

**ORTA KARADENİZ'DE AVLANAN
HAMSİ VE MEZGİT BALIĞINDA
AĞIR METAL TAYİNİ**

FATMA GÜL ABANOZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**Bu Yüksek Lisans Tez Çalışması Ondokuz Mayıs Üniversitesi
PYO.FEN.1904.09.015' nolu Proje ile Desteklenmiştir.**

T.C.

**ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ORTA KARADENİZ' DE AVLANAN HAMSİ VE MEZGİT
BALIĞINDA
AĞIR METAL TAYİNİ**

FATMA GÜL ABANOZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Doç. Dr. Ş. FATMA AYGÜN**

SAMSUN-2010

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından/...../2010 tarihinde yapılan sınav ile Kimya Anabilim Dalı' nda **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Hasan CESUR

Üye: Doç. Dr. Ş. Fatma AYGÜN (Danışman)

Üye: Yrd. Doç. Dr. Yasemin ÖZDENER

ONAY:

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim görevlilerine ait olduğunu onaylıyorum.

...../...../2010

Prof. Dr. Hasan GÜMÜŞ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ORTA KARADENİZ' DE AVLANAN HAMSİ VE MEZGİT BALIĞINDA AĞIR METAL TAYİNİ

ÖZ

Bu çalışmada Orta Karadeniz' in Samsun ilinde avlanan balıklarda (Hamsi ve Mezgit) ağır metallerin tayin edilmesi amaçlanmıştır. İncelenen balıklar yıkanıp kurutulup küçük parçalar haline getirildikten sonra, HNO₃, HClO₄ eklenerek yaş yakma yöntemi uygulanmış ve ağır metal miktarları belirlenmiştir.

Analizler sonucunda balıklarda bulunan Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd derişimleri her bir balıktan üçer numune alınarak alevli AAS ile saptanmıştır. Analizler sonucunda 2009 yılında hamside Fe için $34,0 \pm 2,5$ µg/g; Mn için $2,0 \pm 0,0$ µg/g; Zn için $129,3 \pm 15,0$ µg/g; Cu için $3,7 \pm 1,6$ µg/g; Pb için $0,4 \pm 0,2$ µg/g; Cd için $0,2 \pm 0,05$ µg/g bulundu. 2009 yılında mezgitte Fe için $9,9 \pm 2,1$ µg/g; Mn için $4,3 \pm 0,7$ µg/g; Zn için $58,0 \pm 3,5$ µg/g; Cu için $2,3 \pm 0,7$ µg/g; Pb için $0,9 \pm 0,2$ µg/g; Cd için $0,2 \pm 0,03$ µg/g bulunmuştur. 2010 yılında hamside Fe için $51,5 \pm 5,3$ µg/g; Mn için $4,2 \pm 0,9$ µg/g; Zn için $221,0 \pm 10,5$ µg/g; Cu için $3,8 \pm 1,9$ µg/g bulundu. 2010 yılında mezgitte Fe için $7,0 \pm 4,6$ µg/g; Mn için $3,0 \pm 0,0$ µg/g; Zn için $28,3 \pm 1,0$ µg/g; Cu için $2,7 \pm 0,7$ µg/g bulunmuştur.

Yöntemin doğruluğunu belirlemek amacıyla çalışmada kullanılan yaş yakma yöntemi sertifika edilmiş referans balık protein numunesine (DORM-3) uygulanmıştır.

Çalışmada sonuç olarak hamsi ve mezgitte bulunan ağır metal derişimleri genel olarak yüksek çıkmıştır.

Anahtar Kelimeler: Samsun, Ağır metaller, Balık, Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi

DETERMINATION OF HEAVY METAL IN ANCHOVY AND WHITTING FISH IN THE MIDDLE BLACK SEA

ABSTRACT

In this research, the determination of heavy metals in fishes (anchovy and whiting) caught in Samsun which is the province of Middle Black Sea was aimed. Having been washed, dried and cut in to small pieces the fishes HNO_3 and HClO_4 were added and using wet ash method, heavy metal concentrations were determined.

By taking three samples from each fish the concentrations of Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd were determined with Flame AAS to be the result of analysis in fishes. In the resulting analysis, in 2009, metal concentration of anchovy have been found $34,0 \pm 2,5 \mu\text{g/g}$ for Fe; $2,0 \pm 0,0 \mu\text{g/g}$ for Mn; $129,3 \pm 15,0 \mu\text{g/g}$ for Zn; $3,7 \pm 1,6 \mu\text{g/g}$ for Cu; $0,4 \pm 0,2 \mu\text{g/g}$ for Pb; $0,2 \pm 0,05 \mu\text{g/g}$ for Cd in 2009, metal concentration of whiting have been found $9,9 \pm 2,1 \mu\text{g/g}$ for Fe; $4,3 \pm 0,7 \mu\text{g/g}$ for Mn; $58,0 \pm 3,5 \mu\text{g/g}$ for Zn; $2,3 \pm 0,7 \mu\text{g/g}$ for Cu; $0,9 \pm 0,2 \mu\text{g/g}$ for Pb; $0,2 \pm 0,03 \mu\text{g/g}$ for Cd in 2010, metal concentration of anchovy have been found $51,5 \pm 5,3 \mu\text{g/g}$ for Fe; $4,2 \pm 0,9 \mu\text{g/g}$ for Mn; $221,0 \pm 10,5 \mu\text{g/g}$ for Zn; $3,8 \pm 1,9 \mu\text{g/g}$ for Cu in 2010, metal concentration of whiting have been found $7,0 \pm 4,6 \mu\text{g/g}$ for Fe; $3,0 \pm 0,0 \mu\text{g/g}$ for Mn; $28,3 \pm 1,0 \mu\text{g/g}$ for Zn; $2,7 \pm 0,7 \mu\text{g/g}$ for Cu.

In order to determine the accuracy of the method used in the wet ash method to the reference fish protein samples (DORM-3) was applied

Anchovies and whiting in the study as a result of heavy metal concentration were high in general.

Key Words: Samsun, Heavy metals, Fish, Atomic Absorption Spectrometry

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca, yardımını, zamanını ve hoş görüşünü hiçbir zaman benden esirgemeyen ve bana her zaman destek olan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan danışmanım Sayın Doç. Dr. Ş. Fatma AYGÜN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince bana destek olan Sayın Arş. Gör. Başak CANER USTAOSMAN' a teşekkürlerimi bir borç bilirim. AAS' daki ölçümlerim sırasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Hasan CESUR' a ve Sayın Arş. Gör. Mehtap YAĞAN AŞÇI' ya ve Sayın Arş. Gör. Ayşegül EFENDİOĞLU' na çok teşekkür ederim.

Her zaman olduğu gibi bu tezi hazırlamam için de maddi ve manevi her türlü desteği sağlayan anne ve babama teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
1.GİRİŞ	1
1.1. Deniz Kimyası.....	1
1.2. Kirlilik Sebepleri.....	2
1.3. Zehirli Maddelerin Deniz Canlılarında Birikme Şekli.....	3
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Kurşun.....	5
2.2. Kadmiyum.....	8
2.3. Bakır.....	11
2.4. Çinko.....	14
2.5. Demir.....	16
2.6. Mangan.....	18
2.7. Balıklar.....	20
2.7.1. Hamsi Balığı.....	21
2.7.2. Mezgıt Balığı.....	22
2.8. Metaller İçin Genel Tayin Yöntemleri	23
2.9. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Hakkında Genel Bilgi.....	24
2.9.1. Işık Kaynakları.....	25
2.10. Numune Hazırlama Teknikleri.....	27

2.11. Gıdalarda Ağır Metal Tayin Yöntemleri.....	28
2.11.1. Kuru Yakma Yöntemi.....	28
2.11.2. Yaş Yakma Yöntemi.....	28
2.12. Literatürde Balıklarda Bulunan Metaller İçin Tayin Yöntemleri.....	29
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	32
3.1. Kullanılan Kimyasallar.....	32
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	32
3.3. Metal Standartlarının Hazırlanması.....	32
3.4. Yöntem.....	33
3.5. Gözlenebilme ve Tayin Sınırı.....	37
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	38
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	44
6. KAYNAKLAR.....	50
7. ÖZGEÇMİŞ.....	53

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Kurşun yayınıcı	6
Şekil 2.2. Kadmiyum yayınıcı.....	9
Şekil 2.3. Hamsi balığı.....	22
Şekil 2.4. Mezgit balığı.....	22
Şekil 2.5. Atomik absorpsiyon spektrometresi.....	25
Şekil 2.6. Oyuk katot lambası.....	26
Şekil 3.1. Samsun haritası.....	33
Şekil 3.2. Mezgitte standart ekleme yöntemiyle çizilen Cu' nun grafiği.....	34
Şekil 3.3. Mezgitte standart ekleme yöntemiyle çizilen Fe' nin grafiği.....	34
Şekil 3.4. Mezgitte standart ekleme yöntemiyle çizilen Mn' nin grafiği.....	35
Şekil 3.5. Mezgitte standart ekleme yöntemiyle çizilen Zn' nin grafiği.....	35
Şekil 3.6. Mezgitte standart ekleme yöntemiyle çizilen Pb' nin grafiği.....	36
Şekil 3.7. Mezgitte standart ekleme yöntemiyle çizilen Cd' nin grafiği.....	36

ÇİZELGELER LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 T GK' ne göre balıklarda bulunabilecek en yüksek metal içerikleri...	30
Çizelge 2.2. FAO/WHO' a göre insanlarda günlük izin verilebilen miktar.....	31
Çizelge 3.1. Fe, Mn, Zn, Cu metalleri için gözlenebilme ve tayin sınırı.....	37
Çizelge 4.1. Hamside metal derişimi (2009).....	38
Çizelge 4.2. Mezgitte metal derişimi (2009).....	39
Çizelge 4.3. Hamside metal derişimi (2010).....	39
Çizelge 4.4. Mezgitte metal derişimi (2010).....	39
Çizelge 4.5. Literatürde hamsi için bulunan metal içerikleri.....	40
Çizelge 4.6. Literatürde mezgit için bulunan metal içerikleri.....	40
Çizelge 4.7. Sertifika edilmiş standart balık numunesinde metal tayini.....	41

1. GİRİŞ

1.1. Deniz Kimyası

Hayatın ilk başladığı ortam olan deniz doğada bulunan bütün maddeleri içerdği için canlı çeşitliliği ve popülasyon açısından zengin bir dağılım gösterir. Bundan dolayı da insan yaşamında önemli bir yer tutar. Suyun fiziksel ve kimyasal parametreleri canlıların yaşamlarını ve kalitelerini direkt olarak etkilediğinden özellikle kirlenmenin yoğun olduğu bölgelerde yapılan avlanmalar, ürünün kalitesinin düşmesi yanı sıra zaman zaman ciddi zehirlenmelere neden olur (<http://www.saniter.com.tr/forum/showthread.php?p=734>, 10.11.2010).

Ülkemiz, üç tarafı denizlerle çevrili olmasının yanı sıra, sayısız iç su kaynaklarına sahip olup, toplam su ürünleri üretimi bakımından, 1997 verilerine göre 500.260 ton ile dünya su ürünleri üretim sıralamasında orta sıralarda yer almaktadır. Ülkemizin üç tarafının denizlerle çevrili olmasına karşılık, gerek sanayimizden gerekse komşu ülkelerden çok büyük boyutlarda kirlilik sulara karışmakta ve deniz ürünlerini etkilemektedir. Bu kirlenici parametreler deniz suyunun doğal özelliklerini etkilemektedir. Deniz suyunun kimyasal yapısı genel hatları ile şöyle özetlenmektedir:

- çözülmüş gazlar ve karbonat sistemi,
- askı maddeleri
- anorganik kimyasal maddeler ve tuzlar
- organik kimyasal maddeler
- kara kökenli kirleniciler
- volkanizmal faaliyet ile gelen kimyasal maddeler
- radyolojik maddeler

Deniz ve iç sularımız yanlış yapılaşma ve yanlış teknoloji kullanımıyla, endüstriyel, evsel, komşu ülke akarsuların taşıdıkları atıklarla ve yaşanan kazalarla sürekli kirlenmektedir (<http://www.denizce.com/denizkirli2.asp>, 10.11.2010).

1.2. Kirlilik Sebepleri

- Evsel atıklar, (çöpler, arıtılmadan akarsulara, denizlere verilen kanalizasyon ve pis su atıkları)
- Endüstriyel atıklar (kimyasal kirleticiler, pestisidler, zehirli gaz atıkları, tozlar)
- Elektrik üretmek amacıyla kurulan termik, nükleer santraller
- Yanlış yer seçimi nedeniyle tersane, çekek, liman, balıkçı barınakları
- Erozyon
- Yanlış sahil dolgu alanları
- Sanayi tesislerinin dolum, boşaltım, aktarma alanlarında petrol türevlerinden kaynaklanan kirlenmeler
- Deniz ve iç su taşıtlarının sintine, kirli balast sularından kaynaklanan kirlilikler
- Gemiler tarafından taşınan balast sularında bulunan yabancı sulara ait canlılar ve kimyasal kirleticiler
- Ruhsatsız ve yasal olmayan alanlardan kum çekilmesi
- Kazalar
- Çarpık kentleşme
- Aşırı ve bilinçsizce avlanma
- "GMO" Genetik yapıları değiştirilen ve yayılımcı yabancı türler (yosun, fito / zooplankton vs.)
- Üretim çiftlikleri
- Atmosfer kaynaklı kirlilikler (toz, asit yağmurları, duman, hava taşıtlarının atıkları vs.)
- Ağır metal içeren madenlerin işletilmesi sonucu çıkan atıkların doğaya verilmesi ve sucul ortamda birikmesi ile sonlanan “madencilik etkileri”, yağışlar ve kanalizasyon tarafından sucul ortama taşınan, taşıtların yaydıkları parçacık haldeki ağır metalleri de içeren “atmosferik atıklar” olarak belirlenmiştir (<http://denizce.com/denizkirli2.asp>, 10.11.2010).

1.3. Zehirli Maddelerin Deniz Canlılarında Birikme Şekli

Denizde yaşayan “Anaerobik” canlılar hariç, balıklar, kabuklular, yumuşakçalar ve benzerleri sudaki çözünmüş oksijene ihtiyaç duymaktadır. Bu oksijen sayesinde yaşamlarını sürdürmektedir. Sudaki kirletici maddeler arttıkça bakterilere, mantarlara ve diğer mikroorganizmalara fazla miktarda besin sağlanmış olmaktadır. Bu organizmaların artıkları yemesi sonucunda meydana gelen metabolik aktivite sudaki çözünmüş oksijen miktarını düşürmekte olup ortam anaerobik olmaya başlamaktadır. Bu durumda ortamı terk edemeyen canlıların toplu ölümlerine rastlanmaktadır. Geçtiğimiz yıllarda Marmara denizindeki gibi toplu balık ölümleri ve İzmir körfezindeki yengeçlerin karaya çıkması gibi olaylar buna örnektir. Az miktarda çözünmüş oksijen içeren suların aynı zamanda zehirli maddeleri de bulundurması durumunda, deniz canlılarında daha yüksek zehirli etki oluşmaktadır. Bunun nedeni az oksijenli sularda, solunumlarını arttırmak için özellikle balıkların solungaçlarından fazla miktarda su geçirmesi buna bağlı olarak da zehirli maddelerle daha fazla temas etmesi ve bunları biriktirmesidir.

Ağır metallerin deniz canlılarındaki zehirleyici etkisi çok eskiden beri bilinmektedir. Bu etki deniz canlılarının toplu ölümüyle kendini göstermekte kalmayıp insan içinde potansiyel tehlike oluşturmaktadır. Tüm yaşamları su içinde geçen deniz canlıları deniz suyunda çözünmüş bulunan zehirli maddelerle bir arada bulunmaktadır. Gerek beslenme, gerekse solunum amacıyla bünyelerine sürekli su giriş çıkışı olmaktadır. Organizmaya giren kirli deniz suyu canlının fizyolojik faaliyetleri sonucunda böbrek, ciğer, kas doku gibi yerlerde birikim yapmaktadır.

Ağır metallerin ortam derişimindeki artışının balıklar üzerindeki başlıca etkisi çeşitli doku ve organlarda birikmesidir. Ağır metallerin, balıkların doku ve organlarındaki birikimin yanı sıra çeşitli kan parametrelerini, enzim aktivitelerini, büyüme ve gelişmeyi etkilediği belirlenmiştir. Ağır metallerin, balıklar tarafından ortamdan alınması başlıca solungaçlar, besin, tatlı su balıklarında besinle birlikte alınan su ve deri aracılığı ile olmaktadır. Vücuda alınan metaller, taşıyıcı proteinlere bağlı bir şekilde kan yolu ile doku ve organlara taşınmakta ve dokulardaki metal bağlayıcı proteinler tarafından bağlanması sonucu yüksek derişimlere ulaşabilmektedir.

Balık zehirlenmeleri genelde ağız yolu ile alınan zehirli maddelerce olur. Sindirim kanalından absorbe olan zehirli maddeler, kan dolaşımı ile tüm vücuda dağılır. Deri genellikle zehirli maddelerle sık sık temas halindedir. Ancak derinin ağır metallere karşı fazla geçirgen olmayışı nedeniyle bu yoldan canlıların zehirlenmeleri nispeten seyrekdir

(<http://www.saniter.com.tr/forum/showthread.php?p=734>, 10.11.2010).

Bu çalışmada çevre kirliliğinde önemli bir katkı payına sahip olan kanserojen veya zehirli kurşun, kadmiyum, bakır, çinko, demir ve mangan gibi ağır metallerin trafik ve endüstrileşmenin oldukça etkili olduğu Samsun kıyılarında avlanan ve Karadeniz halkı tarafından çok tüketilen balıklarda özellikle hamsi ve mezgitte yağ yakma yöntemi kullanılarak Alevli AAS ile tayin edilmesi amaçlandı.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Kurşun

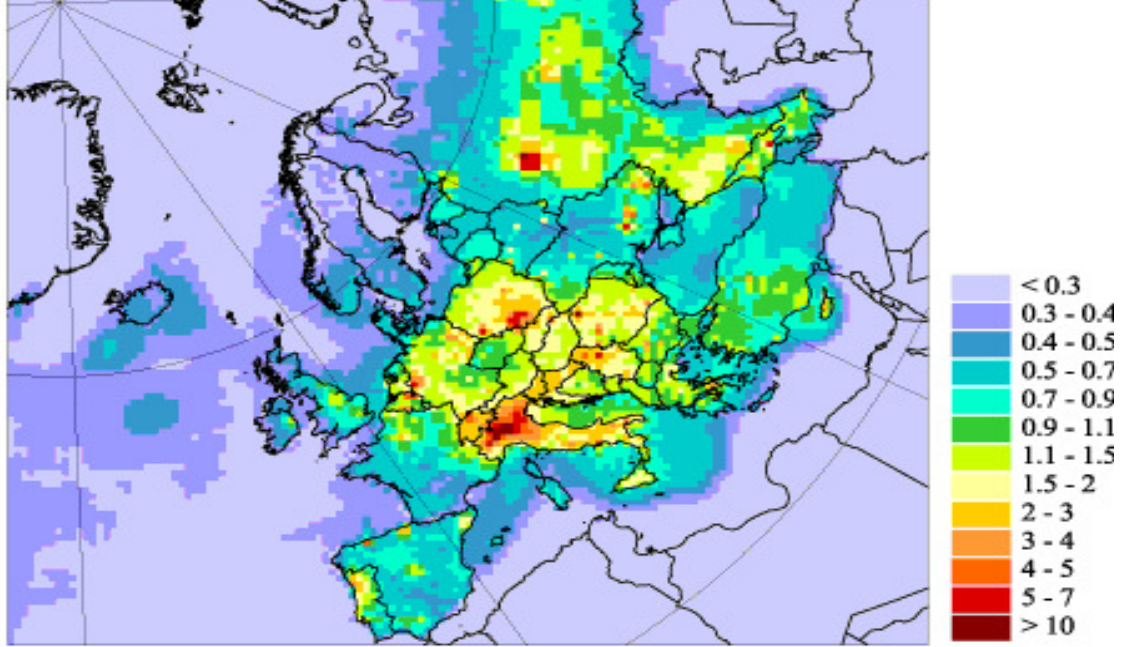
Kurşun, doğada yaygın olarak bulunan endüstrileşen toplumlarda kentleşme ve sanayileşmenin artması, bunun yanı sıra gerekli önlemlerin alınmaması sonucu, halk sağlığını tehdit eden esansiyel olmayan zehirli bir maddedir. Doğada en çok bulunan kurşun bileşikleri; sülfür içeren galena, karbonat içeren serüsit ve sülfat içeren anglesittir (Şanlı ve ark., 2005).

Doğada diğer metallerle, özellikle gümüş ve kalayla bir arada bulunur. Pek çok mineral kurşun içerse de, en önemli ticari mineral (kurşun sülfür)' dir. Diğer önemli mineralleri seruzit (kurşun karbonat) ve anzelezit (kurşun sülfat)' tir. Çeşitli besin maddeleri değişen miktarlarda kurşun içerir. Artan sıraya göre yetiştiği toprağa bağlı olarak bitkisel kaynaklı besinlerde, balık ve deniz ürünlerinde, et ve yumurtada kurşun bulunmaktadır.

Biyosfere insan faaliyetlerine bağlı olarak önemli oranda yayılan kurşun, günümüzden 4000-5000 yıl öncesinde, antik uygarlıklar tarafından gümüş üretimi esnasında yan ürün olarak keşfedilmiş ve tarih boyunca kurşun üretimi ve kullanımı giderek artış göstermiştir.

Kurşun insan faaliyetleri ile ekolojik sisteme en önemli zararı veren ilk metal olma özelliği taşımaktadır. Kurşun atmosfere metal veya bileşik olarak yayıldığından ve her durumda zehirli özellik taşıdığından (Çalışma ortamında izin verilen sınır $0,1 \text{ mg/m}^3$) çevresel kirlilik oluşturan en önemli ağır metaldir. 1920' lerde kurşun bileşikleri (Kurşuntetraetil $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$) benzine ilave edilmeye başlanmıştır ve bu kullanım alanı kurşunun ekolojik sisteme yayınımlarında önemli rol oynamaktadır (227.250 ton/yıl ABD). Günümüzde kurşunsuz benzin kullanımı ile atmosfere kurşun yayınımlarını azaltmakla beraber kurşunsuz benzin bileşiminde çok az da olsa bulunan kurşun birçok birincil metal üretim aşamasından atmosfere kurşun ve bileşiklerinin yayınımlarını devam ettirmektedir. Dünyada en yaygın kurşun kullanımı Kuzey Amerika'dadır ve yıllık tüketim 1,300,000 ton seviyelerine ulaşır ve bu kullanım koşullarında atmosfere atılan miktar yıllık 600,000 ton seviyelerine ulaşır. Şekil 2.1'

de Avrupa üzerinde kurşun emisyonu dağılımı verilmiştir. Kurşun dağılımı incelendiğinde sanayileşme ve araba kullanımı ile kurşun yayınımları arasındaki ilişki açıkça ortaya görülmektedir.



Şekil 2.1. Kurşun yayınımları (katı ve sıvı ortam) kg/km²/yıl (2001)

Kurşunun önemli kullanım alanları ise; teneke kutu kapakları, kurşun-kalay alaşımli kaplar, seramik sırları, böcek ilaçları, aküler vb. alanlardır. Kurşun kaynağı olarak kurşunlu benzin ve boya maddelerinin yanı sıra yiyecek ve su da kurşun kaynağı olabilmektedir. Özellikle endüstriyel ve şehir merkezlerine yakın yerlerde yetişen yiyecekler; tahıllar, baklagiller, bahçe meyveleri ve birçok et ürünü bünyesinde normal seviyelerin üzerinde kurşun bulundurulur. Çok eski iskeletler üzerinde yapılan kemik analizleri günümüz insanı kemiklerinde, atalarımızdakinin 500-1000 katı kadar fazla kurşun bulunduğunu göstermektedir (http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf, 10.11.2010).

Geçmişte kan kurşun düzeyinde mevsimsel dalgalanmaların olduğu ve özellikle yaz aylarında pik yaptığı belirtilmekteydi. Bunun olası nedenleri, kurşunlu benzin satışları, havadaki kurşun düzeyindeki değişiklikler ve trafik yoğunluğu olarak belirlenmiştir. Ancak şimdi mevsimsel değişiklik üzerinde daha az durulan bir

konudur. Toplumlar için önemli kurşun kaynakları ülkelere göre değişmektedir. Amerika Birleşik Devletleri' nde en önemli kurşun kaynağı eski boyalı evlerden ülkemizde kurşunlu benzin kullanımından çıkan egzoz gazlarıdır.

Çevredeki kurşun çeşitli yollarla organizmaya ulaşır ki kurşun kirliliğinin yoğunluğuna bağlı olarak 300 µg kurşun ağızdan besin ve su ile 30-40 µg kurşunun ise havadan solunum yoluyla alındığı ve ağızdan alınan kurşunun 10-50 µg' ının emildiği gösterilmiştir (Şanlı ve ark., 2005).

Günlük kurşunun yaklaşık % 16' sı yiyeceklerden, % 40' ı yemek hazırlarken yüzeyde bulunan tozun bulaşması, % 75' i ise toz şeklinde alınmaktadır. Başlıca kurşun yiyecek ve içecekler, meyveler, sebzeler, et, deniz ürünleri, su, şarap, meşrubat ve tahıllardır. Kurşun içeren suyu içmek veya bu suyu kullanarak yemek pişirmek de toprak ve toz içindeki kurşunla karşılaşmaya yol açar. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) musluk sularında izin verilebilen kurşun miktarını 10 µg/L olarak belirlemiştir. Anne sütünde kurşun düzeyi düşüktür, ancak anne kurşunla karşılaşmasına bağlı olarak sütteki düzeyi de artmaktadır. Anne sütü kurşun düzeyi kan kurşun düzeyinin yaklaşık onda biri kadar olup, anne kan kurşun düzeyi ile ilişkilidir. Placenta aracılığı ile fetus anneden geçen kurşunla karşılaşır. Anne sütü, bebeğin kan kurşun düzeyinin ancak % 12' sinden sorumludur, % 30' u ise anne kan kurşun düzeyine bağlı olarak değişkenlik gösterir. Sigara içen annelerin kurşun düzeyi içmeyenlere göre iki kat fazladır. FAO/WHO' nun önerdiği en yüksek kurşun toleransı anne sütünde günlük diyetle 3,57 µg/kg, haftalık diyetle ise 25 µg/kg' dır. Kurşun, bakır, çinko ve kadmiyumun anne sütü ile alımı yaşla birlikte artmaktadır. (Hızel ve Şanlı, 2006). Dünya Sağlık Örgütü' nün son yıllarda önerdiği normal kan kurşun düzeyi "0" dır (Şanlı ve ark., 2005).

Besinlerdeki kalsiyum ve fosfor eksikliğinde kurşun daha hızlı emilir ve kemiklerde depolanır. Kemik, kurşunun zehirleyici etkisi için hedef organdır. Çocuklarda alınan kurşunun % 73' ü erişkinlerde ise % 94' ü kemiklerde birikir. Kemik döngüsü çocuklarda erişkinlere göre daha fazla olur ve kurşun erken yaşlarda birikir, büyüme ve gelişme sırasında hızla kana geçer. Kurşunla teması olanlarda aşırı iskelet zedelenmesi, kemik tümörleri (osteosarkom), osteoporoz ve rikets görülebilir. Endüstriyel bölgelerde kurşun ile temas eden çocuklarda boyun daha kısa olduğu bildirilmiştir. Çocuklarda yeterli kalsiyum alımı ile kurşun emilimi azaltılabilir.

Düşük kalsiyum içeren diyetle kurşun emilimi % 20-50 oranındadır. Kalsiyum varlığında ise emilim on kat azalmaktadır. Vücutta çok az miktarda bulunan ve biyolojik fonksiyonlar için gerekli olan eser elementler ve vitaminlerin alımında rol oynayan en önemli faktör beslenme alışkanlıklarıdır. Düşük sosyoekonomik düzey ve uzun süreli yetersiz beslenme organizmayı kurşunun oksidatif stresinden koruyan antioksidan besin öğelerinin eksikliğine neden olur. Bu besin öğelerinden vitamin E, vitamin C, vitamin B₆, çinko ve selenyum kurşunun vücuda verdiği zararları azaltıcı etki yaparlar (Hızel ve Şanlı, 2006).

Birçok çalışma, erken gelişim sırasında düşük doz kurşunla karşılaşmanın, geç çocukluk çağına norodavranışsal bozukluklara neden olabileceğini göstermiştir. Bunlar, IQ' da azalma, zayıf akademik başarı, entelektüel yeteneklerde azalma, davranış bozuklukları olup bu belirtiler 10 µg/dL kan kurşun düzeyinden sonra görülmeye başlar. Kan kurşun düzeyindeki her 10 µg/dL' lik artış ile IQ seviyesinden 2-9 puanlık düşüş olduğu da bildirilmiştir. Ayrıca kurşun ile karşılaşma ne kadar erken yaşta olursa, ilerideki okul başarısı ve zekada da o kadar çok etkilenme olmaktadır (Şanlı ve ark., 2005).

Yüksek derişimlerde kurşun nefropati, nöropat., kafa içi basınç artışı, konvülziyon ve ölüme yol açabilir (Yapıcı ve ark., 2002). Kanda 40 mg/L seviyesini aşınca tansiyon artırıcı etki de ortaya çıkar. Diğer taraftan kronik kurşun alınımları ile sperm sayısı ve morfolojisinde sınırlanır. Dünya sağlık örgütü sınıflandırmasına göre (1995) kurşun 2. sınıf kansorejen gruptadır (http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf, 10.11.2010).

WHO' ya göre yetişkinlerde günlük izin verilebilir miktar 214 µg' dır (Uluözlü ve ark, 2007).

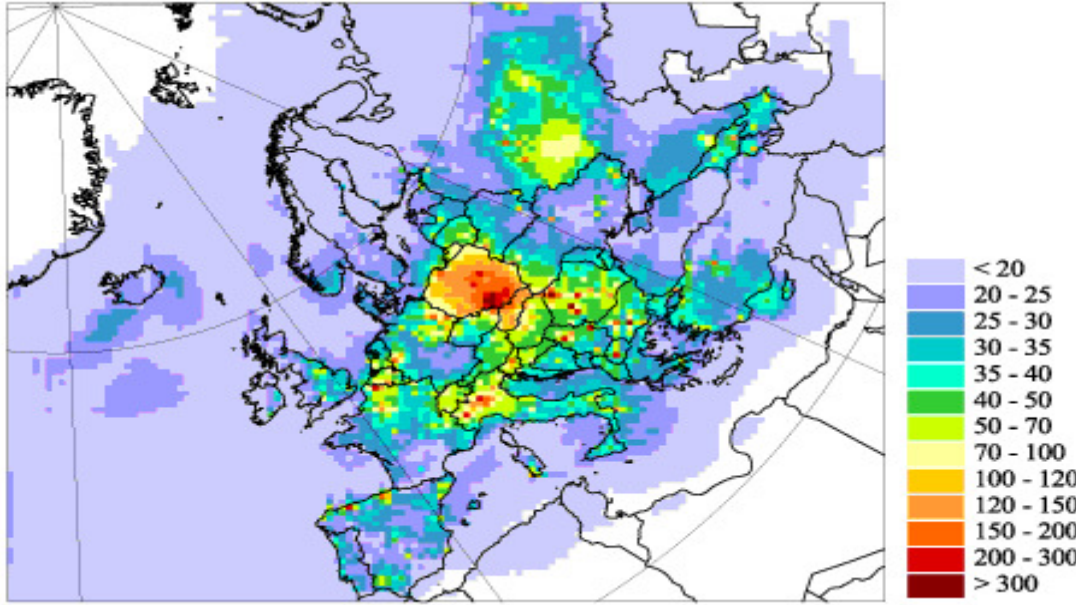
Ekolojik olarak kurşun katı olarak çökme eğilimindedir ve özel durumlar dışında kompleks oluşturmaz (http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf, 10.11.2010).

2.2. Kadmiyum

Kadmiyum, çinko üretimine eşlik eden metal olarak üretilmiştir. Çinko üretiminde ortaya çıkıncaya kadar havaya, yiyeceklere ve suya doğal süreçlerle

önemli miktarlarda karışmamıştır. Ancak günümüzde kadmiyum da çevre kirliliğine sebep olan ağır metaller arasında yerini almıştır. Kadmiyum endüstriyel olarak nikel/kadmiyum pillerde, korozyona karşı özellikle denizel koşullara dayanımı nedeniyle gemi sanayinde çeliklerin kaplanmasında, boya sanayinde, PVC dengeleyici olarak, alaşımlarda ve elektronik sanayinde kullanılır. Kadmiyum safsızlık olarak fosfatlı gübrelerde, deterjanlarda ve rafine petrol türevlerinde bulunur ve bunların çok yaygın kullanımı sonucunda da önemli miktarda kadmiyum kirliliği ortaya çıkar. Kadmiyumun yıllık doğaya yayılım miktarı 25,000 – 30,000 tondur ve bunun 4,000 – 13,000 tonu insan faaliyetlerine bağlı olarak ortaya çıkar. Şekil 2.2.’de Avrupa üzerinde kadmiyum yayılımı görülmektedir

(http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf, 10.11.2010).



Şekil 2.2. Kadmiyum yayılımını (katı ve sulu ortam toplam) kg/km²/yıl (2001)

İnsan yaşamını etkileyen önemli kadmiyum kaynakları; sigara dumanı, rafine edilmiş yiyecek maddeleri, su boruları, kahve, çay, kömür yakılması, kabuklu deniz ürünleri, tohum aşamasında kullanılan gübreler ve endüstriyel üretim aşamalarında oluşan baca gazlarıdır. Bir sigarada 1-2 µg kadmiyum bulunur. Bu miktarın % 10’ u solunum yoluyla alınır (Baş ve Demet, 1992). Endüstriyel olarak kadmiyum zehirlenmesi kaynak yapımı esnasında kullanılan alaşım bileşimleri, elektrokimyasal

kaplamalar, kadmiyum içeren boyalar ve kadmiyumlu piller nedeniyledir. Kadmiyum önemli miktarda gümüş kaynaklarda ve sprey boyalarda da kullanılmaktadır (http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf, 10.11.2010).

Kadmiyumun vücuda alınma yollarından biri de içme sularıdır. Maden, çinko tasfiye fırınları ve elektroplat sanayi de yüksek düzeyde kadmiyum saptanmıştır. Spierenburg ve ark. (1988)' in yaptığı çalışmada, çinko rafinerisi tarafından kirletilen bölgede (20 km) sığır karaciğer ve böbreklerinde, kirlenmemiş bölgeye göre yüksek oranda (yaklaşık 2,5 kat) kadmiyum saptanmıştır

Gıda maddelerinde kadmiyum inorganik tuzlar şeklinde bulunabilir. Kadmiyumun en önemli etkisi hipertansiyona neden olmasıdır. Ağız yoluyla 15 mg kadmiyumun alınması insanlarda derhal mide bulantısı ve kusmaya neden olur. En fazla etkilenen organ böbreklerdir. Kadmiyumun en önemli kronik zehirlenmesi Japonya' da görülmüştür. İtai-İtai olarak adlandırılan vaka, maden atıkları ile temas etmiş nehir sularıyla sulanan kadmiyum içeriği yüksek pirinçle beslenen insanlarda görülmüştür. 35 yıl içinde yaklaşık 100 işçinin bu nedenle öldüğü belirtilmiştir. Bu hastalığın belirtileri bel ve kas ağrıları şeklinde başlamakta, hastalığın ileri aşamalarında kemik yumuşaması ve deformasyona, vücut ağırlığının sürekli azalması, kemik kırılmaları, görme bozuklukları görülmektedir (Vural, 1993).

Endüstriyel atık ve artık maddeler yoluyla toprak ve suya geçen kadmiyum, su ve toprağı kirletir. Toprak ve suda biriken kadmiyum, önce sudaki mikroorganizmalara, buradan da besinlerle hayvan ve insanlara yansımaktadır.

Pil imalathaneleri civarında bulunan havadaki kadmiyum yoğunluğu 4-5 mg/m³ gibi yüksek düzeylere ulaşabilir. Normalde havadaki yoğunluğu 0,02 µg /m³ tür. Bu değerler kırsal kesimlerde 0,001-0,005 µg/m³ e ulaşır. Et, balık ve sebzelerde 1-50 µg/kg, tahıllarda 10-150 µg/kg ve daha yoğun derişimlerde de hayvan karaciğer ve böbreklerinde bulunur. Öte yandan midye, istiridye gibi kabuklulardaki kadmiyum birikimi, kadmiyum bağlayan peptidlerden ve sudaki kadmiyum derişiminden kaynaklanır.

Kadmiyum vücuda solunum ve sindirim yolu ile girer. Solunum ile alınan kadmiyum % 15-30' u absorbe edilir (Baş ve Demet, 1992).

Kadmiyum, önemli enzim ve organ fonksiyonlarında çinkonun yerini alabilmektedir ve bu fonksiyonların gerekli şekilde gerçekleşmesini engellemektedir.

Zn ve Cd ' un vücut içindeki oranları, Zn yetersizliğiyle Cd oranı artınca Cd zehirlenmesine neden olacağından çok önemlidir. Tahılların rafinasyon işlemi bu oranı düşürmekte ve dolayısıyla Zn eksikliği ve Cd zehirlenmesi fazla rafine edilmiş tahıl ve unların tüketimiyle artış göstermektedir. Kadmiyum diğer ağır metaller içinde suda çözünme özelliği en yüksek olan elementtir. Bu nedenle doğada yayılım hızı yüksektir ve insan yaşamı için gerekli elementlerden değildir. Suda çözünebilir özelliğinden dolayı Cd^{2+} halinde bitki ve deniz canlıları tarafından biyolojik sistemlere alınır ve birikme özelliğine sahiptir

(http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf, 10.11.2010).

Kadmiyum 20 yıldan daha fazla bir süre insan vücudunda özellikle ciğer ve böbreklerde depo edilir. Kemik oluşumunda kullanılan metaliyoninlerin sentezi için gerekli olan çinko ve bakır ile yer değiştirebileceğinden iskelet yapısına zarar verir (Çelik ve ark., 2004).

İnsan vücudundaki Cd seviyesi ilerleyen yaşla beraber artış gösterir ve genellikle 50' li yaşlarda maksimum seviyesine ulaştıktan sonra azalmaya başlar. Yeni doğmuş bebeklerde hiç kadmiyum bulunmaz ve kadmiyum, kurşun ve cıvanın aksine plasenta ya da kan yoluyla anne karnındaki bebeğe geçmemektedir. Normal olarak vücudumuzda 40 mg' a kadar kadmiyum bulunabilmektedir ve günlük olarak da 40 μg ' a kadar kadmiyum vücuttan atılabilir

(http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf, 10.11.2010).

WHO' ya göre yetişkinler için haftalık izin verilebilir miktar 0,5 mg' dır (Uluözlü ve ark, 2007).

2.3. Bakır

Atmosfer koşullarında metalik gri tonunda bulunmayan 2 metalden biri olan bakır, M.Ö. 5000 yılından beri tanınmaktadır ve adını ilk bulunduğu yer olan Kıbrıs'ın Latincesinden (aes cyprium=Kıbrıs cevheri, cyprium ve daha sonra Cuprum) almıştır. İlk kez Mısırlılar tarafından üretilen bakır, M.Ö. 3000 yılından itibaren (Bronz Çağı) Anadolu, Yunanistan ve Hindistan' da mekanik özellikleri alaşımlandırma yolu ile artırılarak kullanılmıştır. Doğada 200'den fazla bakır minerali bulunmakla beraber sadece 20 tanesi bakır cevheri olarak endüstriyel öneme

sahiptir ve dünya bakır rezervlerinin % 68' ine Şili, ABD, Sovyetler Birliği, Zambiya, Peru, Zaire ve Kanada; % 32'sine ise diğer ülkeler olmak üzere yaklaşık 650×10^6 ton olarak tahmin edilmektedir. Yıllık üretim miktarı, 14 milyon ton (2001 yılı) civarındadır.

Endüstride bakırın önemli rol oynamasının ve çeşitli alanlarda kullanılmasının nedeni çok farklı özelliklere sahip olmasıdır. Bakırın en önemli özelliklerinin arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınmaya ve korozyon direnci, çekilebilme ve dövülebilme özellikleri sayılabilir. Ayrıca alaşımları çok çeşitli olup endüstride (otomotiv, basınçlı sistemler, borular, vanalar, elektrik santralleri ve elektrik, elektronik vb.) değişik amaçlı kullanılmaktadır.

Bakırın bitkiler ve canlılar üzerindeki etkisi, kimyasal formuna ve canlının büyüklüğüne göre değişir. Küçük ve basit yapıları için zehir özelliği gösterirken büyük canlılar için temel yapı bileşenidir. Bu nedenle bakır ve bileşikleri fungusit, biosit, anti bakteriyel madde ve böcek zehiri olarak tarım zararlılarına ve yumuşakçalara karşı yaygın olarak kullanılır. Örneğin % 1 - 20 CuSO_4 içeren kireç sütü karışımı "Bordo-Karışımı" olarak bilinir ve üzüm tarımında fungusit olarak kullanılır. Hastanelerde kapı kolları ve elle sıkça temas edilen bölgeler bakır alaşımlarından imal edilen malzemelerden yapılır ve malzemenin antiseptik özelliğinden yararlanılarak mikropların yayılması engellenir

(http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi137/d137_4651.pdf, 10.11.2010).

Bakır yaşayan bütün sistemlerin hücresel faaliyetlerinde gerekli bir esansiyel elementtir. Bu yüzden vücutta demir ve çinkodan sonra en fazla bulunan iz elementtir (Turgut ve ark. 2000).

Erişkin insanlarda ortama 50 – 120 mg bulunan bakır, normal koşullarda metabolizmadaki reaksiyonlarının vazgeçilmez ögesidir

(http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi137/d137_4651.pdf, 10.11.2010).

Bakır, immun sistem, sinir sistemi, iskelet sistemi, iskelet sisteminin yapısı ve fonksiyonları için, normal hücresel homeostazisin ve sağlığın devamı için gerekli olan metal içeren enzimlerin ve proteinlerin bir kofaktörü olarak, biyokimyasal fonksiyonlar ve temel fizyolojik fonksiyonlar için gereklidir. Bazı metaloenzimlerin yapısında bulunan ve hayvanlarda önemli biyolojik rolü olan bakır, çeşitli

oksidanların yapılarında tamamlayıcı niteliğe sahip olması nedeniyle yaşam için zorunludur (Turgut ve ark. 2000).

Bakır, triozinaz, katalaz, ürikaz, sitokrom c oksidaz, delta amino levülinik asit dehidraz, bağ dokusunda amino oksidaz, askorbik oksidaz, süperoksit dismutaz (SDO), dopamin beta hidroksilaz gibi çeşitli enzimlerin yapısına girer. Bakır dopamin beta hidroksilaz enziminin yapısına girdiğinden, eksikliğinde dopamin ve noradrenalin düzeylerinin etkilenmesi beklenir. Bu nedenle düşük bakır düzeyleri dikkat eksikliği hiperaktivite bozukluğu (DEHB) belirtilerine neden olur (Yorbık ve ark., 2004) ve anemiye de yol açar (Turgut ve ark. 2000). Diğer taraftan, bakırın yüksek miktarı nörotoksiktir, bilişsel ve davranışsal değişikliklerle birlikte. Çok yüksek bakır derişimi karaciğer hasarına da yol açar (Turgut ve ark. 2000). Wilson hastalığında vücutta bakır düzeylerin artmasının rol oynadığı düşünülmektedir (Yorbık ve ark., 2004). Wilson hastalığı kalıtsal bir Cu metabolizması bozukluğu olup hastalığın nedeni aşırı Cu' in safra yolu ile atılmamasıdır (Kasırga ve ark., 2000). Vücutta bakır içeren dokular karaciğer, kalp, beyin ve böbrektir. Kas ve kemik, vücutta toplam bakırın % 50' sini içerirler. Bakır biyolojik sistemlerde 1 ve 2 değerli olmak üzere iki farklı biçimde bulunur.

Genelde çoğu yiyecekler az miktarda bakır içermesine rağmen, besinlerdeki bakır miktarını toprak ve sularındaki bakır miktarı etkilemektedir. Bununla birlikte kabuklu deniz hayvanları, kurutulmuş meyveler, karaciğer, böbrek, ceviz, fındık, yumurta sarısı, çikolata bakır yönünden zengin besin kaynaklarıdır. Tahıllar, şeker, süt ise bakır yönünden fakirdir. Bütün besinlerden bakırın biyoyararlığı aynı değildir, hayvansal besinlerden yararlanım bitkisel besinlere göre daha iyidir.

Bazı mineraller ve maddeler bakırla sindirim kanalında etkileşime girmekte ve bakırın biyoyararlılığını etkilemektedir. Çinko, molibden, kadmiyum, mangan, kalsiyum karbonat, bazı ilaçlar bakır emilimini olumsuz etkilemektedir. Ayrıca kalsiyum, demir, fosfor ve kurşunun aşırı miktarda alımları bakır emilimini azaltmaktadır.

Bakır atılımı safra, idrar ve dışkıyla olmasına rağmen çok az bir miktarı da terle atılmaktadır (Turgut ve ark. 2000).

Akut bakır zehirlenmesi seyrek olarak gözlenir. Genelde yiyecek ve içeceklere kazayla bakır ihtiva eden maddelerin karışmasıyla veya kasten bakır tuzlarının

yutulması sonucu zehirlenme gerçekleşir ve bakır çalığı olarak bilinir. Ağız yoluyla alındığında akut zehirlenme insanlarda 100 mg/kg' dır, ancak 600 mg/kg' a kadar emilim olduğunda dahi tedavisi mümkündür. Ayrıca alınan doza bağlı koma durumuna ve ölümlere sebebiyet verebilir. İçme sularında Dünya Sağlık Örgütü tarafından açıklanan sınır değeri 2 mg/L'dir. Gün içinde alınabilen maksimum bakır değeri kadınlarda 12 mg/gün, erkeklerde 10 mg/gün, 6-10 yaş grubu çocuklarda ise 3 mg/gündür (http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi137/d137_4651.pdf, 10.11.2010). WHO' ya göre yetişkinlerde günlük izin verilebilir bakır miktarı 3 mg' dır (Uluözlu ve ark., 1997).

2.4. Çinko

Çinko, kompleks cevherlerden yapılan bakır bazlı alaşımların üretiminde ortaya çıkmasına rağmen, metalik çinkonun üretimi hakkında kesin bir bilgi mevcut değildir. M.Ö. 1000 yıllarında Çinlilerin ve 14. yy da Hindistanlıların metalik çinko ürettikleri ileri sürülmektedir. Avrupa'da Löhyenns ilk kez Goslar da metali bulmuştur (1617) ve muhtemelen ismini de vermiştir. İlk çinko üretimi destilasyonla yapılmış ve işletme 1743' de Bristol' de açılmıştır. Miktar olarak en çok üretilen 3. renkli metal olan çinkonun yeryüzündeki ortalama derişimi 70 ppm' dir. Toplam rezerv 180×10^6 ton olarak tahmin edilmektedir.

Çinko kaplamalar çelik yapılar için çok iyi korozyondan korunma sağlarlar ve bu özellik en önemli kullanım alanını oluşturur. Diğer taraftan düşük erime sıcaklığına sahip olduğundan kompleks bileşenlerin basınçlı kalıp dökümünde ve pirinçte alaşım elementi olarak kullanılmaktadır.

Çinko beyazı veya Çin beyazı olarak bilinen çinko oksit (ZnO), boya pigmenti olarak kullanılır. Çinko metali ve birçok bileşimi diğer ağır metallere karşılaştırıldığında düşük zehirlilik etkisi gösterirler. Çinko tuzlarının zehirliliği çinkodan daha fazla, yapısında bulunduğu bileşimin anyonik kısmının zehirliliğine bağlıdır. Örneğin; çinko kromatın (ZnCrO₄) yüksek zehirleyici ve kanserojen özelliği Zn²⁺ yüzünden değil anyonik CrO₄²⁻ bileşeni sebebiyledir

(http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi137/d137_4651.pdf, 10.11.2010).

Çinko, organizma için esansiyel bir mineraldir. Optimal sağlık için her gün belirli bir miktar alınması gereken biyolojik bir eser elementtir. Tüm organlar, dokular ve vücut sıvılarında yer alır (Belgemen ve Akar, 2004).

Çinkonun metabolik işlevi 300' den fazla metaloenzimin yapısında yer almasından kaynaklanır. Karbonik anhidraz, alkalen fosfataz, RNA ve DNA polimerazlar, timidin kinaz, karboksi peptidazlar ve alkol dehidrojenazlar bunlardan bazılarıdır. Çinko bunların aktif bölgelerinde yer alır. Çinko enzimleri, karbohidrat, lipid, protein, nükleik asit ve bağ dokusunun yapım ve yıkımı gibi pek çok metabolik olayda rol oynar. Çinkonun, etkili bir yara iyileştirici ajan olduğu, bağ doku biosentez ve bütünlüğünde önemli rol oynadığı kanıtlanmıştır. (Turgut ve ark. 2000). Gelişme, deri bütünlüğü ve fonksiyonu, yumurta olgunlaşması, bağışıklık gücü, yara iyileşmesi ve karbonhidrat, yağ, protein, nükleik asit sentezi ya da degradasyon gibi çeşitli metabolik prosesler için gereklidir. Alkol dehidrojenazı, karbonik anhidraz ve karboksipeptidaz gibi 70' den fazla metaloenzim fonksiyonu için ko-enzim bileşeni olarak gereklidir. Fizyolojik miktarlardaki çinko Cd, Hg, Pb ve Sn gibi diğer ağır metal iyonlarının zehirleyici etkilerini azaltmaktadır (http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi137/d137_4651.pdf).

Yüksek çinko içeren diyetle beslenenlerde yüksek çinkonun karaciğer toksisitesine sebep olduğu; karaciğer enzimlerini, indirgenmiş glutatyonu ve glikojen içeriğini inhibe ettiği saptanmıştır. Yüksek çinko ile beslenen sıçanlarda plazma, karaciğer, böbrek, pankreas, uyluk kemiği ve kaval kemiğinde çinko içeriği artmıştır. Normal diyetle geçildikten birkaç gün sonra ise karaciğer, böbrek, pankreas çinko düzeyleri normale dönmüştür (Turgut ve ark. 2000).

Çinko nörotransmitter içeriğini etkileyerek beyin işlevini etkileyebilir. Maymunlarda hafif derecede çinko eksikliğiyle, büyüme hızı etkilenmeksizin ve çinko eksikliğinin herhangi bir belirtisi olmaksızın, görsel dikkat ve kısa süreli bellek işlevleri olumsuz etkilenmektedir. Sıçanlarda çinko eksikliği hiperaktivite sendromuna yol açmaktadır. İlginç olarak erkeklerde, kızlara göre, çinko düzeyleri düşüktür ve dikkat eksikliği hiperaktivite bozukluğu (DEHB) da, erkeklerde daha sık görülen bir bozukluktur. Çinko melatonin üretiminde ve düzenlenmesinde önemlidir. Melatonin, dopaminin düzenlenmesinde rolü olduğu düşünülen bir hormondur (Yorbık ve ark., 2004).

Çinko, bütün vücut sıvıları ve dokularında bulunur. Özellikle prostat, semen, karaciğer, böbrek, kemik, kas, retina, saç, pankreas, dalak çinkodan zengin doku ve sıvılardır. Toplam vücut çinkosunun % 50-60' ı kaslarda, % 28' i kemiklerde, % 0,5' i ise kanda bulunur. Kandaki çinkonun da % 75-88' i eritrositlerde, çok az miktarı da plazmada serbest olarak bulunur.

Çinko atılımın ana yolu dışkıdır. Toplam atılımın % 25' i pankreas salgılarından kaynaklanır. İdrar ve terle çinko atılımı diyetteki çinko miktarına bağlıdır.

Et, balık ve süt ürünleri gibi yüksek proteinli besinler çinkodan zengindir. Bitki ve tahıl tanelerinin fitatları, selüloz, hemiselüloz ve diğer liflerini içerdiklerinden çinko emilimini azaltırlar. Çinko zehirlenmesi, endüstriyel kirlenme, galvaniz kafeslerde barınma, galvanize kaplarda saklanmış besinlerin alınması, çinko içeren oyuncaklar ve fazla çinko alınması sonucunda görülür. Çinko zehirlenmesi bulantı, kusma, ateş, hipertansiyon, taşikardi yapabilir (Turgut ve ark. 2000). WHO' ya göre yetişkinlerde günlük izin verilebilen çinko miktarı 60 mg' dır.

2.5. Demir

Demir, yerkabuğunda en çok bulunan metal olan elementlerden birisi olup yerkabuğunda %5 oranında ve en çok bulunan metaldir. Yerkürenin merkezindeki sıvı çekirdeğin de tek bir demir kristali olduğu tahmin edilmekle birlikte, demir nikel alaşımı olma ihtimali daha yüksektir. Dünyanın merkezindeki bu kadar yüksek miktardaki yoğun demir kütesinin dünyanın manyetik alanına etki ettiği düşünülmektedir. Demir metali, demir cevherlerinden elde edilir ve doğada nadiren elementel halde bulunur. Metalik demir elde etmek için, cevherdeki safsızlıkların kimyasal indirgen (redüksiyon) yoluyla uzaklaştırılmaları gerekir. Demir, aslında büyük ölçüde karbonlu bir alaşım olarak kabul edilebilecek olan çelik yapımında kullanılır. Demir, tüm metaller içinde en çok kullanılanıdır ve tüm dünyada üretilen metallerin ağırlıkça %95' ini oluşturur. Düşük fiyatı ve yüksek mukavemet özellikleri demiri, otomotiv, gemi gövdesi yapımı ve binaların yapısal bileşeni olarak kullanımında vazgeçilmez kılar. Çelik, en çok bilinen demir alaşımıdır. Demirin ilk kullanımına dair işaretler mızrak uçları, bıçak ve süs eşyaları şeklinde olup Sümerlere

ve eski Mısırlılara kadar (yaklaşık M.Ö. 4000 yılları) dayanmaktadır (<http://tr.wikipedia.org/wiki/Demir>, 10.11.2010).

Yaşam için hayati önemi olan demir, organizmada esas olarak enerji metabolizmasında yer alır. Dokulara oksijen transportu, elektron transferi DNA sentezi ve pek çok yaşamsal önemi olan enzimin yapı ve fonksiyonu için gereklidir (Uysal, 1999). Demir, kolaylıkla elektron alıp verme, ferik (Fe^{+2}) ve ferröz (Fe^{+3}) formlarına dönüşebilme özelliğinde olan bir elementtir. Hem' in yapısında yer alarak oksijen bağlayan molekül olan hemoglobin ve miyogloblin' e birleşir. Ayrıca sitokrom ve diğer birçok enzimin yapımı için gereklidir. Bununla beraber hidrojen peroksitin serbest iyon radikallerine dönmesi sonucu hücre membran, protein ve DNS' sine hasar verebilme özelliğindedir. Demir-protoporfirin (hem) ve demir sülfür bileşimleri enzim-kofaktör olarak görev yapar. Vücutta demir dengesi çok hassas olup demir eksikliği veya fazlalığı insanlarda en sık görülen hastalıklardan birisidir (Bolaman, 2004).

Demir eksikliğinin en önemli nedeni, diyetle alınan demir ile, büyüme ve metabolik fonksiyonlar için gerekli demir ihtiyacı arasındaki dengesizliktir (Uysal, 1999). Demir eksikliğine, Demir Eksikliği anemisi (kansızlık) denir (<http://tr.wikipedia.org/wiki/Demir>, 10.11.2010). Demir eksikliği anemisi dünyada en sık görülen anemidir. WHO verilerine göre gelişmekte olan ülkelerdeki kadın ve çocukların yarısında erkeklerin ise % 25' inde demir eksikliği anemisi mevcuttur. WHO 2 milyar kişiden daha fazlasında demir eksikliği olduğunu rapor etmiştir. (Bolaman, 2004).

Çocuk yaş grubunda demir eksikliğinin en önemli sonuçlarından biri de, sonradan eksiklik giderilse bile, yıllarca devam edecek hata erişkin yaşama yansıyacak mental kusurların oluşudur. Erişkin yaşamda demir eksikliği; iş performansında azalma üretim gücünde düşme ile ekonomik kayıplara neden olmaktadır. Erken gebelik döneminde demir eksikliği; prematüre ve düşük doğum ağırlıklı bebeklerin doğmasına yol açar (Uysal, 1999).

Demirin en önemli kaynağı ve kullanıldığı yer eritrositlerdir (Bolaman, 2004). Erişkinlerde eritrosit yapımı için gereken demirin % 95' i yaşlı eritrositlerin yıkımından sağlanırken, çocuklarda hızlı büyüme nedeniyle yıkılan eritrositlerden sağlanan demir miktarı, sadece % 70' dir. Bu dönemde eritropoez ve diğer yaşamsal

fonksiyonlar için gereken demirin % 30' u diyetle alınması gerektiğinden, diyet eksiklikleri daha kolaylıkla demir eksikliğine neden olabilmektedir (Uysal, 1999). Demir eksikliğini önlemek için Dünya Sağlık Örgütü iki yaş altında 12,5 mg/gün, 2-5 yaş arasında ise 20-30 mg/gün kadar demir alımını önermektedir (Bülbül, 2004). WHO' ya göre yetişkinler için günlük alınabilecek üst sınır 48 mg' dır (Uluözlü ve ark., 2007)

Demir, besin maddeleri ve suda bulunur. Toprakta da bol miktarda demir bileşikleri bulunur. Bitkiler demiri topraktan, hayvan ve insan organizması da bitkilerden alır. Günlük ihtiyaç 8 - 10 mg kadardır. Demir için en iyi kaynaklar karaciğer, böbrek, kalp, sakatatlar, yumurta sarısı, balık, istiridye, fasulye, ıspanak, buğday ve yulaf unu, hurma, ceviz, fındık, kuru kayısı ve pekmezdir.

İnsanlarda demir zehirlenmesinin başlangıç değeri vücut ağırlığının kilogramı başına alınacak 20 miligram demirdir. Kilogram başına 60 miligram demir, öldürücü dozdur. Altı yaşından küçük çocuklarda en çok görülen zehirlenme yoluyla ölüm nedeni, demir (II) sülfat tabletlerinin aşırı tüketimidir. Vücudun dayanabileceği günlük demir üst sınırı yetişkinlerde 45 miligram, 14 yaş altı çocuklarda ise 40 miligramdır.

Demir eksikliği hastalığı (demir eksikliğine bağlı anemi) olanların haricinde ve bir doktora danışmaksızın demir takviyesi ilaçlarının kullanımı sakıncalıdır. Kan veren kişiler de düşük demir seviyesi riskine sahip olup demir alımlarını takviye etmelidirler (<http://tr.wikipedia.org/wiki/Demir>, 10.11.2010).

2.6. Mangan

Doğal olarak oksit, karbonat ve silikat hâlinde dağılmış olarak bulunan, metalik bir element. En önemli bileşiği MnO_2 , 1774'e kadar bir demir bileşiği olarak biliniyordu. Ancak bu tarihte K.W.Scheele tarafından yeni bir element ihtiva ettiği keşfedildi. 1856 yılına kadar manganın ticari bir önemi yokken, Sir Henry Bessemer tarafından çeliğe bir katkı maddesi olarak katılarak önem kazandı. Aşağı yukarı her bir ton çelik için 7 kg kadar mangan kullanılmaktadır Üretilen manganın %90 ı çelik yapımında, kimya endüstrisinde yükseltgen olarak da kullanılan mangan dioksit

halinde kuru pillerde kullanılır. Permanganat bileşiği (MnO_4) bileşiği çok kuvvetli bir yükseltgen olduğu için birçok titrimetrik yöntemde ve element analizinde, tıpta kullanılır. Birçok mangan bileşiği, potasyum permanganat, mangan sülfat, mangan klorür gibi gübrelerde, hayvan yemlerinde, ilaçlarda, boyalarda ve küçük miktarlarda da cam ve seramik içeriğinde kullanılır.

Mangan insanlar ve hayvanlar için oldukça gerekli bir eser elementtir. Doku ve kemiklerin oluşumunda, karbonhidrat ve lipid metabolizmasında, iç kulak gelişiminde, üreme fonksiyonlarında gerekli bir eser elementtir (Tanak, 2006).

Mangan doğada su, toprak, hava ve besinde yaygın olarak bulunmaktadır (Özmert, 2005). Mangan vücutta birçok enzim sisteminde bulunan eser bir elementtir ve doğada çok miktarda bulunmasına rağmen, dokularımızda sadece eser orandadır (Tanak, 2006). Memelilerde mitokondriyal enzimler, süperoksit dismutaz, piruvat karboksilaz, astrosit spesifik enzim, glutamin sentetaz gibi pek çok metaloprotein önemli bileşenidir (Özmert, 2005). İnsan vücudu toplam 15-20 mg mangan içerir, bunun çoğu kemiklerde, geriye kalanı ise böbrekler, akciğer, pankreas, hipofiz bezlerinde toplanmıştır. İnsan vücudunda bir metaloenzim bileşeni olarak enzim aktive eder. Metaloenzim, yapısında metal iyonu bulunduran bir enzimdir (Tanak, 2006).

Mangan fetus, yenidoğan ve erişkinde kan beyin engelini geçer. Aslında beyinde küçük bir miktarda vardır. Bununla birlikte beyin mangan eksikliğinden de fazlalığından da etkilenir. Mangan eksikliği sonucu ortaya çıkan atakların azalmış Mn-süperoksit dismutaz ve glutatyon sentetaz aktivitelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Fazlalığında ise Parkinson benzeri bulgular (manganizm) görülmektedir

Mangan ile etkilenen çocukların nörodavranışsal testlerde başarısız olduğu saptanmıştır. Erişkinlerde iş yerindeki mangan solunumu ile etkilenim sonucu hafıza, zeka ve mizaç değişiklikleri gibi bulular ortaya çıkmıştır. Kanada' da havadaki mangan (benzinde katkı olarak kullanılması ile) ile yüksek dozda etkilenmiş erişkinlerde düzenli, hızlı ve noktasal hareketlerde güçlük saptanmıştır (Özmert, 2005).

Serbest oksijen radikalleri, bazı patolojik olaylarda görülen hücre harabiyetlerinin ortaya çıkmasında çok önemli bir rol oynamaktadır. Fareler üzerinde

yapılan çalışmalar Mn' in oksidatif hasara karşı koruyucu bir esansiyel element olduğunu ortaya koymuştur. Mn, süperoksid ve hidroksil radikalleri gibi serbest oksijen radikallerini ortadan kaldırmaktadır (Kasırga ve ark., 2000).

Deneyisel hayvanlarda mangan eksikliği, gelişme bozukluğu, bedensel anormallikler ve karbonhidrat ve yağ metabolizmasında eksikliklere yol açtığı görülmüştür. İnsanlarda, bulantı, kusma, yüksek kan şekeri seviyesi, kurdeşen, saç rengi kaybı, düşük kolesterol seviyesi, üreme sisteminde sorun, baş dönmesi ve işitme kaybına sebep olur. Fakat şunu da belirtmek gerekir ki, mangan eksikliği insanlarda çok nadir görülür, tüketilen gıdalardan özellikle bir şekilde çıkarılmamışsa böyle bir sorun olası değildir. Mangan zehirlenmelerinin çoğu, mangan tozuna maruz kalan çalışanlarda görülmektedir.

En iyi mangan kaynakları, hardal yaprakları, yaprak lahanası, pazı, ahududu, ananas, marul ve akçaağaç pekmezidir. İnsanlar için gerekli minimum mangan değerini belirlemenin zorluğu yanı sıra bir WHO uzman ekibi tarafından yetişkinler için günlük 2-9 mg mangan alımının yeterli olacağı sonucuna varmıştır (Tanak, 2006).

2.7. Balıklar

Su ürünleri üretimi açısından ülkemiz denizleri farklı ekolojik yapıya sahip olan Karadeniz' in ve Karadeniz bölgesinin Türk balıkçılığında özel bir yeri vardır. Ülkemizin 8300 km civarındaki kıyı uzunluğunun 1700 km'sini Karadeniz kıyıları oluşturmaktadır (Polat ve Ergün, 2008).

Türkiye balık üretimi yıllara göre değişmekle beraber % 60-80 pelajik balıklardan (orta su balıkları) oluşur. En büyük paya sahip olan Karadeniz' de hamsi, istavrit, kefal; Akdeniz' de sardalya, kefal; Ege' de sardalya; Marmara' da hamsi, istavrit, kefal avlanmaktadır. Dip balıklarından başlıcalar ise Karadeniz' de kalkan, mezgıt, barbunya; Ege ve Akdeniz' de tekir, berlam ve iskarmoz; Marmara' da ise Mezgittir. Denizlerimizde en çok avlanan türler hamsi, sardalya, istavrit ile mezgittir (Atasoy ve ark., 2006).

2003 istatistiklerine göre Türkiye' nin toplam deniz balıklar üretimi 416.126 tondur. Mezgit bu üretimin içersinde, hamsi, istavrit, lüfer, sardalya ve kefalden sonra 8.000 ton av miktarı ile altıncı sırada yer almaktadır (Samsun, 2010).

2.7.1. Hamsi Balığı

Su ürünleri sağlıklı beslenme açısından kullanılabilecek önemli bir besin kaynağıdır. Bu kaynaktan düzgün olarak faydalanılmalı ve sürekliliği sağlanarak kullanılmalıdır. Tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de su ürünleri elde edilmesinin önemli miktarı avcılık yoluyla denizlerden sağlanmaktadır. Karadeniz ülkemiz su ürünleri açısından en fazla üretimin yapıldığı denizimizdir. Su ürünleri üretiminin % 70' lik oranını elinde tutan hamsi Karadeniz' de avlanan en önemli balık türüdür (Özdemir ve ark, 2007). Hamsi balığı Türkiye ve Karadeniz balıkçılığının yanı sıra Akdeniz havzasının en önemli balığıdır. Ülkemizde denizlerden avlanılan balıkların % 50' den fazlasını hamsi oluşturmaktadır. Hamsi genellikle bütün tropik ve subtropik denizlerde yaşayıp, denizlerin kıyı kesimlerinde sürüler oluşturur. Hamsi bol miktarda bulunduğu Karadeniz' de 2 türle temsil edilir ki bu türler; Karadeniz hamsisi (*Engraulis encrasicolus ponticus*) ve Azak hamsisi (*Engraulis encrasicolus maeticus*) olarak adlandırılır (Genç, 2007)

Hamsi balıkları sıcak ve ılıman denizlerin dibi kumsal olan sahil bölgelerinde pelajik olarak yaşamlarını sürdürürler. Familyanın denizlerimizde yaşayan hamsi balığı formunun boyu 18 cm kadardır. Karnivor olan bu balıkların başlıca besinleri planktonik organizmalar oluşturur. Kış mevsimini 30-50 m derinlerde, az bir besin ile geçirdikten sonra ilkbahara doğru, suların hareketinin biraz yükselmesi ile beraber, hem üremek ve hem de beslenmek üzere, planktonun en bol olduğu sahil bölgelerine doğru çok büyük sürüler oluşturarak göç ederler. Gündüzleri 20 m kadar derinliklerde beslenirken, geceleri su yüzeyine kadar yükselirler (Artüz, 2003). Şekil 2.3' te hamsi balığının bir resmi bulunmaktadır.



Şekil 2.3. Hamsi balığı (Polat ve Ergün, 2008)

2.7.2. Mezgıt Balığı

Mezgit balıklarının Karadeniz’ deki temsilcisi olan *Merlangius merlangus euxinus* bir soğuk su türüdür. Ergin bireyler 5 ile 16 °C arasında soğuk suları tercih ederler. Genç bireyler daha çok sıcak suları tercih ederler. Genellikle 30-100 m derinliklerdeki yakın sahil sularında ve çamurlu dip yapısının üstünde dağılım gösterirler. 85 m’ den daha derin sularda fazla bulunmazlar. Karadeniz’ de uzun göç yapmazlar. İlkbaharda beslenmek için 15-30 m’ deki sığ sulara, sonbaharda ise yumurtlamak üzere 80-100 m gibi daha derin sulara göç ederler.

Mezgit balığının boyu 50 cm’ ye kadar büyür. Genellikle 15-20 cm’ dir. Yumurtlama kasımından mayısa kadar, suyun üst tabakalarında meydana gelir. Suyun ısınmasından sonra, yumurtlama daha derin azami 30 m derinlikte gerçekleşir. 25-45 m derinliklerde daha fazla dağılım göstermektedir Şekil 2.4’ de mezgit balığının bir resmi verilmektedir (Aydın ve ark., 2008).



Şekil 2.4. Mezgıt balığı

2.8. Metaller İçin Genel Tayin Yöntemleri

- **Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (AAS)**
 - Elektrotermal Atomik Absorpsiyon spektrometrisi (ETAAS): Grafit tüp kullanılarak atomlaştırma yapılır.
 - Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (FAAS): Atomlaştırma alev ortamında yapılır.
 - Soğuk Buhar Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (CV-AAS): Cıva tayini için geliştirilmiş bir yöntemdir.
 - Hidrür Oluşturma Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi: As, Bi, Sn, Se, Te gibi hidrürleri uçucu olan metallerin tayininde kullanılır.

- **Atomik Emisyon Spektrometrisi (AES)**
 - İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP): Katyon ve elektronlardan meydana gelen ve elektrik akımını ileten ortama plazma denir. Burada argon gazı güçlü bir mikro dalga ortamından geçirilir.
 - Ark ve Kıvılcım Kaynaklı Spektrometri: Ark birbirinden birkaç milimetre uzaklıkta duran iki grafit veya metal elektrottan meydana gelir.

- **Atomik Floresans Spektrometrisi (AFS)**
 - Dispersif AFS: Bu tip cihazlarda devamlı ışın veren lamba kullanılır.
 - Dispersif olmayan AFS: Bu tip cihazlarda elektrotsuz boşalım lambası veya oyuk katod lambası kullanıldığı için monokromatöre ihtiyaç duyulmaz (Gündüz, 2002).

2.9. Atomik Absorpsiyon Spektroskopi Hakkında Genel Bilgi

AAS tekniği ile analiz işlemlerinde, aranan elementin çözeltisi (numune) ile o elemente ait standart çözeltilerin absorpsiyonlarının karşılaştırılmasından faydalanır. Maksimum duyarlılığı sağlamak için standartların ve örneğin matriks bileşiminin birbirine uyumlu olması gerekir. Bazı durumlarda matriks maddesinin bileşimi veya derişimindeki kontrol edilemeyen değişimler, örneklerle uyum gösteren standartların hazırlanmasını güçleştirmektedir. Örneği seyrelterek ve skala genişletmesi yöntemini kullanarak bu güçlüklerin azaltılması mümkün olmakla birlikte standart ve örnek arasında yeterli uyum sağlanamadığı durumlarda standart ekleme metodu kullanılır.

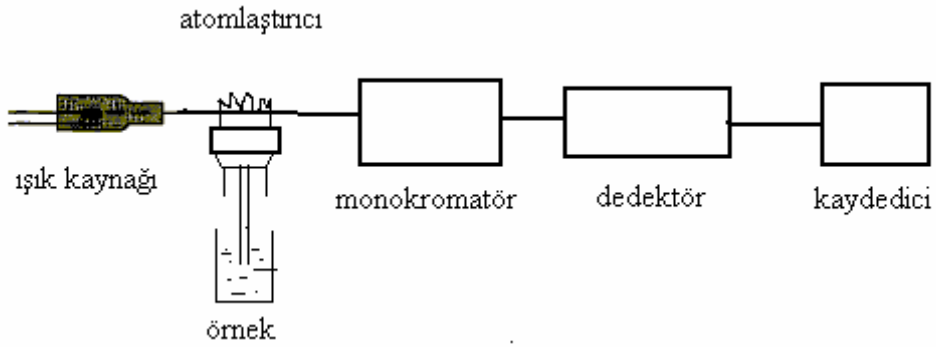
Işık saçılması etkisinden veya farklı kompozisyondaki moleküllerin absorpsiyonundan dolayı ortaya çıkan hatalar, standart ekleme yöntemi ile düzeltilemez. Örnek içinde kimyasal engelleme yapabilecek az miktarda maddelerin bulunması bir hata oluşturabilir. Böyle durumlarda büyük bir ayırma tekniği ile veya bazı elementler için hidrüre çevirme, soğuk buhar yöntemi gibi işlemlerle tayin edilecek element matriks ortamından ayrılır. Bu ön ayırma işlemlerinin avantajları şu şekilde sıralanabilir:

- Matriksin uzaklaştırılması ve bozucu etkilerin önlenmesi.
- Eser madde derişimini artırarak duyarlılığın ve tayin kapasitesinin artırılması.
- Büyük örnek miktarı ile çalışarak numunenin homojen olmayışından gelecek hataların önlenmesi.

- Kalibrasyon işleminde kullanılan standart maddelerin örnek ile aynı tür (uyumlu) olmasını sağlayarak doğruluğunu artırılması.

Bu avantajları sağlamak için ön ayırma işlemlerinde genellikle buharlaştırma, iyon değiştirme, çöktürme, adsorpsiyon ve en çok da ekstraksiyon tekniklerinden faydalanılır.

Genel bir atomik absorpsiyon spektrometresi şekil 2.5' te verilmekte olup, ışık kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör, dedektör, yazıcı ve kaydediciden oluşur (Tanak, 2006).



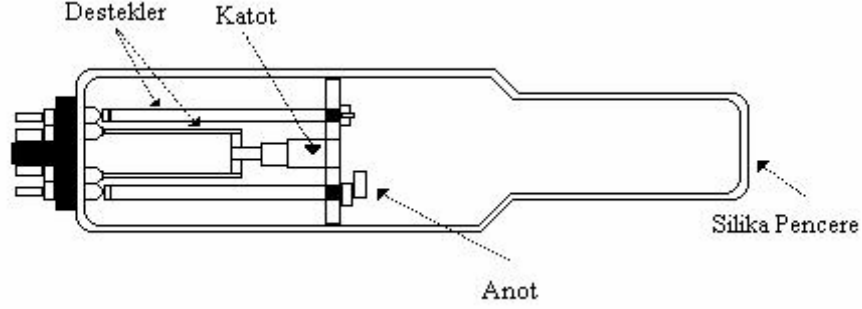
Şekil 2.5. Atomik absorpsiyon spektrometresi

2.9.1. Işık kaynakları

AAS' de incelenen element çok dar dalga boyu aralığında absorpsiyon yapmaktadır. Bu nedenle sürekli bir ışık kaynağı kullanarak absorpsiyon hattını ayırmak yerine absorpsiyon hattından daha dar emisyon hattı veren bir spektral kaynak kullanmak alet tasarımı açısından çok büyük bir kolaylık sağlamaktadır (Tanak, 2006).

Oyuk katot lambaları

Atomik absorpsiyon ölçümleri için en yaygın kullanılan kaynak Şekil 2.6' da gösterilen oyuk katot lambalarıdır.



Şekil 2.6. Oyuk katot lambası

Bu tip lambalar 1-5 tor basınçta argon veya neon ile doldurulmuş cam bir tüp içinde, bir tarafı kapalı silindirik katot ve bir tungsten anottan ibarettir. Katot, spektrumu istenen metalden veya bu metalin bir tabakasını desteklemede kullanılan başka bir metalden imal edilir.

Elektrotlar arasında 300 V civarında bir potansiyel uyulanınca, inert gaz atomları iyonlaşır. İyonlar ve elektronlar elektrotlara geçerken, 5-15 mA' lik akım oluşur. Potansiyel farkı yeterli ise, yüksek hızla katoda çarpan katyonlar, katot yüzeyindeki atomlardan bazılarını koparıp gaz fazına geçirir. Bu süreç, sıçratma adını alır. Sıçratılan metal atomların çoğu uyarılmış haldedir ve bunlar temel hallerine dönerken karakteristik ışın yayarlar. Sonuçta, metal atomları geri katot yüzeyine difüzlenir veya tüpün cam duvarlarında birikir.

Katodun silindirik yapısı, metal tüpün sınırlı bir bölgesinde ışını yoğunlaştırır; bu tasarım, cam duvardan çok katot yüzeyinde atomların birikme olasılığını artırır.

Oyuk katot lambasının verimi onun geometrisine ve çalışma potansiyeline bağlıdır. Yüksek potansiyel, dolayısıyla yüksek akım, daha büyük şiddette ışımaya yol açar. Bu avantaja karşılık, lambadan oluşan çizgilerin Doppler genişlemesi problemi arar. Ayrıca, daha büyük akım, atom bulutu içinde uyarılmış atomların sayısında bir artış oluşturur. Uyarılmamış atomlar, uyarılmış atomlardan yayılan

ışınları absorplama yeteneğindedir. Bu self-absorpsiyon, daha düşük şiddet demektir ve özellikle emisyon bandının merkezinde oluşur.

Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları (EDL), atomik çizgi spektrumlarının yaralı kaynaklarıdır ve oyuk katot lambalarından onlarca hatta yüzlerce kat daha büyük ışın şiddetleri oluşturur. Tipik bir lamba spektrumu ilgilenen metalin (veya tuzun) küçük bir miktarını ve birkaç torr basınçta argon gibi inert bir gazı içeren kapalı kuvars tüpten yapılır. Bu lambalar elektrot içermez; onun yerine, şiddetli bir radyo-frekans veya mikrodalga ışınının sağladığı alanla atomlar uyarılır. Önce argon atomları iyonlaşır; bu iyonlar, uygulanan alanın yüksek frekans bileşeni tarafından hızlandırılır; hızlı iyonlar, spektrumu istenen atomlara çarpıp onları uyarırlar.

Elektrotsuz boşalım lambaları 15 veya daha fazla element için ticari olarak mevcuttur. Performansları oyuk katot lambalarındaki kadar iyi değildir (Skoog ve ark., 1997).

2.10. Numune Hazırlama teknikleri

1. Numunenin nitrik, sülfürik, perklorik asitlerde veya bunların karışımlarında ısıtılarak yakılması (yaş kül etme)
2. Kapalı bir oksijen bombasında yakılarak numune oksitlenir.
3. Yüksek sıcaklıkta kül etme
4. Yüksek sıcaklıkta asidik veya bazik eritiş yapmak

(Gündüz, 2002)

2.11. Gıdalarda Ağır Metal Tayin Yöntemleri

Gıda örneklerindeki organik kısım, kuru yakma yönteminde kül fırını, yaş yakma yönteminde ise asit yardımı ile tamamen yakılır. Geriye kalan kısımda mineral aranması yapılır.

2.11.1.Kuru Yakma Yöntemi

Homojen hale getirilen örnekten 2-4 g veya 2-4 mL alınarak kroze konulur. Örnek sıvı ise 1 gece 110 °C' de bekletilir. Eğer örnek katı ise üzerine 2 mL alkol konularak 400 °C ön yakma işlemi yapılır. Krozeler kül fırınına yerleştirilir. Daha sonra kül fırınının sıcaklığı 525 ± 10 °C' ye ayarlanır. 3-4 saat sonunda krozeler dışarı alınıp üzerine yavaşça 0,5 mL nitrik asit ve 1 mL deiyonize su eklenerek tekrar kül fırınına yerleştirilir. Krozede yanmamış madde kalmayıncaya kadar yakma işlemine devam edilir. Daha sonra krozeler oda sıcaklığına kadar soğutulur. Üzerine 5 mL nitrik asit eklenir. Seyrelte yapılacak balonjelerin üzerine huni ve Whatman no:42 süzgeç kağıtları yerleştirilir. Süzgeç kağıdının içerisine bir miktar deiyonize su konulup krozedeki çözelti dökülür. kroze deiyonize su ile birkaç kere yıkanarak süzgeç kağıdına dökülür. Daha sonra süzgeç kağıdı birkaç kez deiyonize su ile yıkanarak balonjoje hacim çizgisine kadar deiyonize su ile tamamlanır.

2.11.2. Yaş Yakma Yöntemi

Homojen hale getirilen örnekten 2-4 g veya mL (analiz yapılacak örnekteki aranılan mineralin miktarına göre ayarlanmalıdır) alınarak kjeldahl tüpüne yerleştirilir. Üzerine 21 mL derişik nitrik asit (HNO₃), 3 mL sülfürik asit (H₂SO₄), 3 mL perklorik asit (HClO₄) eklenir ve yakma ünitesine bağlanır.

Yakma düzeneği yoğun olacağından çeker ocakta veya davlumbazın altında çalışılma çalışılmalıdır. Kahverengi duman çıkışı bitene kadar düşük ısıda çalışılır sonra sıcaklık yükseltilir. Erlendeki çözelti berraklaşınca kadar ve duman çıkışı azalana kadar yakma işlemine devam edilir. Seyreltme yapılan balonjelerin üzerine

huni ve Whatman no:42 süzgeç kağıtları yerleştirilir. Oda sıcaklığına kadar soğutulan çözeltinin içerisine yaklaşık 15 mL deiyonize su eklenir ve süzgeç kağıdından süzülür. Daha sonra süzgeç kağıdı birkaç kez deiyonize su ile yıkanarak balonjoje hacim çizgisine kadar deiyonize su ile tamamlanır.

Eğer numune çok yağlı ise ağırlığı bilinen örnek erlene alınarak üzerine 100 mL eter ilave edilerek 2-3 saat çalkalayıcıda karıştırılır. Eter fazı dökülerek numune, madde kaybı olmaksızın Kjeldahl tüpüne veya erlene alınır (Tanak, 2006).

2.12. Literatürde Balıklarda Bulunan Metaller İçin Tayin Yöntemleri

Lagoon ve ark. (2002)' ı çeşitli balık örneklerini 10-15 mL HNO₃ ile muamele edip yaş yakma yöntemi uygulayarak Ag, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, ve Ze metallerini Atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS) ve İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) kullanarak, Hg tayini için balık örneklerini H₂SO₄+HNO₃+KMNO₄ muamele ederek Soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometresi (CVAAS) ile tayin etmişlerdir.

Bugallo ve ark. (2007)' ı tuna balığı örneklerini HNO₃ ile muamele edip mikrodalga parçalama yöntemi uygulayarak Ca, Cu, Fe, Mg ve Zn metallerini AAS kullanarak tayin etmişlerdir.

Manutsewe ve ark. (2007)' ı balık örneklerini HNO₃+HCl ile muamele edip mikrodalga parçalama yöntemi uygulayarak Zn metalini Alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi (FAAS), Cu ve Cd metalini Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometrisi (GFAAS) ile tayin etmişlerdir.

Dugo ve ark. (2006)' ı levrek balığı örneklerini HCl+HNO₃ ile muamele edip mikrodalga parçalama yöntemi uygulayarak Cd, Cu, Pb, Se ve Zn metalini tayinini Diferansiyel Pak Anodik Sıyırma Voltametrisi (dPSA) ile tayin etmişlerdir.

Li ve ark. (1998)' ı balık örneklerini NH₄NO₃+HNO₃+Triton X-100 ile muamele edip bulamaç hazırlama yöntemi (USS) kullanarak Cu, Zn, Cd ve Pb metalini Elektrotermal buharlaştırma indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ETV-ID-ICP-MS) kullanarak tayin etmişlerdir.

Richert ve ark. (2008)' ı istakoz örneklerini $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ ile muamele edip mikrodalga parçalama yöntemi kullanarak Cd, Pb, Cu, Fe ve Zn metallerini İndüktif eşleşmiş plazma optik spektrometresi (ICP-OES) ile tayin etmişlerdir.

Cid ve ark. (2002)' ı çeşitli balık örneklerini $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ +Triton X-100 ile muamele edip bulamaç hazırlama yöntemi kullanarak Pb metalini Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi (ETAAS) ile tayin etmişlerdir.

Meng ve ark. (2007)' ı çeşitli balık örneklerini 2-merkaptoetanol+KCl+HCl ile muamele edip Hg metalini İsotop ilaveli indüktif eşleşmiş plazma spektrometresi (ID-ICP-MS) ile tayin etmişlerdir.

Türkmen ve ark. (2009)' ı çeşitli balık örneklerini HNO_3 ile muamele edip mikrodalga parçalama yöntemi kullanarak Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn metallerini ICP-AES ile tayin etmişlerdir.

Türk Gıda Kodeksi (TGK) tarafından belirlenen ve balıklarda bulunan metaller için sınır değerler Çizelge 2.1' de verilmiştir (Uluözlü ve ark., 2007).

Çizelge 2.1. TGK' ne göre balıklarda bulunabilecek en yüksek metal içerikleri

Metal	Metal İçerikleri ($\mu\text{g/g}$)
Fe	-
Mn	-
Zn	50
Cu	20
Pb	0,4
Cd	0,1

WHO' a göre insanlarda günlük izin verilebilen miktar Çizelge 2.2' de verilmiştir (Uluözlü ve ark., 2007).

Çizelge 2.2. FAO/WHO' a göre insanlarda (60 kilo vücut ağırlığında) günlük izin verilebilen miktar, (mg/gün)

Metal	Günlük izin verilebilen miktar (mg)
Demir	48
Bakır	3
Çinko	60
Mangan	2-9
Kurşun	214 µg – Haftalık 3 mg
Kadmiyum	Haftalık 0,5 mg

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

1. Nitrik asit (% 65 Merck)
2. Perklorik asit (% 70-72 Merck)
3. $ZnCl_2$ (Carlo Erba)
4. $CuCl_2 \cdot H_2O$ (Merck)
5. $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (Merck)
6. $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (Carlo Erba)
7. $Pb(NO_3)_2$ (Scp-Surechem)
8. $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Merck)

3.2. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada, metal içeriklerinin belirlenmesinde UNICAM 929 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi kullanılmıştır. Tartım işlemleri Avery Berkel 0,0001 duyarlılıkta terazi ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan oyuk katot lambaları UNICAM marka Fe, Mn, Zn, Cu, ve Pb lambaları ve PHOTRON marka Cd lambası kullanılmıştır.

3.3. Metal Standartlarının Hazırlanması

Fe (III), Mn(II), Zn(II), Cu(II) iyonlarının 1000 mg/L lik stok Çözeltileri $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $ZnCl_2$, $CuCl_2 \cdot H_2O$, $Pb(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ dan hesaplanan miktarlarda tartılarak deiyonize suda çözülerek hazırlandı. Bu çözeltilerden Fe, Mn, Zn ve Cu tuzlarından 0,5 mg/L, 1mg/L, 3 mg/L, 5 mg/L ' lik derişimlerde, Pb, Cd tuzlarından 2 mg/L, 5 mg/L, 8 mg/L, 12 mg/L' lik standart çözeltiler seyreltmelerle hazırlandı.

3.4. Yöntem

Bu çalışmada Orta Karadeniz'in Samsun kıyılarında avlanan ve yerel satıcılarından alınan balıklarda bulunan bazı ağır metallerin tayini (Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd) amaçlanmıştır. Balıkların avlandığı Samsun ve kıyılarını gösteren bir harita Şekil 3.1' de verilmiştir.

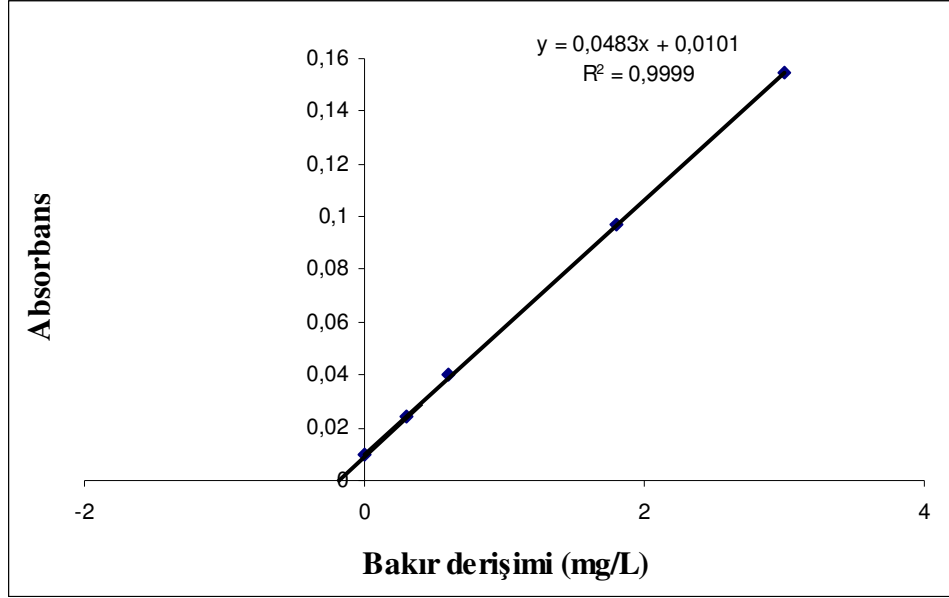


Şekil 3.1. Samsun haritası ([http://tr.wikipedia.org/wiki/Samsun_\(il\)](http://tr.wikipedia.org/wiki/Samsun_(il)))

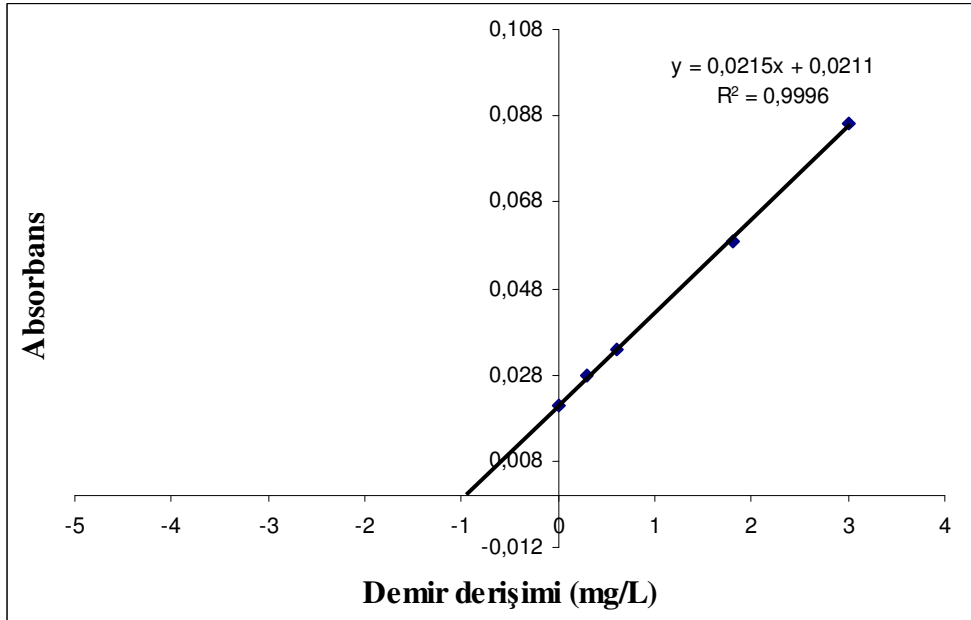
Balıklar temizlenip kılçıklarından ayıklandıktan ve deniz suyundan arındırılmak için çeşme suyu ile yıkandıktan sonra deiyonize su ile yıkandı.

Yıkamış balıklardan hamsi 24 saat 50-60 °C, mezgit ise 48 saat 50-60 °C de etüvde kurutuldu. Kurutulan ve küçük parçalara bölünen balıklardan 5 g tartılarak yağ yakma yöntemi uygulandı. Bunun için tartılan balık örneğine HNO₃: HClO₄ 4:1 oranında 50 mL asit örneği eklenip üzeri saat camı ile kapatıldı ve 1 gece bekletildi. Karışım 4 mL kalıncaya kadar buharlaştırıldı ve son kalıntıya 20 mL HNO₃ eklendi. Çözelti cam pamuğundan süzüldü. Standart ekleme yöntemi kullanarak alevli AAS kullanarak metallerin (Fe, Mn, Zn, Cu) tayini yapıldı (Tanak, 2006). Pb ve Cd metallerinin tayini için kurutulan balıktan 50 g tartılarak aynı işlemler yapıldı. Şekil

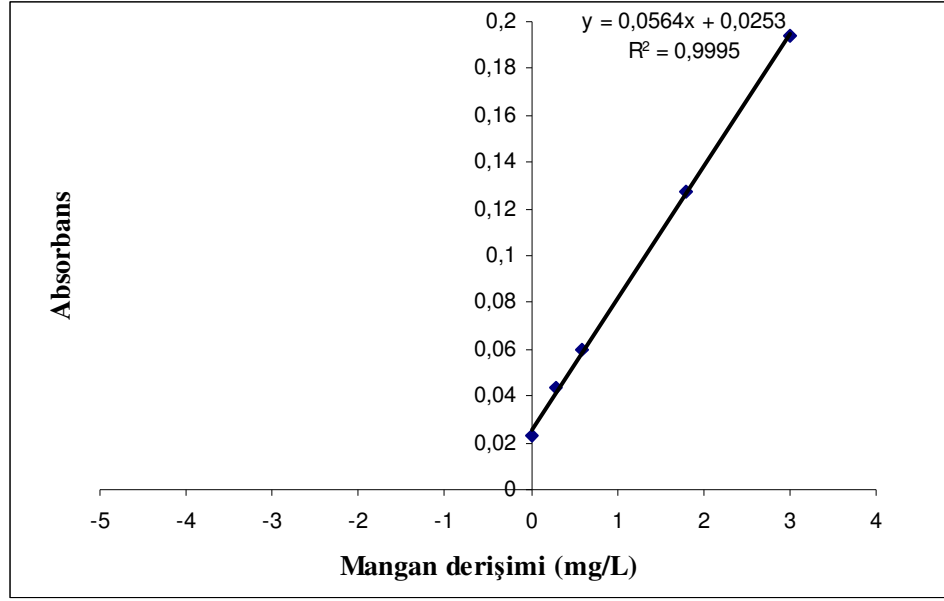
3.2, Şekil 3.3, Şekil 3.4, Şekil 3.5, Şekil 3.6 ve Şekil 3.7’ da kalibrasyon eğrisi için bir örnek görülmektedir.



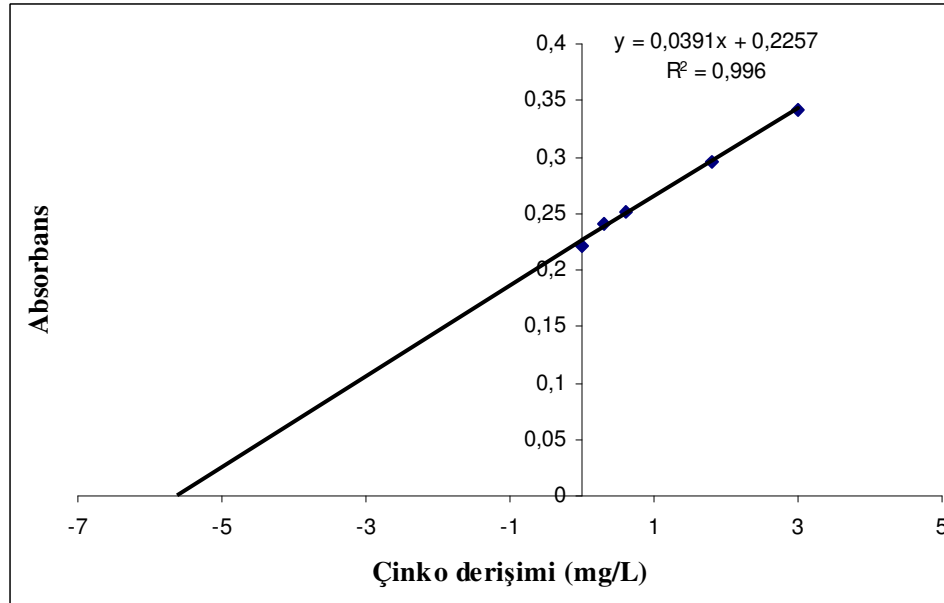
Şekil 3.2. Mezgitte Standart ekleme yöntemiyle çizilen Cu'nun kalibrasyon grafiği



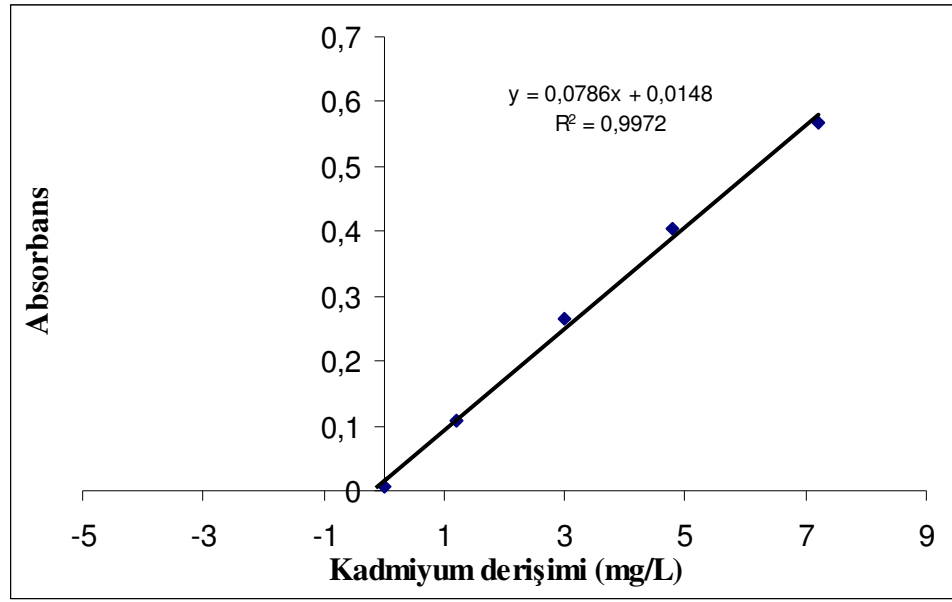
Şekil 3.3. Mezgitte standart ekleme yöntemiyle çizilen Fe'nin kalibrasyon grafiği



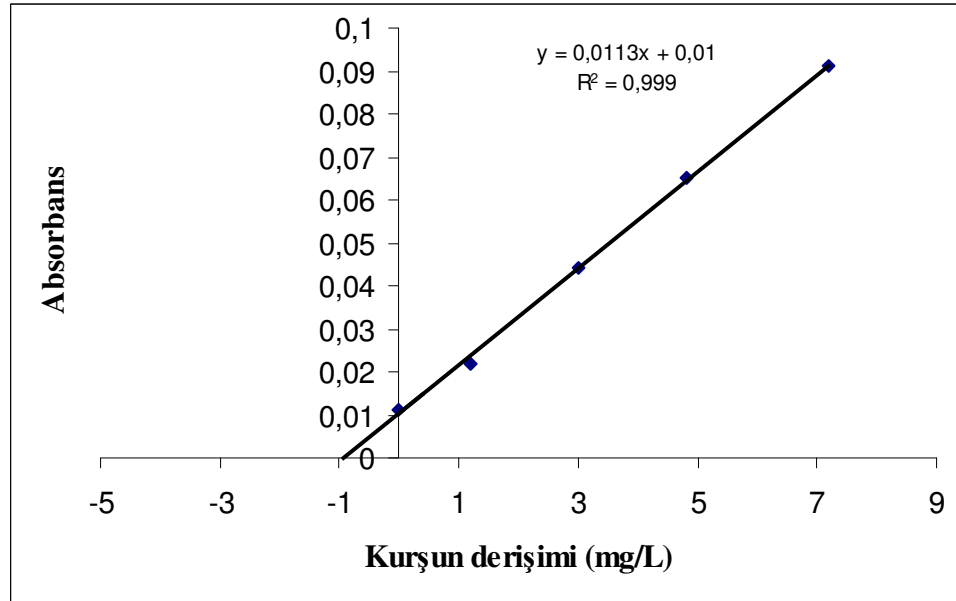
Şekil 3.4. Mezgitte standart ekleme yöntemiyle çizilen Mn' nin kalibrasyon grafiği



Şekil 3.5. Mezgitte standart ekleme yöntemiyle çizilen Zn' nin kalibrasyon grafiği



Şekil 3.6. Mezgitte standart ekleme yöntemiyle çizilen Cd' nin kalibrasyon grafiği



Şekil 3.7. Mezgitte standart ekleme yöntemiyle çizilen Pb' nin kalibrasyon grafiği

3.5. Gözlenebilme ve Tayin Sınırı

- **Gözlenebilme Sınırı**

Numunelerin yakılma işleminde uygulanan genel prosedür izlenerek numune içermeyen (kör) 5 adet çözeltinin absorbanları AAS' de ölçülerek standart sapmaları hesaplandı. Standart sapmanın üç katı tanık absorbanlarının ortalamasına eklenmiştir.

- **Tayin Sınırı**

Gözlenebilme sınırı tayininde elde edilen standart sapmanın on katı, tanık absorbanlarının ortalamasına eklenerek, bu değere karşılık gelen Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd derişimim tayin sınırı olarak hesaplanmıştır (Tanak, 2006).

İncelenen metaller için gözlenebilme ve tayin sınırları Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd metalleri için gözlenebilme ve tayin sınırı

Metal	Gözlenebilme sınırı (µg/g)	Tayin Sınırı (µg/g)
Fe	1,314	2,034
Mn	0,104	0,143
Zn	0,715	0,969
Cu	0,266	0,371
Pb	0,537	0,908
Cd	0,395	0,413

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Antik çağlarda metallerin cevherleri işlenmeye başlandığından beri metaller insan faaliyetleri sonucu doğal çevrimler dışında atmosfere, hidrosfere, pedosfere yayılmaya başlamıştır. Yüzyıllar boyunca insanlar ağır metalleri etkilerini bilmeden takı, silah, su borusu vb. çeşitli amaçlar için kullanmışlardır. Sanayileşme ile birlikte ağır metal içeren kömürün yakılmaya başlanması ile endüstri bölgelerindeki ağır metal kirliliği aşırı boyuta ulaşmış ve ağır metal kirliliğinden kaynaklanan ilk tanımlanan zehirlenme Japonya’ da ortaya çıkmıştır.

Ağır metallerin çevreye yayılımının da etken olan en önemli endüstriyel faaliyetler çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir. Havaya atılan ağır metaller, sonuçta karaya ve buradan da bitkiler ve besin zinciri yoluyla da hayvanlara ve insanlara ulaşırlar (http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf, 10.11.2010).

Çalışmada Orta Karadeniz’in Samsun ilinin yerel balıkçılarından alınan hamsi ve mezgitte ağır metal (Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd) derişimlerinin Alevli AAS ile standart ekleme yöntemi kullanılarak belirlenmesi amaçlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1, Çizelge 4.2, Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4’ de sunulmuştur. Verilen sonuçları karşılaştırmak amacıyla Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6’ da hamsi ve mezgit için Karadeniz’ de yapılmış çalışmalar ait literatür değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.1. Hamside metal derişimleri, %95 GS, 2009 yılı ($\mu\text{g/g}$) (n=3)

Metaller	$\mu\text{g/g}$
Fe	$34,0 \pm 2,5$
Mn	$2,0 \pm 0,0$
Zn	$129,3 \pm 15,0$
Cu	$3,7 \pm 1,6$
Pb	$0,4 \pm 0,2$
Cd	$0,2 \pm 0,05$

Çizelge 4.2. Mezgitte metal derişimleri % 95 GS, 2009 yılı ($\mu\text{g/g}$) (n=3)

Metaller	$\mu\text{g/g}$
Fe	$9,9 \pm 2,1$
Mn	$4,3 \pm 0,7$
Zn	$58,0 \pm 3,5$
Cu	$2,3 \pm 0,7$
Pb	$0,9 \pm 0,2$
Cd	$0,2 \pm 0,03$

Çizelge 4.3. Hamside metal derişimleri %95 GS, 2010 yılı ($\mu\text{g/g}$) (n=3)

Metaller	$\mu\text{g/g}$
Fe	$51,5 \pm 5,3$
Mn	$4,2 \pm 0,9$
Zn	$221,0 \pm 10,5$
Cu	$3,8 \pm 1,9$
Pb	Tayin edilemedi
Cd	Tayin edilemedi

Çizelge 4.4. Mezgitte metal derişimleri %95 GS, 2010 yılı ($\mu\text{g/g}$) (n=3)

Metaller	$\mu\text{g/g}$
Fe	$7,0 \pm 4,6$
Mn	$3,0 \pm 0,0$
Zn	$28,3 \pm 1,0$
Cu	$2,7 \pm 0,7$
Pb	Tayin edilemedi
Cd	Tayin edilemedi

Çizelge 4.5. Literatürde Karadeniz’ de avlanan hamsi için bulunan metal içerikleri ($\mu\text{g/g}$)

	Fe	Mn	Zn	Cu	Pb	Cd
Tüzen, 2003	10,45 \pm 1,63	1,96 \pm 0,12	17,38 \pm 2,01	1,94 \pm 0,10	0,38 \pm 0,02	0,20 \pm 0,03
Uluözlü ve ark., 2007	95,6 \pm 8,1	5,61 \pm 0,40	40,2 \pm 3,2	0,95 \pm 0,008	0,33 \pm 0,01	0,65 \pm 0,04
Turan ve ark., 2009	18,008 \pm 2,697	1,39 \pm 0,326	25,416 \pm 3,664	-	0,329 \pm 0,302	0,124 \pm 0,018

Çizelge 4.6. Literatürde Karadeniz’ de avlanan mezgit için bulunan metal içerikleri ($\mu\text{g/g}$)

	Fe	Mn	Zn	Cu	Pb	Cd
Uluözlü ve ark., 2007	104 \pm 9,8	1,96 \pm 0,10	48,6 \pm 3,9	1,25 \pm 0,10	0,93 \pm 0,07	0,55 \pm 0,04
Turan ve ark., 2009	4,48 \pm 0,441	0,079 \pm 0,024	6,029 \pm 0,545	-	0,502 \pm 0,104	0,192 \pm 0,020

Yöntemin doğruluğunu belirlemek amacıyla çalışmada kullanılan yaş yakma yöntemi sertifikalı edilmiş standart balık protein numunesine (DORM-3) uygulanmış ve elde edilen değerler Çizelge 4.5’ te verilmiştir. Buna göre Fe, Mn, Zn, Cu için % geri kazanım değerlerinin % 95 güven sınırlarında sırasıyla % 97,5; 119,1; 97,7;

114,4 olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.7’ de bu değerler verilmiştir. Pb ve Cd derişimleri ise tayin sınırlarının altında hatta gözlenebilme sınırlarının altında olduğu için belirlenememiştir. Ancak diğer metallerin geri kazanım değerleri yaklaşık % 98 ile % 119 arasında olduğu için % 95 güven sınırlarında sertifika edilmiş sonuçlarla deneysel olarak bulunan sonuçlar arasında çok önemli bir fark görülmemektedir.

Çizelge 4.7. Sertifika edilmiş standart balık protein numunesinde (DORM-3) metal tayini

Metal	Sertifika edilmiş metal (mg/kg)	Bulunan metal (mg/kg)	Geri kazanım %
Fe	347 ± 20	338,7 ± 91,7	97,5
Mn	4,6	5,5 ± 0,4	119,1
Zn	51,3 ± 3,1	50,1 ± 5,8	97,7
Cu	15,5 ± 0,63	17,7 ± 0,6	114,4
Pb	0,395± 0.050	Tayin edilemedi	-
Cd	0,290±0,020	Tayin edilemedi	-

Yapılan çalışmada 2009 yılında hamsi (*Engraulis encrasicolus*) ve mezgitte (*Merlangius merlangus*) demir derişimi sırasıyla $34,0 \pm 2,5$; $9,9 \pm 2,1$ $\mu\text{g/g}$, 2010 yılında demir derişimi sırasıyla $51,5 \pm 5,3$; $7,0 \pm 4,6$ $\mu\text{g/g}$ olarak bulunmuştur. Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4’ de demir için literatür değerleri verilmiş olup bu değerler yaptığımız çalışma ile karşılaştırılacak olunursa hamsi ve mezgitte demir derişimi için bulunan değerler literatür değerlerinin arasında olduğu görülmektedir. Türk Gıda Kodeksi’nde balıklarda bulunabilecek maksimum demir miktarı hakkında bir bilgi yoktur. WHO’ ya göre (Çizelge 2.5) yetişkinler için günlük izin verilen miktar 48 mg’ dır

Mangan derişimi 2009 yılında hamside $2,0 \pm 0,0$ $\mu\text{g/g}$, mezgitte $4,3 \pm 0,7$ $\mu\text{g/g}$, 2010 yılında $4,2 \pm 0,9$ $\mu\text{g/g}$, mezgitte $3,00 \pm 0,0$ $\mu\text{g/g}$ olarak bulunmuştur. Bu değerler literatür değerleri ile karşılaştırıldığında 2009-2010 yıllarında hamsi için bulunan değerlerin literatür değerleri ile uyumlu olduğu, mezgit için bulunan

değerlerin literatür değerlerinden yüksek olduğu görülmüştür. Türk Gıda Kodeksi'nde balıklarda maksimum mangan miktarı ile ilgili bir bilgi verilmemiştir. WHO'ya göre yetişkinlerde günlük izin verilen miktar 2-9 mg' dır.

Çinko derişimi 2009 yılında hamside $129,3 \pm 15,0 \mu\text{g/g}$, mezgitte $58,0 \pm 3,5 \mu\text{g/g}$, 2010 yılında hamside $221,0 \pm 10,5 \mu\text{g/g}$, mezgitte $28,3 \pm 1,0 \mu\text{g/g}$ olarak bulunmuştur. Bu değerler literatür ile karşılaştırıldığında 2009-2010 yıllarında hamsi için bulunan değerlerin literatür değerlerinden yüksek olduğu görülmüştür. Ancak mezgit için 2010 yılında bulunan değer bazı literatür değerlerinden yüksek bulunurken bazı literatür değerlerinden düşük bulunmuştur. Türk Gıda Kodeksi'ne göre balıklarda maksimum çinko derişimi $50 \mu\text{g/g}$ olduğu ve genel olarak bulunan değerlerin Türk Gıda Kodeksi için balıklarda bulunabilecek sınır değerinin üstünde olduğu görülmüştür. Ancak 2010 yılındaki mezgitte bulunan çinko derişimi sınır değerinin altında kalmaktadır. WHO'ya göre yetişkinlerde günlük izin verilen miktar 60 mg' dır. Çinkonun yüksek çıkması çevrede bulunan organize sanayiden, demir-çelik, döküm, bakır fabrikalarından, boyama atölyelerinden kaynaklanabilir Tanak; 2006).

Bakır derişimi 2009 yılında hamside $3,7 \pm 1,6 \mu\text{g/g}$, mezgitte $2,3 \pm 0,72 \mu\text{g/g}$, 2010 yılında $3,8 \pm 1,9 \mu\text{g/g}$, 2010 yılında $2,7 \pm 0,7 \mu\text{g/g}$ olarak bulunmuştur. Bu değerler literatür ile karşılaştırıldığında hamsi ve mezgit için bulunan değerlerin literatür değerlerinden yüksek olduğu görülmüştür. Türk Gıda Kodeksi'ne göre balıklarda maksimum bakır derişi $1,0 \mu\text{g/g}$ olduğu ve bulunan değerlerin Türk Gıda Kodeksi için balıklarda bulunabilecek sınır değerinin üstünde olduğu görülmüştür. WHO'ya göre yetişkinlerde günlük izin verilen miktar 3 mg' dır.

Kurşun derişimi 2009 yılında hamside $0,4 \pm 0,2 \mu\text{g/g}$, mezgitte $0,9 \pm 0,2 \mu\text{g/g}$ olarak bulunmuştur. Bu değerler literatür ile karşılaştırıldığında hamsi ve mezgit için bulunan değerlerin literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür. Türk Gıda Kodeksi'ne göre balıklarda maksimum kurşun derişimi $0,4 \mu\text{g/g}$ olduğu ve bulunan değerlerin Türk Gıda Kodeksi için balıklarda bulunabilecek sınır değerinin üstünde olduğu gözlenmiştir. WHO'ya göre yetişkinlerde günlük izin verilebilen miktar 214 μg , haftalık izin verilen miktar 3 mg' dır.

Kadmiyum derişimi 2009 yılında hamside ve mezgitte $0,2 \pm 0,05 \mu\text{g/g}$, $0,2 \pm 0,03 \mu\text{g/g}$ olarak bulunmuştur. Bulunan değerler literatürle karşılaştırıldığında her iki

değerin de literatür ile uyumlu olduğu görölmüştür. Türk Gıda Kodeksi' ne göre balıklarda maksimum kadmiyum derişimi 0,1 µg/g olduğu ve bulunan değerlerin Türk Gıda Kodeksi' ne göre balıklarda bulunabilecek sınır değerin üstünde olduğu gözlenmiştir. WHO' ya göre yetişkinlerde haftalık izin verilen miktar 0,5 mg' dır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Balık canlılar için önemli bir protein kaynağıdır. Aynı zamanda vitamin ve mineral açısından da zengindir. Günümüzde su ortamları gittikçe kirlendiğinden balıklarda Fe, Mn, Zn, Cu Pb, Cd, Hg, Ni gibi ağır metallerin tayin edilmesi gerekmektedir. Çünkü bu metaller belli derişimlerin üzerinde zehirleyici etkiye sahiptir ve organizmadan organizmaya geçişte derişimleri artmaktadır.

Çalışmada Orta Karadeniz' in Samsun kıyılarında avlanan hamsi (*Engraulis encrasicolus*) ve mezgit (*Merlangius merlangus*) ağır metal tayini yapıldı. 2009 yılında avlanan hamside en yüksek metal derişimi çinkoya (129,3 µg/g), en düşük metal derişimi kadmiyuma aittir (0,2 µg/g) . 2010 yılında en yüksek metal derişimi çinkoya (221,0 µg/g), kurşun ve kadmiyum derişimi saptanamadığından en düşük metal derişimi ise bakıra (3,8 µg/g) aittir. Çizelge 4.5' teki literatür değerleri ile karşılaştırıldığında çinko ve bakır için bulunan değerlerin literatür değerlerinden yüksek olduğu görülmüştür. 2009' da avlanan mezgitte en yüksek metal derişimi çinkoya (58,0 µg/g), en düşük metal derişimi kadmiyuma (0,2 µg/g) aittir. 2010 yılında avlanan mezgitte ise yine en yüksek metal derişimi çinkoda (28,3 µg/g), en düşük metal derişimi ise hamside olduğu gibi kurşun ve kadmiyumun derişimi saptanamadığından bakıra (2,7 µg/g) aittir. Bu değerler Çizelge 4.6' daki literatür değerleri ile karşılaştırıldığında bakır literatür değerlerinden yüksek olduğu ancak çinkonun bazı literatür değerlerinin üzerinde kaldığı bazı literatür değerlerinin altında kaldığı görülmektedir.

Turan ve ark. (2009)' ın Karadeniz' in Marmara ve Akdeniz' in İskenderun Körfezi kıyılarında yaptıkları çalışmada hamsi ve mezgitte çinko derişimi sırasıyla hamside 25,416 µg/g ; 14,062 µg/g, mezgitte ise 6,029 µg/g ; 5,288 µg/g olarak bulmuşlardır. Bu değerler bizim değerlerden oldukça düşüktür. Çünkü Turan ve ark. yalnız kas dokusunda metal tayini yapmışlardır. Bizim çalışmamızda kas dokusu ve deri birbirinden ayrılmadığı için derişimlerin daha yüksek olması kaçınılmazdır. Örneğin Uysal ve ark. (2008)' ın Akdeniz ve Antalya' da avlanan çipuranın kas dokusunda çinko derişimini 4,27 µg/g, deride 33,55 µg/g bulurken kas ve deride toplam çinko derişimi 97,24 µg/g' dır. Yapılan çalışma yaş ağırlık üzerinden olup kuru ağırlıkta daha fazla olacağı açıktır. Bunun yanı sıra bölgesel ve çevresel

farklılıklarda önem kazanmaktadır. Sonuçlar Karadeniz ve Orta Karadeniz' de yapılan diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında çinko derişimi her iki balıkta da yüksek çıkmıştır. Uluözlü ve ark. (2007)' in yaptığı çalışmada Avrupa hamsisinde 40,2 $\mu\text{g/g}$ bulurken mezigitte 48,6 $\mu\text{g/g}$ bulmuştur. Tüzen (2003)' in Orta Karadeniz' de yaptığı çalışmada ise hamside çinko derişimini 17,38 $\mu\text{g/g}$ olarak bulunmuştur. Yıllara göre bakıldığında Karadeniz' de gittikçe çinko derişiminin arttığı görülmektedir. Güner ve ark. (1998)' in yaptığı çalışmada 1995-1996 yıllarında avlanan hamside çinko derişimi 21,1 $\mu\text{g/g}$ iken mezigitte 3,3 $\mu\text{g/g}$ olarak belirlenmiştir. Türk Gıda Kodeksi' ne göre balıklarda çinko derişimi 50 mg/kg olduğu ve bulduğumuz değerlerin sınır değerlerin üzerinde olduğu görülmektedir. Yalnız günlük alınması gereken çinko miktarını aşmamaktadır. WHO' ya göre yetişkinlerde günlük izin verilen miktar 60 mg' dir. Türkiye' de yetişkinlerin ortalama günlük 20 g balık tükettiği belirtilmiştir (Türkmen ve ark., 2009). Bu durumda günlük 20 g mezigit tüketildiğinde 1,2 mg çinko, hamsi tüketildiğinde ise 2,6 mg çinko alınmaktadır. Canlılar için gerekli olan çinkonun büyük bir miktarı balık yiyerek sağlanmaktadır. Yetişkinler için günlük 10-20 mg (http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi137/d137_4651.pdf, 10.11.2010). çinko gerekmektedir.

Canlı için diğer önemli element Fe' dir. Az alındığı zaman kansızlığa fazla alındığında ölümle bile sonuçlanabilir. Yapılan çalışmada hamsi ve mezigit' te demir derişimi 2009 yılında sırasıyla 34,0 $\mu\text{g/g}$ ve 9,9 $\mu\text{g/g}$, 2010 yılında sırasıyla 51,5 $\mu\text{g/g}$ ve 7,0 $\mu\text{g/g}$ bulunmuştur. Hamsi yüzey balığı olmasına rağmen bu değerlerin yüksek çıkması kara balık olup bünyesinde demir biriktirmesindedir (Turhan ve ark., 2003). Mezigit ise dip balığıdır ancak beyaz balık ve bünyesinde demir biriktirmeyen balıktır. Kara balıklarda demir miktarının fazla olması muhtemelen bu balıkların kan damarlarınınca zengin kara et içermesinden kaynaklanmaktadır (Turhan ve ark., 2003). Literatüre bakıldığında 2009 yılında Turan ve ark. (2009)' in yaptığı çalışmada Akdeniz ve Karadeniz' in Marmara kıyılarında hamsi için sırasıyla 21,369 $\mu\text{g/g}$ ve 18,008 $\mu\text{g/g}$, mezigit için sırasıyla 6,749 $\mu\text{g/g}$ ve 4,488 $\mu\text{g/g}$ demir bulunmuştur. Bu değerler bizim değerlerimizden oldukça düşük bulunmuştur. Bu farklılık muhtemelen yalnız kas dokusunda çalışılmış olmasından kaynaklanabilir. Ayrıca şehirde bulunan demir-çelik ve bakır fabrikalarından ve denize bırakılan atık suların da kaynaklanabilir. Uysal ve ark. (2008)' in yaptığı çalışmada çipuranın derisinde 13,58

$\mu\text{g/g}$ demir ve kas dokusunda $4,05 \mu\text{g/g}$ demir bulmuştur. Bu da toplam $17,63 \mu\text{g/g}$ demiri vermektedir. Birer dip balığı olan mezgit ve çipura karşılaştırıldığında sonuçlarda çok büyük bir farklılık görülmemektedir. Uluözlü ve ark. (2007)' in Karadeniz ve Ege Deniz' inde avlanan Avrupa hamsisinde $95,6 \mu\text{g/g}$ demir, mezgitte $104 \mu\text{g/g}$ demir bulmuşlardır. Bu değerler bizim değerlerimizden oldukça yüksek olmasına rağmen Tüzen' nin 2003 yılında yayınlanan makalesinde Orta Karadeniz' de avlanan hamside yaklaşık $10 \mu\text{g/g}$ demir derişimi olduğunu belirtmiştir (Tüzen, 2003). Güner ve ark. (1998)' in Karadeniz' de yaptığı çalışmada demir içeriği $11,3 \mu\text{g/g}$, mezgitte ise $2,5 \mu\text{g/g}$ olarak belirlenmiştir. Literatür bilgilerine göre demir derişiminde düzenli bir artış ya da düşüş görülmemektedir. Ancak Türk Gıda Kodeksi' de demir miktarı hakkında bir bilgi verilmemiştir. WHO' ya göre ise günlük izin verilen miktar 48 mg ' dır. Türkiye' de günlük balık alımı yetişkinlerde ortalama 20 g olduğuna göre (Türkmen ve ark., 2009) hamsiden alınan demir $0,7 \text{ mg}$, mezgitten alınan demir ise $0,2 \text{ mg}$ olup WHO' nun değerlerinin oldukça altındadır.

Bakır insanların beslenmesi ve sağlığı için temel elementlerden biridir. Ancak yüksek miktarı sağlık problemlerine neden olabilir (Uysal ve ark., 2008). Yapılan çalışmada 2009 yılında hamsi ve mezgitte bakır derişimi sırasıyla $3,7 \mu\text{g/g}$; $2,3 \mu\text{g/g}$, 2010 yılında ise sırasıyla $3,8 \mu\text{g/g}$; $2,7 \mu\text{g/g}$ bulunmuştur. Uysal ve ark. (2008)' in Antalya Beymelek Gölü' nde yaptığı çalışmada çipuranın derisinde $1,21 \mu\text{g/g}$ bakır ve kas dokusunda ise $1,31 \mu\text{g/g}$ bakır bulmuşlardır. Bu da toplam $2,52 \mu\text{g/g}$ bakırı vermektedir. Sonuçlar bizim sonuçlarla karşılaştırıldığında çok büyük farklılık görülmemektedir. Uluözlü ve ark. (2007)' in Karadeniz ve Ege Denizi' inde yaptığı çalışmada Avrupa hamsisinde $0,95 \mu\text{g/g}$ bakır ve mezgitte $1,25 \mu\text{g/g}$ bakır bulmuşlardır. Bu değerler bizim değerlerimizden oldukça düşüktür. Tüzen (2003)' in Orta Karadeniz' de yaptığı çalışmada hamside $1,94 \mu\text{g/g}$ bakır bulmuştur. Güner ve ark. (1998)' in Karadeniz' de yaptığı çalışmada hamside $2,3 \mu\text{g/g}$ bakır ve mezgitte $1,3 \mu\text{g/g}$ bakır bulmuşlardır. Literatür bilgilerine göre hamsi ve mezgitte düzenli bir artış ve azalış görülmemektedir. Türk Gıda Kodeksi' ne göre balıklarda izin verilebilen bakır derişimi 20 mg/kg ' dır ve bulunan bu değerler sınır değerlerin çok altındadır. WHO' ya göre yetişkinlerde günlük tolere edilebilir bakır miktarı 3 mg ' dır (Uluözlü ve ark., 2007). Türkiye' de günlük balık alımı ortalama 20 g olduğuna göre

(Türkmen ve ark., 2009) yetişkinlerde hamsiden alınan bakır 0,1 mg, mezgitten alınan bakır 0,05 mg olup WHO' nun değerlerinin oldukça altındadır.

Mangan vücutta birçok enzim sisteminde bulunan eser bir elementtir (Tanak, 2006). Yapılan çalışmada 2009 yılında hamsi ve mezgitte mangan derişimi sırasıyla 2,0 µg/g ve 4,3 µg/g, 2010 yılında ise 4,3 µg/g ve 3,0 µg/g bulunmuştur. Turan ve ark. (2009)' ın Karadeniz' in Marmara ve Akdeniz' in İskenderun Körfezi kıyılarında yaptığı çalışmada hamsi ve mezgitte mangan derişimini sırasıyla hamside 1,390; 0,529 µg/g ve mezgitte 0,079 ; 0,033 µg/g bulmuşlardır. Bu değerler bizim değerlerimizden oldukça düşüktür. Bu çalışma sadece kas dokusuyla çalışılmış olup bizim çalışmamızda kas ve deri birbirinden ayrılmadığı için değerlerin daha yüksek olması kaçınılmazdır. Uysal ve ark. (2008)' ın Antalya' da avlanan çipuranın kas dokusunda 0,19 µg/g, derisinde 0,29 µg/g mangan bulmuşlardır. Bu da toplam 0,48 µg/g manganı vermektedir. Değerler bizim değerlerimizden oldukça farklıdır. Bu da bölgesel ve çevresel farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Uluözlü ve ark. (2007)' ın Karadeniz ve Ege Denizi' inde yaptığı çalışmada Avrupa hamsisinde 5,61 µg/g mangan, mezgitte 1,96 µg/g mangan bulmuşlardır. Tüzen (2003)' ın Orta Karadeniz' de yaptığı çalışmada hamside 1,57 µg/g mangan bulmuştur. Literatürde yıllara göre bakıldığında mangan derişiminde bir artış olduğu görülmektedir. Türk Gıda Kodeksi' nde balık örneklerinde maksimum mangan seviyesi hakkında bir bilgi yoktur (Uluözlü ve ark., 2007). Türkiye' de yetişkinlerin ortalama günlük 20 g balık tükettiği belirtilmiştir (Türkmen ve ark., 2009). Bu durumda günlük 20 g hamsi tüketildiğinde 0,04 mg mangan, mezgite tüketildiğinde ise 0,1 mg mangan tüketilmektedir. WHO' ya göre yetişkinlerde günlük izin verilebilen mangan miktarı 2-9 mg' dır (Uluözlü ve ark., 2007). Bu durumda bulunan değerler WHO' nun değerlerinin oldukça altındadır.

Kurşun insan faaliyetlerine zarar veren metaller arasındadır. Yapılan çalışmada hamsi ve mezgitte sırasıyla 0,4 µg/g ve 0,9 µg/g kurşun bulunmuştur. Turan ve ark. (2009)' ın Karadeniz' in Marmara ve Akdeniz' in İskenderun Körfezi kıyılarında yaptığı çalışmada hamsi ve mezgitte kurşun derişimini sırasıyla hamside 0,329 ; 0,055 µg/g ve mezgitte 0,502 ; 0,426 µg/g bulmuşlardır. Bulunan değerler bizim değerlerimizden çok farklı değildir. Uluözlü ve ark. (2007)' ın Karadeniz ve Ege Denizi' nde yaptığı çalışmada Avrupa hamsisinde kurşun derişimini 0,33 µg/g ve mezgitte 0,93 µg/g bulmuşlardır. Bulunan değerler bizim değerlerimizden çok farklı

değildir. Tüzen (2003)' in Orta Karadeniz' de yaptığı çalışmada hamside kurşun derişimini 0,38 $\mu\text{g/g}$ bulmuştur. Güner ve ark. (1998)' in Karadeniz' de yaptığı çalışmada hamsi ve mezigitte sırasıyla 0,0675 $\mu\text{g/g}$ ve 0,0876 $\mu\text{g/g}$ kurşun bulmuşlardır. Türk Gıda Kodeksi' ne göre balıklarda izin verilen maksimum miktar 0,4 mg/kg' dır (Uluözlü ve ark., 2007). Hamsi için bulunan 0,4 $\mu\text{g/g}$ değeri sınırda olmasına rağmen mezigitte bulunan kurşun derişimi sınır değerinin üzerindedir. WHO' ya göre yetişkinlerde günlük izin verilen kurşun miktarı 214 μg ' dır (Uluözlü ve ark., 2007). Türkiye' de günlük balık alımı 20 g olduğuna göre (Türkmen ve ark., 2009) hamsiden alınan kurşun 0,01 mg, mezigitten alınan kurşun 0,02 mg olup WHO' nun değerlerinin oldukça altındadır. 2010 yılındaki yapılan çalışmalarda her iki balık için kurşun derişimi tayin sınırlarının altında olduğu için belirlenememiştir.

İnsan faaliyetlerine zarar veren bir diğer metal kadmiyumdur. Yapılan çalışmada hamsi ve mezigitte kadmiyum derişimi sırasıyla 0,2 $\mu\text{g/g}$ ve 0,2 $\mu\text{g/g}$ bulunmuştur. Turan ve ark. (2009)' in Karadeniz' in Marmara ve Akdeniz' in İskenderun Körfezi kıyılarında yaptığı çalışmada hamsi ve mezigitte sırasıyla 0,124 ; 0,183 $\mu\text{g/g}$ ve mezigitte 0,192 ; 1,685 $\mu\text{g/g}$ bulmuşlardır. Uluözlü ve ark.(2007)' in Karadeniz ve Ege Denizi' inde yaptığı çalışmada Avrupa hamsisinde 0,65 $\mu\text{g/g}$ ve mezigitte 0,55 $\mu\text{g/g}$ kadmiyum bulmuşlardır. Bulunan değerler bizim değerlerimizden oldukça yüksektir. Tüzen (2003)' in Orta Karadeniz' de yaptığı çalışmada hamside 0,20 $\mu\text{g/g}$ kadmiyum bulmuş olup bulunan değer ile bizim bulduğumuz değer arasında farklılık yoktur. Güner ve ark. (1998)' in Karadeniz' de yaptığı çalışmada hamsi ve mezigitte sırasıyla 0,0113 $\mu\text{g/g}$ ve 0,0310 $\mu\text{g/g}$ kadmiyum bulmuşlardır. Türk Gıda Kodeksi' ne göre balıklarda kadmiyum derişimi 0,1 mg/kg' dır (Uluözlü ve ark., 2007). Bulunana değerler sınır değerlerinin üzerindedir. Türkiye' de yetişkinlerin ortalama günlük 20 g balık tükettiği belirtilmişti (Türkmen ve ark., 2009). Bu durumda günlük 20 g hamsi ve mezigit tüketildiğinde 0,004 mg kadmiyum alınmaktadır. WHO' ya göre haftalık izin verilen kadmiyum miktarı 0,5 mg' dır (Uluözlü ve ark., 2007). Bu durumda alınan balıklardan gelen kadmiyum miktarı WHO' nun değerlerinin altındadır. 2010 yılındaki yapılan çalışmalarda her iki balık için kadmiyum derişimi tayin sınırlarının altında olduğu için belirlenememiştir.

Sonuç olarak günlük balık tüketimi ortalama 20 g olarak belirtildiğine göre (Türkmen ve ark., 2009), hamsi ve mezigitte bulunan değerler genelde yüksek

görünmesine rağmen her gün 20 g balık tüketilse bile WHO' nun sınır değerlerinin altında kalmaktadır. Bu nedenle sağlık için gerekli olan metallerin faydalarının çok olduğu düşünüldüğünde tüketimine devam edilmelidir. Ancak aşırı tüketildiği zaman vücutta metal birikimi artacağından ve fayda yerine zarar getireceğinden dikkatli bir şekilde tüketilmesi önerilmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Artüz L. M., 2003.** Hamsi Balıkları (Engraulis Cuvier, 1816) Populasyonlarındaki İncelme ve İncelmenin Sebepleri, Fisheries advisory comission technical paper, 147.
- Atasoy E., G., Erdem Ü., Cebeci M., Yerli B., 2006.** Marmara Denizi Mezgit (Merlangius merlangus euxinus Nordmann, 1840) Balığının Bazı Biyolojik Özellikleri, E. U. Journal of Fisheries & Aquatic Sciences, 23, (1/1): 33-37.
- Aydın İ., Eroğlu O., Küçük E., 2008.** Karadeniz' in Demersal Balıkları, SUMAE Yunus Araştırma Bülteni, 8:2.
- Baş L., Demet Ö., 1992.** Çevresel Toksikoloji Yönünden Bazı Ağır Metaller, Çevre Dergisi, Ekim-Kasım-Aralık, 5, 42-46.
- Belgemen T., Akar N., 2004.** Çinkonun Yaşamsal Fonksyonları ve Çinko Metabolizması ile İlişkili Genler, Ankara Üniversitesi Mecmuası, 57, 3.
- Bolaman Z., 2004.** Demir Eksikliği Anemisi, 6. Ulusal İç Hastalıkları Kongresi, Kemer Antalya.
- Bülbül S. H., 2004.** Çocuk Beslenmesinde Demirin Yeri ve Önemi, STED, 13,12, 446-450.
- Bugallo R. A., Segade S. R., Gómez E. F., 2007.** Comparison of Slurry Sampling and Microwave-Assisted Digestion for Calcium, Magnesium, Iron, Copper and zinc Determination in Fish Tissue Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry, Talanta, 72, 60-65.
- Cid B. P., Silva C., Boia C., 2002,** Determination of Lead İn Biological Samples By Use of Slurry Sampling Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, Anal. Bioanal. Chem., 374, 477-483.
- Celik U., Cakli Ş., Oehlenschläger J., 2004.** Determination of The Lead And Cadmium Burden İn Some Northeastern Atlantic And Mediterranean Fish Species By DPSAV, Eur Food Res Technol, 218, 298-305.
- Dugo G., Pera L. L., Bruzzese A., Maria P. T., 2006.** Vincenzo Lo Turco Concentration of Cd (II), Cu (II), Pb (II), Se (IV) and Zn (II) in Cultured Sea Bass (Dicentrarchus Labrax) Tissues From Tyrrhenian Sea And Sicilian Sea By Derivative Stripping Potentiometry, Food Control, 17, 146-152.
- Genç Y., 2007.** Son 20 yılda Türkiye' deki Hamsi Avcılığı, SÜMAE Yunus Araştırma Bülteni, 7:2, 4-7.
- Gündüz T., 2002,** Instrumental Analiz Kitabı, Gazi Büro Kitapevi, Ankara, 599s
- Güner S., Dinçer B., Alemdağ N., Çolak A., Tüfekçi M., 1998.** Proximate Composition and Selected Mineral Content of Commercially İmportant Fish Species From The Black Sea, J Sci Food Agric, 78, 337-342.
- Hızel S. Şanlı C., 2006.** Çocuklarda Beslenme ve Kurşun Etkileşimi, Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları Dergisi,49, 333-338.
- Kahvecioğlu Ö., Kartal G., Güven A., Timur S., 2002.** Metallerin Çevresel Etkileri-I, İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 136. sayı, http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf
- Kartal G., Güven A., Kahvecioğlu Ö., Timur S., 2006.** Metallerin Çevresel Etkileri-II ,İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 137. sayı, http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi137/d137_4651.pdf

- Kasırğa E., Çoker C., Aydoğdu S., Yağcı R. V., Taneli B., 2000.** Çocukluk Dönemi Wilson Hastalığı ve Kronik Hepatit B Virus Enfeksiyonlarında Karaciğer Dokusu Çinko, Bakır, Demir ve Mangan konsantrasyonları, T Klin Pediatri, 9:6-9.
- Lagoon C., Taiwan S.W. Chen M.H., 2002.** Baseline Metal Concentrations In Sediments And Fish, and The Determination of Bioindicators In The Subtropical, Baseline / Marine Pollution Bulletin, 44, 703–714.
- Li Y. C., Jiang S. J., 1998.** Determination of Cu, Zn, Cd and Pb in Fish Samples By Slurry Sampling Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Analytica Chimica Acta, 359, 205-212.
- Manutsewee N., Aeungmaitrepirom W., Varanusupaku P., Imyim A., 2007.** Determination of Cd, Cu, and Zn in Fish and Mussel By AAS After Ultrasound-Assisted Acid Leaching Extraction, Food Chemistry, 101, 817–824.
- Meng W., Yu Z., Wei-Yue1 F., Ming G., Bing W., Jue-Wen S., Mo-Tao Z., Bai1 L., Yu-Liang1 Z., Zhi-Fang1 C., 2007.** Determination of Mercury in Fish by Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, Chin J Anal. Chem., 35(7), 945–948.
- Özdemir S., Erdem Y., Satılmış H.H., Özdemir Z.Z., Erdem E., 2007.** iki farklı av sahasında ortasu trolü ile avlanan hamsi (*Engraulis encrasicolus* L.) balığının sürü yapısı ve av veriminin incelenmesi, Fırat Üniv. Fen ve Müh. Bil. Dergisi 19 (1), 33-40).
- Özmert E. N., 2005.** Erken Çocuk Gelişiminin desteklenmesi-II: çevre, Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları Dergisi, 48, 337-354.
- Polat H., Ergün H., 2008.** Karadeniz' in Pelajik Balıkları, 2008, SÜMAE YUNUS Araştırma Bülteni, 8-1.
- Richert J. C. and Sneddon J., 2008.** Determination of Heavy Metals in Crawfish (*Procambrus clarkii*) by Inductively Coupled Plasma–Optical Emission Spectrometry, A Study over the Season in Southwest Louisiana, Department of Chemistry, McNeese State University, Lake Charles, Louisiana, Analytical Letters, 41, 3198–3209.
- Samsun S., 2010.** Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 22 (1), 47-54.
- Skoog A. D., Holler F. J., Nieman T. A., 1997.** Enstrümantal Analiz İlkeleri, Birinci Baskı, Bilim Yayıncılık, 849s, Ankara.
- Şanlı C., Hızal S., Albayrak M., 2005.** Kurşun ve Çocuk Sağlığı, Sted (Sürekli Tıp Eğitimi Dergisi, 14, 4, 70-75.
- Tanak A. G., 2006.** Samsun Çevresinde Yetişen Bazı Yeşil Bitkilerdeki Ağır Metallerin Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 63 s.
- Turgut S., Ercan M., Turgut G., Zincir M., Genç O., 2000,** Yüksek Bakır ile Çinkonun Böbrek ve Kalp Üzerine Etkileri, SDU Tıp Fakültesi Dergisi, 7(3).
- Turhan S., Altunkaynak T. B., Bank İ., 2003.** Karadeniz' de Avlanan Hamsi (*Engraulis encrasicolus*), Palamut (*Sarda sarda*) ve Çinekop (*Pomatomus saltator*), OMÜ Ziraat Fak. Dergisi, 18(2), 48-5.
- Turan C., Dural M., Oksuz A., 2009.** Levels of Heavy Metals In Some Commercial Fish Species Captured From The Black Sea and Mediterranean Coast of Turkey . Bull Contam Tıxicol, 82, 601-604.

- Türkmen M., Türkmen A., Tepe Y., Töre Y., Ateş A., 2009.** Determination Of Metals İn Fish Species From Aegen And Mediterranean Seas, Food Chemistry, 113, 233-237.
- Tuzen M., 2003.** Determination Of Heavy Metals İn Fish Samples Of The Middle Black Sea (Turkey) By Graphite Furnace Absorption Spectrometry, Food Chemistry, 80, 119-123.
- Uysal Z., 1999.** Demir Metabolizmasında, Demir Eksikliğinde ve Demir Fazlalığında Yenilikler, Ankara Üniversitesi Tıp Fakültesi Mecmuası, 52, 3, 157-164.
- Uluözlü Ö., D., Tüzen M., Durali M., Soylak M., 2007.** Trace metal content in nine species of fish from the black and aegen sea, turkey, food chemistry, 104, 835-840.
- Uysal K., Emre Y., Köse E., 2008.** The Determination Of Heavy Metal Accumulation Ratios İn Muscle, Skin And Gills Of Some Migratory Fish Species By İnductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) İn Beymelek Lagoon (Antalya/Turkey), Microchemical Journal 90, 67–70.
- Vural H., 1993.** Ağır Metal İyonlarının Gıdalarda Oluşturduğu Kirlilikler, Çevre Dergisi, Temmuz-Ağustos-Eylül, 8, 3-8.
- Yapıcı G., Can G., Şahin Ü., 2002.** Çocuklarda Asemptomatik Kurşun Zehirlenmesi, Cerrahpaşa Tıp Dergisi, 33, 3, 197-204.
- Yorbık Ö., Olgun A., Kırmızıgül P., Akman Ş., 2004.** Dikkat Eksikliği Hiperaktivite Bozukluğu Olan Çocuklarda Plazma Çinko ve Bakır Düzeyleri, Klinik Psikiyatri, 7, 80-84.
- [http://tr.wikipedia.org/wiki/Samsun_\(il\)](http://tr.wikipedia.org/wiki/Samsun_(il))
- <http://www.saniter.com.tr/forum/showthread.php?p=734> (10.11.2010)
- <http://www.denizce.com/denizkirli2.asp> (10.11.2010)
- <http://tr.wikipedia.org/wiki/Demir> (10.11.2010)

7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Fatma Gül Abanoz

Doğum Yeri : Samsun

Doğum Tarihi : 29.03.1983

Medeni Hali : Bekar

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Mithat Paşa Lisesi / 1997-2000

Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi / 2002-2006

Yüksek Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi / 2007-2010

İletişim Bilgileri :

Adres: Cumhuriyet Mah. Azerbeycan Cad. Işık Apt. No:44/24 Atakum/SAMSUN

E-mail: gulabanoz@hotmail.com