



Ekoloji
15, 61, 1-5
2006

İstanbul Balık Halinden Alınan Akdeniz Midyelerinde (*Mytilus galloprovincialis*) Arsenik Düzeyleri

Figen Esin KAYHAN

Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü,
Göztepe-İSTANBUL

Nuray BALKIS, Abdullah AKSU

İstanbul Üniversitesi, Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü,
Vefa-İSTANBUL

Özet

Bu çalışmada amaç, 2004 yılında İstanbul balık halinden alınan Akdeniz midyesi (*Mytilus galloprovincialis*) türü midyelerde arsenik (As) düzeylerini tespit etmektir. Bu çalışmada gerçek ağır metal kirliliğini yansıtabilecek, yer değiştirmeyen ve tüm dünyada kirliliğe karşı biyoindikatör tür olarak kabul edilen *M. galloprovincialis* türü midye araştırma materyali olarak seçilmiştir. Analiz çalışmalarında atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) kullanılmıştır. Analiz edilen midyelerde en yüksek As değeri, 9 nolu örnekte 0,098 mg/kg, en düşük As seviyesi ise 7 nolu örnekte 0,019 mg/kg olarak bulunmuştur. Alınan örneklerde tespit edilen arsenik seviyelerinin ülkemiz için kabul edilen normal sınırlar içinde olduğu gözlenmiştir. İncelenen örneklerin analizleri sonucunda As düzeyleri bakımından aralarında istatistik açıdan anlamlı bir fark bulunamamıştır ($p < 0,05$). Sonuçlar İstanbul balık halinden alınan ve incelenen örneklerde arsenik açısından ciddi bir tehlike olmadığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Akdeniz midyesi, arsenik, deniz kirliliği.

Arsenic (As) Levels of Mediterranean Mussels (*Mytilus galloprovincialis*) From Istanbul Fish Market

Abstract

The aim of this study was to evaluate arsenic levels in Mediterranean mussel (*Mytilus galloprovincialis*) obtained from İstanbul fish market in 2004. Mussels serve as useful indicators of temporal trends in environmental quality because they accumulate some contaminants in their tissues at levels many time higher than in the surrounding water and quickly to changes in contamination. Atomic absorption spectrophotometry (AAS) was used to determine arsenic levels in mussels. The highest level of As was 0.098 mg/kg (no: 9) and the lowest was 0.019 mg/kg (no: 7) in the mussels that has analysed. Evaluation of the study results showed that the As levels were within the normal ranges for our country's acceptable limits. The results showed that there was no serious hazard in the samples in terms of the arsenic analysed from İstanbul fish market.

Keywords: Arsenic, marine pollution, Mediterranean mussel.

GİRİŞ

Bu araştırmanın amacı, ülkemizde yüksek ekonomik değere sahip olan Akdeniz midyesi (*Mytilus galloprovincialis* (L., 1819)'sinde arsenik düzeylerini belirlemektir. Su ürünlerinde toksik ağır metal seviyelerinin araştırılması insan ve toplum sağlığı açısından çok önemlidir. Bu nedenle İstanbul balık halinden alınan tüketime hazır halde olan midyelerde bulunabilecek arsenik düzeyleri araştırılmıştır. İstanbul Boğazı'nın evsel ve sanayi atıklar tarafından kirletildiği de yapılan birçok araştırma tarafından gösterilmektedir (Topçuoğlu 1995, Başsarı ve ark. 2000, Göksu 2005). Bu çalışmalarda deniz sularında ağır metal kirliliğinin araştırıl-

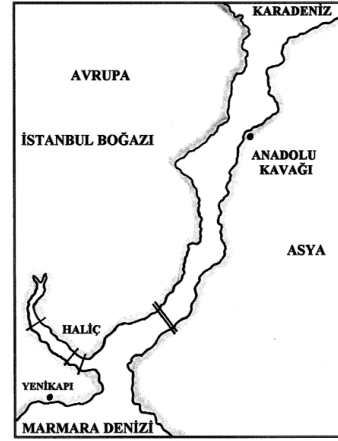
masında balıklar, deniz yosunları ve genellikle midyeler kullanılmıştır. Civa, kadmiyum, kurşun, bakır, nikel, çinko, krom ve arsenik gibi ağır metaller belli derişimlerin üzerinde toksik etki yaptıkları ve bir organizmadan diğerine geçişleri sırasında derişimi artabildiği için önem kazanmıştır. Midyeler, sudaki organik maddeleri ve fitoplanktonu filtre ederek beslenen canlılardır. Midyeler suyu süzme işlemi sırasında toksik maddeleri de filtre edebilirler. Kirlilik, besin zincirleri boyunca ilerlemekte ve insanlar dahil tüm canlılara zarar vermektedir (Julsham ve Grahl-Nielsen 1996, Bat ve ark. 1999). Atık materyaller olarak bilinen maddeler arasında ağır metaller uzun süreli

problemler yaratırlar. Bu maddeler sadece organizmalarda birikmekle ve böylece gıda zincirlerini dolaşmakla kalmazlar, ayrıca ekosistemde tehlikeli konsantrasyonlarda uzun süreyle kalabilirler (Francesconi ve Edmonds 1998). Deniz suyunda bulunan bazı ağır metallerin toksisite sırası $Hg > Cd > Ag > Ni > Pb > As > Cr > Sn > Zn$ şeklindedir. Organik maddeye bağlı olan metaller biyolojik aktiviteler sırasında kullanılabilir ve oksik koşullar altında organik maddenin bozuluşu ile çözülmüş olarak tekrar serbest hale geçer (Balkıs ve Algan 2005). Arsenik bileşiklerinin toksisitesi kimyasal yapı ve fiziksel özelliklerine göre değişir. İnorganik bileşikler, organiklere göre; üç değerlikliler ise, beş değerliklilere göre daha toksiktir. Ağır metaller de, metaller gibi canlı bünyesine deriden geçerek ve doğrudan besin yoluyla sindirim sistemine alınarak katılırlar. Canlı bünyesine alınan bu metallerin biyobirikimi her organ ve dokuda farklıdır. Arseniğin etki mekanizması kükürt ihtiva eden enzimlerle reaksiyona girmesine bağlanmaktadır. Arsenik özellikle karaciğer, kemik dokusu, deri ve tırnakta birikir (Francesconi ve ark. 1999, Şener ve Yıldırım 2000, Clowes ve Francesconi 2004). Deniz ürünlerinde arsenik miktarı tolerans sınırlarının üzerine çıkabilir. Örneğin morinanın karaciğer yağında, yengeçte ve planktonlarda yüksek oranda arseniğin saptandığı bazı çalışmalar vardır (Yağmur ve Hancı 2002). Su canlılarındaki ağır metal birikim düzeyi yaş, habitat ve beslenme davranışına bağlıdır. Ağır metal derişimleri kıyı bölgelerde ve kapalı denizlerde, açık denizlerden daha fazladır (Egemen 2000). Arseniğin organizmalardaki birikimi ve etkileri, arseniğin bileşiğinin özelliklerine bağlıdır ve embriyolarda kronik etkilere, DNA hasarlarına veya kanserlere sebep olabilir (Dons ve Beck 1993, Berg ve ark.1997).

MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada kullanılan midyeler (*Mytilus galloprovincialis* L., 1819) 2004 yılında İstanbul Anadolu Kavağı bölgesinden toplanıp, balıkçılar tarafından İstanbul balık haline getirilmiştir (Şekil 1).

Alınan örnekler analiz zamanına kadar derin dondurucuda bekletilmiştir. Analiz öncesi temizlenen, deniz suyundan arındırılan ve işleme hazır hale getirilen midyelerin et kısımları etüvde kurutulmuştur. Arsenik tayininde etüvde kurutma işleminde en fazla 45-50°C'lik bir sıcaklık aralığı yeterlidir. Bu işlemdeki temel ilke organik dokuyu



Şekil 1. İstanbul Boğazi haritası.

tamamen kurutmaktır. Bu sayede örnekler dövülerek un haline getirilmiş ve homojen bir karışım elde edilmiştir. Bu şekilde yöntemde element kaybının önüne geçilmiştir.

Çözünürleştirme metodunda kurutulmuş örneklerin her biri 250 mg tartılarak plastik tüplere aktarılmıştır. Üzerlerine 10 mL HCl+HNO₃ (4:1) karışımından eklendikten sonra, oda sıcaklığında bir buçuk saat beklemeye bırakılmıştır. Örnekler daha sonra 90°C'de 2 saat su banyosunda çözünürleştirilmiştir. Tüplerdeki sıvının bir kısmı çözünürleştirme işlemi sırasında buharlaşmış olabileceğinden üzerlerine üstteki asit karışımından 10 mL'ye tamamlanacak şekilde ilave edilmiştir. Buzdolabında bir gün bekletilen tüpün içindeki berrak faz kısmından 1 mL alınıp üzerine, 9 mL 5 M HCl eklenerek, Atomik Absorbsiyon Spektrofotometrisi (AAS) cihazında okunmak üzere buzdolabında saklanmıştır. Analizi yapılacak örneklerden, standart çözeltilerinden ve körden 10 mL alınmış, üzerlerine 1 mL %20'lik KI çözeltisinden eklenmiş ve 3 saat bekletildikten sonra AAS'de hidrür sisteminde okunmuştur.

Bu şekilde hazırlanan örnekler buzdolabında +4°C'de 6 ay kadar bekletilebilirler (Siemer ve ark. 1976, Loring ve Rantala 1992). Midyelerdeki arsenik miktarlarının tespit edilmesinde ağır metal ölçümleri için SHIMADZU 6701 F modeli Atomik Absorbsiyon Spektrofotometri cihazı kullanılmıştır. Analizler sırasında kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır ve kullanılan saf su ise bidistiledir. Analizler sonucu elde edilen verilerin istatistiksel değerlendirilmesinde Windows SPSS bilgisayar istatistik programı kullanılmıştır.

BULGULAR

İstanbul balık halinden elde edilen tüketime hazır haldeki midyelerde arsenik kirliliğini tespit etmek amacıyla yapılan bu çalışma sonucunda analiz edilen midye örneklerinde arsenik seviyeleri en yüksek 0,098 mg/kg As ve en düşük 0,019 mg/kg As olarak ölçülmüştür. Analiz sonuçları Tablo 1'de gösterilmiştir. Analizleri yapılan midye örneklerinden elde edilen bu değerler, T.C. Çevre Bakanlığı ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) için kabul edilebilir değerler ile karşılaştırılmış ve arsenik düzeylerinin normal sınırlar içinde olduğu gözlenmiştir (Anonymous 1984, Anonymous 2001).

Yukarıdaki tabloya göre, bu çalışmada en yüksek As değeri, 9. nolu örnekte 0,098 mg/kg, en düşük As değeri 7. nolu örnekte ise 0,019 mg/kg olarak bulunmuştur. Tüm değerler normal ve kabul edilebilir sınırlar içindedirler (Tablo 2). İncelenen örneklerin analizleri sonucunda As düzeyleri bakımından aralarında istatistik açıdan anlamlı bir fark bulunamamıştır ($p < 0,05$).

TARTIŞMA

İstanbul kenti, Marmara Denizi için önemli bir kirlenici kaynağıdır. Kirliliğin en yoğun olduğu deniz ortamı insanlığın gelecekteki gıda deposu olma özelliğini hızla kaybetmektedir. Oysa protein kaynağı olarak denizlerimizde yaşayan her canlı çok değerlidir. Ağır metal kirliliğini tespit çalışmalarının planktonlardan balıklara kadar tüm sucul canlılarda, ayrıca deniz sedimenti gibi cansız materyallerde bile ritmik olarak sürekli yapılması gerekmektedir. Marmara Denizi ve İstanbul Boğazı'ndan seçilen dokuz farklı istasyondan ve farklı derinliklerden toplanan midyelerde (*M. edulis* L., 1758) toplam arsenik düzeyini saptayan bir araştırma 1987 yılında Uzunören tarafından yapılmıştır. Çalışmada ortalama en düşük toplam arsenik düzeyi İstanbul Boğazı'nın Karadeniz'e yakın olan bölgesinde $0,99 \pm 0,16$ mg/kg As, en yüksek düzeyi ise İzmit Körfezi'nin girişinde $1,6 \pm 0,3$ mg/kg As olarak bulunduğu belirtilmiştir. Yapılan çalışmada arsenik birikim düzeyinin sadece bölgesel kirliliğe göre değil, aynı zamanda midyenin büyüklüğüne ve derinliğe göre de değişim gösterdiği sonucuna varılmıştır (Uzunören 1987). Bu çalışmada bulunan arsenik düzeyleri ile Uzunören'in çalışması arasında oldukça önemli farklar olduğu söylenebilir. Argese ve ark. (2005), İtalya'nın Venedik Lagünü'ndeki *M. galloprovincialis* türü midyelerde arsenik bileşiklerinin dağılımını inceleyen bir araştırma yapmışlardır. Midyenin

Tablo 1. 2004 yılında İstanbul balık halinden alınan tüketime hazır durumdaki midyelerde ölçülen arsenik (As) düzeyleri.

Arsenik düzeyleri (mg/kg As) ($\bar{X} \pm s_x$)		Arsenik düzeyleri (mg/kg As) ($\bar{X} \pm s_x$)	
1. Grup (n=10)	0,027± 0,016	7. Grup (n=10)	0,019± 0,018
2. Grup (n=10)	0,029± 0,014	8. Grup (n=10)	0,029± 0,021
3. Grup (n=10)	0,023± 0,009	9. Grup (n=10)	0,098± 0,024
4. Grup (n=10)	0,042± 0,014	10. Grup (n=10)	0,061± 0,030
5. Grup (n=10)	0,021± 0,018	11. Grup (n=10)	0,079± 0,027
6. Grup (n=10)	0,044± 0,021	12. Grup (n=10)	0,069± 0,019
P	P<0,05	P	P<0,05

Toplam n: 120 midye örneği kullanıldı.

$\bar{X} \pm s_x$: Aritmetik ortalama \pm Standart hata

Tablo 2. 28 Mayıs 1991 tarih ve 20884 sayılı Resmi Gazeteye göre su ürünlerinde arsenik (As)'in en fazla kabul edilebilir değerleri (Anonymous 1984, Anonymous 2001).

Ürün Cinsi	Arsenik (mg/kg As)	
	Türkiye	WHO
Balık	1,00	1,8
Yumuşakça	1,00	1,8
Kabuklu	1,00	1,8

hepatopankreasında (sindirim bezleri) bulunan arsenik bileşikleri birikimi oranının, diğer yumuşak dokulara oranla daha fazla olduğunu belirtmişlerdir (Argese 2005).

Potansiyel kirlenici olarak kabul edilen bazı ağır metallerin (Ag, As, Cr, Hg, Sb, Ba, Br, Ca, Co, Cs, Fe, Na, Sr, Zn) *Diplodon chilensis* (Gray 1828) türü midyelerdeki akümülyasyonunun araştırıldığı bir çalışmada ise, hepatopankreas ve tüm yumuşak dokuda yüksek düzeyde tespit edildiği Arjantin'li araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir (Guevara ve ark. 2004). Avrupa ülkeleri midye izleme projesi kapsamında Norveç'de Bergen kıyısı bölgesinde tek mevsimde 23 farklı noktadan toplanan *M. edulis* türü midyelerde Cu, Zn, As, Ag, Cd, Hg ve Pb birikimleri araştırılmıştır. Çalışmadan elde edilen sonuçlar, 1993 yılında elde edilenler ile karşılaştırılınca As, Ag, Cd ve Hg düzeylerinin normal ölçülerde kaldığı gözlenmiştir (Airas ve ark. 2004). İtalya'nın Venedik Körfezi ve Sardunya Adası kıyılarındaki *M. galloprovincialis* türü midyelerde potansiyel arsenik bileşiklerinin araştırıldığı bir çalışmada, total arsenik birikimi incelenmiştir. Çalışmada ayrıca Hg, Pb ve Cd miktarları da araştırılmış ve total arsenik dışında tüm metallerin düzeylerinin Hırvatistan Sağlık Bakanlığı'nca kabul edilebilir sınır değerler içinde olduğu belirtilmiştir (Juresa ve Blanusa 2003). Hong Kong'da tüketilen bazı deniz ürünlerindeki arsenik miktarlarının

saptandığı bir çalışmada, midye analizleri içinde dokuz örnekten ikisinde çok yüksek bulgular (7,7 mg/kg ortalama As) edinilmiştir. Bunun sebebinin Güney Çin Denizi'ndeki komşu ülkelerin yerel endüstriyel faaliyetleri sonucunda gerçekleştiği düşünülmektedir (Man ve He 2000).

Van Gölü'nden toplanan midye (*Unio stevenianus* Krynicki, 1837) örneklerinde arsenik düzeylerinin tespit edildiği bir çalışmada ise mevsimsel olarak sınıflandırılan toplam 120 midyede çalışılmıştır. Analiz edilen midyelerde, arsenik düzeyleri $0,06 \pm 0,05$ mg/kg As olarak bulunmuştur. Elde edilen bu rakamlar, ülkemiz ve diğer bazı ülkeler için kabul edilebilir değerler içinde olduğu için Van gölündeki midyelerde *U. stevenianus* türü midyelerde ağır metal kirliliği olmadığı rapor edilmiştir

(Yarsan ve ark. 2000).

Sonuç olarak, bu çalışmada tüm gruplarda arsenik seviyeleri *M. galloprovincialis* türü midyelerde kabul edilebilir değerler içinde bulundu. En yüksek değer olarak, 9. nolu grupta $0,098 \pm 0,024$ mg/kg As bulunurken, 7. nolu grupta $0,019 \pm 0,018$ mg/kg As bulunmuştur. Bu çalışmadaki istatistik değerlendirmelerde örnekler arasında önemli bir fark gözlenmedi. Bu çalışmada elde edilen arsenik düzeylerinin Türk standartları ile karşılaştırıldığı zaman oldukça düşük sınırlar içinde kaldığı görülmüştür. İstanbul balık halinden alınan midyelerde saptanan arsenik düzeylerinin insan sağlığı açısından zararsız düzeyde olduğu tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Airas S, Duinker A, Julshamn K (2004) Copper, zinc, arsenic, cadmium, mercury and lead in Blue mussels (*Mytilus edulis*) in the Bergen Harbor Area. Western Norway. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 73, 2, 276-284.
- Anonymous (1984) Arsenic. Guidelines for drinking-water quality. Vol. 1, Recommendations, World Health Organization, 53, Geneva.
- Anonymous (2001) T.C. Tarım Orman ve Köy İşleri Bakanlığı Su Ürünleri yönetmeliğinde değişiklik yapılmasına dair yönetmelik. 3.2.2001 tarihli, 24307 sayılı Resmi Gazete.
- Argese E, Bettiol C, Rigo C, Bertini S, Colomban S, Ghetti PF (2005) Distribution of arsenic compounds in *Mytilus galloprovincialis* of the Venice lagoon, Italy. Sci Total Environ 15, 1-3, 267-277.
- Balkis N, Algan O (2005) Marmara Denizi yüzey sedimentlerinde metallerin birikimi ve denetleyen mekanizmalar. Deniz Kirliliği, Tüdev Yayınları No: 21, İstanbul.
- Başsarı A, Türkmen G, Akyüz T (1998) İstanbul Boğazı'ndan toplanan *Mytilus galloprovincialis* örneklerinde eser ve toksik element düzeyleri. İstanbul Üniversitesi, Veteriner Fakültesi Dergisi 25, 1, 97-105
- Bat L, Gündoğdu A, Öztürk M, Öztürk M (1999) Copper, zinc, lead and cadmium concentrations in the Mediterranean mussel *Mytilus galloprovincialis* (L. 1718) from the Sinop coast of the Black Sea. Turk J Zool 23, 321-326.
- Berg V, Erikson GS, Iverson PE. (1997) Strategies for monitoring of contaminants in marine organisms in Norwegian harbours and fjords. Norwegian State Food Control Reports. 94, 300-321.
- Clowes LA, Francesconi KA (2004) Uptake and elimination of arsenobetaine by the mussel *Mytilus edulis*, (L., 1758) is related to salinity. Comparative Biochemistry and Physiology Part C 137, 35-42.
- Dons C, Beck PA (1993) Priority hazardous substances in Norway. Norwegian State Pollution Control Reports 93, 22-115.
- Egemen Ö (2000) Çevre ve Su Kirliliği. Ege Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Yayınları No: 42, Bornova-İzmir.
- Francesconi KA, Edmonds JS (1998) Arsenic species in marine samples. Croa Chem Acta 71, 2, 343-359.
- Francesconi KA, Gailer J, Edmonds JS, Goessler W, Irgolic KJ (1999) Uptake of arsenic-betaines by the mussel *Mytilus edulis*. Comp. Biochem. and Physiology Part C, 122, 131-137.
- Göksu MZL, Akar M, Çevik F, Fındık Ö (2005) Bioaccumulation of some heavy metals in two bivalvia species. Turk J Vet Anim Sci 29, 89-93.
- Guevara SR, Bubach D, Vigliano P, Lippolt G, Arribere M (2004) Heavy metal and other trace elements in native mussel *Diplodon chilensis* from Northern Patagonia Lakes, Argentina. Biol Trace Elem Res 102, 1-3, 245-263.

Julshamn K, Grahl-Nielsen O (1996) Distribution of trace elements from industrial discharges in the Hardangerfjord, Norway. A multivariate data-analysis of saithe, flounder, and blue mussel as sentinel organisms. *Marine Pollution Bulletin* 32, 564-571.

Juresa D, Blanusa M (2003) Mercury, arsenic, lead and cadmium in fish and shellfish from the Adriatic Sea. *Food Addit Contam* 20, 3, 241-246.

Loring DH, Rantala RTT (1992) Manual for the chemical analysis of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth Science Reviews* 32, 235-283.

Man CK, He XW (2000) Arsenic in dried seafood consumed in Hong Kong. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 246, 1, 157-160.

Siemer DD, Koteel P, Jaiwala V (1976) Optimization of arsine generation in atomic absorption arsenic determinations. *Analytical Chemistry* 48, 6, 21-24.

Şener S, Yıldırım M (2000) Veteriner Toksikoloji. Teknik Yayıncılık, İstanbul.

Topçuoğlu S, Kırbaşoğlu Ç, Balkıs N (2004) Heavy metal concentrations in marine algae from the Turkish Coast of the Black Sea, during 1979-2001. *J. Black Sea/Mediterranean Environment* 10, 21-44.

Uzunören N (1987) Ağır metallerle kirlenmiş sulardan toplanan midyeler ve benzeri deniz ürünlerinde ağır metallerden arsenik ve türevleri ile kirlenme düzeylerinin saptanması. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Yağmur F, Hancı H. (2002) Arsenik. *Sürekli Tıp Eğitimi Dergisi* 11, 7, 250-251.

Yarsan E, Bilgili A, Türel İ (2000) Van Gölü'nden toplanan midye (*Unio stevenianus*) örneklerindeki ağır metal düzeyleri. *Türk J Vet Anim Sci* 24, 93-96.