

NKUBAP.23.GA.18.158 no'lu proje
Endokrin Sistemi Bozan Bazı Kimyasalların Sediment ve Balık Dokusundaki
Biyoakümülyasyonu ve Dağılımı

Yürütücü:Doç.Dr.A.Handan DÖKMECİ
Yardımcı Araştırmacılar
Prof.Dr.A.Temine ŞABUDAK
Yüksek Lisans Öğrencisi Veysi DALMIŞ

2019

NKUBAP.23.GA.18.158 No'lu "Endokrin Sistemi Bozan Bazı Kimyasalların Sediment ve Balık Dokusundaki Biyoakümülyasyonu ve Dağılımı" adlı proje Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Birimi tarafından desteklenmiştir

T.C.
Namık Kemal Üniversitesi
Bilimsel Araştırma Projesi

**Endokrin Sistemi Bozan Bazı Kimyasalların Sediment ve Balık Dokusundaki
Biyokümülyasyonu ve Dağılımı**
(NKUBAP.23.GA.18.158)

Proje Yürütücüsü:
Doç.Dr. A. Handan DÖKMECİ
Yardımcı Araştırmacılar
Prof.Dr.A.Temine ŞABUDAK
Yüksek Lisans Öğrencisi Veysi DALMIŞ

TEKİRDAĞ-2019

Her Hakkı Saklıdır.

Önsöz

İnsanlar yüzyıllarca çevreyi denetim altına alma çabası içerisinde olmuşlardır. Ancak günümüzde yaşam standardını artırma gayesi insanoğluna akıl almaz olanaklar sağlarken, çevre üzerindeki negatif etkisini de paralel olarak artmıştır. İnsanoğlunun bu gayesi gezegenimiz için bir tehdit unsuru haline gelmiştir. Çevre kirliliğini oluşturan insan, yakın gelecekte bu durumdan en çok etkilenecek canlı olacaktır.

Trakya bölgesindeki sanayileşme sonucunda yeraltı ve yüzeysuları hızla kirlenerek burada yaşayan canlıları etkilemekte ve besin zinciri yoluyla insana kadar ulaşarak çevre ve insan sağlığını tehdit etmektedir. Çalışmamızda Marmara Denizi Tekirdağ ili kıyısından 4 farklı noktadan toplanan 4 farklı balık türü ve sediment örneklerinde toksik metaller ve eser elementler, PAH ve OCP analizleri gerçekleştirilmiş ve risk değerlendirmesi yapılmıştır. Bu çalışma araştırma projesi olarak NKUBAP.23.GA.18.158 numara ile Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Birimi tarafından desteklenmiştir.

Doç.Dr.Ayşe Handan DÖKMECİ

ÖZET

Endokrin Sistemi Bozan Bazı Kimyasalların Sediment ve Balık Dokusundaki Biyoakümülyasyonu ve Dağılımı

Çalışmamızda, Marmara Denizi balıklarında ve sedimentte esansiyel ve toksik metaller, PAH ve OCP mevcudiyetini araştırmak için, 2018 yılı bahar mevsiminde, Tekirdağ ili kıyı şeridinden 4 farklı istasyondan, 4 farklı tür dip balığı (dil, mezigit, tekir ve fener balıkları) örnekleri ve her noktayı temsilen sediment örnekleri toplanmıştır. Balık ve sediment örneklerinin kas dokusunda esansiyel ve toksik metallerin biyoakümülyasyonu (Cd, Ni, Cu, Pb, Cr, Mn, Hg, Fe, As, Zn), ICP-OES cihazı ile, Poliaromatik Hidrokarbonlar (PAH) ve Organoklorlu pestisitler (OCP) tayinleri ise GC MS ve GC EDC kullanılarak ölçülmüştür. Balık kas dokusunda analiz edilen metallerin akümülyasyon konsantrasyonları Fe (58,8) > Zn (23,9) > Mn (3,3) > As (1,44) > Cu (0,8) > Cr (0,6) > Ni (0,3) > Cd (0,08) mg/kg kuru ağırlık şeklinde tespit edilmiştir. ANOVA analizleri, farklı balık türlerinin kaslarında Fe, Zn, Mn, As, Cu, Cr, Ni ve Cd'nin anlamlı varyasyonlarını (p <0.05) göstermiştir. Farklı istasyonlara göre Arsenik önemli ölçüde anlamlı (p <0.05) bulunmuştur. Pb (sediment hariç) ve Hg ICP-OES'nin ölçüm limitinin altında olduğundan ölçülemezdir. Balık numunelerinde Cu hariç tüm esansiyel ve toksik metallerin seviyeleri insan tüketimi için tavsiye edilen ulusal ve uluslararası yasal limitlerin üzerinde bulunmuştur. Sedimentteki ortalama ağır metal konsantrasyonları Fe(10646,65)>Mn(265,02)>Zn(18,63)>Cr(16,34)>Ni(15,34)>As(11,94) >Pb(3,91)>Cu(3,8)>Cd(2,3) şeklinde tespit edilmiştir. Balık ve sediment numunelerinde PAH ve OCP değerleri maksimum kalıntı limitlerinin altında tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Marmara Denizi, Tekirdağ, Esansiyel ve Toksik Metaller, PAH, OCP, Biyoakümülyasyon, Balık.

ABSTRACT

In our study, in order to investigate the presence of essential and toxic metals, PAH and OCP in the Marmara Sea fish and sediment, in spring 2018, 4 different stations from the coastal line of Tekirdağ province, 4 different types of bottom fish (tongue, whiting, tabby and angler fish) samples and each Sediment samples were collected. Bioaccumulation of essential and toxic metals in the muscle tissue of fish and sediment samples (Cd, Ni, Cu, Pb, Cr, Mn, Hg, Fe, As, Zn), with the ICP-OES device, Polyaromatic Hydrocarbons (PAH) and Organochlorine pesticides (OCP) were determined using GC MS and GC EDC. Accumulation concentrations of metals analyzed in fish muscle tissue Fe (58,8)> Zn (23,9)> Mn (3,3)> As (1,44)> Cu (0,8)> Cr (0,6)> Ni (0,3)> Cd (0,08) mg / kg dry weight. ANOVA analysis showed significant variations of Fe, Zn, Mn, As, Cu, Cr, Ni and Cd in the muscles of different fish species ($p < 0.05$). According to the different stations, Arsenic was found to be significantly significant ($p < 0.05$). Pb (excluding sediment) and Hg were not measured as it was below the measurement limit of ICP-OES. Levels of all essential and toxic metals in fish samples except Cu were found to exceed the recommended national and international legal limits for human consumption. The average heavy metal concentrations in the sediment were Fe (10646,65)> Mn (265,02)> Zn (18,63)> Cr (16,4)> Ni (15,34)> As (11,94)> Pb (3 , 91)> Cu (3,8)> Cd (2,3). In fish and sediment samples, PAH and OCP values were determined below the maximum residue limits.

Keywords: Marmara Sea, Tekirdag, Essential and Toxic Metals, PAH, OCP, Bioaccumulation, Fish.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİL DİZİNİ.....	v
TABLolar DİZİNİ	vi
1. GİRİŞ	1
2. MATERYAL VE METOD.....	7
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	12
3.1. Balık ve sedimetteki Ağır Metal Konsantrasyonları.....	12
3.2. Balık ve Sedimentteki OCP ve PAH Konsantrasyonları.....	16
4. SONUÇ	19
6. KAYNAKLAR	19

ŞEKİL DİZİNİ

Şekil 1. Mezgit Balığı.....	5
Şekil 2. Dil Balığı.....	6
Şekil 3. Tekir Balığı.....	6
Şekil 4. Fener Balığı.....	7
Şekil 5. Tekirdağ ili Marmara Denizi numune alma noktaları.....	8

TABLO DİZİNİ

Tablo 1. Tekirdağ ili Marmara Denizi numune alma noktaları ve balıkların ortalama boy ve ağırlıkları.....	8
Tablo 2. Örnek istasyonlarının lokasyonları ve derinlikler.....	9
Tablo 3. ICP - OES tarafından elementlerin belirlenmesi için enstrümantal parametreler.....	11
Tablo 4. ICP - OES tarafından elementlerin belirlenmesi için enstrümantal tespit....	11
Tablo 5. Balık ve sedimetteki Ağır Metal Konsantrasyonları (mgkg^{-1} , kuru ağırlık)...	13
Tablo 6. Sediment Kalite Standardı (US EPA 1991).....	16
Tablo 7. Balık ve Sedimentteki OCP ve PAH Konsantrasyonları (mgkg^{-1} , kuru ağırlık).....	17

1.GİRİŞ

Pestisitler öneriler doğrultusunda kullanılmadığı zaman kalıntıları ile insan sağlığı ve çevrede olumsuz etkilere yol açmaktadır. Bazı pestisitler, biyolojik ayrışmaya karşı dayanıklıdır. Çünkü bunların hidroliz ve oksidasyonlarını gerçekleştirecek enzimlere doğada rastlanmamaktadır. Dolayısıyla kirleticiler doğadaki dolanım yoluyla suya karışabilir ve sudaki diğer maddelerle başka kalıcı bileşiklere dönüşebilmektedir. Pestisitler biyolojik birikimle canlıların vücutlarında yoğunlaşabilir (biyokonsantrasyon). Bu maddelerin ve türevlerinin bitki ve hayvan bünyelerinde depolanarak besin zincirine katılmaları son yılların en büyük sorunları arasında yer almaktadır. Bu sonuç beslenme zincirinin tepesinde bulunan insanı, en çok etkilenebilecek canlılar konumuna getirmektedir. Pestisitler, bu zincirde hareket ederken her aşamada daha büyük bir orana ulaşmaktadır (Eaton vd., 1986).

Bunların en güzel örneklerinden birisini parçalanmayan, organoklorlu insektisitler (DDT, dieldrin ve aldrin) oluşturmaktadır. Bunlar yağda çözünmeleri nedeniyle kolayca dokulara nüfuz edebilmektedir (Morgan, 1992). Dieldrin canlılarda birikmektedir ve normalin üzerinde yılan balığı yeme eğiliminde olan kişilerde çok yüksek konsantrasyonda etkili olmaktadır (Ministry of Agriculture, 1989). Organoklorlu pestisitler aşırı dozda alınmadıkça, daha çok kronik zehirlenmelere neden olmakta, sinir sistemini etkilemekte ve karaciğere zarar vermektedirler (Tiryaki vd., 2010). Bu gruba giren pestisitler, vücuttaki yağ dokularında birikmekte, kronik zehirlenme ve hastalıklara sebep olmaktadır. Bu gruptaki pestisitlerden dieldrin'in gebelik esnasında plasentadan fötüse ve dolayısıyla doğan bebeklere geçtiği açıklanmıştır. Bebekler ayrıca anne sütü ile de pestisit intoksikasyonuna uğrayabilmektedirler (Haktanır ve Arcak 1998). Dieldrinin biyobirikimi yüksek olduğundan kolayca parçalanmaz ve besin zincirinin üst tarafına çıkıldıkça, insanlar ve yaban hayatı için daha konsantre hale gelir. Dieldrinin bulunabileceği potansiyel kaynaklar; toprak ve sediment, toprakla çevrili ve termitler tarafından işgal edilmiş ağaç yapılar, uygunsuz kullanımdan dolayı biriken yerler, kontamine balık ve midyeler, kontamine et ve süt ürünleri olarak sıralanabilir (Yüce, 2006). Yine bu grup pestisitlerden olan, Lindane, balıklar ve suda yaşayan omurgasız türler için son derece zehirlidir. Çeşitli balıklarda yapılan denemelerde 96 saatlik LC50 degerinin 1.7 µg/L den 90 µg/L ye kadar degistigi gözlenmistir (Hill v.d., 1986).

Pestisit kalıntılarının en önemli kaynağının gıdalar olması nedeniyle 1960 yılında FAO (Food and Agricultural Organization) ve WHO (World Health Organization), "Pestisit Kalıntıları Kodeks Komitesi"ni kurmuşlar ve bu komitenin çalışmaları ile ilgili tanımlamalar yapılmış, bilimsel araştırma verilerine dayanılarak gıdalarda bulunmasına izin verilen maksimum kalıntı değerleri (MRL) saptanmıştır (Yücel, 2007). Ülkemizin Avrupa Birliğine girme aşamasına geldiği bu günlerde, pestisit kalıntı analizlerine yönelik çalışmaların yetersiz olduğu gözlenmektedir. Oysa gelişmiş ülkelerde bu yönlü çalışmalar büyük bir yoğunluk kazanmıştır ve gıdalarda rutin olarak yapılmaktadır (Şahin,2009).

Organoklorlu pestisitler (OCP'ler) gibi polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'ler) ve poliklorlu bifeniller (PCB'ler) çevremizde her yerde görülen yaygın organik kirleticilerdir (Kong vd., 2005). Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) organik bileşiklerin eksik yanması sonucu, egzoz gazları, organik maddelerin diagenetik prosesleri, orman

yangınları ve mikrobiyolojik sentezler yada dönüşümler sonucu ortaya çıkan toksik ve kansorejen etkiye sahip organik yapıda bileşiklerdir. PAH'lar hava, su, gıdalar ve sigara dumanı ile insan vücuduna girerek DNA'da mutasyona neden olmaktadır (Moret, 2000; Pensado, 2005). Polisiklik hidrokarbonlar hem gıdalarda birikirler hem de çevresel kirleticiler olarak atmosferde doğrudan bulunurlar. Bu yüzden hava, toprak ya da sular da bu maddeler tarafından etkilenmektedir ki bu çok önemlidir. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar ile ilgili yapılan çalışmalar, birçok örnekte bu kirleticilerin bulunduğunu ortaya koymuştur (Pensado, 2005). Kirlenmiş toprak, hava ve suda yetişen ürünler de PAH içerir (ATSDR, 1995). PAH'ların mutajenik, toksik ve kanserojenik etkilerinden dolayı çevrede, yiyecek ve içeceklerde bulunan miktarları insan sağlığı açısından önemli hale gelmiştir.

Kalıcı organik kirleticilerden olan Poliklorlubifenil (PCB) bileşikleri, çeşitli endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmışlardır. PCB'lerin doğal kaynağı bulunmamaktadır ve tamamı sentetik olarak elde edilmektedir (EPA, 1999). PCB'ler üretim veya kullanılmaları sırasında hava, toprak ve su sistemlerine girerler. PCB'ler fiziksel, kimyasal ve biyolojik yıkımlanmaya dayanıklı olmaları sebebiyle çevre ve besin kirlenmelerine yol açabilirler. Atmosfer havasında 10 gün süreyle kalabilirler (Kaya vd., 2002). Su PCB'ler lipofilik özelliklerinden dolayı, sediment içerisinde, organik artıklara bağlanarak bulunurlar. Uçucu olmadıklarından havada kalıcı değildirler. Toprak ve sediment başlıca biriktikleri ortamlardır. PCB'ler sediment içerisinde yaşayan organizmalarda birikir ve balıklar tarafından ya bu organizmaların yenmesi ya da balıkların diğer balıkları yemesi ile besin zincirine girerler. Alınan PCB'lerin bir kısmı balıklar tarafından metabolize edilebilmesine karşın bir kısmı da yağ dokusunda birikir. Bu yüzden balıklardaki PCB varlığı, sudaki PCB düzeyinin göstergesi olarak kabul edilmektedir (Ross, 2004). PCB'ler günümüzde her ne kadar üretilmiyor olsalar da doğada parçalanamadıkları için insan ve hayvan sağlığı açısından tehdit oluşturmaya devam etmektedirler. İnsanlar, PCB'lerle bulaşık gıdaların ve suların ağız yolu ile alınması veya kirliliğin solunması ile maruz kalmaktadırlar. PCB'lere balıklar çok duyarlıdır; sudaki 20-50 ppb PCB'ye birkaç hafta süre ile maruz kalan turna balıklarında ölüm görülmektedir. Karideslerde 1 ppb ve alabalıklarda 8 ppb PCB ölümüne neden olmaktadır. Sularda bulunacak 10-25 ppb gibi son derece düşük miktarlardaki PCB bile su yaşamı için çok önemli bitkisel planktonlar ve kabukluların ölümüne sebep olur ve bu durum su ekosisteminin tümüyle etkilenmesi ile sonuçlanır. Dip tortusunda biriken PCB miktarından çok daha fazlası balıklarda birikebilmektedir. Bu şekilde gıdalar ile insanların günde yaklaşık olarak 150-200 µg PCB aldıkları tahmin edilmektedir (Kaya 2002).

Ekolojik dengeyi bozan kirleticilerden birisi de ağır metallerdir. Kentsel ve endüstriyel atıkların sulara karışması, bu toksik maddelerin ekosisteme girmesine neden olmaktadır. Ülkemiz açısından, gıdaların ağır metallere kontamine olmasının en önemli nedenleri; çarpık kentleşme, bilinçsiz tarım ilacı kullanma ve arıtma tesisi olmayan endüstriyel kuruluşların atıklarını direkt olarak akarsu, kanal, göl veya atmosfere boşaltmalarıdır. Ağır metallerin su ve organizmalardaki dağılımının incelenmesi, çevresel kirliliği gösteren kriterlerden biridir. Normal koşullarda ağır metallerin doğadaki oranı düşüktür. Doğal ortamdaki konsantrasyon oranı arttığında, gümüş, civa, bakır, kadmiyum ve kurşun gibi ağır metaller özellikle organizmalar üzerinde toksik etki yapmaktadırlar ve enzimleri inhibe etmektedir.

Sucul organizmalarda ağır metaller canlı vücuduna; Solunum yolu ile solungaçlardan, Deri yolu ile vücut yüzeyinden, Beslenme ile sindirim sisteminden alınır (Kayhan, 2009). Sucul ortamlarda gerekenden fazla ağır metal bulunması hem çevre hem de insanlar için ciddi problemdir. Ağır metaller kimyasal veya biyolojik yollarla parçalanamazlar ve suda çözünebilen bileşikler oluşturabilirler ve toksik etkiler meydana getirirler. Bu etkilerden; sucul organizmalardan, balık ve bazı eklem bacaklı-kabuklular etkilenirler ve metal konsantrasyonlarını düzenleyerek fazlasını atabilirler. Ancak sucul bitkiler ve midye, istiridye gibi hayvanlar, metal konsantrasyonlarını düzenleyemezler ve vücutlarında metaller biyoakümüle olurlar. Ağır metaller, subletal ortam derişimlerinin etkisinde balıkların karaciğer, böbrek ve dalak gibi metal metabolizması ve metal detoksifikasyonu ile ilgili organlarda yüksek düzeyde birikmektedir (Balkıs ve Algan, 2005). Özellikle karaciğer dokusu balığın diğer organlarına göre su kirliliğinin çevresel indikatörü olarak sıklıkla tavsiye edilmektedir. Kadmiyum en toksik ağır metallerden biridir. Düşük konsantrasyonlarda bile su canlıları için son derece zararlı etkilere sahiptir. Kadmiyum özellikle çevre kirliliği görülen denizlerde su canlılarında birikmekte olduğu ve değişik seviyelerde toksik etkiler meydana getirdiği yapılan birçok çalışmada gösterilmiştir (Kayhan vd., 2007). Sucul ortamda, ağır metaller sedimentte de birikmektedirler (Karadede vd., 2000; Canlı ve Atlı,2003).

Yirmibirinci yüzyıl birçok teknolojik imkanları insanlığın hizmetine sunarken, insanoğlu da bilim ve teknolojik olanakları kullanarak doğaya egemen olmaya çalışmakta ve var olan dengeyi değiştirmektedir. Çağımızda sağlığı tehdit eden en önemli tehlikelerin başında bozulan doğal denge ve bunun sonucu olarak da oluşan çevre sorunları gelmektedir. Çeşitli kanserlerin çevreye bağlı olarak oluşum oranı da günümüzde giderek artmaktadır (Baş ve Demet,1992; Bakar ve Baba, 2009).

Çevresel etkiler sonucu ağır metallerle karşı karşıya kalma kanser oluşumu için bir risk faktörüdür (Bakar, 2009). Sanayileşen toplumda endüstriyel kullanımların artmasıyla metaller ve ağır metaller öncelikle meslek hastalıkları ile gündeme gelmiş, ancak günümüzde toprak ve su kaynaklarının kirliliği sonucu çevresel sorunların oluşumunda da önemli yer tutmaya başlamıştır. Ağır metallerin ortaya çıkardığı sağlık sorunlarına bakıldığında da kanser oluşma riskinin her geçen gün arttığı gerçeği karşımıza çıkmaktadır. Ağır metallerin en belirgin özelliği vücuttan atılmaması ve çeşitli dokularda birikmesi, sonuç olarak da toplum sağlığını tehdit eden durumlara yol açmasıdır. Arsenik, kurşun, civa, kadmiyum, nikel, çinko, bakır, krom gibi metallerin çevre ve besin kirleticisi özelliklerine göre ilk sıralarda yer aldıkları görülmektedir (Türkdoğan vd., 2002; Dökmeci ve Dökmeci, 2009). Bu metallere bakıldığında;

Tekirdağ ili kıyısı boyunca kentleşme, hem sahil şehri olması hem de 2006 yılında kurulmuş olan Namık Kemal Üniversitesinin hızla büyümesinden dolayı hızla artmaya devam etmektedir. Yaz ayında ise, yazlıkçılarında gelmesiyle kıyı şeridinin nüfusu iki katına çıkmaktadır. Bölgede bulunan yerleşim birimlerinden çıkan evsel atıklar atıksu arıtma tesisi henüz tamamlanmadığından doğrudan ya da dolaylı olarak denize verilmektedir. Ayrıca zirai mücadele için kullanılan ilaçlamalarda ise havadaki ilaç zerrelerinin rüzgarla taşınması ya da kimyasal gübrelerin bilinçsizce ve aşırı kullanımı da doğal çevrim sonucu deniz kirliliğine neden olmaktadır. Tekirdağ ili, iki ayrı denize kıyısı bulunan ve kıyı uzunluğu en fazla olan nadir İllerimizden biridir. Tekirdağ, Karadeniz ile Akdeniz arasında bir iç deniz konumundaki, Marmara Denizinin kuzey

kıyısında, doğuda Sultanköy Beldesi, batıda Şarköy İlçesi olan ve uç noktaları arasında, 135 km. kıyı şeridine sahip konumu ile bir deniz kentidir. Bu sebeple de Marmara Denizinin bütün etkenleri ile içice bulunmakta ve Marmara Denizinin, il üzerindeki her türlü olumlu ve olumsuz etkilerine maruz kalmaktadır. Marmara Denizi 1960'lı yıllardan beri hem endüstriyel hem de evsel atıklarla kirlenmiştir. Ayrıca bölgedeki tarımsal faaliyetler, gemi atık suları ve atmosferik çökeltme nedeniyle oluşan kirlilikten etkilenmiştir. Tekirdağ ili genelinde bugün 1180 adet sanayi kuruluşu mevcuttur. Havza boyunca yer altı suyu tüketimine dayalı tekstil, deri, kağıt ve kimya sektörlerine ait tesislerin artması ile birlikte yüzeysel sularımızda kalite bozulmaya başlamıştır. Her ne kadar ilimiz sınırları içerisinde faaliyet gösteren ve atık suyu olan birçok işletmenin arıtma tesisi mevcut ve faaliyette olsa bile Ergene Havzasında ki kirlilik devam etmektedir. Ergene havzasında yer alan ve en önemli kirletici kaynağı olan bölge Çorlu ve civarındadır. Çorlu ve çevresinde yer alan bölgede sanayinin çevre üzerindeki olumsuz etkisi diğer faktörlerden çok daha fazladır. Bölgede evsel ve endüstriyel arıtma tesislerinin tamamlanmamış olması ve kaçak deşarjlar nedeniyle atıksuların bir kısmı yüzeysel sularına ve denize deşarj edilerek ekosisteme taşınmaktadır. Önemli stratejik değeri olan su kaynaklarımız ve bunların ekosistemleri giderek kullanılamaz hale gelmekte veya her yıl bir kısmı tamamen yitirilmektedir. Olası iklim değışikliklerinin bu kötü gidişatı daha da hızlandıracağı beklenmektedir (Ergene Havzası Koruma Eylem Planı, 2014).

Tuna Nehri, tüm Orta ve Doğu Avrupa ile Balkanlar'ın endüstri ve evsel atık sularının boşaltıldığı bir yüzeysel su olup son derece kirlidir. Bu kirlilik Karadeniz ve Boğazlar yoluyla Marmara Denizi'ne taşınmaktadır. Tuna nehrine karışan kimyasal atık suya karıştığında çok tehlikeli olabilmektedir. Ayrıca İstanbul'a yakınlığı ve büyük sanayi kuruluşlarıyla avantaj sağlayan Tekirdağ, Avrupa-Asya geçiş güzergâhında, nakliye ve depolamada önemli bir merkezdir. Türkiye'de ki denizcilik taşımacılığının yaklaşık yüzde 10'u Tekirdağ'da gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle birçok gemi Tekirdağ ili kıyı şeridine uğramakta ve petrol atıklarını burada bırakabilmektedirler (yordam.manas.kg/ekitap/pdf/Manasdergi/sbd/sbd8/sbd-8-10.pdf). Marmara Denizi, dip ve göçmen balıkları açısından, Karadeniz'den daha zengin bulunmaktadır. Tekirdağ ilinde, tarımsal gayri safi üretim değeri içinde %1,07 payı su ürünleri üretimi ağırlıklı olarak Merkez, Marmara Ereğlisi ve Şarköy kıyı şeridinde yapılmaktadır. Yapılan istatistiksel çalışmalara göre 200 civarında balık çeşidinin olduğu görülmesine karşın, Marmara Denizinin kirlenmesi sonucunda bu çeşit sayısı gittikçe düşmektedir (Abdikoğlu ve Aygün, 2015).

Özellikle EDC'lerin son yıllarda gelişmiş ülkelerde gündeme gelmesinin en büyük nedeni, ürkütücü sonuçların ortaya koyulduğu bazı bilimsel çalışmalardır. Vücuda alındığında doğal hormonları taklit edip üreme sistemini bozan EDC'lerin doğadaki birçok hayvan türlerinde (bazı balıklarda, kuşlarda, memelilerde ve timsahlarda) cinsiyet bozuklukları, cinsiyetsiz doğumlar, sperm sayılarında azalmalar, erkek organizmalarda dişilik, dişi organizmalarda da erkeklik özelliklerini artırdığı tespit edilmiştir. Gıdalarla birlikte alınan maddelerin ömür boyunca insan sağlığında olumsuz etki yapmadan kullanılabilir günlük alım miktarı Acceptable Daily Intake (ADI) olarak bilinir. ADI düzeyleri belirlenirken yetişkin bir bireyin tüketebileceği günlük hayvansal ürün miktarları göz önünde tutulur. Balıklar için bu miktar, yenilebilir

kısımları olan deri ve kası dahil 300 g'dır. Balıklarda derinin yenilmemesi toksik madde alımını azaltabilir. Ancak, çok kirlenen yerlerde yetişen balıklarda derinin uzaklaştırılmasının bile toksik yükü hafifletmeyeceği (özellikle PCB'lerle ilgili) bildirilmektedir (Baydan ve Yurdakök, 2010).

Sentetik ve doğal kontaminasyon sonucu insanlarda ve /veya alt organizmalar da olumsuz sağlık etkilerine neden olma potansiyeline sahip ve varlıkları sürekli izlenmesi gereken kirleticiler, bazen yıllarca çevrede kalıcı olabilmektedirler. Avrupa'da tüm suların temiz ve sağlıklı olmasını sağlamak için Avrupa Komisyonu, Su Çerçeve Direktifi (2000/60/EC) ile ülkelerin sucül ortamda kimyasal kirleticilerin tespit edilmesini ve kontaminasyon sonucu oluşan hasarın önlenmesi için harekete geçilmesini sağlamıştır. 2013/39/EC sayılı direktif ile tekrar düzenlenmiş olan 2008 /105/EC sayılı direktif 45 öncelikli madde olarak adlandırılan kimyasallar için yüzey sularında Çevresel Kalite Standardı (EQS) belirlemiştir. Bu öncelikli maddelerin çoğu endokrin baskılayıcı kimyasal (EDC) olarak tanımlanırlar ki vahşi yaşam ve insan hormonlarının normal gelişim ve fonksiyonlarını etkileyerek etkileşime giren kimyasallar olarak tanımlanırlar. Bu maddelerin çoğu nehirler, göller veya denizler gibi yüzey sularında katı partiküllere absorbe olarak alttaki sediment kısmının da biyoakümüle olurlar. Sucül ortamda yaşayan organizmalar ise besin zinciri yolu ile bu maddeleri bünyelerinde biriktirirler. Bu nedenle öncelikli maddelerin ve diğer kimyasal maddelerin varlığını sedimentte tespit etmek çevresel kirliliği anlamada oldukça önemli bir çevresel kompartımandır. Çalışılacak balık türleri, dipte yaşayan balıklar arasında yer almakta ve birçok tatlı su ekosisteminde bolca bulunmaktadır. Bu nedenle balıkların vücudunda biyoakümüle olan bu maddeler, besin zincirine karışarak insana kadar ulaşmakta ve insan sağlığını tehdit etmektedir. Bu balık türlerinin seçilmesinin nedenlerinden birisi de, kalıcı organik kirliliklerin ve ağır metallerin absorpsiyonunun, dip balıklarında daha fazla olmasıdır.

Çalışmada kirleticilerin biyoakümülesyonunu tespit etmek için seçilen balık türleri ve özellikleri;

Mezgit; Mezgit balığı Gadidae familyasına aittir. Gadidae familyasına ait olan mezgit balığı özellikleri olarak akla ilk gelen dünya balıkçılık sektöründe oldukça önemli bir balık türü olmasıdır. 30 – 40 metre arasındaki derinliklerde, yaşamlarını sürdürmektedirler.



Şekil 1. Mezgit Balığı

Dil Balığı; Genel yapısı itibariyle dil balığı, oldukça geniş bir yapıya sahip olan gözleri küçük ve sağ tarafta bulunan yapısı itibariyle yassı şekilde bulunan bir balık türüdür. Dil balığı soleidae familyasından olan bir balık türüdür. Dil balığı Ege ve Akdeniz bölgelerinde bulunan yerli balıklardan olmaktadır. Denizlerde 10 metreye 100-500

metre arasında derinliklerde genellikle kumlu, çamurlu yada çakıllı alanların dip bölgelerinde çok sık hareket etmeden duran ve uzun göçler yapmadan yaşam alanı oluşturmaktadır.



Şekil 2. Dil Balığı

Tekir ; Kum, çamur ve taşlıklarda yaşayan tekir balığı, bıyıklı olması nedeniyle bu adı almıştır. 3 metreden 100 metre derinliğe kadar yaşamaktadır. Deniz diplerinde yer alan kabuklu canlıları yiyerek hayatta kalır. Yaz aylarında üreyen tekir balığı, en fazla 35 cm'ye kadar büyüyebilir.



Şekil 3. Tekir Balığı

Fener Balığı; Lophiidae familyasından olan, yüzünün önündeki fenerle denizlerin karanlık alanlarındaki küçük balıkları avlayan dip balığı türüdür. Ülkemizde Ege, Akdeniz ve Marmara Deniz'inde yaşayan bir balıktır. Ilık ve sıcak derin denizleri sever. Görünümü çoğu kişi için hoş olmasa da, lezzetiyle tanınan bir balıktır. Yassı vücutlu, büyük kafalı, 40-60 cm boylarında, büyük ağızlı olan balığın, sırtında dikenleri ve iki adet yüzgeci olur.



Şekil 4. Fener Balığı

Besin zinciri yoluyla insana kadar ulaşan toksik maddeler kısa ve uzun vade de çeşitli sorunlara neden olabilmektedirler. Genel olarak çevreye verilen bu toksik maddeler (EDC: Endokrin sistemi baskılayıcı kimyasallar olarak adlandırılırlar) fenolikler, alkoller, aldehitler, steroidler, poliaromatik hidrokarbonlar, pestisitler, dioksinler, fenolik bileşikler, farmosötik kaynaklı hormonal veya anti-hormonal ilaçlar, deterjanlar, ağır metaller vb. gibi kimyasallardır. Tuna nehrinden başlayan kirliliğin Karadeniz ve Boğazlar yolu ile Marmara Denizi'ne ulaşması, bölge de yoğun endüstriyel ve tarımsal faaliyetler ve deniz taşımacılığı Tekirdağ kıyılarını doğrudan veya dolaylı olarak etkilenmektedir. Bu projede, Tekirdağ kıyı şeridinden toplanan balıklarda ve sedimentte kalıcı organik kirleticilerin (OCP, PAH), esansiyel ve toksik metal kalıntılarını (Cd, Cu, Pb, Cr, Mn, Hg, Fe, As, Zn) tayin edilmiştir.

2. MATERYAL VE METOD

Tekirdağ kıyı şeridinde belirlenen 4 farklı istasyondan (Sarköy, Tekirdağ, Yenice, Marmara ereğilisi), 2018 yılı bahar mevsiminde 4 farklı tür dip balığı (n=160); dil balığı (*Solea vulgaris* Quensel; n=10), mezzit balığı (*Merlangius Merlangus*; n=10), tekir balığı (*Mullus Surmuletus*; n=10), fener balığı (*Lophius piscatorius*; n=10) ve sediment örnekleri toplanarak Kalıcı Organik Kirleticilerden (KOK) olan; organik klorlu pestisitler (OCP), polisiklikaromatik hidrokarbonlar (PAH) ve esansiyel ve toksik metal olan; Cd, Ni, Cu, Pb, Cr, Mn, Hg, Fe, As, Zn kalıntıları tespit edilmiştir. Deniz tabanının (sediment) yakınında yaşayan bu balık türleri, Kalıcı Organik Kirleticileri (KOK) ve ağır metalleri bünyelerinde daha fazla akümüle edebileceğinden dolayı tercih edilmişlerdir. Gaz kromatografisi (GC) cihazıyla KOK'lerin kalıntıları, ICP cihazı ile esansiyel ve toksik metal kalıntıları analiz edilmiştir. Sonuç olarak, Tekirdağ kıyı şeridinden toplanan balık ve sediment örneklerinde Endokrin sistemi bozan bu kimyasalların biyokümülyasyonu ve dağılımları değerlendirilmiştir.

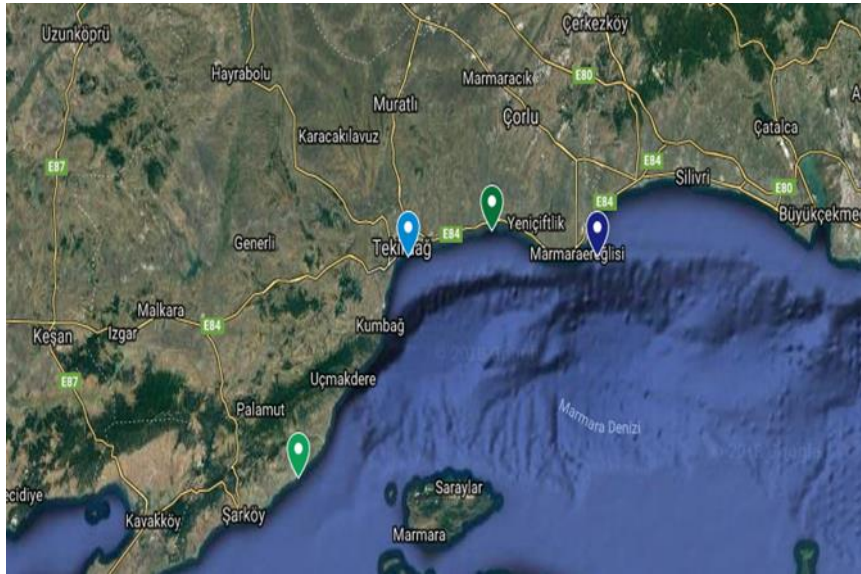
Bu çalışma Tekirdağ ili Marmara Denizi kıyısında tespit edilen 4 noktada gerçekleştirilmiştir. Balık ve Sediment numuneleri Şarköy-Müreftte, Tekirdağ Merkez, Çorlu, Yenice ve Marmara Ereğlisi kıyısından toplanmıştır (Tablo 1).

Tablo 1. Tekirdağ ili Marmara Denizi numune alma noktaları ve balıkların ortalama boy

ve ağırlıkları.

Bölge	Balık Türü	Ort. Ağırlık	Ort. Boy
Şarköy	Tekir Balığı	32,27	14,54
	Fener Balığı	3262,5	53
	Dil Balığı	113	23.7
	Mezgit	172.4	26.3
Merkez	Tekir Balığı	52.9	15.2
	Fener Balığı	5016.66	65
	Dil Balığı	74	21.5
	Mezgit	183.8	27.22
Marmara Ereğlisi	Tekir Balığı	16.85	11.69
	Fener Balığı	3187.5	52
	Dil Balığı	85.6	21.72
	Mezgit	183.5	29.22
Yenice	Tekir Balığı	16.2	11.4
	Fener Balığı	3875	57.7
	Dil Balığı	122.4	23.9
	Mezgit	261	30.2

Tüm örneklerin alındığı noktalar Global Position System (GPS) kullanılarak belirlenmiştir. Tam olarak her örneğin koordinatı ve örneklerin alındığı derinlikler Tablo 2'de gösterilmiştir.



Şekil 5. Tekirdağ ili Marmara Denizi numune alma noktaları.

Bu istasyonlardan ilki uluslararası çevre ödülü olan mavi bayrağa sahip Şarköy ilçesi, ikinci istasyon Tekirdağ merkez, üçüncü istasyon Ergene nehrinin kollarının birinin Marmara denizine döküldüğü yer olan Yenice beldesi ve son istasyon Marmara ereğlisi beldesi olacak şekilde belirlenmiştir (Şekil 1). Tekirdağ ili, Ergene havzasında

olup, iki ayrı denize kıyısı bulunan ve kıyı uzunluğu en fazla (135 km) olan Türkiye'nin nadir illerinden birisi'dir. Tekirdağ ili kıyısı boyunca kentleşme, hem sahil şehri olması hem de endüstrinin yaygın olmasından dolayı hızla artmaya devam etmektedir. Yaz ayında ise, yazlıkçılarında gelmesiyle kıyı şeridinin nüfusu iki katına çıkmaktadır. Tekirdağ ilinin Marmara Denizi kıyı alanı, 1960'lı yıllardan beri bölgedeki yoğun endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerden, 2015 yılında faaliyete geçen Türkiye'nin ilk transit konteyner limanı (Hubport) olan Asyaport'un yoğun gemi trafiğinden ve atmosferik çökeltme nedeniyle oluşan kirlilikten yoğun bir şekilde etkilenmektedir.

Tablo 2. Örnek istasyonlarının lokasyonları ve derinlikler

BÖLGE	KOORDİNANT	DERİNLİK (m)
ŞARKÖY	40.664112, 27.247966	11
TEKİRDAG	40.964846, 27.525408	9
YENİCE	41.000827, 27.737042	12
MARMARA EREĞLİSİ	40.964770, 28.005038	15

Bu çalışmada farklı derinliklerden dip balıklarının avlamak için algarna yöntemi ve dip ağı yöntemi kullanılmıştır (Tablo 2). Sediment örnekleri 20 cm'den grab sampler kullanılarak toplanarak (ASTM, 1990) plastik poşetlere konmuştur (1 kg). 4 farklı noktadan toplanan balık ve sediment örnekleri buz kutusunda laboratuvara getirilmiştir. Balık numunelerinin kas dokusunu ayırmadan önce her biri distile su ile yıkandıktan sonra boy ve uzunlukları ölçülüp polietilen poşetlere konulmuş ve analize kadar – 30°'de muhafaza edilmişlerdir. Dondurulmuş balık numuneleri oda sıcaklığında çözdürüldükten sonra, her bir balığın kas örnekleri ayrılmış ve esansiyel ve toksik metallerin analizi için her numune 60°C'de 24 saat etüvde kurutulmuştur. Kas dokusunu ayırırken herhangi bir bulaşmayı önlemek için plastik bıçak kullanılmıştır. Kurutulan balık numuneleri blenderda homojenize edildikten sonra homojen numuneden 0,5 g alınıp üzerine 6 ml of HNO₃ (%65) and 4 ml H₂O₂ eklenerek USEPA 3051 metoduna göre mikrodalga fırında yakılmıştır (CEM, Inc. Mars 6, Matthews, NC, USA). Oda sıcaklığında soğutulan balık numunelerinin kas doku örnekleri Milli-Q su ile 25 mL'ye dilue edilmiştir. Eser ve toksik metaller için tüm sonuçlar kuru ağırlık olarak ifade edilmiştir. Sediment numuneleri de kurutulduktan sonra 0,5 g alınarak mikrodalga fırında (CEM. Corporation, MDS-2100) 3 ml HCl ve 9 ml HNO₃ karışım çözeltisi ile (Power:1800;Ramp Time:20 dakika; Hold Time:18 dakika; Temperature:190) yakılarak deiyonize su ile 25 ml'ye seyreltilmiştir. Tüm numuneler analize kadar polietilen şişelerde saklanmıştır.

Balıklarda ve Sedimentte Organoklorlu Pestisit Analizinde ön işlem için (EPA 3540C) yaklaşık 10 g numune tartılıp, sokset kartuşlarına alınmıştır. Üzerine numune bulunan

suyu tutmasını sağlamak amacıyla sodyum sülfat eklenmiştir. Numuneler 150 mL Hekzan: aseton (1:1) çözeltisi ile sokset ekstraksiyon cihazında 3 saat ekstrakte edilmiştir. Buradaki amaç sediment ve biota numunesinde bulunan organikleri solvente geçirmektir. Daha sonra solvent balona alınarak Kuderna-danish sisteminde 4 mL' ye kadar deriştirilmiştir. EPA 3630C metodunda belirtilen silikajel kolonu ile numuneye temizleme işlemi yapılır. Temizleme işleminde amaç PAH ve pestisit içermeyen tüm girişimleri uzaklaştırmaktır. Uygun temizleme işlemi uygulanmasının ardından OCP analizi için GC ECD, PAH analizi için ise GC MS kullanılarak kalıntı analizi gerçekleştirilmiştir. Analizlemede kullanılan metodlar pestisitler için EPA 8081B ve EPA 8141A PAH için EPA 8270D' dir. Pestisitte kullandığımız GC cihazı ECD dedektörlü agilent marka cihazdır. PAH kullandığımız GC cihazı MS dedektörlü agilent marka cihazdır.

cihaz	marka	model
GC-ECD	Agilent	6890N
GC (MS dedektörünün bağlı olduğu)	Agilent	7890B
MS	Agilent	5975C VU-MSD
sokset	Gerhart	Soxterm-SE 414

Reaktifler

Kullanılan tüm reaktifler analitik derecedeydi. Su, bir Milli-Q sistemi (18 M \square cm, Millipore, Billerica, MA, ABD) kullanılarak daha fazla saflaştırılmıştır ve tüm reaktifleri ve standart çözeltileri hazırlamak için bu deiyonize su kullanılmıştır. Tüm reaktifleri ve standart çözeltileri hazırlamak için analitik kalitede HNO₃ ve HCl (Merck, Darmstadt, Almanya) kullanıldı. Tüm cam ve polietilen malzemeler, ilk olarak 48 saat boyunca seyreltik nitrik asit çözeltisi (1/9, v / v) içinde bekletilmiş ve daha sonra kullanımdan önce damıtılmış deiyonize su ile beş kez durulanmıştır. Kalibrasyon için kullanılan standart çözeltiler her bir element 1000 ppm'lik stok çözeltiler şeklinde seyrelterek hazırlanmıştır.

Enstrümental Analiz

Balık kas dokusunda ve sedimentte esansiyel ve toksik metal olan; Cd, Ni, Cu, Pb, Cr, Mn, Hg, Fe, Zn ölçümü, İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi (SPECTRO marka Spektroblue model ICP-OES) ile yapılmıştır (ASTM, 1985; APHA, 1992; EPA 3051, 1994). Kalite güvence ve kalite kontrolü için analizde reaktif boşlukları ve standart referans materyalleri kullanılmıştır. Geri kazanımı % 95 ile 104

arasında değişmiştir. Tüm eleman kalibrasyon çözeltileri, numunedeki konsantrasyonlara göre düzenlenmiştir.

Tablo 3. ICP - OES tarafından elementlerin belirlenmesi için enstrümantal parametreler

Parametreler	Durum
RF power (W)	1400
Plasma gas flow rate (L min ⁻¹)	12
Auxiliary gas flow rate (L min ⁻¹)	1.00
Nebulizer gas flow rate (L min ⁻¹)	1.00
Nebulizer	Cross-flow

Tablo 4. ICP - OES tarafından elementlerin belirlenmesi için enstrümantal tespit

Metaller	Enst. saptama limiti (ppb)
Cr	0.007
Cu	0.014
Fe	0.07
Mn	0,5
Ni	0.05
Cd	0.001
Pb	0.05
Zn	0.05
As (total)	0.05
Hg	0.06

İstatistik Analiz

Çalışmamızdaki sürekli değişkenler için tanımlayıcı istatistikler; Ortalama, Standart Sapma, Ortalamanın %95 Güven Aralığı, Minimum ve Maksimum değerler olarak ifade

edilmiştir. Sürekli değişkenlerin bakımından grup ortalamalarını karşılaştırmada Tek Yönlü Varyans Analizi (ANOVA) yapılmıştır. IBM SPSS Statistics for Windows, Version 20.0. Armonk, NY: IBM Corp) istatistik paket programı kullanılmıştır. Anlamlılık düzeyi $p < 0.05$ olarak kabul edilmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Balık ve sedimetteki Ağır Metal Konsantrasyonları

Endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerin yoğun olduğu bölgelerin kıyı ekosistemlerinde metal konsantrasyonları yüksek çıkabilmektedir. Suda yaşayan organizmalar ise bu metalleri vücutlarında birikme eğilimindedir. Bu çalışmada, Tekirdağ ili Marmara Denizi kıyısının 4 farklı noktasından toplanan, 4 balık türünde ağır metaller ve eser elementlerin içeriği tespit edilmiştir (Tablo 5).

Balık örneklerinin kaslarındaki minimum ve maksimum Fe birikimi 8.2 mgkg^{-1} 'in *M.merlangus* ve 202.7 mgkg^{-1} 'in *L.piscatorius*'da tespit edilmiştir. Türler arası ortalama alındığında istasyonlara göre Fe, minimum (32.3 mgkg^{-1}) Şarköy'de maksimum (78 mgkg^{-1}) Marmara ereğlisi'nde ölçülmüştür. Tekirdağ merkezden toplanan *L.piscatorius* ve Marmara ereğlisi'nden toplanan *S. vulgaris Quensel* örneklerinin kas dokusunda Fe konsantrasyonu ANZFA (2011) tarafından belirlenen limitin ($151 \text{ mgkg}^{-1} \text{ d.w}$) üzerinde tespit edilmiştir. Bu çalışmada balık örneklerinin kas dokusunda ölçülen maksimum demir konsantrasyonu ($8.2 - 202.7 \text{ mgkg}^{-1}$) maksimum tavsiye edilen limit olan 151 mgkg^{-1} (ANZFA (2011))'dan yüksek tespit edilmiştir.

Balık örneklerinin kaslarındaki minimum ve maksimum Zn birikimi *M.surmuletus*'ta 13.6 mgkg^{-1} , *L.piscatorius*'da $100.1 \text{ mgkg}^{-1} \text{ dw}$ 'dur. Türler arası ortalama alındığında istasyonlara göre Zn, minimum (18.2 mgkg^{-1}) Şarköy'de maksimum (36.2 mgkg^{-1}) Yenice'de ölçülmüştür. Tizin verilebilen maksimum çinko seviyesi 50 mgkg^{-1} olarak belirlenmiştir (Anonymous, 2008). Yenice istasyonundan toplanan *M. Surmuletus* örneklerinin kas dokusunda ölçülen Zn konsantrasyonu izin verilen limitlerin üzerinde ölçülmüştür.

Balık örneklerinin kaslarındaki minimum ve maksimum Mn birikimi *S. vulgaris Quensel*'de 0.4 mgkg^{-1} , *L.piscatorius*'da $23.2 \text{ mgkg}^{-1} \text{ dw}$ tespit edilmiştir. Türler arası ortalama alındığında istasyonlara göre Mn, minimum ($2,35 \text{ mgkg}^{-1}$) Şarköy'de maksimum (6.5 mgkg^{-1}) Marmara ereğlisi'nde ölçülmüştür. Türk Gıda Kodeksi'nde balık örneklerinde maksimum Mn düzeyleri hakkında bilgi bulunmamaktadır (Anonymous, 2008). Bu araştırma kapsamındaki balık örneklerinde kaydedilen Mn ($0,4 - 23,2 \text{ mgkg}^{-1}$) seviyeleri deniz ürünlerinde önerilen maksimum 0.5 mgkg^{-1} (WHO, 1985) sınırından daha yüksek bulunmuştur.

Tablo 5. Balık ve sedimetteki Ağır Metal Konsantrasyonları (mgkg^{-1} , kuru ağırlık)

Locality/Samples	Fe	Cu	Mn	Zn	As (total)	Cd	Cr	Ni	Pb	Hg
Şarköy										
Mullus Surmuletus	63,8	1,3	1,3	23,2	13,95	0,03	0,23	0,06	ND	ND

Merlangius Merlangus	8,2	0,5	1,2	17,4	9,88	0,01	0,27	ND	ND	ND
Solea vulgaris Quensel	46,7	0,5	6,5	18,8	24,10	0,04	0,34	ND	ND	ND
Lophius piscatorius	10,6	0,2	0,4	13,7	26,17	ND	0,21	ND	ND	ND
Sediment 1	19789	8	395,5	26,5	35,41	5,45	18,37	31,44	4,89	ND
Tekirdağ										
Mullus Surmuletus	16	0,9	0,9	27,1	5,93	0,62	4,44	4,48	ND	ND
Merlangius Merlangus	14,7	0,5	0,9	16,3	10,83	0,02	0,14	ND	ND	ND
Solea vulgaris Quensel	9,9	1,6	8,6	27	12,31	0,04	0,60	0,08	ND	ND
Lophius piscatorius	202,7	0,7	0,7	16,4	7,25	0,10	0,18	0,02	ND	ND
Sediment 2	9577, 1	4,3	282,8	23,4	0,24	2,79	38,91	22,43	8,54	ND
Yenice										
Mullus Surmuletus	98,6	1,2	1,5	100, 1	31,00	0,09	0,88	0,26	ND	ND
Merlangius Merlangus	58,8	0,7	0,6	15,2	9,31	0,04	0,20	ND	ND	ND
Solea vulgaris Quensel	41,5	0,5	3,4	16,1	20,41	0,02	0,44	0,05	ND	ND
Lophius piscatorius	58,1	0,7	0,3	13,6	6,74	0,07	0,30	ND	ND	ND
Sediment 3	3783, 9	1,2	73,9	8,6	0,39	0,90	7,95	7,49	2,22	ND
Marmara Ereğlisi										
Mullus Surmuletus	65,2	1,3	1	18,8	8,05	0,07	0,38	0,28	ND	ND
Merlangius Merlangus	29	0,6	1,7	16,7	18,68	0,03	0,12	0,10	ND	ND
Solea vulgaris Quensel	183,6	0,9	23,2	25,2	20,62	0,07	0,54	0,04	ND	ND
Lophius piscatorius	33,9	0,4	0,2	16,9	4,63	0,01	0,20	ND	ND	ND
Sediment 4	9436, 6	1,7	307,9	16	0,18	0,04	0,12	ND	ND	ND
Guideline (fo										
TFC, 2002						0,05			0,2	
EU (2001,2008)		1			2		1		0,3	
FAO						2	1		1-6	
WHO		3					0,15		2	
EPA		1,3					0,15		2	

ND:Tespit Limitlerinin altında

Balık örneklerinin kaslarında minimum ve maksimum toplam arsenik *L.piscatorius*'da 31 mgkg⁻¹, *M.surmuletus*'ta 4.63 mgkg⁻¹ d.w ölçülmüştür. Türler arası ortalama alındığında istasyonlara göre As, minimum (9.08 mgkg⁻¹) Tekirdağ Merkez'de maksimum (18.5 mgkg⁻¹) Şarköy ve Yenice'de ölçülmüştür. Avrupa Komisyonu'na göre balıklar için izin verilen maksimum arsenik seviyesi 2 mgkg⁻¹'dir (EEC, 2006).

İnorganik As, kararlı ve çözünür olduğu için arsenik bileşikleri arasında en toksik formudur ve içme suyunda yüksek seviyelerde bulunur. Arseniğin besinlerle alımında ana kaynağı deniz ürünleridir. Bazı deniz ürünlerinde çok yüksek konsantrasyonlarda arsenik bulunabilir (100 ppm'e kadar). Bu ölçülen arsenik, toksik olan inorganik formunun (arsenit) yerine toplam As konsantrasyonlarıdır. Balık kas dokusunda arseniğin %90 kadarı toksik olmayan arsenobetain formundadır (Zoorob et al., 1998; Goyer and Clarkson, 2001; Bosh et al., 2015). Bu araştırma kapsamındaki balık örneklerinde kaydedilen As (4.63 - 31 mgkg⁻¹) düzeyleri deniz ürünlerinde önerilen maksimum 2 mgkg⁻¹ (EC, 2006) limitlerinden daha yüksek bulunmuştur.

Balık örneklerinin kaslarındaki minimum ve maksimum Cu birikimi, *S.vulgaris Quensel*'de 0.2 mgkg⁻¹, *L.piscatorius*'da 1.6 mgkg⁻¹ d.w tespit edilmiştir. Türler arası ortalama alındığında istasyonlara göre Cu, minimum (0.6 mgkg⁻¹) Şarköy'de, maksimum (0.9 mgkg⁻¹) Tekirdağ Merkez'de ölçülmüştür. Balıklar için izin verilen maksimum çinko seviyesi Türk Gıda Kodeksi'ne göre 20 mg kg⁻¹'dir (Anonim, 2008). Bu araştırma kapsamındaki balık örneklerinde kaydedilen Cu (0.2 - 1.6 mg kg⁻¹) düzeyleri deniz ürünlerinde önerilen maksimum 20 mg kg⁻¹ (Anonim, 2008) sınırlardan düşük bulunmuştur.

Balık örneklerinin kaslarındaki minimum ve maksimum Cr birikimi *M.surmuletus*'ta 0.14 mgkg⁻¹, *M.merlangus*'da 4.44 mgkg⁻¹ d.w tespit edilmiştir. Türler arası ortalama alındığında istasyonlara göre Cr, minimum (0.26 mgkg⁻¹) Şarköy'de maksimum (1.34 mgkg⁻¹) Tekirdağ Merkez'de ölçülmüştür. Balık örneklerinde kaydedilen Cr (0.14 - 4.44 ppm) seviyeleri, deniz ürünlerinde 0.15-1.0 ppm (WHO, 1985; FEPA, 2003; FAO, (1983)) önerilen maksimum sınır değerlerden daha yüksek tespit edilmiştir.

Balık örneklerinin kaslarında minimum ve maksimum Ni birikimi *M.surmuletus*'ta 0.02 mgkg⁻¹, *L.piscatorius*'da 4.48 mgkg⁻¹ dw tespit edilmiştir. Türler arası ortalama alındığında istasyonlara göre Ni, minimum (0.02 mgkg⁻¹) Şarköy'de maksimum (1.15 mgkg⁻¹) Tekirdağ Merkez'de ölçülmüştür. Bu çalışmanın sonucunda (0.02 - 4.48 mg kg⁻¹) deniz ürünlerinde önerilen maksimum 0.5 - 0.6 mg kg⁻¹ (WHO, 1985; FEPA, 2003) sınırlarına göre daha yüksek tespit edilmiştir.

Balık örneklerinin kaslarındaki minimum ve maksimum Cd birikimi *M.surmuletus*'ta 0.01 mgkg⁻¹, *L.piscatorius*'da 0.62 mgkg⁻¹ d.w olarak tespit edilmiştir. Türler arası ortalama alındığında istasyonlara göre Cd, minimum (0.02 mgkg⁻¹) Şarköy'de, maksimum (0.2 mgkg⁻¹) Tekirdağ Merkez'de ölçülmüştür. Balık örneklerinde kaydedilen Cd (0.01 - 0.62 mg kg⁻¹) düzeyleri deniz mahsullerinde 0.05 mg kg⁻¹ (EEC, 2006) önerilen maksimum sınırlardan daha yüksektir.

Balık örneklerinin kaslarında Pb ve Hg düzeyleri ölçüm sınırlarının altında olduğundan hiçbir istasyonda tespit edilememiştir.

Sedimentteki ortalama ağır metal konsantrasyonları
 Fe(10646,65)>Mn(265,02)>Zn(18,63)>Cr(16,34)>Ni(15,34)>As(11,94)>Pb(3,91)>Cu(

EPA Tarafından Önerilen Sediment kalite standartları	Fe	Cu	Mn	Zn	As (total)	Cd	Cr	Ni	Pb
Kirlilik yok	<90	<25					<25	<20	<40
Orta dereceli kirlilik	90-200	25-50						20-50	40-60
Ciddi kirlilik	>200	>50				>6		>50	>60

3,8)>Cd(2,3) şeklinde tespit edilmiştir.

Sediment örneklerinde ölçülen Fe konsantrasyonu minimum 3783,9 mgkg⁻¹(Çorlu Yenice S3), maksimum 19789 mgkg⁻¹(Şarköy S1) olarak ölçülmüştür.

Sediment örneklerinde ölçülen Cu konsantrasyonu minimum 1,2 mgkg⁻¹(Çorlu Yenice S3), maksimum 8 mgkg⁻¹(Şarköy S1) olarak ölçülmüştür.

Sediment örneklerinde ölçülen Mn konsantrasyonu minimum 73,9 mgkg⁻¹(Çorlu Yenice S3), maksimum 395,5 mgkg⁻¹(Şarköy S1) olarak ölçülmüştür.

Sediment örneklerinde ölçülen Zn konsantrasyonu minimum 8,6 mgkg⁻¹(Çorlu Yenice S3), maksimum 26,5 mgkg⁻¹(Şarköy S1) olarak ölçülmüştür.

Sediment örneklerinde ölçülen As (total) konsantrasyonu minimum 0,18 mgkg⁻¹(Marmara Ereğlisi S4), maksimum 35,41 mgkg⁻¹(Şarköy S1) olarak ölçülmüştür.

Sediment örneklerinde ölçülen Cd konsantrasyonu minimum 0,04 mgkg⁻¹(Marmara Ereğlisi S4), maksimum 5,45 mgkg⁻¹(Şarköy S1) olarak ölçülmüştür.

Sediment örneklerinde ölçülen Cr konsantrasyonu minimum 0,12 mgkg⁻¹(Marmara Ereğlisi S4), maksimum 38,91 mgkg⁻¹(Tekirdağ Merkez S2) olarak ölçülmüştür.

Sediment örneklerinde ölçülen Ni konsantrasyonu minimum tespit edilememiştir (Marmara Ereğlisi S4), maksimum 31,44 mgkg⁻¹(Şarköy S1) olarak ölçülmüştür.

Sediment örneklerinde ölçülen Pb konsantrasyonu minimum tespit edilememiştir (Marmara Ereğlisi S4), maksimum 8,54 mgkg⁻¹(Tekirdağ Merkez S2) olarak ölçülmüştür.

Cıva ise hiçbir sediment numunesinde tespit edilememiştir.

Tablo 6. Sediment Kalite Standardı (US EPA 1991)

3.2. Balık ve Sedimentteki OCP ve PAH Konsantrasyonları

Tekirdağ bölgesinde istasyonlardan toplanan 4 farklı balık türleri PAH ve OCP analizleri gerçekleştirilmiş ve ekolojik/ oksikolojik riskleri değerlendirilmiştir. Analizler sonucunda balık ve sediment numunelerinde PAH değerleri sınır değerlerin altında yer aldığından risk arz etmediği saptanmıştır. OCP analizlerinde çıkan sonuçlar FAO/WHO, Türk Gıda Kodeksi MRL listesi ile karşılaştırılmış ve maksimum kalıntı limitlerinin altında çıkmıştır. Literatür bilgilerine göre diğer ülkeler tarafından kabul edilebilir üst limitlerle karşılaştırarak tespit edilen konsantrasyonların sağlık açısından tehlikeli olmadığı saptanmıştır (Tablo 8).

Tablo 7. Balık ve Sedimentteki OCP ve PAH Konsantrasyonları (mgkg⁻¹, kuru ağırlık)

Toplanan Sediment Örneklerinin PAH ve Pestisit Analiz Sonuçları					
Analiz Parametreleri	Birim	Marmara Ereğlisi	Merkez	Çorlu	Şarköy
PAH Tayini (*)	mg/Kg	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Pestisitler (Aldrin) (**)	mg/Kg	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002
Pestisitler (alfa-BHC (HCH)) (**)	mg/Kg	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002
Pestisitler (beta-BHC (HCH)) (**)	mg/Kg	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003
Pestisitler (delta-BHC (HCH)) (**)	mg/Kg	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002
Pestisitler (Dieldrin) (**)	mg/Kg	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002
Pestisitler (Endrin) (**)	mg/Kg	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002
Pestisitler (gamma-BHC (HCH), (Lindane)) (**)	mg/Kg	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002
Pestisitler (Hegzaklorobenzen) (**)	mg/Kg	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003
Pestisitler (Klorlu Pestisitler) (**)	mg/Kg	0.0013	<0,007	<0,007	<0,007
Pestisitler (4,4'-DDT) (**)	mg/Kg	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002

Tekir Balığı Örneklerinin PAH ve Pestisit Analiz Sonuçları					
Analiz Parametreleri	Birim	Marmara Ereğlisi	Merkez	Yenice	Şarköy
Biotada Pestisitlerin Tayini (Aldrin) (**)	mg/Kg	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Biotada Pestisitlerin Tayini (alfa-BHC (HCH)) (**)	mg/Kg	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Biotada Pestisitlerin Tayini (beta-BHC (HCH)) (**)	mg/Kg	0.00026	<0,001	0.00097	<0,001

Biotada Pestisitlerin Tayini (delta-BHC (HCH)) (**)	mg/Kg	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Biotada Pestisitlerin Tayini (Dieldrin) (**)	mg/Kg	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Biotada Pestisitlerin Tayini (Endrin) (**)	mg/Kg	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Biotada Pestisitlerin Tayini (gamma-BHC (HCH), (Lindane)) (**)	mg/Kg	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Biotada Pestisitlerin Tayini (Hegzaklorobenzen) (**)	mg/Kg	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Biotada Pestisitlerin Tayini (Klorlu Pestisitler) (**)	mg/Kg	0,00026	<0,009	0.00097	<0,009
Biotada Pestisitlerin Tayini (4,4'-DDT) (**)	mg/Kg	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Poliaromatik Hidrokarbonlar (PAH) (x)	µg/Kg	<50	<50	<50	<50

Mezgit Balığı Örneklerinin PAH ve Pestisit Analiz Sonuçları					
Analiz Parametreleri	Birim	Marmara Ereğlisi	Merkez	Çorlu Kavşağı	Şarköy
Biotada Pestisitlerin Tayini (Aldrin) (**)	mg/Kg	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Biotada Pestisitlerin Tayini (alfa-BHC (HCH)) (**)	mg/Kg	<0,001	<0,001	0,002	0,002
Biotada Pestisitlerin Tayini (beta-BHC (HCH)) (**)	mg/Kg	<0,001	<0,001	<0,001	0.00227
Biotada Pestisitlerin Tayini (delta-BHC (HCH)) (**)	mg/Kg	0,00984	0.00674	<0,001	<0,001
Biotada Pestisitlerin Tayini (Dieldrin) (**)	mg/Kg	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Biotada Pestisitlerin Tayini (Endrin) (**)	mg/Kg	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Biotada Pestisitlerin Tayini (gamma-BHC (HCH), (Lindane)) (**)	mg/Kg	0,00156	<0,001	<0,001	<0,001
Biotada Pestisitlerin Tayini (Hegzaklorobenzen) (**)	mg/Kg	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Biotada Pestisitlerin Tayini (Klorlu Pestisitler) (**)	mg/Kg	0,01139	0.00674	0,00202	0.00227
Biotada Pestisitlerin Tayini (4,4'-DDT) (**)	mg/Kg	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Poliaromatik Hidrokarbonlar (PAH) (x)	µg/Kg	<50	<50	<50	<50

Dil Balığı Mezgit Balığı Örneklerinin PAH ve Pestisit Analiz Sonuçları					
Analiz Parametreleri	Birim	Marmara Ereğlisi	Merkez	Çorlu Kavşağı	Şarköy
Biotada Pestisitlerin Tayini (Aldrin) (**)	mg/Kg	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Biotada Pestisitlerin Tayini (alfa-BHC (HCH)) (**)	mg/Kg	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Biotada Pestisitlerin Tayini (beta-BHC (HCH)) (**)	mg/Kg	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Biotada Pestisitlerin Tayini (delta-BHC (HCH)) (**)	mg/Kg	<0,001	0,00211	0,0282	0,00068
Biotada Pestisitlerin Tayini (Dieldrin) (**)	mg/Kg	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Biotada Pestisitlerin Tayini (Endrin) (**)	mg/Kg	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Biotada Pestisitlerin Tayini (gamma-BHC (HCH), (Lindane)) (**)	mg/Kg	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Biotada Pestisitlerin Tayini (Hegzaklorobenzen) (**)	mg/Kg	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Biotada Pestisitlerin Tayini (Klorlu Pestisitler) (**)	mg/Kg	<0,009	0,00211	0,0282	0,00068
Biotada Pestisitlerin Tayini (4,4'-DDT) (**)	mg/Kg	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Poliaromatik Hidrokarbonlar (PAH) (x)	µg/Kg	<50	<50	<50	<50

Fener Balığı Balığı Örneklerinin PAH ve Pestisit Analiz Sonuçları					
Analiz Parametreleri	Birim	Marmara Ereğlisi	Merkez	Çorlu Kavşağı	Şarköy
Biotada Pestisitlerin Tayini (Aldrin) (**)	mg/Kg	<0,001	0,00123	0,00014	<0,001
Biotada Pestisitlerin Tayini (alfa-BHC (HCH)) (**)	mg/Kg	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Biotada Pestisitlerin Tayini (beta-BHC (HCH)) (**)	mg/Kg	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Biotada Pestisitlerin Tayini (delta-BHC (HCH)) (**)	mg/Kg	<0,001	0,00090	0,00465	0,00900
Biotada Pestisitlerin Tayini (Dieldrin) (**)	mg/Kg	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Biotada Pestisitlerin Tayini (Endrin) (**)	mg/Kg	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Biotada Pestisitlerin Tayini (gamma-BHC (HCH), (Lindane)) (**)	mg/Kg	<0,001	0,00010	<0,001	0,00021

Biotada Pestisitlerin Tayini (Hegzaklorobenzen) (**)	mg/Kg	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Biotada Pestisitlerin Tayini (Klorlu Pestisitler) (**)	mg/Kg	<0,009	0.00223	0,00479	0,0092
Biotada Pestisitlerin Tayini (4,4'-DDT) (**)	mg/Kg	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Poliaromatik Hidrokarbonlar (PAH) (x)	µg/Kg	<50	<50	<50	<50

SONUÇ

Önemli stratejik değeri olan su kaynaklarımız ve bunların ekosistemleri giderek kullanılamaz hale gelmekte veya her yıl bir kısmı tamamen yitilmektedir. Meriç-Ergene Nehri Havzasında gerçekleşen plansız sanayileşme ve şehirleşme, yetersiz altyapı, tarımda bilinçsiz ve denetimsiz kimyasal kullanımı, evsel atık suların arıtılmaması gibi su kalitesini etkileyen faaliyetler sebebiyle; Havzanın yüzey ve yer altı sularının kalitesi aşırı derecede bozulmuş bulunmaktadır.

Bu projede, Çalışmamızda Marmara Denizi Tekirdağ ili kıyısından 4 farklı noktadan toplanan 4 farklı balık türü ve sediment örneklerinde toksik metaller ve eser elementler, PAH ve OCP analizleri gerçekleştirilmiş ve risk değerlendirmesi yapılmıştır. Balık kas dokusunda analiz edilen metallerin akümülyasyon konsantrasyonları Fe (58,8) > Zn (23,9) > Mn (3,3) > As (1,44) > Cu (0,8) > Cr (0,6) > Ni (0,3) > Cd (0,08) mg/kg kuru ağırlık şeklinde tespit edilmiştir. ANOVA analizleri, farklı balık türlerinin kaslarında Fe, Zn, Mn, As, Cu, Cr, Ni ve Cd'nin anlamlı varyasyonlarını (p <0.05) göstermiştir. Farklı istasyonlara göre Arsenik önemli ölçüde anlamlı(p <0.05) bulunmuştur. Pb (sediment hariç) ve Hg ICP-OES'nin ölçüm limitinin altında olduğundan ölçülemediği. Balık numunelerinde Cu hariç tüm esansiyel ve toksik metallerin seviyeleri insan tüketimi için tavsiye edilen ulusal ve uluslararası yasal limitlerin üzerinde bulunmuştur. Sedimentteki ortalama ağır metal konsantrasyonları Fe(10646,65)>Mn(265,02)>Zn(18,63)>Cr(16,34)>Ni (15,34)>As(11,94) >Pb(3,91)>Cu(3,8)>Cd(2,3) şeklinde tespit edilmiştir. Balık ve sediment numunelerinde PAH ve OCP değerleri maksimum kalıntı limitlerinin altında tespit edilmiştir.

REFERANSLAR

Burton, G. Allen, Jr. (2002). "Sediment Quality in Use Around the World." Institute for Environmental Quality, Wright State University.

NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) (1999) Screening quick reference tables (SquiRTs).

ANZECC (Australian and New Zealand Environment and Conservation Council) (1997) ANZECC interim sediment quality guidelines. Report for the Environmental Research Institute of the Supervising Scientist. Sydney, Australia.

MacDonald DD, Ingersoll CG, Berger TA (2000b) Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Arch Environ Contam Toxicol* 39:20–31.

Smith SL, MacDonald DD, Keenleyside KA, Ingersoll CG, Field J (1996) A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystems. *J Great Lakes Res* 22:624–638.

Chapman PM, Allard PJ, Vigers GA (1999a) Development of sediment quality values for Hong Kong special administrative region: a possible model for other jurisdictions. *Mar Pollut Bull* 38(3):161–169

Chapman PM, Mann GS (1999b) Sediment quality values (SQVs) and ecological risk assessment (ERA). *Mar Pollut Bull* 38(5):339–344

Chapman PM, Wang F, Adams WJ, Green A (1999c) Appropriate applications of sediment quality values for metals and metalloids. *Environ Sci Tech* 33(22):3937–3941

De Coonman W, Florus M, Vangheluwe ML, Janssen CR, Heylen S, DePauw N, Rillaerts E, Meire P, Verheyen R (1999) Sediment Characterisation of Rivers in Flanders. The Triad Approach. Proceedings: CATS 4: Characterisation and treatment of sediments, 15–17 Sept, Antwerpen, pp 351–367.

Shiga Prefecture (2001) Water quality of Lake Biwa (internet site). http://www.pref.shiga.jp/biwako/koai/english/eng_04.htm