123 ±0.0422	0.016 ±0.0021	0.663 ±0.0799	0.184	7.941
Tekir- Barbunya	0.282 ±0.0399	7.154 ±1.0552	0.100 ±0.0145	2.078 ±0.3245	0.015 ±0.0023	0.319 ±0.0344	0.014 ±0.0096	0.117 ±0.0366	0.049 ±0.0070	1.244 ±0.1866	0.460	10.912
İstavrit	0.513 ±0.0547	12.075 ±0.9574	0.105 ±0.0153	2.172 ±0.1912	0.015 ±0.0029	0.356 ±0.0384	0.017 ±0.0028	0.425 ±0.0794	0.064 ±0.0082	1.464 ±0.1556	0.713	16.486
Kalkan	0.212 ±0.0519	7.752 ±1.4118	0.053 ±0.0106	2.053 ±0.2850	0.011 ±0.0022	0.479 ±0.0662	0.006 ±0.0021	0.210 ±0.1108	0.023 ±0.0053	0.482 ±0.1792	0.305	10.976
Midye	0.247 ±0.0565	9.949 ±2.3045	0.082 ±0.0069	3.433 ±0.2664	0.018 ±0.0018	0.767 ±0.0764	0.019 ±0.0045	0.748 ±0.1001	0.027 ±0.0057	1.102 ±0.2100	0.393	15.992

TABLO VII.
Karadenizde avlanan çeşitli balık türlerinde tesbit edilen klorlu hidrokarbon insektisid rezidülerinin yaş gruplarına göre genel kirlilik düzeyleri (p.p.m.)

YAŞ GRUPLARI	İNSEKTİSİDLER										TOTAL İNSEKTİSİD	
	Toplam DDT		Toplam BHC		Aldrin		Endrin		Dieldrin		ette	yağda
	ette	yağda	ette	yağda	ette	yağda	ette	yağda	ette	yağda		
0-2 yaş arası	0.210 ±0.0047	6.319 ±1.245	0.045 ±0.0008	1.923 ±0.0387	0.010 ±0.0001	0.399 ±0.0717	0.005 ±0.0002	0.183 ±0.0774	0.025 ±0.0077	0.724 ±0.1987	0.295	9.548
2-3 yaş arası	0.143 ±0.0025	6.230 ±1.130	0.061 ±0.0009	3.034 ±0.5138	0.011 ±0.0019	0.517 ±0.0691	0.002 ±0.0004	0.131 ±0.145	0.019 ±0.0048	0.777 ±0.1911	0.236	10.689
3-4 yaş arası	0.260 ±0.0502	9.357 ±1.224	0.086 ±0.1533	3.683 ±0.6964	0.016 ±0.0031	0.648 ±0.1396	0.010 ±0.0030	0.445 ±0.1204	0.034 ±0.0070	1.289 ±0.2156	0.406	15.422
4-5 yaş arası	0.377 ±0.0708	9.767 ±1.977	0.087 ±0.0200	2.647 ±0.3074	0.017 ±0.0033	0.543 ±0.1000	0.013 ±0.0124	0.353 ±0.1095	0.030 ±0.0063	0.922 ±0.1643	0.524	14.232
5 yaş ve daha büy.	0.425 ±0.1281	12.400 ±3.909	0.092 ±0.0171	2.872 ±0.3535	0.023 ±0.0047	0.747 ±0.1035	0.023 ±0.0075	0.839 ±0.2828	0.045 ±0.0138	1.369 ±0.4122	0.608	18.227

rım bulunmamıştır. Balıkların rezidü bakımından yaz ve sonbaharda daha yüklü oldukları görülmektedir.

Balkyağı numunelerinde klorlu hidrokarbon insektisid düzeyi 38.082 p. p. m., balık ununda da 2.675 p.p. m. olarak bulunmuştur. Yunus balığından elde edilen yağ ve un numunelerinde ötekilere oranla çok yüksek miktarda insektisid rezidüsü bulunduğu ortaya çıkarılmıştır (Tablo VIII). Bizim balık numunelerinden elde ettiğimiz yağlarda ise total insektisid rezidü düzeyi 12.439 p. p. m.'dir.

Tablo VIII

Balkyağı ve unu numunelerinde bulunan klorlu hidrokarbon insektisid rezidülerinin genel kirlilik düzeyi (p.p.m.)

Klorlu hidrokarbon insektisidi	Genel kirlilik düzeyi	
	Un	Yağ
Toplam DDT türevleri	2.120 ± 0.8994	26.558 ± 6.2680
Toplam BHC türevleri	0.309 ± 0.1517	4.171 ± 1.8949
Aldrin	0.005 ± 0.0006	0.100 ± 0.3914
Endrin	0.025 ± 0.0142	4.703 ± 2.8820
Dieldrin	0.216 ± 0.0834	2.550 ± 0.9598
Total insektisid düzeyi	2.675	38.082

Bütün balık türlerinde yağ doku temeline göre bulunan total klorlu hidrokarbon insektisid rezidü yoğunluğu ise 0.409 p. p. m. (Tablo IX)'dir.

Tablo IX

Karadenizde avlanan çeşitli balık türlerinde bulunan klorlu hidrokarbon insektisid rezidülerinin genel kirlilik düzeyi (p.p.m.)

Klorlu hidrokarbon insektisidi	Genel kirlilik düzeyi	
	Et	Yağ
Toplam DDT türevleri	0.281 ± 0.055	8.193 ± 0.414
Toplam BHC türevleri	0.074 ± 0.0013	2.425 ± 0.107
Aldrin	0.013 ± 0.0007	0.463 ± 0.024
Endrin	0.009 ± 0.00001	0.313 ± 0.037
Dieldrin	0.032 ± 0.0022	1.045 ± 0.021
Total insektisid düzeyi	0.409	12.432

Tartışma ve Sonuç

Klorlu hidrokarbon insektisidleri kalıcı nitelikleri dolayısıyla çevre kirlenmesinde en çok payı olan bileşiklerdir. Bunların rezidüleri besin örgüsü boyunca giderek yoğunluk kazanmaktadır. Balıklar da biriken oranlarının bilinmesi suyun kirliliğini yansıtır. Balıklar önemli bir besin kaynağı olduğundan yüklü oldukları klorlu hidrokarbon insektisid miktarlarının yine bilinmesi gerekir.

Klorlu hidrokarbonlar Türkiye'de en çok kullanılan insektisidlerdir. İlk sırayı DDT doldurmakta, bunu BHC, aldrin, dieldrin ve endrin izlemektedir. Bu durum başka ülkelerde de görülmektedir. Örneğin A. B. D.'de besinlerde en yaygın biçimde bulunan klorlu hidrokarbon insektisid rezidüleri, çokluk 0.01-10 p. p. m. düzeyinde olmak üzere, DDT türevleri, BHC izomerleri, dieldrin, aldrin, endrin, heptaklor epoksid ve toksafendir (11, 14, 15). Analizlerin sonucunda elde edilen veriler Karadeniz'in açık seçik biçimde klorlu hidrokarbon insektisidleriyle kirlenme durumunu sergilemektedir. Kirlenmenin mevsimle ilgili değişmelerini, balıkların tür ve yaşa göre rezidü yoğunluklarının ayrımını istatistik açıdan ortaya koyabilecek düzeydedir. Balıkların avlandığı kesimlere göre rezidü yoğunlukları önemli olarak nitelenmeyecek ayrımdadır. Karadeniz Ereğlisi'nden Trabzon'a kadar uzanan kıyı şeridinde kirliliğin genel olarak aynı düzeyde olduğu söylenebilir. Çünkü balıklarda ette en yüksek total insektisid yoğunluğu (Ordu 0.425 p. p. m.) ile en düşük yoğunluk (Samsun 0.357 p. p. m.) arasındaki ayırım çok küçüktür. Çeşitli balık türlerinde bulunduğu klorlu hidrokarbonların etteki yoğunluğu en az ve en çok aşağıdaki düzeyler arasında değişmektedir (p. p. m. olarak):

DDT türevleri:	0.100-0.645	Dieldrin :	0.016-0.064
BHC türevleri:	0.053-0.466	Aldrin :	0.010-0.096
		Endrin :	0.003-0.019

Bu sonuçlar başka ülkelerdeki araştırma sonuçlarıyla karşılaştırılarda daha aşağı düzeyde kalmaktadır. A. B. D.'de 1965-1967 arasında yapılan balık analizlerinde 0.000-49.1 p. p. m. DDT (27); Büyük Göller bölgesinde 1967-1968'deki analizde de balıklarda ortalama 45 p. p. m. DDT ve 2 p. p. m. dieldrin bulunmuştur (18). Michigan Gölü'nde tutulan dört tür balıkta, en yüksek DDT rezidüsü yağda saptanmıştır. Etteki ortalama total DDT rezidü düzeyi levrekte 3.9 p. p. m., ringada 9.9 p. p. m., alabalıkta 17.4-67.3 p. p. m. ve som balığında da 5.4-67.0 p. p. m. olarak belirtilmiştir (37). Kanada'da ringa balığı yağında 7-17.0 p. p. m. DDT kompleksi, 0.1 p. p. m. dieldrin ve 11.0 p. p. m. de PCB bulunmuş, soğuk olan bu ülkede ilkbaharda sonbahardakine oranla yağda rezidü miktarının yüksek olduğu belirtilmiştir (3). Yunus balığı yağında 8.0 p. p. m. DDT kompleksi, 4.0 p. p. m. PCB ve dieldrin bulunduğu vurgulanmıştır. Kuzey Atlantik balina yağında 40.0 p. p. m. DDT kompleksi ve 7.0 p. p. m. de PCB saptanmıştır. (3).

İsveç'in Batı Kıyıları'nın Baltık Denizi'ne oranla daha az kirli olduğu açıklanmıştır. Batı Kıyıları'nda oran midyede 1, morinada

1, köpek balığında 1.5 ve balıkyığında 2.1 p. p. m. iken, Baltık'da midyede 6, morinada 19, ringa balığında 19, yunus balığında 96 ve balıkyığında da 16 p. p. m.'dir (20). Hollanda kıyılarında *Sterna sandvicensis* ve bu balığın yediği balıklarda 10 yıllık bir araştırmada hepsinde 0.01-0.30 p. p. m. düzeyinde DDT kompleksi, ayrıca dieldrin, telodrin, endrin ve PCB bulunduğu ortaya çıkarılmıştır (23). Levrekte 4-138.0 p. p. m., yunus balığı yağında 220 p. p. m. ve sazanda bütün dokuda 4.52 p. p. m.'e kadar varan yoğunluklar belirlenmiştir. (43), DDT bakımından. Avustralya'da deniz balıkları etinde 0.084 p. p. m. DDT, 0.042 p. p. m. dieldrin, kabuklularda ise 0.135 p. p. m. DDT ve 0.064 p. p. m. dieldrin saptanmıştır (35). Genel olarak bütün deniz balıklarında ortalama DDT yoğunluğunun 0.5 p. p. m. olduğu ileri sürülmektedir (12).

Trabzon Balıkyığı ve Unu Fabrikası'ndan sağlanan yağ numunelerinde DDT düzeyi 26.558 p. p. m.'dir Bu fabrikada yağ üretiminde yunus balığı, hamsi ve istavrit'den yararlanılmaktadır. DDT düzeyinin bir hayli yüksek oluşunun nedeni yunus balığı yağındaki düzeyin yüksek oluşuyla ilgilidir. Fakat yunus balığı yağında başka araştırmalarda 96.0 ve 200.0 p. p. m. DDT'nin de saptandığı gözden ırak tutulmamalıdır (23, 43). Yunus balığı dışında hamsi ve istavrit yağında DDT oranı 2.40-18.40 p. p. m. arasında değişmektedir. Çeşitli balıklardan bizim çıkardığımız yağlarda ise en küçük ve en yüksek düzeyler 4.122-14.942 p. p. m. biçiminde belirlenmiştir.

Sonuçlarda hamsi, istavrit, tekir ve barbunya'da öteki türlerle karşılaştırmada insektisid rezidü yoğunluğunun daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Bunun olağan nedeni olarak, bazı balık türlerinin biriktirmede özellik göstermesi ve iriliği, küçük balıkların daha kolay insektisidi tutabilmesi olabilir (33, 34). Öte yandan yaşla da rezidü oranı artmaktadır. Ayrıca yağlılık da etkili olmaktadır (7). Çalışmamızda balıkların avlanma yerlerinin kıyıda açıklığı ve derinliğe göre rezidü yoğunlukları açısından belirgin bir ayırım ortaya çıkarılamamıştır. Balıkların durağan olmayışının bunda payı olabileceği düşünülebilir.

Balık numunelerinde organik klorlu insektisidleri içeren genel kirlilik düzeyi ette 0.409 p. p. m. ve yağda da 12.439 p. p. m.'dir. Bu düzeyler Karadeniz suyunda insektisid kirliliğinin varlığını yansıtmaktadır. Bu kirliliğin canlılardaki kararlı durumun çoğunu sürdüren düzenleyici fizyolojik sürece olumsuz etkiler yapabileceği ortadadır. Ancak başka etkenleri de incelemeyen, balıktaki rezidü düzeyinin belirlenmesiyle, doğal denge ve balığın yaşantısı bakımından toksik etkisini değerlendirmek olanaksızdır. Yağdaki rezidü normal koşullarda inaktiftir. Bu nedenle yüksek rezidüye karşın yaşamları

süren balıklar yanında, az rezidü yüklülüğüne karşın ölenler de olmaktadır. Deniz canlıları gerçekte yaşamlarını suda yeterli oksijenin bulunması ve fitoplanktonların varlığıyla sürdürürler. 10 p. p. b oranındaki DDT bile fitoplanktonlardaki fotosenteze etkimektedir. Yine fitoplanktonlar oksijenin % 70'ini sağlamaktadır (39, 46). Fitoplanktonların azalışı ve tür bileşimlerinin bozulması bütün ekosisteme olumsuz etki yapmaktadır (32).

Deniz kirliliğinin balık popülasyonunda olumsuz etkisi toksisite ile ilgili çeşitli etkenlerle girift olmaktadır. Bundan dolayı yağdaki insektisid rezidüsü yoğunluğu toksisite açısından bir ölçü olmamaktadır (38). Balıklarda insektisidlerin toksisitesi, içinde yaşadıkları ortamı sürekli biçimde değiştirmeleri, gelişim dönemi ve irilik, insektisidin çeşidi ve izomer biçimleri, çevre ısısı, pH, suyun tuzluluğu, sertlik derecesi, seks, insektisidlerin sinergizm ve antagonizmi, giderek insektisidin formülasyon biçimi ile ilgilidir (10, 15, 38).

Bulunan DDT ve BHC türevlerinin düzeyleri çeşitli ülkelerin yasalaştırdığı sınırların altındadır. Dieldrin, aldrin ve endrin de tolerans sınırlarına erişmekten uzaktır. Gerçi Batı Almanya ve Sovyetler Birliği dieldrin ve aldrin için 0.00 tolerans limitini öngörmektedir. Bu koşullar içinde Karadeniz'de avlanan yedi tür balık ve midyede yapılan çözümlerde belirlenen klorlu hidrokarbon insektisid yoğunlukları tüketiminde insan sağlığı açısından sakıncasız olduğu sonucunu vermektedir.

Literatür

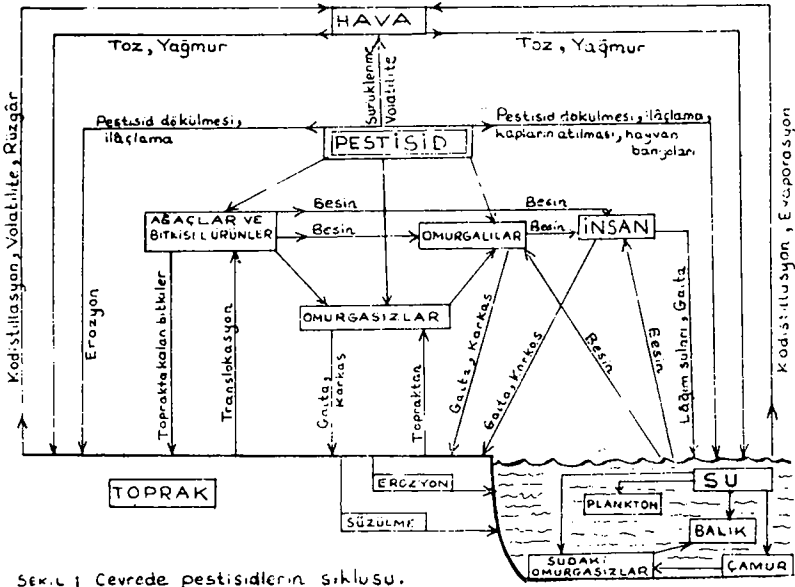
- 1- **ABBOT, D. C. and THOMSON, J.** (1966): *Pesticide residue analysis by thin layer chromatography*. Pest Articles. 12, 21-34.
- 2- **ABBOT, D. C., TATTON, J. O. C. and WOOD, N. F.** (1969): *A screening method for organochlorine pesticide residues using thin-layer chromatography*. J. Chromatog., 42, 83-88.
- 3- **ADDISON, R. F. and ZINK, M. E.** (1972): *Residues of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in some commercially produced Canadian Marina oils*. J. Fish. Res. Bd. Canada, 29, 349-355.
- 4- **AKŞIRAY, F.** (1954): *Türkiye deniz balıkları tayin anahtarı*. İ. Ü. Fen Fakültesi Hidrobiyoloji Araştırma Enstitüsü Yayını. Pulhan Matbaası, İstanbul.
- 5- **ALABASTER, J. S.** (1969): *International Pest Control*. Mars-Avril. pp. 29-35.

- 6- **ANDERSON, J. M. and PETERSON, M. R.** (1969): *DDT: Sublethal effects on brook trout nervous system.* Sci. 164, 440-441.
- 7- **ANDERSON, R. B. and FENDERSON, O. C.** (1970): *An analysis of variation of insecticide residues in Landlocked Atlantic (Salmo salar).* J. Fish. Res. Bd. Canada, 27, 1-11.
- 8- **BUTLER, P. A.** (1966): *Transactions of the thirty first North American Wildlife and Natural Resources. Conference.* March, 14, 15, 16, pp. 184-189.
- 9- **CEYLAN, S.** (1975): *Klorlu hidrokarbon insektisidlerin rezidülerinin süt, tereyağı, peynir, ve içyağında kromatografik yöntemle araştırılması* Habilitasyon Tezi.
- 10- **COPE, O. B.** (1971): *Interaction between pesticides and wildlife.* Ann. Rev. Entomol. 16, 325-364.
- 11- **DUGGAN, R. E. and LIPSCOMB, G. Q.** (1971): *Regulatory control of pesticide residues in food.* J. Dairy Sci., 54, 695-701.
- 12- **FISHBEIN, L.** (1974): *Chromatographic and biological aspects of DDT and its metabolites.* J. Chromatog., 98, 177-251.
- 13- **FRIEND, M. and TRAINER, D. O.** (1970): *Some effects of sublethal levels of insecticides on vertebrates.* J. Wildl. Dis., 6, 335-342.
- 14- **GUNTHER, F. A.** (1970): *Pesticide residues in the total environment.* Pure Appl. Chem., 21, 355-376.
- 15- **GÜRTUNCA, Ş.** (1966): *DDT'nin etkisi üzerinde araştırmalar.* A. Ü. Vet. Fak. Derg., 13, 205-216.
- 16- **GÜRTUNCA, Ş.** (1969): *Aldrin'in in vivo dieldrin'e çevrilmesi.* A. Ü. Vet. Fak. Derg., 16, 78-83.
- 17- **HALLAB, A. H.** (1968): *Detoxification of pesticidal residues in fish and shellfish.* Dis. Abstr. Sect. B, 29, 649.
- 18- **HENDERSON, C., JOHNSON, W. L. and INGLIS, A.** (1969): *Organochlorine insecticide residues in fish.* Pest Monit. J., 3, 145-171.
- 19- **HESELBERG, R. J. and JOHNSON, J. L.** (1972): *Column extraction of pesticides from fish, fish food and mud.* Bull. Environ. Contam. Toxicol., 115-120.
- 20- **JENSEN, S., JOHNELS, A. O., OLSSON, M. OTTERLIND C.** (1969): *DDT and PCB in marina animals from Swedish waters.* Nature 224, 247-250.

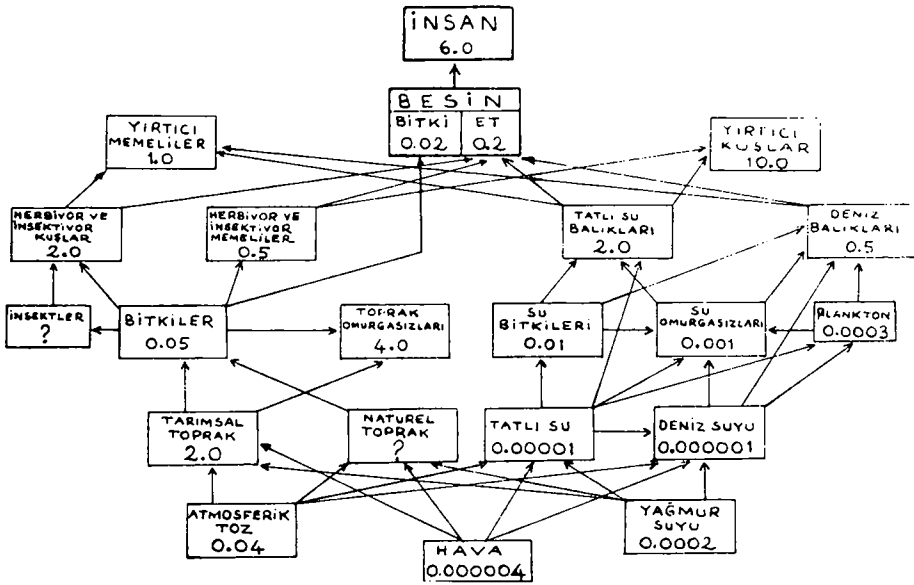
- 21- **KODIS, V. W., JONASSON, O. J. and BREITKREITZ, W. E.** (1968): *Determination of organochlorine pesticide residues in human tissues.* Canad. J. Pub. Health 59, 357-361.
- 22- **KIRCHNER, J. G.** (1967): *Thin-layer chromatography.* Interscience Publishers. John Wiley and Sons. New York, London, Sydney.
- 23- **KOEMAN, J. E. et al.** (1967): *Mededelingen rijks fakulteit landbou-wetenschappen-Gent.* 32, 841-854.
- 24- **KOTULA, A. W. and MOATS, W. A.** (1966): *Rapid semimicro one-step chromatographic clean-up of chlorinated hydrocarbon pesticide residues in poultry and eggs.* Poultry Sci., 45, 496-501.
- 25- **KOVACS, M. F. Jr.** (1965): *Thin-layer chromatography for pesti-cide residues analysis.* J. Assoc. Off. Agric. Chem., 48, 1018-1022.
- 26- **KOVACS, M. F. Jr.** (1966): *Rapid detection of chlorinated pesticide residues by an improved TLC technique :* J. Assoc. Off. Anal. Chem., 49, 365-370.
- 27- **LYMAN, L. D. et al.** (1968): *Residues in fish, wildilfe and estuaries.* Pest Monit. J., 2, 109-122.
- 28- **MALONE, T. C.** (1971): *In vitro conversion of DDT to DDD by the intestinal microflora of the northern anchovy.* Nature 227, 848-849.
- 29- **MARTH, E. H.** (1965): *Residues and some effects of chlorinated hydrocarbon inscticides in biological material.* Res. Rev. 9, 1-89.
- 30- **MILLS, P. A.** (1959): *Detection and semiquantitative estimation of chlorinated organic pesticide residues in foods by paper chromatography.* J. Assoc. Off. Agric. Chem., 42, 734-740.
- 31- **MOORE, N. W.** (1967): *A synopsis of the pesticide problem.* Adv. Eco. Res., 4, 75-129.
- 32- **MOSSER, J. L., FISHER, N. S. and WURSTER, C. F.** (1972): *Polychlorinated biphenyls and DDT alter species composition in mixed cultures of algae.* Sci., 176, 533-534.
- 33- **MURPHY, P. C.** (1970): *Effects of salinity on uptake of DDT, DDE and DDD by fish.* Bull. Environ. Contam. Toxicol., 5, 404-407.
- 34- **MURPHY, P. C.** (1971): *The effect of size on the uptake of DDT from water by fish.* Bull. Environ. Contam. Toxicol., 6, 20-23.
- 35- **NEUHAUS, J. W. C., BRADY, M. N., SIYALI, D. S. and WALLIS E.** (1973): *Mercury and organochlorine pesticides in fish.* Med. J. Aust., 1, 107-110.

- 232 M. Şahin Akman - Selahattin Ceylan - Yusuf Şanlı - Şükriü Gürtunca - Fethi Akşiray
- 36- **NEWSOM, L. D.** (1967): *Consequences of insecticide use on nontarget organism.* Ann. Rev. Entomol., 12, 257-286.
- 37- **REINERT, R. E., STEWART, D. and SEAGRAN, H. L.** (1972): *Effects of dressing and cooking on DDT concentrations in certain fish from Lake Michigan.* J. Fish. Res. Bd. Canada, 29, 225-529.
- 38- **RICHOU-BAC, H.** (1972): *Les residus de substances toxiques dans les aliments d'origine animale.* Med. Hyg., 30, 878-880.
- 39- **SPENCER, D. A.** (1971): *Movement of chemicals through the environment.* J. Dairy Sci., 54, 706-712.
- 40- **St. OMER, V. V.** (1970): *Chronic and acute toxicity of the chlorinated hydrocarbon insecticides in mammals and birds.* Canada. Vry. J., 11, 215-226.
- 41- **UEDA, K.** (1971): *Environnemental pollution due to pesticides.* Asian Med. J., 14, 603-615.
- 42- **WEDEMEYER, G.** (1968): *Role of intestinal microflora in the degradation of DDT by rainbow trout.* Life Sci., 7, 913-923.
- 43- **WOODWELL, G. M.** (1967): *The toxic substances and ecological cycles.* Sci. Am., 216, 24-31.
- 44- **WOODWELL, G. M., CRAIG, P. P. and JOHNSON, H. A.** (1971): *DDT in the biosphere : Where does it go?* Sci., 174, 1101-1107.
- 45- **WORLD HEALTH ORGANISATION BULLETİN** (1971): VBC/ TOX/ 71-326.
- 46- **WURSTER, C. F. Jr.** (1968): *DDT reduces photosynthesis by marine phytoplankton.* Sci., 159, 1474-1475.

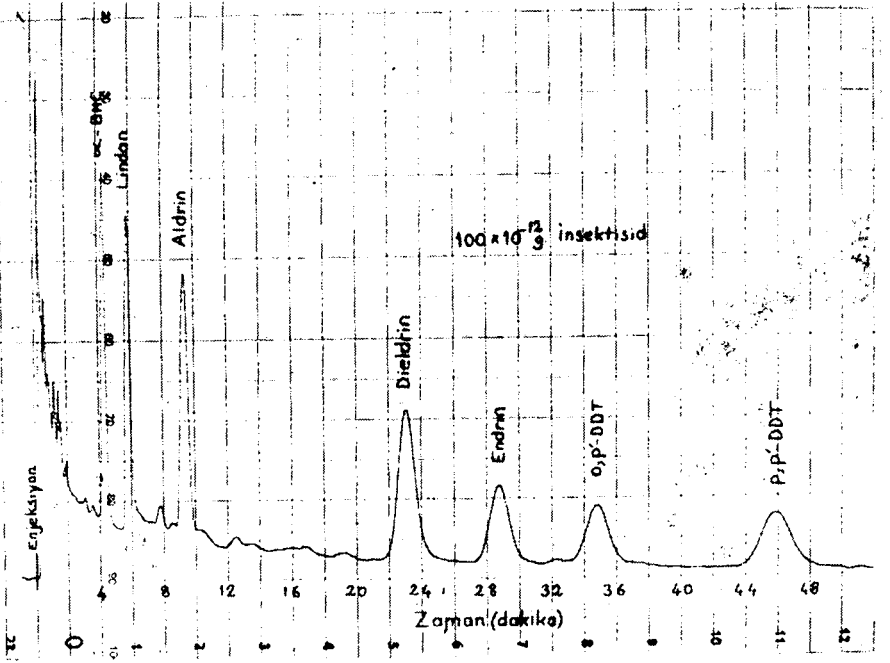
Yazı "Dergi Yazı Kuruluna" 24.2.1976 günü gelmiştir.



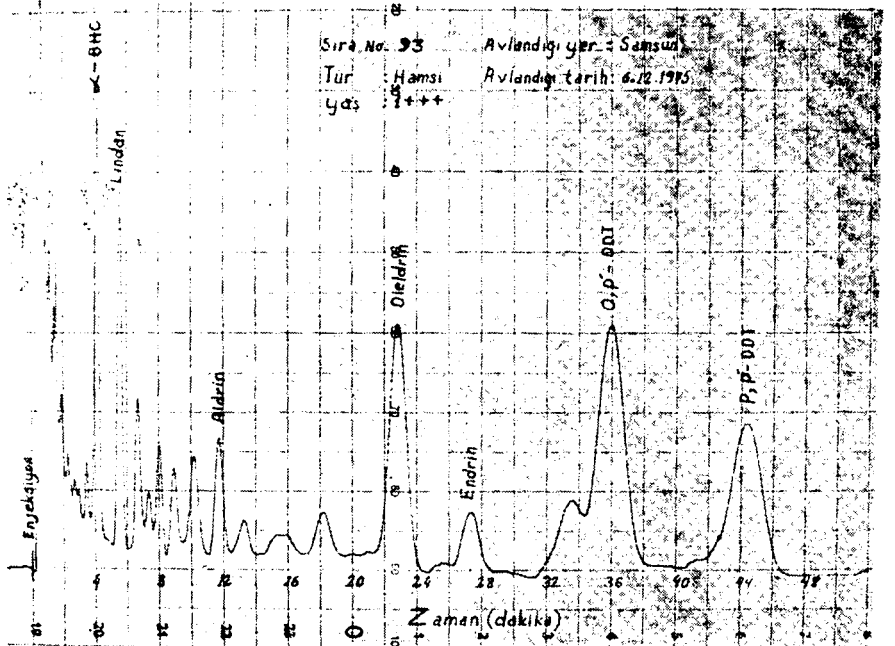
ŞEKİL 1. Çevrede pestisidlerin siklusu.



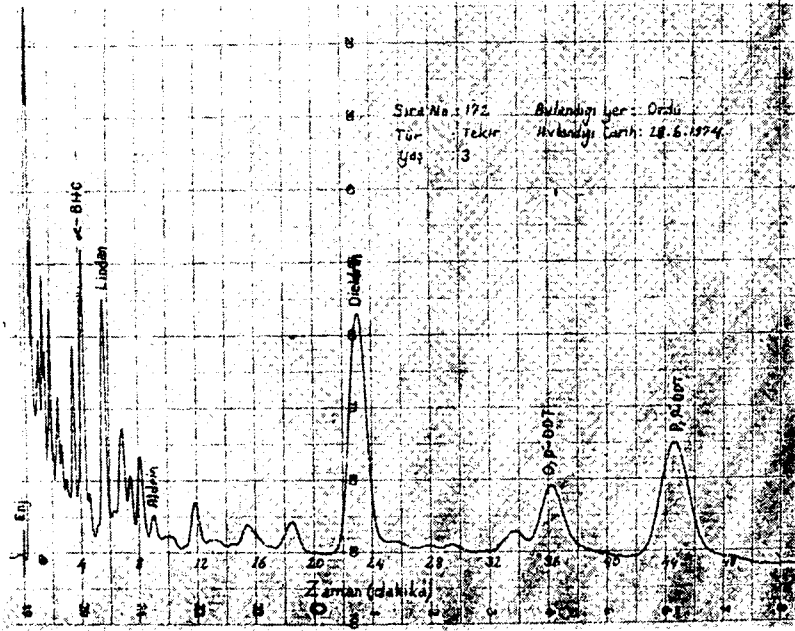
ŞEKİL 2. DDT'nin doğadaki rezidülerinin tipik miktarları (p.p.m.) ve kontaminasyon yolları.



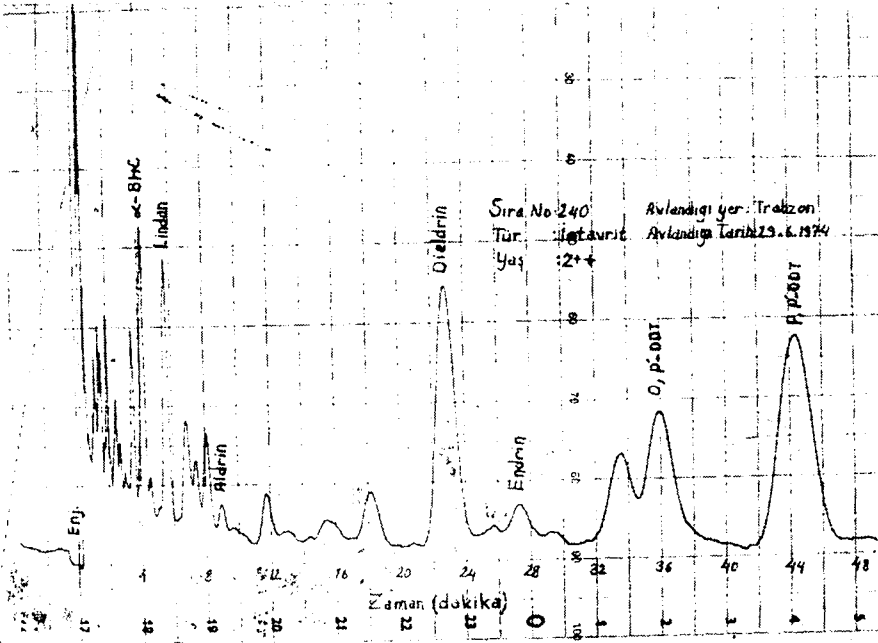
Şekil III. Gaz-likid kromatografide 100 pikogram miktarda Standart D çözeltisinin injeksiyonu ile elde edilen kromatogram.



Şekil IV. Samsun kesiminde avlanan 93 sıra No.lu Hamsi (*Engraulis encrasicolus*) numunesinde bulunan rezidülerce değgin kromatogram



Şekil V. Ordu kesiminde avlanan 172 sıra No.lu Tekir (*Mullus surmuletus*) numunesinde bulunan insektisidlere değgin kromatogram



Şekil VI. Trabzon kesiminde avlanan 240 sıra Nolu İstavrit (*Trachurus trachurus*) numunesinde bulunan insektisidlerin kromatogramı

