

**EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**(YÜKSEK LİSANS TEZİ)**

**İTHAL USKUMRULARDA ICP-MS İLE ARSENİK  
MİKTARININ TESPİT EDİLMESİ**

**Tuncay YURDUSEVER**

**Tez danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Can ALTINELATAMAN**

**Su Ürünleri Avlama ve İşleme Teknolojisi Anabilim Dalı**

**Bilimsel kodu: 504.07.01**

**Sunuş tarihi: 13.09.2011**

**Bornova-İZMİR  
2011**



Tuncay Yurdusever tarafından yüksek lisans tezi olarak sunulan “ İthal uskumrularda ICP-MS ile arsenik miktarının tespit edilmesi” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 13.09.2011 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

**Jüri Üyeleri:**

**İmza**

**Jüri Başkanı : Yrd. Doç. Dr. Can ALTINELATAMAN**

**Raportör Üye : Doç. Dr. Ufuk ÇELİK**

**Üye : Yrd. Doç. Dr. Levent YURGA**



**ÖZET****İTHAL USKUMRULARDA ICP-MS İLE ARSENİK  
MİKTARININ TESPİT EDİLMESİ**

YURDUSEVER, Tuncay

Yüksek Lisans Tezi, Su Ürünleri Avlama İşleme Anabilim Dalı

Tez Yöneticisi: Yrd. Doç. Dr. Can ALTINELATAMAN

Ağustos 2011, 26 Sayfa

Bu tezde, ülkemize 2010 yılında ithal edilen dondurulmuş uskumruların yenilebilir kısımlarındaki (kas, fileto) arsenik birikimi incelenmiştir. Söz konusu zamanda en çok balık ithal ettiğimiz ülke olduğu için Norveç kaynaklı uskumrular tercih edilmiştir.

Uskumru örnekleri mikrodalga yaş yakma metodu ile hazırlanarak İCP MS (Endüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometre) ile analiz edilmiştir.

Örneklerdeki As miktarı 21.09.2010 tarihine kadar yürürlükte olan yönetmeliğe göre değerlendirilmiştir. Söz konusu yönetmeliğe göre, As miktarı 1 mg/kg'dan daha düşük düzeyde bulunmalıdır. Örnekler aylara göre incelendiğinde haziran, temmuz, ağustos ve aralıkta örnek gelmemiş ve mart ayı en çok örneğin (11 örnek) geldiği ay olmuştur. En yüksek As miktarı 3,059 mg/kg ile 29.09.2010 tarihinde laboratuvara gelen örnekte tespit edilmiştir. Toplam 34 örnek analiz edilerek bunların içinden 24 tanesinin daha önce kabul edilmiş As kalıntı düzeyi olan 1 mg/kg'ın üzerinde olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar sözcükler:** Arsenik, dondurulmuş uskumru, ICP-MS



## ABSTRACT

### DETERMINATION OF ARSENIC AMOUNTS IN IMPORTED MACKERELS WITH ICP-MS

YURDUSEVER, Tuncay

MSc in, Fisheries of Fishing and Processing Technology

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Can ALTINELATAMAN

August, 2011, 26 pages

In this thesis, it's observed that accumulation of arsenic in eatable parts (muscles, fillets) of frozen mackerels imported to our country in 2010. Norwegian-based mackerels were chosen because it is the country where we were imported most fishes in the year at the time.

The mackerel samples were prepared with wet-digestion method with microwave and analysed with ICP MS (inductively coupled plasma mass spectrometer).

The As (arsenic) amount of the samples were evaluated as to the regulation which was on rule up to 21.09.2008. according to the regulation in question, The As amount should be lower than 1 mg/kg. When the samples were examined monthly, there were no samples in june, july, august and december and march was the month with most samples (11 mackerel samples). The top As quantity was 3,059 mg/kg and belongs to the sample came to lab in 29.09.2010. 34 samples were analysed totally and it's setted 24 of them were of upper side of the old-accepted As residue level of 1 mg/kg.

**Keywords :** Arsenic, frozen mackerel, ICP-MS



## TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca yardımlarını benden esirgemeyen değerli danışmanım Yrd. Doç. Dr. Can ALTINELATAMAN'a teşekkür ederim.

Bu çalışmamın gerçekleştiği yer olan İzmir Gıda Kontrol Laboratuvarı, mineral analizleri laboratuvarında çalışan mesai arkadaşlarıma teşekkürü borç bilirim.

Tez çalışmam süresince onlardan çaldığım zamanı hoş karşıladıkları için, eşim Selda YURDUSEVER'e, kızım Selen'e ve 3 ay sonra doğacak olan oğluma sonsuz teşekkür ederim.

Tuncay YURDUSEVER  
Ağustos, 2011



**İÇİNDEKİLER**

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	v
ABSTRACT .....	vii
TEŞEKKÜR.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xv
KISALTMALAR VE SEMBOLLER .....	xvii
1. GİRİŞ .....	1
2. MATERYAL VE METOT.....	9
2.1. Numunelerin Laboratuvara Getirilmesi.....	9
2.2. Numunelerin Laboratuvarda Analiz Edilmesi.....	9
2.2.1. Kullanılan kimyasallar ve standartlar.....	9
2.2.2. Kullanılan cihazlar.....	9
2.2.3. Numune hazırlama metodu.....	13
2.2.4. Standartların hazırlanması ve kalibrasyon.....	14
2.2.5. Numunelerin ICP MS ile analiz edilmesi.....	15
3. BULGULAR.....	18
3.1. Analiz Verileri.....	18

**İÇİNDEKİLER (devam)**

	<u>Sayfa</u>
3.1.1. Aylara göre örnek sayıları.....	18
3.1.2. Elde edilen en yüksek ve en düşük değerler.....	19
3.1.2. Sonuçların eski MRL'e göre uygunluk durumları.....	19
4. TARTIŞMALAR.....	21
5. SONUÇ.....	22
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	23
ÖZGEÇMİŞ.....	26

**ŞEKİLLER DİZİNİ**

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Şematik olarak ağır metallerin doğaya yayınımları.....	3
2.1 Analitik terazi.....	10
2.2 Waring marka doğrayıcı-parçalayıcı.....	10
2.3 Milli-Q saf su cihazı.....	11
2.4 Mikrodalga yağ yakma cihazı.....	11
2.5 Mikrodalga yağ yakma teflon tüp seti.....	12
2.6 Otomatik örnekleyicinin çalışma anındaki görüntüsü.....	12
2.7 ICP MS cihazı.....	13
2.8 Arsenik kalibrasyon grafiği.....	16



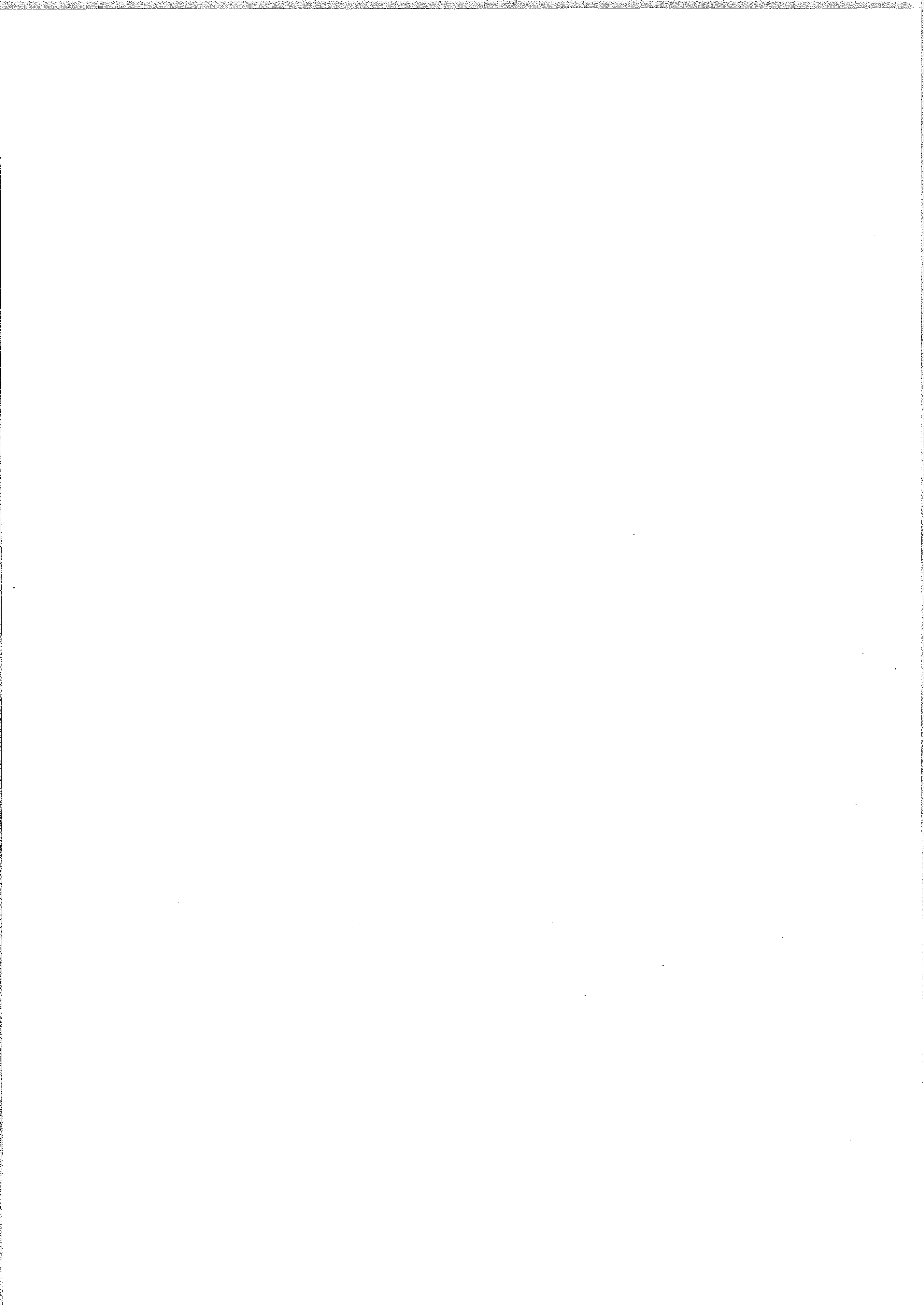
## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Gıdalara toksik metal bulaşma kaynakları.....	2
1.2 İnorganik ve organik arsenik formlar.....	4
1.3 Arsenik Maruziyeti, birikim yeri ve vücutta belirtileri.....	5
1.4 Norveç'in başlıca ihraç maddeleri.....	6
1.5 Uskumru balığının bilimsel sınıflandırılması.....	6
1.6 Dondurmuş balıkların ithalat işlemlerinde aranacak belgeler.....	6
1.7 Dondurulmuş uskumrulara ağır metallerin güncel maksimum limitleri....	7
1.8 ICP-MS kullanmanın avantajları.....	7
2.1 Mikrodalga yaş yakma cihaz parametreleri.....	14
2.2 As için kalibrasyon standartları hazırlama aşamaları.....	15
2.3 Tüm analiz aşamaları.....	16
2.4 ICP MS çalışma parametreleri.....	17
3.1 Yıl içersinde analizleri yapılan dondurulmuş uskumru balıklarının As değerleri.....	18
3.2 Aylara göre örnek dağılımları.....	19
3.3 Aylara göre en yüksek ve en düşük değerler.....	19
3.4 Eski limit değeri için uygunluk durumlarının aylara göre dağılımı.....	20



**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
g	Gram
cm <sup>3</sup>	Santimetre küp
HNO <sub>3</sub>	Nitrik asit
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Hidrojen peroksit
As	Arsenik
mg	Minigram
µg	Mikrogram
L	Litre
<u>Kısaltmalar</u>	
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
FAO	Gıda ve Tarım Organizasyonu
PTWI	Haftalık Alınabilir Doz
GTHB	Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı
MRL	Maksimum İzleme Seviyesi



## 1. GİRİŞ

Yaşadığımız yüzyılda artan nüfusun beslenmesinin ve bu besinlerin insan sağlığı için tehlikeli maddeleri içermemesinin sağlanması için daha çok gayret göstermemiz gereklidir. Çevre kirlenmesine paralel olarak, gıda kaynakları da kirlenmeye uğramakta ve insanlar için önemli sağlık sorunları oluşturabilmektedir. Besin zincirine bulaşan toksik kirleticilerden ağır metaller, hidrokarbonlar, pestisitler en yaygın olanlarındandır. Ağır metallerin gıdalara doğal yapılarında bulunmasalarda, çevreden, işlenmeleri esnasında kullanılan metalik alet ekipmanlardan, depolama ve dağıtım sırasında kullanılan ambalaj materyallerinden bulaştıkları bilinmektedir. Ağır metal iyonları biyolojik olarak birikebilen maddelerdir. Biyolojik birikim besin zincirinin ilk halkalarında düşük düzeylerde bulunan kirleticilerin, birbirini izleyen halkalarda artan yoğunluklarda bulunmalarıdır. Bu da besin zincirinin son halkalarında yer alan insanlar için ağır metal toksitesinin daha kritik olduğu anlamına gelmektedir (Atay, 1992; Hışıl, 1987).

Çevresel problemler söz konusu olduğunda, yüksek yoğunluğa sahip ve düşük konsantrasyonlarda bile toksik veya zehirleyici olan metal, ağır metal olarak adlandırılır. Bu yaygın kaniya, ağır metallerin belirli bir zaman aralığında canlı organizmada diğer metallere kıyasla akümülyasyonunun fazla olması ve bunun sonucu negatif etkinin giderek artması yol açmaktadır. Gerçekte ağır metal tanımı fiziksel özellik açısından yoğunluğu  $5 \text{ g/cm}^3$  ten daha yüksek olan metaller için kullanılır. Bu gruba Kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, cıva ve çinko olmak üzere 60 tan fazla metal dahildir. Her ne kadar metallerin yoğunluk değeri üzerinden hareketle çevreyle ilgili sistem üzerindeki etkileri gruplandırılmaya çalışılıyorsa da gerçekte metallerin yoğunluk değerleri onların biyolojik etkilerini tanımlamaktan çok uzaktır. Örneğin yoğunluğu  $3,65 \text{ g/cm}^3$  olan Baryumun biyolojik sistemlere kadmiyum ( $8,65 \text{ g/cm}^3$ ), kurşun ( $11,34 \text{ g/cm}^3$ ) veya lantanit grubu metallerden ( $5,25 - 9,84 \text{ g/cm}^3$ ) çok farklı etkide bulunduğu kesindir. Metallerin ekolojik sistem üzerine etkilerinden bahsederken aslında metalin ait olduğu grubun ele alınması ve bu özelliğin vurgulanması biyolojik etki açısından çok daha anlamlıdır (Kahvecioğlu ve ark., 2004; TÜBİTAK, 2009).

Ağır metallerin çevreyle ilgili sistemde yayınımları dikkate alındığında doğal çevrimlerden daha çok insanın neden olduğu etkiler nedeniyle çevreye yayınımları söz konusu olduğu görülmektedir. Sürekli ve kullanıma bağlı kirlenmenin yanı sıra kazalar sonucu da ağır metallerin çevreye yayınımları önemli miktarlara ulaşabilmektedir. Yıllık olarak doğal çevrimler sonucu 7600 ton kadmiyum, 18800 ton arsen, 3600 ton cıva, 332000 ton kurşun atmosfere atılmakta iken insan faaliyetleri sonucu deşarj edilen miktarlar dikkate alındığında ise kadmiyum (8 kat), cıva, kurşun, kalay (6 kat), arsen, nikel ve krom (3 kat) ) daha fazladır (Kahvecioğlu ve ark., 2004; TÜBİTAK, 2009).

Gıdaların tüketiciye ulaşması uzun bir süreçtir. Bu uzun süreç içerisinde gıdalar her aşamada dolaylı yada dolaysız olarak metallerle ilişkide

bulunmaktadır. Gıdalara toksik metal bulaşma kaynakları çizelge 1.1'de gösterilmektedir (Baş ve Demet, 1992).

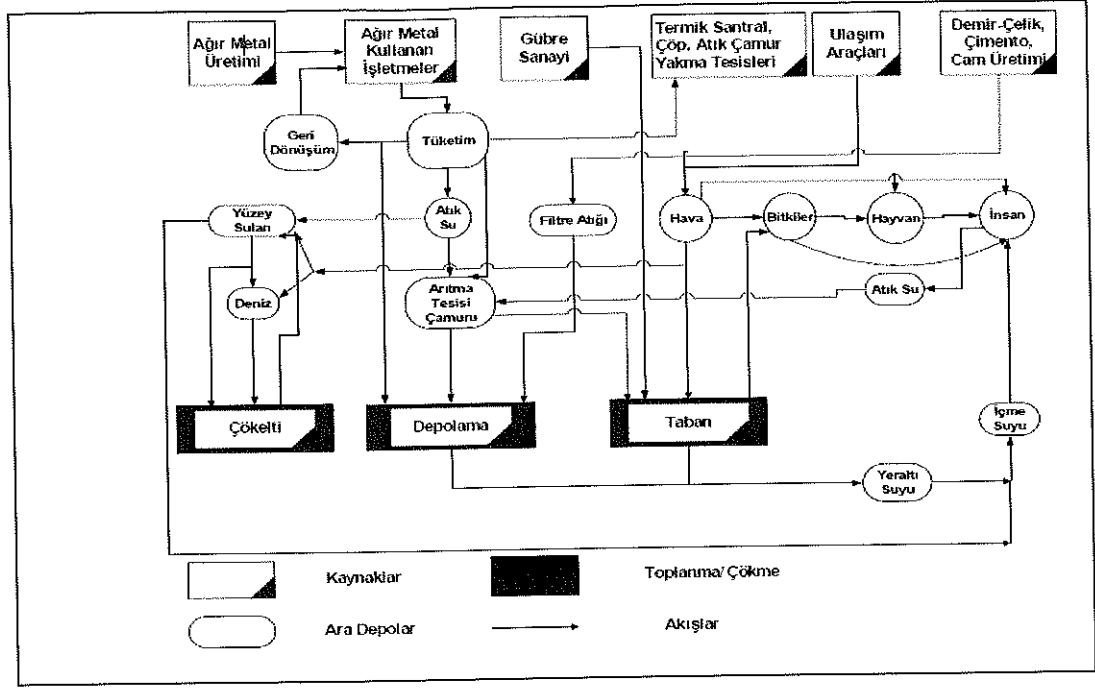
Çizelge 1.1 Gıdalara toksik metal bulaşma kaynakları (Baş ve Demet, 1992).

AŞAMALAR	BULAŞMA KAYNAKLARI
Üretim öncesi (hammadde)	Hava
	Toprak
	Su
	Pestisitler
Üretim (işleme)	Katkı Maddeleri
	Araç ve gereçler
Üretim sonrası (depolama)	Ambalajlama

Artan nüfusun ve endüstrileşmenin, özellikle sucul ortamlarda toksik ağır metal seviyesini artırdığı tespit edilmiştir. Ağır metaller su kaynaklarına, endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağı ve dolayısı ile bileşimde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşmasıyla geçerler. Sulara taşınan ağır metaller aşırı derecede seyrelirler ve kısmen karbonat, sülfat, sülfür olarak katı bileşik oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede zenginleşirler. Sediment tabakasının absorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan dolayı da suların ağır metal konsantrasyonu sürekli olarak yükselir (Topçuoğlu ve ark., 2002).

Sudaki metallerin önemli bir kısmının asılı partiküllerde ve dip sedimentinde yoğunlaştığı bilinmektedir. Besin zincirindeki trofik düzeyleri ve yaşam ortamları birbirinden farklı olan çok sayıda balık türü ile yapılan çalışmalar sonucunda pelajik türlere göre bentik türlerin daha fazla metal kontaminasyonuna maruz kaldıkları görülmüştür. Dipten süzerek beslenen kabuklu türlerinde de yüksek ağır metal seviyelerinin ölçülmesi sedimentteki metal içeriğı ile açıklanmaktadır (Topçuoğlu ve ark., 2002).

Çevremizde bulunan tüm ağır metaller vücudumuza limitlerin üstünde alınırsa sağlık problemlerine sebep olurlar. Ağır metallerden kurşun, cıva, kadmiyum ve arseniğin yetişkinler için tavsiye edilen limit dozları WHO/FAO'nun uzmanlar grubu tarafından haftalık alınabilir doz (PTWI) başlığı altında bildirilmiştir. Haftalık limitin bildirilmesinin yararı, günlük alınan miktardaki büyük farklılıkları ortadan kaldırmasıdır. PTWI değerleri (mg/kg vücut ağırlığı/haftada), kurşun 0,025 (1999 yılında düzenlenmiştir), kadmiyum 0,007 (2005 yılında düzenlenmiştir), cıva 0,002, metil cıva 0,0016 (2003 yılında düzenlenmiştir), arsenik 0,015 (1988 yılında düzenlenmiştir) olarak belirlenmiştir (Kınık ve ark., 2002; Anonymous, 2007).



Şekil 1.1 Şematik olarak ağır metallerin doğaya yayınımları (Kahvecioğlu ve ark., 2004).

Arsenik (As) yer kabuğunun doğal oluşumuna katılan ve yerkabuğundaki ortalama konsantrasyonu 2 mg/kg olan,  $5,78 \text{ g/cm}^3$  yoğunluğa sahip olan bir yarımetaldir. Arseniğin bazı biçimleri metale benzemekle birlikte element olarak genellikle ametaller arasında sınıflandırılır. Arsenik azot ailesinden metalloid özellik gösteren bir elementtir. Gri ve sarı kristaller halinde iki ayrı biçimde bulunan ve bileşikleri 4. yüzyıldan beri bilinen arsenik, element olarak ancak 17. yüzyılda tanımlanabilmiştir. Yazılı belgelere göre arseniği ilk kez serbest element halinde tanımlayan, 1649 da oksidinitaş kömürü ile ısıtarak arsenik elde etmiş olan Alman Eczacı Johann Schroeder'dir (Yağmur ve Hancı, 2002).

Arsenik, -3 ile +5 arasında değişik yükseltgenme durumları gösterildiğinde çok çeşitli bileşikler oluşturabilir. Bu bileşiklerin ticari açıdan en değerlileri, özellikle arsenik (III) oksit ve arsenik pentoksit ya da arsenik (V) oksit gibi oksitleridir. Yanlış bir adlandırmayla beyaz arsenik olarak da anılan arsenik (III) oksit, arsenopirit ve arsenik sülfür gibi arsenik cevherlerinin ya da bakır, kurşun ve başka metal cevherlerinin kavrulması sırasında yan ürün olarak elde edilir. Arsenik bileşiklerinden birçoğunun üretiminde de başlangıç maddesi olan bu bileşik, tarım zararlılarına karşı kullanılan ilaçların yapımında, ayrıca renk açıcı olarak cam üretiminde ve koruyucu madde olarak deri sanayisinde kullanılır. Arsenik pentoksit, nitrik asit gibi yükseltgen bir maddenin arsenik (III) oksit üzerine etkilemesiyle oluşur. Böceklerle ve zararlı otlara karşı kullanılan tarım ilaçlarının ve metal yapıştırıcıların temel maddelerinden biridir (Anonymous, 2003).

Element halinde arseniğin kullanım alanı oldukça kısıtlıdır. Daha çok tüfek saçmalarına yuvarlak biçim vermek için kurşuna element halinde arsenik katılır. Ayrıca tunç kaplamacılığında, fişekçilikte ve bazı alaşımların yüksek

sıcaklıklara direncini artırmakta arsenikten yararlanır. As-72, As-74 ve As-76 gibi radyoaktif izotopları ise tıpta tanı yöntemlerinde kullanılır. Paris yeşili olarak bilinen bakır asetoarsenit uzun yıllar insektisit olarak kullanılmıştır. Kurşun ve kalsiyum arsenat da özellikle tütün ve pamuk tarımında insektisit olarak kullanılmıştır. Çinko ve krom arsenatlar ahşapların korunmasında kullanılmaktadır. Arsenik bileşikleri özellikle cilde, göze, solunum yollarına iritan etki gösterdiğinden savaş gazı olarak kullanılmıştır. Penisilin keşfine kadar frengi gibi hastalıklara neden olan etkenlerle savaşmak için ilaçlarda da kullanılmıştır (Yağmur ve Hancı, 2002). Arsenik ayrıca çeşitli organik bileşikler de oluşturur. Bu bileşiklerden tetrametildiarsin kurutucu olarak kullanılan kakodilik asit üretiminde, karmaşık organik bileşiklerinden birçoğu da mikroorganizmaların yola açtığı amipli dizanteri gibi bazı hastalıkların tedavisinde kullanılır (Anonymous, 2003).

Arsenik akut toksisitesi kimyasal formuna bağlıdır. Elemental, gaz (arsin), organik ve inorganik formlarda bulunur. Arsenik elementel halde toksik değildir fakat bileşikler toksiktir. İnsanlarda inorganik arsenik bileşikler 60 mg/kg üzerindeki konsantrasyonlarda oral yolla vücuda alınırsa ölüme neden olabilir. Duyarlı kişilerde 1 mg arsenik bile zehirlenmeye neden olabilir (Baş ve Demet, 1992). Gaz formu en toksik formudur. Arseniğin üçdeğerli bileşikler beş değerli olanlardan daha toksiktir (Konuk ve Liman, 2009; Yağmur ve Hancı, 2002).

Çizelge 1.2 İnorganik ve organik arsenik formlar (Konuk ve Liman, 2009).

İnorganik formları	Arsenik trioksit
	Sodyum arsenit
	Bakır aseto arsenit
	Arsenik triklorür
	Arsenik pentaoksit
	Arsenik asit
	Kurşun arsenat
	Potasyum asit arsenat
	Organik formları
Dimetilarsinat	
Arsenobetain	
Difenilklor arsin	
Betaklorvinilklor arsin	

Deniz bitkilerindeki arsenik konsantrasyonu giderek yükselmektedir. Deniz ürünlerinin bazı türleri hariç olmak üzere, çoğu gıdalar normalde 0,25 mg/kg dan düşük düzeylerde arsenik içerirler. Sucul organizmalar büyük oranda organik arsenik içerirler. Bu arsenik türevleri idrarın içersinden hızlı atılımları ve biyolojik reaktiviteleri düşük olmaları nedeniyle akut toksik değildirler. Deniz ürünleri içersinde konsantrasyonları, deniz balığında 2,4-16,7 mg/kg, midyede 3,5 mg/kg ve belirli kabuklularda 100 mg/kg dan fazladır (WHO, 2000; Buchet, J.P., 1994).

Kokusuz ve renksiz olan arsenik sindirim sistemi, solunum sistemi ve parenteral yollardan absorbe olur. İnorganik arseniğin sindirimde emilme hızı çok yüksektir. En fazla emilim ince bağırsaktan olur. Solunum yoluyla alınan arsenik %80 sistemik emilimle sonuçlanır. Arseniğin cilt tarafından sistemik emilimi çok fazla değildir. Akut alımda en fazla dağılım karaciğer, böbrek ve en son beyinde olur. Ufak dozda kronik maruziyette sistemin içeren proteinlerce zengin olan saç, tırnak ve ciltte birikir. Kronik birikme akciğerde olur. Plasentayı kolayca geçerek fetusta birikebilir (Smith ve ark., 1992).

Çizelge 1.3 Arsenik Maruziyeti, birikim yeri ve vücutta belirtileri (Smith ve ark., 1992).

MARUZİYET TÜRÜ	BİRİKİM YERİ	VÜCUTTA BELİRTİLERİ
Akut	Karaciğer	Gastrointestinal Bozukluk
	Böbrekte	Kardiyak bozukluk
	Beyin	
Kronik	Saç	İştahsızlık
	Tırnak	Kusma
	Cilt	Tırnaklarında açık lekeler
	Akciğer	Dilşetlerinde kanama
	Fetus	

Akut zehirlenmede belirtiler, alınan arseniğin miktarı, alım zamanı ve hastanın yaşı gibi bir çok etmene bağlı olarak değişir. En önemli belirtiler sindirim ve dolaşım sistemi bozukluklarıdır. Kronik zehirlenme belirtileri iştahsızlık, genel zafiyet, kusma, dişetlerinde kanama, el ve ayak tırnaklarında açık lekeler en belirgin özelliklerdir (Smith ve ark., 1992).

Mide zaman geçirmeden yıkanmalı, genel tedavi prensipleri yanında karbonhidrat ve proteinden zengin yağdan fakir diyet verilmeli, gerekirse oksijen verilmeli, sistemik antidotolarak BAL (dimekaprol) verilmelidir (Smith ve ark., 1992).

Norveç İskandinav Yarımadası'nın kuzey ve batısını ihtiva eden bir ülkedir. İskandinav ülkelerine göre tarım ve çiftçilik açısından geridir, fakat deniz ürünleri, balıkçılık ve balina avcılığı alanlarında oldukça gelişmiştir. Yılda ortalama 7500 fok balığı yakalanır. Halkın % 2'si balina avcılığıyla uğraşır. Balina avcılığı, milli gelire % 1 oranında katkıda bulunur. Ayrıca dünyanın altıncı büyük ticaret filosuna sahiptir. Başlıca ihraç maddeleri Çizelge 1.4 de gösterilmiştir (Anonymous, 2011a).

Çizelge 1.4 Norveç'in başlıca ihraç maddeleri (Anonymous, 2011a).

<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gemi</li> <li>• Maden filizi</li> <li>• Alüminyum</li> <li>• Balık</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kağıt</li> <li>• Kimyevi madde</li> <li>• Kereste</li> </ul>
--	---

Uskumru (*Scomber scombrus*) sırtta aşağıya doğru inen açık veya koyu yeşilimsi-mavi, üzeri lekeli bantlara sahiptir. Başta beyin görünmez, karın tarafı açık gümüşü renktedir. Bütün yüzgeçler yumuşak ışıklı olup, gözler kolyoza göre daha ufaktır. Büyüklüğü ortalama 30-35 cm dir, maksimum 50 cm olur. Ortalama ağırlığı 100-125 gram civarındadır. Kuzey Amerika sahillerinde, Kuzey Denizi, Akdeniz, Ege Denizi, Marmara Denizi ve Karadeniz de yaşar. Bilimsel sınıflandırılması Çizelge 1.5' de gösterilmiştir (Anonymous, 2011b).

Çizelge 1.5 Uskumru balığının bilimsel sınıflandırılması (Anonymous, 2011b).

Alem	Animalia (Hayvanlar)
Şube	Chordata (Kordalılar)
Sınıf	Actinopterygii (Işınsal yüzgeçliler)
Takım	Perciformes (Levresiler)
Familiya	Scombridae
Cins	<i>Scomber</i>
Tür	<i>S.scombrus</i>

Dondurulmuş balıkların ithalat işlemlerinin yapılabilmesi için üründen herbiri en az 1 kg olan iki adet numune alınır. Alınan numunelerin birisi şahit numune olarak İl Müdürlüğünde, ürünün yapısını bozmayacak şekilde tekniğine uygun muhafaza edilir. Bu şahit numune, analiz sonuçları gelinceye ve gerekli işlemler tamamlanıncaya kadar bekletilir. İkinci numune ise etiket bilgileri silinmeyecek ve düşmeyecek şekilde numune üzerinde olarak, muayene ve analizi yapılmak üzere, uygun şartlarda ve en kısa surede ilgili Laboratuvar Müdürlüğüne gönderilir (GTHB , 2008a; GTHB, 2008b).

Çizelge 1.6 Donduruşmuş balıkların ithalat işlemlerinde aranacak belgeler (GTHB, 2008b).

<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kontrol Belgesi</li> <li>• Proforma Fatura</li> <li>• Sağlık Sertifikası Yetiştiricilik Ürünleri</li> <li>• Sağlık Sertifikası Avcılık Ürünleri (Fiili İthalatta)</li> <li>• Orjin (Menşei) Belgesi</li> <li>• ICCAT Belgesi (Maviyüzgeçli orkinoslarda)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Serbest Dolaşım Belgesi</li> <li>• Rezidü Belgesi Yetiştiricilik Ürünleri</li> <li>• CITES Belgesi (Koruma Altına Alınan Türlerde )</li> <li>• Analiz Raporu (Fiili İthalatta)</li> <li>• Taahhütname</li> </ul>
--	---

Numune Alma Etiketine yapılması istenilen analizler balıklardaki ağır metallerin maksimum limitleri hakkındaki tebliğe uygun olarak istenir. Dondurulmuş uskumru balığında ağır metallerin güncel maksimum limitleri Çizelge 1.7' de verilmiştir (GTHB, 2008c).

Çizelge 1.7 Dondurulmuş uskumrulara ağır metallerin güncel maksimum limitleri (GTHB, 2008c).

AĞIR METALLER	MAKSİMUM LİMİT
Cıva	1,00 mg/kg
Kadmiyum	0,05 mg/kg
Kurşun	0,30 mg/kg

Eser element tayinlerinde geleneksel olarak atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS) ve indüktif olarak eşleştirilmiş plazma-optik emisyon spektrometrisi (ICP-OES) gibi atomik spektrometrik teknikler kullanılmaktayken, 80'li yılların ikinci yarısından sonra indüktif olarak eşleştirilmiş plazma-kütle spektrometrisi (ICP-MS) eklenmiştir. ICP-MS üzerine çıkan ilk makale Ames Laboratuvarında Houk ve arkadaşlarının yaptığı çalışma üzerinedir. Plazma kütle spektroskopisinin kuralları 1960 ve 1970 lerde ortaya konmaya başlanmıştır. ICP-MS kullanmanın avantajları Çizelge 1.8' de verilmiştir (Douglas, D.J., Houk, R.S., 1985). ICP-MS kullanmanın dezavantajlarında girişimlerdir. Aynı nominal kütleyle sahip iki iyonu ayıramamasından kaynaklanan spektral girişimler, ( $^{96}\text{Zr}$ ,  $^{96}\text{Mo}$  ve  $^{96}\text{Ru}$ ) ve örnek matrisinden kaynaklanan spektral olmayan girişimler başlıcalarıdır.

Çizelge 1.8 ICP-MS kullanmanın avantajları

- Hızlı Analiz yapma olanağı sağlaması,
- Düşük tayin sınırına inme olanağı sağlaması,
- Basit spectra ve izotop oranlarına uygun olması,
- Çalışma aralığının geniş olması,
- Farklı derişime sahip birçok elementin aynı anda tayinine olanak sağlaması,

Ankara'da 2008 yılında İvedik arıtma tesisi çeşmesinden alınan su numunesinde Sağlık Bakanlığı tarafından yapılan analiz sonucunda As 4,0  $\mu\text{g/l}$ , Cd 1,8  $\mu\text{g/l}$ , Pb <2,0  $\mu\text{g/l}$ , Hg <0,2  $\mu\text{g/l}$  ve Cu <0,05 mg/L bulunmuştur (RSHMB, 2008).

Kadmiyumun farklı ortam derişimlerinin etkisinde Sazan balığının (*Cyprinus carpio*) karaciğer ve böbrek dokularındaki kadmiyum birikimi en kısa sürede çok yüksek derişime ulaşırken, kas dokusundaki birikimin ancak 106 günlük bir etki süresi sonunda ortaya çıktığı belirtilmiştir. Bu da balıklarda kas dokusunun ağır metalleri bağlamada aktif bir doku olmadığını, birikimin diğer

doku ve organlara göre düşük seviyede kaldığını göstermektedir. Bu nedenle kas dokudaki ağır metal analizleri yanıltıcı olup, ağır metal kontaminasyonu hakkında kesin bilgi vermemektedir (DeConto ve ark., 1999).

Van Gölü'nden toplanan midyelerde ağır metal düzeylerini inceledikleri araştırmalarında, 120 adet *Unio stevenianus* türü midyeyi araştırma materyali olarak kullanmışlardır. Çalışmada arsenik, bakır, kadmiyum, çinko ve kurşun düzeyleri atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Analiz edilen tüm midyelerdeki kadmiyum düzeyleri  $0.09 \pm 0.02$  mg/kg olarak tespit edilmiştir ve bu sonuçlar ülkemiz ve diğer ülkeler için kabul edilen normal değerler içerisinde olduğu belirtilmiştir (Canlı ve ark., 1998).

Doğu Akdeniz'de, İzmir Dış Körfez'inden avlanan bazı balık türleri arasında yapılan çalışmada en yüksek kurşun konsantrasyonu mırmır balığında (*Lithognathus mormyrus*) 383 ppb, kadmiyum ise sivri burun karagözde (*Diplodus puntazzo*) 14,22 ppb olarak tespit edilmiştir. Aynı bölgede Homa Dalyanı'ndan avlanan çipura balıkları (*Sparus aurata*) 6,34 ppb en düşük kurşun değerine sahipken, kadmiyum konsantrasyonları ölçüm limitlerinin altında bulunmuştur. Voltametik metot ile yapılan bu çalışmada tüm kadmiyum ve kurşun konsantrasyonları izin verilen maksimum ulusal ve uluslararası düzeylerin altında kaldığı bildirilmiştir (Çelik, U., 2003).

Atomik absorpsiyon tekniğiyle Rockall Trough'dan avlanan ticari deniz balıklarında ağır metal (Arsenik, kadmiyum, bakır, kurşun, çinko, cıva) konsantrasyonları araştırılmıştır. Araştırmacılar, insan tüketimi için, Avrupa Birliği limitlerine göre midye kas dokularındaki konsantrasyonların iyi olduğunu, bazı durumlarda karaciğerdeki kadmiyum, bakır ve çinkonun kas dokularındakilerden fazla olduğunu ve kısmen *Aphanopus carbo* ciğerlerindeki kadmiyum ve çinkonun Avrupa Birliği limitlerini geçtiğini bildirmişlerdir (Çelik, U., 2003).

## 2. MATERYAL METOD

### 2.1 Numunelerin Laboratuvara Getirilmesi

Bu çalışma 2010 yılı içerisinde Norveç'ten ithalat edilen toplam 34 adet uskumru balığı örneklerinde gerçekleştirilmiştir. Gıda denetçileri tarafından Türk Gıda Kodeksi, 2008/11 nolu numune alma tebliğine uygun olarak alınmış olan bu numuneler, steril numune alma kaplarına konulmuş, etiketlenmiş, mühürlenmiş, muhafaza altında ve uygun şartlarda İzmir Gıda Kontrol Laboratuvarına getirilmişlerdir.

### 2.2 Numunelerin Laboratuvarda Analiz Edilmesi

#### 2.2.1 Kullanılan kimyasallar ve standartlar

Derişik nitrik asit ( $\text{HNO}_3$ ): %65'lik nitrik asit (Merck 1.00456) kullanılmıştır.

1:10 Nitrik asit çözeltisi: 1000 ml'lik balon jöjeye 500 ml deiyonize saf su konulmuştur. Üzerine 100 ml %65'lik derişik nitrik asit ilave edilmiş ve deiyonize saf su ile 1000 ml'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

Hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ): %30'luk (Riedel-de Haën® 18312) olarak kullanılmıştır.

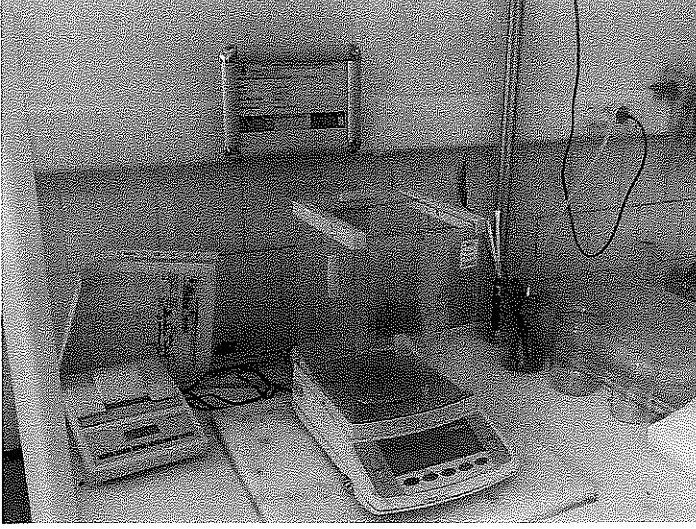
Argon gazı: Yüksek saflıkta (%99,999) argon (HABAŞ sinai ve tıbbi gazlar, İzmir) kullanılmıştır.

Ticari standartlar: Çalışmada, As (High-Purity Standards 10003-1), standartları kullanılmıştır. Standart 100 ml'lik ambalajlarda, 1000 mg/l konsantrasyon, %99,999 saflık ve %2'lik  $\text{HNO}_3$  içerisindedir.

#### 2.2.2 Kullanılan cihazlar

Numune hazırlama ve analizlerde kullanılan tüm cihazların kalibrasyonları yetkili kalibrasyon firmaları tarafından periyodik olarak yapılmaktadır. Mikrodalga yaş yakma cihazı ve ICP MS cihazlarının ise verifikasyon testleri periyodik olarak yapılmaktadır.

Terazi: Analitik terazi, hassasiyet: 0,0001 g, kapasite: 220 g (Sartorius, Almanya). Teraziye ait görüntü Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1 Analitik terazi.

Doğrayıcı-parçalayıcı: Waring marka 8011Es model 400 watt (Waring, ABD) doğrayıcı-parçalayıcı Şekil 2.2’ de görülmektedir.



Şekil 2.2 Waring marka doğrayıcı-parçalayıcı

Su cihazı: Milli-Q saf su cihazı (Millipore, ABD) Şekil 2.3’ de görülmektedir.



Şekil 2.3 Milli-Q saf su cihazı.

Mikrodalga yağ yakma cihazı: Mars 5 kapalı sistem yağ yakma sistemi (CEM corporation, ABD). Cihaza ait fotoğraf Şekil 2.4' de görülmektedir.



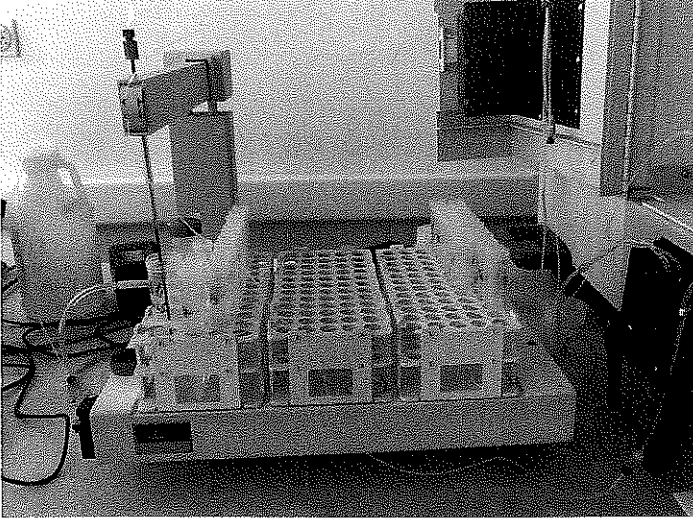
Şekil 2.4 Mikrodalga yağ yakma cihazı.

Teflon tüpler: Mikrodalga yağ yakma ünitesinde kullanılan yüksek basınç ve sıcaklığa dayanıklı (1500 psi basınç ve 240 °C) XP-1500 Plus teflon vessel kodlu tüpler (CEM corporation, ABD) Şekil 2.5' de görülmektedir.



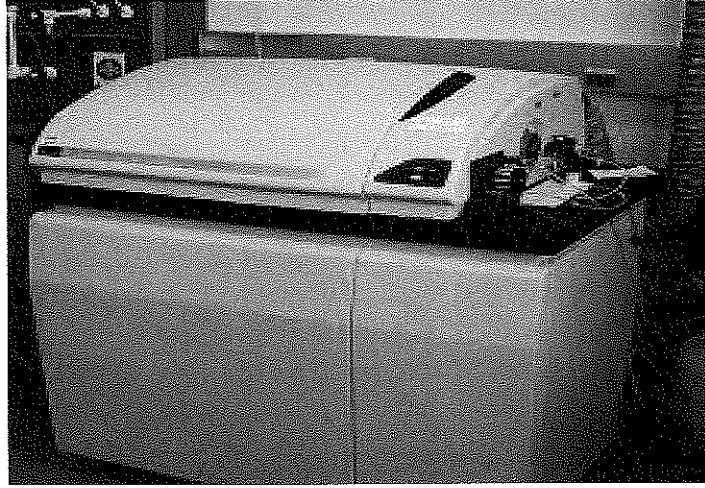
Şekil 2.5 Mikrodalga yağ yakma teflon tüp seti

Otomatik örnekleyici: 157 numune kapasiteli ve ICP MS cihazı ile uyumlu as93f tray kodlu otomatik örnekleyici (Perkin Elmer, ABD) Şekil 2.6' da gösterilmektedir.



Şekil 2.6 Otomatik örnekleyicinin çalışma anındaki görüntüsü.

Inductively coupled plasma mass spectrometry cihazı (ICP-MS): DRC-e (Perkin Elmer, ABD) cihazına ait Şekil 2.7' de verilmiştir.



Şekil 2.7 ICP MS cihazı

### 2.2.3 Numune hazırlama metodu

Çalışmamızda kullanılan uskumru balığı numuneleri mikrodalga yaş yakma cihazı ile EPA 3052 method'a göre (Anonymous, 1996), analiz için hazırlanmıştır. Bu numunelerin hazırlanmasında İzmir Gıda Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü'nde rutin olarak kullanılan Mars 5 model kapalı sistem mikrodalga yaş yakma ünitesi kullanılmıştır.

Kullanılan malzemelerden (balon joje, huniler, numune kapları vs.) polietilen ve polipropilen olanları cam ve metal olanlara (cam ve metaller bir miktar metal bulaşmasına sebep olabilirler) tercih edilmiştir. Bulaşmaların önüne geçmek ve malzemeleri temizlemek için tüm malzemeler önce deterjanlı su ile yıkanmış, deiyonize saf su ile durulanmış, 1:10 HNO<sub>3</sub>'li suda bir gece bekletilmiş, saf su ile durulanmış ve oda sıcaklığında kuruması sağlanmıştır. Mikrodalga tüpleri ise içlerine 2 ml su, 9 ml derişik HNO<sub>3</sub> ve 1 ml % 30'luk H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edildikten sonra numune hazırlamada kullanılan mikrodalga cihaz parametreleri kullanılarak temizleme programına tabi tutulmuş, programdan sonra deiyonize saf su ile yıkanarak temizlenmiş ve bir sonraki çalışmada kullanılmak üzere kurutularak kapalı saklama kaplarında muhafaza edilmiştir.

Mikrodalga yönteminde asit, sıcaklık ve basıncın etkisi hepsi kullanıldığından, numune hazırlama süresi diğer yöntemlere göre çok daha kısadır ve parçalanma işlemi çok daha iyi gerçekleşir. Numune berrak, tortusuz bir çözelti halini alır. Ayrıca mikrodalga yöntemi kapalı sistem olduğundan uçucu element olan arsenik kaybı olmaz. Tüm bu avantajlarından dolayı (süre, güvenilirlik, performans, daha az asit sarfiyatı vs.) bilimsel çalışmalarda kapalı sistem mikrodalga yaş yakma yöntemleri diğer yöntemlere göre daha çok tercih edilir hale gelmiştir.

Teflon tüplere uskumru balığının yenilebilen kısımlarından (kas, fileto) hassas teraziyile 1,25±0,001 g tartılmış, üzerine 9 ml derişik HNO<sub>3</sub> ve 1 ml %

30'luk  $H_2O_2$  ilave edildikten sonra Çizelge 2.1'de verilen cihaz şartları ile bozundurma işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra açılan tüpler deiyonize saf su ile yıkanarak 25 ml'lik balon jojeye alınmış ve üzeri 25 ml çizgisine kadar deiyonize saf su ile tamamlanarak analize hazırlanmıştır.

Çalışma kaplarından, kullanılan kimyasallardan ve ortamdan gelebilecek olası bulaşmayı belirleyebilmek için numuneler ile birlikte kör hazırlanmıştır. Kör hazırlamak için numune yerine tüpe 1,25 ml deiyonize saf su konulup üzerine numunelerde olduğu gibi 9 ml derişik nitrik asit ve 1 ml %30'luk  $H_2O_2$  ilave edilmiş, aynı cihaz şartları kullanılarak numunelerle aynı anda yakma işlemine tabi tutulmuş ve numunelerdeki gibi 25 ml'ye deiyonize saf su ile tamamlanmıştır (Anonymous, 1996).

Çizelge 2.1 Mikrodalga yaş yakma cihaz parametreleri

Güç	1200 watt
ventilasyon	%100
çıkış süresi	15 dk.
kalış süresi	15 dk.
sıcaklık sensorü	RTP 300 Plus
basınç sensorü	ESP 1500 Plus
maximum	180 °C
maximum basınç	350 psi
soğutma süresi	5 dk.
tüp tipi	Teflon XP-1500 Plus

#### 2.2.4 Standartların hazırlanması ve kalibrasyon

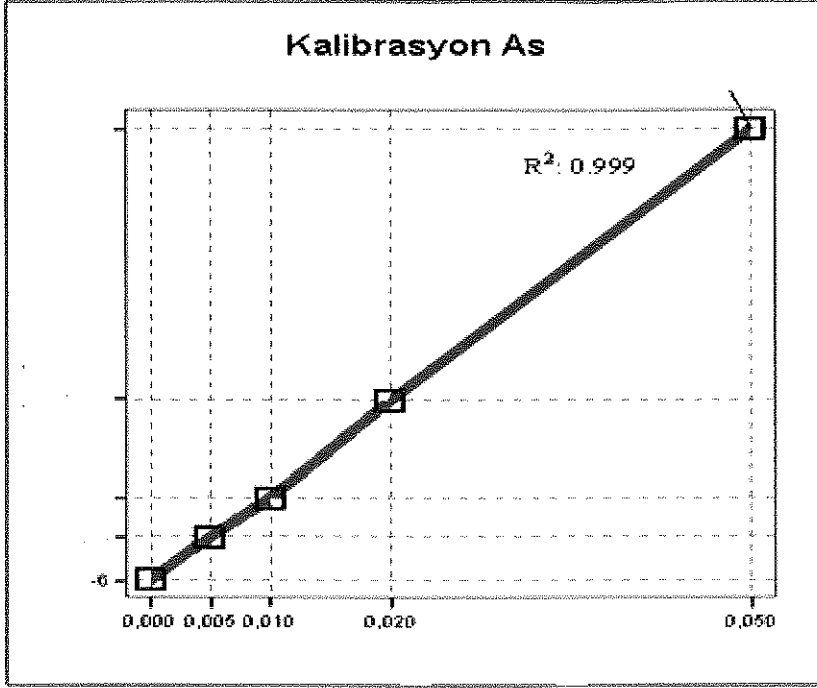
Kalibrasyon standart serileri hazırlanırken sertifikalı 1000 mg/l'lik ticari standartlar kullanılmıştır. Önce ana stok standartlardan ara stok standartlar sonrada ara stok standartlardan kalibrasyon standartları hazırlanmıştır. Standart hazırlanırken 100 ml balon jojeye 2 ml %65'lik  $HNO_3$  ilave edilmiş ve deiyonize saf su ile hacim tamamlanmıştır. As için kalibrasyon standartları hazırlama aşamaları ve kalibrasyon standartlarının konsantrasyonları Çizelge 2.2' de verilmiştir.

Çizelge 2.2 As için kalibrasyon standartları hazırlama aşamaları

ARA STOK STANDARTLAR						
Seyreltmeler	Kullanılan Standart ( $\mu\text{g/L}$ )	Element	100 ml'lik Balon joje		Son elde edilen standart ( $\mu\text{g/L}$ )	
			Standart	Su+asit		
1. Seyreltme	1000000	As	1 ml	Saf su (97ml) + 2 ml $\text{HNO}_3$	10000	
2. Seyreltme	10000	As	1 ml	Saf su (97 ml) + 2 ml $\text{HNO}_3$	100	
KALİBRASYON STANDARTLARI						
S e y r e l t m e l e r	Kalibrasyon Kör	-	As	-	Saf su (98 ml) + 2 ml $\text{HNO}_3$	
	Kalibrasyon Standardı 1	100	As	1 ml	Saf su (97 ml) + 2 ml $\text{HNO}_3$	1
	Kalibrasyon Standardı 2	100	As	2 ml	Saf su (96 ml) + 2 ml $\text{HNO}_3$	2
	Kalibrasyon Standardı 3	100	As	5 ml	Saf su (93 ml) + 2 ml $\text{HNO}_3$	5
	Kalibrasyon Standardı 4	100	As	10 ml	Saf su (88ml) + 2 ml $\text{HNO}_3$	10
	Kalibrasyon Standardı 5	100	As	20 ml	Saf su (78 ml) + 2 ml $\text{HNO}_3$	20
	Kalibrasyon Standardı 6	10000	As	0,5	Saf su (97,5 ml) + 2 ml $\text{HNO}_3$	50

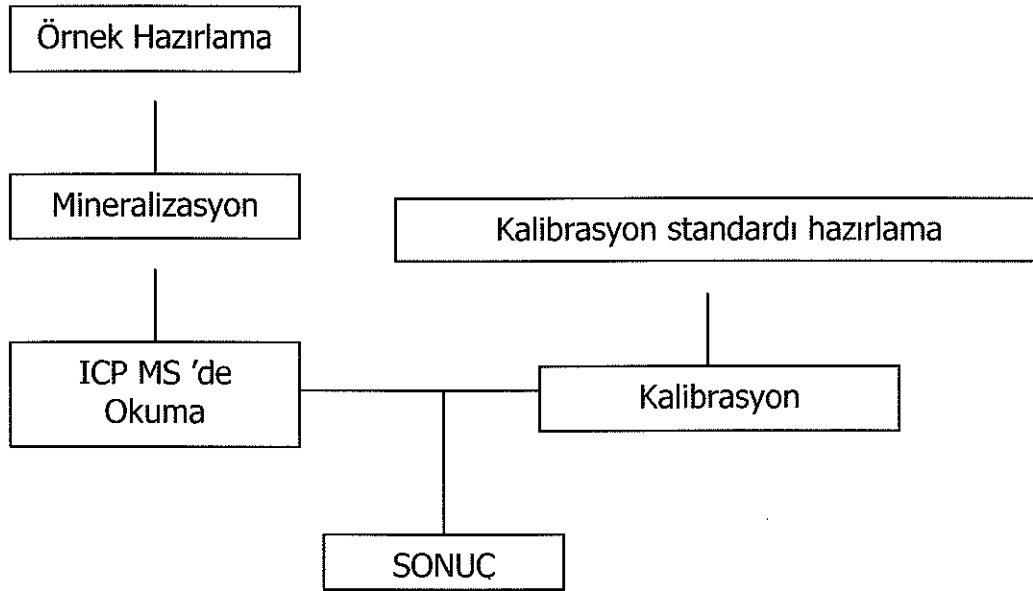
### 2.2.5 Numunelerin ICP MS ile analiz edilmesi

Analizler EPA 6020A method'a göre (Anonymous, 1998) İzmir Gıda Kontrol laboratuvarında kullanılan ICP MS cihazı kullanılarak yapılmıştır. Analizlere başlamadan önce uygun çalışma parametreleri seçilmiş ve daha önceden hazırlanmış kalibrasyon standart serileri ile kalibrasyonları yapılmıştır. Kalibrasyon yapılırken önce kalibrasyon körü cihaza okutulmuş daha sonra düşük konsantrasyondan başlayarak sırasıyla yüksek konsantrasyona doğru standartlar okutulmuş ve konsantrasyona karşılık gelen alana göre doğrusal kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Arsenik standartları ile çizdirilen kalibrasyon grafiği Şekil 2.8' de verilmiştir.



Şekil 2.8 Arsenik kalibrasyon grafiği.

Çizelge 2.3 Tüm analiz aşamaları



Cihaz tarafından hesaplama yapılırken numune alanlarından kör alanları düşüldükten sonra, seyreltme faktörü ile çarpılarak numune konsantrasyonları

tain edilmiş ve MRL değeriyle aynı olması için 1000'e bölünerek mg/kg değeri hesaplanmıştır. Tüm numuneler ve körler paralel olarak tartılmış ve ortalamaları alınarak sonuçlar belirlenmiştir. Otomatik örnekleycinin her enjeksiyondan sonra yıkama çözeltisi ile kendini temizlemesi programlanmış ve bir önceki numune veya standartdan bulaşma olmasının önüne geçilmiştir. Cihaz çalışma parametreleri Çizelge 2.4' de verilmiştir.

Çizelge 2.4 ICP MS çalışma parametreleri.

Mass (Arsenik)	74,9216
Nebulizer Gas Flow (Argon)	0,9 l/dk
Auxiliary Gas Flow (Argon)	1.20 l/dk
Plasma Gas Flow (Argon)	15.00 l/dk
Icp RF Power	1100-1500 Watts
Cell Gas A (Metan)	0-3 ml/dk

Çizelge 2.4' deki şartlarda analizi yapılan numunelerdeki ağır metal konsantrasyonları, cihaza hesaplatılmış ve sonuçlar cihazdan  $\mu\text{g}/\text{kg}$  şeklinde hesaplanmış olarak cihaz çıktısı şeklinde alınmıştır. Uyguladığımız yöntemde ve çalışma koşullarında tespit edilebilir metot ölçüm limiti  $2 \mu\text{g}/\text{kg}$  dır.

### 3. BULGULAR

#### 3.1. Analiz Verileri

Yürütülen bu araştırmada 2010 yılı içersinde Norveç'ten ithal edilen dondurulmuş uskumru balıklarının tümünde metot ölçüm limiti olan 2 ( $\mu\text{g/kg}$ ) üzerinde değerler tespit edilmiştir. Yıl içersinde analize gelen toplam 34 örneğin sonuçları izelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Yıl içersinde analizleri yapılan dondurulmuş uskumru balıklarının As değerleri.

Tarih (2010)	Kör ( $\mu\text{g/kg}$ )	Okuma ( $\mu\text{g/kg}$ )	Sonuç (mg/kg)	Tarih (2010)	Kör ( $\mu\text{g/kg}$ )	Okuma ( $\mu\text{g/kg}$ )	Sonuç (mg/kg)
07.01	0,206	70,005	1,396	29.03	0,633	85,007	1,687
13.01	0,000	80,116	1,602	30.03	0,633	35,771	0,703
18.01	0,030	55,394	1,107	31.03	0,159	61,904	1,235
03.02	0,220	66,990	1,335	05.04	0,130	94,297	1,883
15.02	0,214	31,560	0,627	05.04	0,130	75,169	1,501
19.02	0,184	57,136	1,139	22.04	0,078	76,905	1,537
19.02	0,184	70,330	1,403	18.05	0,025	73,891	1,477
22.02	0,184	59,238	1,181	16.09	0,000	147,333	2,947
22.02	0,184	51,268	1,022	29.09	0,022	152,956	3,059
04.03	0,000	45,636	0,913	30.09	0,022	49,706	0,994
09.03	0,000	36,230	0,725	01.10	0,022	95,189	1,903
09.03	0,000	41,952	0,839	04.10	0,034	126,043	2,520
10.03	0,000	35,450	0,709	11.10	0,022	74,562	1,491
23.03	0,885	38,508	0,752	20.10	0,000	71,036	1,421
23.03	0,885	56,922	1,121	20.10	0,000	84,756	1,695
24.03	0,885	61,508	1,212	02.11	0,000	47,648	0,953
26.03	0,633	43,737	0,862	04.11	0,022	103,967	2,079

Sonuç değeri tespit edilirken, okuma değerinden kör değeri düşülmüş, seyreltme faktörü olan 20 ile çarpılmış ve MRL değeriyle aynı olması için 1000'e bölünerek  $\mu\text{g/kg}$  değeri, mg/kg çevrilmiştir.

#### 3.1.1. Aylara göre örnek sayıları

Bu çalışmada analizleri yapılan numunelerin aylara göre dağılımları izelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Aylara göre örnek dağılımları

AY	ÖRNEK SAYISI (Adet)	AY	ÖRNEK SAYISI (Adet)
Ocak	3	Temmuz	0
Şubat	6	Ağustos	0
Mart	11	Eylül	3
Nisan	3	Ekim	5
Mayıs	1	Kasım	2
Haziran	0	Aralık	0

### 3.1.2. Elde edilen en yüksek ve en düşük değerler

Çalışmada elde edilen sonuçlardan aylara göre, en yüksek ve en düşük konsantrasyona sahip olanlarının değerleri Çizelge 3.3' de verilmiştir.

Çizelge 3.3 Aylara göre en yüksek ve en düşük değerler

AY	EN YÜKSEK DEĞER (mg/kg)	EN DÜŞÜK DEĞER (mg/kg)	AY	EN YÜKSEK DEĞER (mg/kg)	EN DÜŞÜK DEĞER (mg/kg)
Ocak	1,602	1,107	Mayıs	1,477	1,477
Şubat	1,403	0,627	Eylül	3,059	0,994
Mart	1,687	0,703	Ekim	2,520	1,421
Nisan	1,883	1,501	Kasım	2,079	0,953

### 3.1.2. Sonuçların eski MRL'e göre uygunluk durumları

Arsenik analizi 21 Eylül 2008 tarih ve 27004 sayılı Resmi Gazetede yer alan Su Ürünleri Yönetmeliğinde yapılan değişiklik ile dondurulmuş balıklarda istenilecek analizlerin arasından çıkartılmıştır (Resmi Gazete, 2008). Bu tarihten önce arsenik için belirtilen maksimum limit 1 mg/kg'dır. Bu eski limit değerine göre çalışmamızda kullanılan balıkların uygun olanlarının ve uygun olmayanlarının sayıları Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Çizelge 3.4 Eski limit değeri için uygunluk durumlarının aylara göre dağılımı.

AY	ÖRNEK SAYISI (Adet)	UYGUN (Adet)	UYGUN DEĞİL (Adet)
Ocak	3	0	3
Şubat	6	1	5
Mart	11	7	4
Nisan	3	0	3
Mayıs	1	0	1
Eylül	3	1	2
Ekim	5	0	5
Kasım	2	1	1
Toplam	34	10	24

#### 4. TARTIŞMA

Dondurulmuş balıklarda arsenik analizi 21.09.2008 tarihinde Su Ürünleri Yönetmeliğinde yapılan değişiklikle kaldırılmıştır (Resmi Gazete, 2008). Bu analizin kaldırılmasının en önemli sebebi ülkemiz laboratuvarlarında kimyasal formlarına ayırmadan, sadece toplam arseniğin tespit edilebilmesidir.

Arsenik akut toksisitesi kimyasal formuna bağlı olan bir ağır metaldir. Elemental halde, gaz, organik ve inorganik formlarda bulunur. Arsenik elementel halde toksik değildir fakat bileşikleri toksiktir (Baş ve Demet, 1992). İnorganik formları, organik formlarına göre çok daha fazla toksik etkiye sahiptir. Bu çalışmada bulunan bütün değerler toplam arsenik değerleridir bu yüzden toksisitesi hakkında kesin yargıya varmak mümkün olmamaktadır.

2010 yılında Norveç'ten ithal edilen dondurulmuş uskumru balıklarının arsenik miktarları, %71 oranında eski MRL değeri olan, 1 mg/kg'ın üstünde çıkmıştır. Buda 21.09.2008 tarihinden önce gelmiş olsalardı, insanlarımız tarafından tüketilmeyeceği anlamına gelmektedir.

2005 yılında yayınlanan içme suyu elde edilen veya elde edilmesi planlanan yüzeysel suların kalitesine dair yönetmeliğindeki kategorilere göre, kalite standartları bakımından arsenik konsantrasyonu 0,01 mg/kg geçemeyeceği bildirilmiştir (Resmi Gazete, 2005). Sularda bu kadar düşük maksimum limit değerine sahipken, çalışmamızda elde ettiğimiz 0,627 ile 3,059 mg/kg arasındaki değerler daha da dikkat çekmektedir.

## 5. SONUÇ

İnsanlar tarafından buldukları ortamlar kirletildiklerinden dolayı, her geçen gün sağlıklı besin maddelerine ulaşmak biraz daha zorlaşmaktadır. Tüm besin maddeleri gibi, bu kirli ortamlarda yetişen balıklar da, bünyelerine aldıkları ağır metallere dolayısıyla insanlar için bir risk oluşturabilmektedir. Bu kirli balıkların, teknolojik gelişmelerin ışığında analiz metotlarının geliştirilerek, daha kapsamlı incelenmesi önem arz etmektedir.

Balıkların tüm toksik ağır metalleri en fazla bağlayan organlarının karaciğer ve böbrekler olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada balıkların yenilebilen kısımları (kas, fileto) analiz edilmiş olmasına rağmen, yüksek arsenik sonuçları elde edilmiştir. Buda karaciğer ve böbreklerindeki konsantrasyonun daha fazla olma olasılığını arttırmaktadır. Buradan, söz konusu organların işlenmesinden elde edilen ürünleri tüketirken daha dikkatli olmamız gerektiği sonucu ortaya çıkmaktadır.

Balık, A, D, B, gurubu vitaminler, aminoasitler ve sağlık açısından faydalı olan mineralleri bulunduran, dost bir besin maddesidir. Balığın içerisindeki omega 3 yağ asitleri, başta kalp damar hastalıkları olmak üzere, büyümeye ve gelişmeye fayda sağladığı bir çok çalışmada kanıtlanmıştır. Bu kadar değerli olan bir besin maddesinin kirletilmeden tüketilmesi, tüm canlılar için hayati önem arz etmektedir.

Çalışma sonuçları, 2008 yılında yönetmelikten kaldırılan (1 mg/kg) MRL'e göre, yüksek oranda toplam arsenik içermektedir. Bu toplam arseniğin içerisinde tüm arsenik formları birarada bulunmaktadır. Arseniğin toksik etkisi formuna bağlı olduğundan dolayı, elde edilen değerlerin sağlık üzerine etkileri bilinmemektedir. Bu nedenle, inorganik ve organik formlarına göre ayrımı yapılarak, ülkemizde bir MRL değerinin oluşturulması ivedilik arz etmektedir.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Atay, D.**, 1992, Su ürünlerinde kirlenme ve insan sağlığına olası zararlı etkileri, *Tarım ve Mühendislik*, 43:51-55.
- Anonymous**, 1996, United States Environmental Protection Agency, (EPA), Method 3052, (Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices), <http://www.epa.gov/waste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3052.pdf> (Erişim tarihi: 15 Mart 2011)
- Anonymous**, 1998, United States Environmental Protection Agency, (EPA), Method 6020A, (Inductively Coupled Plasma-Mass spectrometry) <http://www.epa.gov/sam/pdfs/EPA-6020a.pdf> (Erişim tarihi: 15 Mart 2011)
- Anonymous**, 2003, Arsenik, Teknolojik araştırmalar e-egitim, <http://www.teknolojikarastirmalar.com/e-gitim/Periyodik/PERIODIC/PERIODIC/As.html> (Erişim tarihi: 22 Mayıs 2011)
- Anonymous**, 2007, ENHIS (Exposure of children to chemical hazards in food, European Environment and Health Information System), [http://www.euro.who.int/data/assets/pdf\\_file/0004/97042/4.4.-Exposure-of-children-to-chemical-hazards-in-food-EDITED\\_layouted.pdf](http://www.euro.who.int/data/assets/pdf_file/0004/97042/4.4.-Exposure-of-children-to-chemical-hazards-in-food-EDITED_layouted.pdf) (Erişim tarihi: 22 Mayıs 2011)
- Anonymous**, 2011a, Norveç, <http://www.turkcebilgi.com/norve%C3%A7/ansiklopedi> (Erişim tarihi: 25 Mayıs 2011)
- Anonymous**, 2011b, Uskumru (*Scomber scombrus*), <http://tr.wikipedia.org/wiki/Uskumru> (Erişim tarihi: 25 Mayıs 2011)
- Baş, A.L. ve Demet, Ö.**, 1992, Çevresel toksikoloji yönünden bazı ağır metaller, *Ekoloji Dergisi*, 5:42-46.
- Buchet, J.P.**, 1994, Assessment of exposure to inorganic arsenic following ingestion of marine organisms by volunteers, *Environmental research*, 66:44-51
- Canlı, M., O. Ay. and M. Kalay.**, 1998, Levels of heavy metals (Cd, Pb, Cu, Cr and Ni) in tissue of *Cyprinus carpio*, *Barbus capito* and *Chondrostoma regium* from the Seyhan River, Turkey. *Turk. J. Zoology*, 22:149-157.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Çelik, U.**, 2003, Kuzeydoğu Atlantik ve Doğu Akdeniz'deki Bazı Balıkların Kurşun ve Kadmiyum Yüklerinin Voltametrik Metot ile Belirlenmesi, Doktora Tezi, E.Ü. Su Ürünleri Fakültesi, 75s
- Douglas, D.J. and Houk, R.S.**, 1985, Prog Analytic Atomic Spectrscopy, 8:1-18.
- De Conto Cinier, C., Ramel, M.P., Faure, R., Garin, D. and Bouvet, Y.**, 1999. Kinetics of Cd accumulation and elimination in Carp *Cyprinus carpio* tissues, Comp. Biochem. Physiol. Part C, 122:345-352.
- GTHB**, 2008a, Türk Gıda Kodeksi, Gıda Maddelerinde Kurşun, Kadmiyum, Civa, İnorganik Kalay, 3-Monokloropropan 1,2-Diol Ve Benzopiren Seviyelerinin Resmi Kontrolü İçin Numune Alma, Numune Hazırlama Ve Analiz Metodu Kriterleri Tebliği (Tebliğ No: 2008 / 11), Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, <http://www.kkgm.gov.tr/TGK/Tebliğ/2008-11.html> (Erişim tarihi: 10 Ağustos 2011)
- GTHB**, 2008b, Canlı, Taze, Soğutulmuş ve Dondurulmuş Su Ürünleri İthalatına İlişkin Uygulama Talimatı, Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, [http://www.kkgm.gov.tr/talimat/su\\_ithalat.html](http://www.kkgm.gov.tr/talimat/su_ithalat.html) (Erişim tarihi: 10 Ağustos 2011)
- GTHB**, 2008c, Türk Gıda Kodeksi, Gıda Maddelerindeki Bulaşanların Maksimum Limitleri Hakkında Tebliğ (Tebliğ No: 2008 / 26), Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, <http://www.kkgm.gov.tr/TGK/Tebliğ/2008-26.html> (Erişim tarihi: 10 Ağustos 2011)
- Hışıl, Y.**, 1987, Gıda maddelerinde kimyasal kontaminantların saptanması. TOK Bakanlığı Koruma Kontrol Genel Müdürlüğü, İzmir İl Kontrol Lab. Md. Genel Yayın No: 103.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Timur, S.**, 2004, Metallerin çevresel etkileri-I, *Metalurji Dergisi*, 136: 47-53, [http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136\\_4753.pdf](http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf) (Erişim tarihi: 15 Ocak 2011)
- Kınık, Ö., Akbulut, N. ve Karagözlü, C.**, 2002, Süt ve Süt Ürünlerinde Kalıntı ve Kontaminantlar (Uluslararası Sütçülük Federasyonu IDF), Yardımcı Ders Kitabı (Tercüme), E.Ü Ziraat Fakültesi, 551, İzmir, 140s.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Konuk, M. ve Liman, R.,** 2009, Metal Toksisitesi, <http://www2.aku.edu.tr/~mkonuk/Metal-toksikolojisi.pdf> (Erişim tarihi: 21 Mart 2011)
- Resmi Gazete,** 2005, İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, 17.02.2005 tarih ve 25730 sayılı Resmi Gazete.
- Resmi Gazete,** 2008, Su Ürünleri Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik, 21.09.2008 tarih ve 27004 sayılı Resmi Gazete.
- RSHMB,** 2008, Kimyasal ve Bakteriyolojik Analiz, Sağlık Bakanlığı Refik Saydam Hıfzıssıhha Merkezi Başkanlığı Gıda Güvenliği ve Beslenme Araştırma Müdürlüğü, [http://www.rshm.saglik.gov.tr/asu/05\\_06\\_2008.pdf](http://www.rshm.saglik.gov.tr/asu/05_06_2008.pdf) (Erişim tarihi: 16 Mart 2009)
- Smith, P.H., Hopenhayn-Rich, C., Bates, M.N., Goeden, H.M., Hertz-Piccioto, I., Duggan, J.M. and Wood, R.,** 1992, Cancer risks for arsenic in drinking water, 97: 256-267.
- Topçuoğlu, S., Kırbaşoğlu Ç. ve Güngör Ç.,** 2002, Heavy metals in organisms and sediments from Turkish Coast of the Black Sea, Environment International, 27: 521-526.
- TÜBİTAK,** 2009, Merak Ettikleriniz, *Bilim ve Teknik Dergisi*, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu, [http://www.biltek.tubitak.gov.tr/merak\\_ettikleriniz/index.php?kategori\\_id=6&soru\\_id=2989](http://www.biltek.tubitak.gov.tr/merak_ettikleriniz/index.php?kategori_id=6&soru_id=2989) (Erişim tarihi: 15 Ocak 2011)
- WHO,** 2000, World Health Organization. [http://www.euro.who.int/data/assets/pdf\\_file/0014/123071/AQG2ndEd\\_6\\_1\\_Arsenic.PDF](http://www.euro.who.int/data/assets/pdf_file/0014/123071/AQG2ndEd_6_1_Arsenic.PDF) (Erişim tarihi: 23 Temmuz 2011)
- Yağmur, F., Hancı, İ.H.,** 2002, Arsenik, *Sürekli Tıp Eğitimi Dergisi*, 7,;250-251.

## ÖZGEÇMİŞ

Türkiye Cumhuriyeti vatandaşı olan Tuncay YURDUSEVER, 03/12/1980 tarihinde Burdur'da doğdu. İlk ve orta okul eğitimini Burdur/Çavdır'da, liseyi Erzincan Laborant Meslek lisesinde tamamladıktan sonra, 1998 yılında İzmir Gıda kontrol Laboratuvar Müdürlüğü'nde devlet memuru olarak göreve başladı. Aynı yıl E. Ü. Su Ürünleri Fakültesini kazandı ve 2003 yılında Su Ürünleri Mühendisi ünvanı ile mezun oldu. 2004 yılında görevde yükselmeye Kars Gıda Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü'ne mühendis olarak naklen atandı. Burada 2 yıl çalıştıktan sonra 2006 yılında tekrar İzmir Gıda Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü'ne mühendis olarak geri döndü. 2010 yılında E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Su Ürünleri Avlama İşleme Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı.

Halen İzmir Gıda Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü'nde Su Ürünleri Mühendisi olarak görev yapan Tuncay YURDUSEVER evli ve 1 çocuk babasıdır.