



Bazı Balık Türlerinde İz ve Toksik Metal Düzeylerinin Belirlenmesi ve İnsan Sağlığı Riskinin Değerlendirilmesi

Harun Çiftçi^{1,*}, Çiğdem Er Çalışkan², Kübra Öztürk³

¹Tıbbi Biyokimya Anabilim. Dalı, Tıp Fakültesi, Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Kırşehir, Türkiye

²Tarla Bitkileri Bölümü, Ziraat Fakültesi, Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Kırşehir, Türkiye

³Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Proje Koordinatörlüğü, Kırşehir, Türkiye

Makale Tarihçesi

Gönderim: 20.02.2021

Kabul: 10.05.2021

Yayın: 30.06.2021

Araştırma Makalesi

Öz – Bu çalışmada kızartılarak tüketime hazır hale getirilen bazı balık türlerindeki metal düzeylerinin belirlenmesi, elde edilen değerlerin Ulusal ve Uluslararası standartlarla karşılaştırılması ve insan sağlığı riskinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Metal tayininde Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işın Kaynaklı Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrofotometrisi (HR-CS FAAS) kullanılmıştır. Orta Karadeniz Bölgesinden temin edilen balıkların kas dokularından (kızartma sonrası) alınan örneklerin çözünürleştirilmesinde mikro dalga parçalama sistemi kullanılmıştır. Çalışmada metal düzeyleri, Pb için 0.26-0.43 µg g⁻¹; Ni için 0.15-0.25 µg g⁻¹; Cd için 0.03-0.25 µg g⁻¹; Al için 1.3-5.2 µg g⁻¹; Cr için 0.34-2.79 µg g⁻¹; Cu için 1.08-3.33 µg g⁻¹; Fe için 3.64-14.95 µg g⁻¹; Mn için 2.03-3.54 µg g⁻¹; Zn için 4.13-20.72 µg g⁻¹; Ca için 0.25-1.37 mg g⁻¹ ve Mg için 0.27-0.71 mg g⁻¹ aralığında tayin edilmiştir. Balık türlerindeki metal düzeyleri Ulusal ve Uluslararası standartlar ile karşılaştırılarak dokulardaki Tahmini Haftalık Alım Düzeyi (EWI), Hedef Tehlike Oranı (THQ) ve Tehlike İndeksleri (HI, Toplam THQ) hesaplanmıştır. Çalışılan metaller için EWI değerlerinin Tolere Edilebilir Haftalık Alım Miktarları (PTWI) değerlerinden düşük olduğu tespit edilmiştir. THQ ve tehlike indeksi değerlerinin 1'den küçük hesaplanmıştır. Böylece analiz edilen balık türlerinin tüketilmesi halinde tüketici açısından kanser harici sağlık problemlerinin ortaya çıkma olasılığının düşük olacağı kararlaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler – Ağır metal, balık, gıda standardı, risk değerlendirme, tehlike indeksi

Determination of Trace and Toxic Metal Levels in Some Fish Species and Assessment of Human Health Risk

¹Department of Medical Biochemistry, Faculty of Medicine, Kırşehir Ahi Evran University, Kırşehir, Turkey

²Department of Field Crops, Faculty of Agriculture, Kırşehir Ahi Evran University, Kırşehir, Turkey

³Kırşehir Ahi Evran University, Project Coordinator, Kırşehir, Turkey

Article History

Received: 20.02.2021

Accepted: 10.05.2021

Published: 30.06.2021

Research Article

Abstract – In this study, it was aimed that determination of some metal levels in fish species that prepared for consumption by frying, comparison of the obtained values according to National and International standards and assessment of human health risk. High-Resolution Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry (HR-CS FAAS) was used for determinations of metals. A microwave digestion system was used for the digestion of samples from the muscle tissues (after frying) of fish collected from the Central Black Sea Region. Metal levels were determined in the range of 0.26-0.43 µg g⁻¹ for Pb; 0.15-0.25 µg g⁻¹ for Ni, 0.03-0.25 µg g⁻¹ for Cd; 1.3-5.2 µg g⁻¹ for Al; 0.34-2.79 µg g⁻¹ for Cr; 1.08-3.33 µg g⁻¹ for Cu; 3.64-14.95 µg g⁻¹ for Fe; 2.03-3.54 µg g⁻¹ for Mn; 4.13-20.72 µg g⁻¹ for Zn; 0.25-1.37 mg g⁻¹ for Ca and 0.27-0.71 mg g⁻¹ for Mg. Metal levels in fish species were compared with National and International standards. Estimated Weekly Intake Level (EWI), Target Hazard Ratio (THQ), and Hazard Index (HI, Total THQ) were calculated for the tissues. It was determined that the EWI values for the studied metals were lower than the Provisional tolerable weekly intake (PTWI) values. In addition, it was calculated that THQ and hazard index values were less than 1. Thus, it has been concluded that if the analysed fish species are consumed, the probability of non-cancer health problems for the consumer will be low.

Keywords – Hazard index, heavy metal, fish, food Standard, risk assessment

¹ harunciftci@yahoo.com

² cigdemer86@gmail.com

³ kubraademirbag@gmail.com

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author

1. Giriş

Son yıllarda, farklı antropojenik kaynaklardan yayılan ağır metallerin çevre üzerinde doğrudan veya dolaylı etkileri olmaktadır. Küresel olarak ağır metaller, insan sağlığı ve ekosistem bütünlüğü için ciddi tehditler oluşturmaktadır. Birçok ağır metal; topraktan, evsel ve endüstriyel atıklardan, içme sularından, pişirme ve işleme ekipmanlarından, paketlenme-kutulama aşamalarından ve gıda zincirinden canlı organizmalara geçerek risk oluşturmaktadır. Su kaynakları günümüzde endüstriyel ve kentsel atıklarla kirletildiği için önemli çevre ve sağlık sorunlarından biri haline gelmiştir (Ojutiku ve Okojevoh, 2017). Ağır metaller sulardaki en önemli inorganik kontaminasyon kaynaklarından biridir. Sucul ortama taşınan metaller sulara serbest olarak bulunabildiği gibi çeşitli partiküllere tutunabilir veya çökelti halinde birikebilir. Bu nedenle, su ve çöktülerdeki yüksek metal seviyeleri, balıklar dahil olmak üzere sudaki biyotada birikmelerine neden olabilir. Bunun sonucunda deniz ekosistemlerindeki kimyasal kirlilikler balık tüketiminde insan sağlığını olumsuz yönde etkiler (Rahman vd., 2019). Balıklarda en fazla rastlanan ağır metallerin başında kadmiyum, nikel, cıva, arsenik, bakır, krom, çinko, kurşun, alüminyum ve mangan gelmektedir. Ağır metaller tolere edilebilir miktarların üzerinde alındığında nörolojik problemler, karaciğer ve böbrek hasarı, endokrin sistemlerinin bozulması, kardiyovasküler disfonksiyon, hematolojik anomaliler ve kanserojen etkiler meydana gelmektedir. Birçok ağır metal, enzimlerde bulunan kükürt, azot ve diğer fonksiyonel gruplara bağlanarak işlevlerini bozmaktadır. Bu nedenlerle bazı metal türlerinin besinlerdeki düzeylerinin izlenerek kontrol edilmesi insan sağlığına olumsuz sonuçları önlenmesi açısından son derece önemlidir.

Farklı matrislerdeki eser elementlerin belirlenmesi için nötron aktivasyon analizi (NAA), indüktif olarak eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS), indüktif olarak eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES), grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (GF-AAS), hat kaynaklı alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (LS-FAAS) ve yüksek çözünürlüklü sürekli ışın kaynaklı alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (HR-CS FAAS) gibi çeşitli analitik teknikler kullanılmaktadır. ICP-AES, metaller için düşük tayin sınırına sahip olmasına rağmen numunede bulunan çeşitli elementlerin analit üzerine spektral girişimi problem olarak ortaya çıkmaktadır. Örneğin kadmiyum, bor ve tungsten, alüminyum tayini üzerinde engelleyici etkilere sahiptir GF-AAS, çeşitli numunelerde eser düzeydeki bazı metallerin seviyelerini belirlemek için başarıyla uygulanmaktadır. Ancak matris etkisi ve refrakter karbür oluşumu gibi bazı dezavantajları söz konusudur (Tria, Butler, Haddad, ve Bowie, 2007). NAA ve ICP-MS iyi bir duyarlılığa sahiptir, ancak bu enstürmanların yüksek maliyeti nedeniyle rutin analizler için FAAS'ler tercih edilmektedir. FAAS'ler içerisinde hat kaynaklı (LS-FAAS) ve yüksek çözünürlüklü sürekli ışın kaynaklı (HR-CS FAAS) teknikler yer almaktadır. LS-FAAS'lerin çoklu element analizine imkan veremeyişi, her element için ayrı bir ışın kaynağı gerektirmesi, matris etkisinin hatalı sonuçlara neden olması, 450 nm'den sonra zemin girişimlerinin sürekli ışın kaynağı ile giderilememesi ve metal tayininde tayin sınırlarının yüksek olması gibi dezavantajları söz konusudur. LS-FAAS'lerin dezavantajlarına alternatif olarak geliştirilen HR-CS FAAS son yıllarda yoğun olarak laboratuvarlarda tercih edilmektedir. HR-CS FAAS ile düşük maliyette analizlerin yapılması, yüksek çözünürlükte monokromatöre sahip olması, tek ışın kaynağı (Ksenon ark) ile çoklu element tayinini mümkün kılması nedeniyle element analizleri için umut verici bir seçenektir. Bu tekniğin en büyük avantajı tüm elementler için yalnızca tek bir lambaya ihtiyaç duyulmasıdır (Welz, 2005).

Literatürdeki çalışmalarda elde edilen balık türlerinin yaş ve kuru ağırlıklarına göre analizleri yapılmıştır. Çalışmamızda ise literatürden farklı olarak kızartma sonucu elde edilen örneklerin analizi gerçekleştirilmiştir. Balıklardaki metal seviyeleri balık türü, büyüklük, yaş, iklim, biyoçeşitlilik, pişirme şekli, biyolojik ve çevresel etki gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak değiştiğinden çeşitli araştırmacılar tarafından farklı zamanlarda yapılan analizler önemlidir.

Bu çalışmada, HR-CS FAAS kullanılarak tüketime hazır hale getirilmiş bazı balık türlerinde (alabalık (*Salmo trutta*), uskumru (*Scomber scombrus*), istavrit (*Trachurus trachurus*), küpes (*Boops boops*), sardalya (*Sardina pilchardus*), hamsi (*Engraulis encrasicolus*) ve palamut (*Sarda sarda*)) kurşun, nikel, kadmiyum, bakır, krom,

çinko, demir, mangan, alüminyum, kalsiyum ve magnezyum düzeylerinin belirlenmesi, elde edilen sonuçların Ulusal ve Uluslararası standartlar ile karşılaştırılması ve insan sağlığı riskinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca dokulardaki Tahmini Haftalık Alım Düzeyi (EWI), Tolere Edilebilir Haftalık Alım Miktarları (PTWI), Hedef Tehlike Oranı (THQ) ve Tehlike İndeksi (HI, Toplam THQ) hesaplamaları yapılmıştır. Bu yönleriyle çalışmamız gıda güvenliği, çevre, insan ve toplum sağlığı için önem arz etmektedir.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Örneklerin temini

Çalışmada, Şubat 2019'da Samsun'dan getirilen ve Kırşehir'de satılan alabalık (*Salmo trutta*), uskumru (*Scomber scombrus*), istavrit (*Trachurus trachurus*), küpes (*Boops boops*), sardalya (*Sardina pilchardus*), hamsi (*Engraulis encrasicolus*) ve palamut (*Sarda sarda*) kullanılmıştır. İçi boşaltılmış ve temizlenmiş olarak satın alınan balık örnekleri buz korumalı kaplarla aynı gün içinde laboratuvara getirilmiştir. Örnekler önce musluk suyu ile daha sonra deiyonize su (18,3 MΩ cm, Millipore, Corporation, MA, ABD) ile yıkanmış ve yağda kızartılarak tüketime hazır hale getirilmiştir.

2.2. Örneklerin çözünürleştirilmesi

Kızartılmış balık örneklerinin her birinin yumuşak doku (kas) kısımlarından 3'er numune alınmıştır. Numuneler etüvde 50°C de 24 saat bekletilerek sabit tartıma getirilmiştir. Yöntemin doğruluğunun sınanması için Sertifikalı Referans Madde (SRM IAEA-407 Fish Homogenate, International Atomic Energy Agency (IAEA), Vienna, Austria) kullanılmıştır. Sabit tartıma getirilmiş kızartılmış balık numunelerinin (1.0 g-1.5 g) ve SRM'nin (2 g) çözünürleştirilmesi mikro dalga fırında basınca ve sıcaklığa dayanıklı vida kapaklı PTFE (politetrafloretillen)'den imal edilmiş 100 mL hacimli kaplarda gerçekleştirildi. PTFE kaplara konulan her bir örneğe 5 mL nitrik asit (%65'lik HNO₃, (v/v) Merck), 2 mL perklorik asit (%72'lik HClO₄ (v/v), Merck) ve 1 mL hidrojen peroksit (30 %' luk H₂O₂ (v/v), Merck) çözeltileri eklendikten sonra 30 dk bekletilmiştir. PTFE kapların sızdırmaz kapakları kapatıldıktan sonra mikro dalga çözünürleştirme işlemlerine tabi tutulmuştur. Çözünürleştirme programı 250 W, 5 dk; 800 W, 10 dk ve 450 W, 5 dk olacak şekilde uygulanmıştır. PTFE kaplar oda sıcaklığına soğutulduktan sonra kapakları çeker ocakta dikkatlice açılmıştır ve elde edilen berrak karışımın (çözünmeyen örneklere tekrar mikrodalga çözünürleştirme işlemi uygulanmıştır) hacmi 0.1 mol L⁻¹ HNO₃ çözeltisi ile 10 mL'ye tamamlanmıştır. Balık örneği içermeyen blank çözeltisinde aynı işlemler uygulanmıştır.

2.3. Metal tayinleri

Çalışmada metal tayinleri Analytik Jena ContrAA 300 (GLE, Berlin, Germany) Model HR-CS FAAS ile gerçekleştirilmiştir. HR-CS FAAS cihaz değişkenleri ve cihazın çalışılan elementler için gözlenebilir sınırları sırasıyla [Tablo 1](#) ve [Tablo 2](#)'de verilmiştir.

Tablo 1

HR CS-FAAS cihaz değişkenleri

DD	Pb	Ni	Cd	Al	Cr	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	Mg
A	217.0	232.0	228.8	396.15	359.34	324.75	248.32	279.48	213.85	422.67	285.2
B	0	0	0	215	0	0	0	0	0	215	0
C	65	55	50	55	100	55	60	80	60	50	70
D	8	7	6	7	7	6	5	8	8	6	5
E	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3

DD: Değişkenler, A: Dalga boyu, nm, B: N₂O-C₂H₂ akış hızı, L/h, C: C₂H₂-Hava akış hızı, L/h, D: Alev başlığı yüksekliği, mm, E: Değerlendirme pikselleri, pm

Tablo 2

HR-CS FAAS’de çalışılan elementler için gözlenebilir sınırları* (Analytikjena, 2008).

Element	Pb	Ni	Cd	Al	Cr	Cu	Fe	Mn	Zn
(mg L ⁻¹)	0.005	0.0012	0.0004	0.022	0.005	0.001	0.001	0.001	0.001

* 3σ, 11 tekrar

Çalışma grafiklerini (kalibrasyon grafiği) elde etmek için 1000 mg L⁻¹ derişime sahip metal stok çözeltilerinden (Merck) belirli hacimlerde alınan örnekler 0.1 mol L⁻¹ HNO₃ ile uygun hacimlere tamamlanmıştır. Çalışılan metaller için elde edilen kalibrasyon değişkenleri Tablo 3’de verilmiştir.

Tablo 3

Kalibrasyon değişkenleri

Metal	Kalibrasyon eşitliği (mg L ⁻¹)	Korelasyon katsayısı (R ²)	Liner aralık (mg L ⁻¹)
Pb	y = 0.03692x + 0.0057	0.9972	0.02-2.0
Ni	y = 0.05115x + 0.00112	0.9985	0.02-2.0
Cd	y=0.014343x+0.000658	0.9997	0.02-2.0
Al	y = 0.00197x + 0.00039	0.9998	0.2-10.0
Cr	y = 0.03251x + 0.00038	0.9981	0.04-2.0
Cu	y = 0.12318x + 0.03087	0.9975	0.02-2.0
Fe	y = 0.0614x + 0.0084	0.9974	0.1-5.0
Mn	y = 0.09265x - 0.0255	0.9961	0.2-2.5
Zn	y = 0.22090x + 0.00021	0.991	0.1-1.0
Ca	y = 0.0942+0.0076	0.9999	0.2-5.0
Mg	y = 0.3922x + 0.1635	0.9972	0.2-4.0

2.4. Risk değerlendirmeleri

Balık tüketiminden kaynaklı olası tüketici risklerini belirlemek için EWI, THQ ve HI hesaplamaları yapılmıştır. Vücut ağırlığı 70 kg, yaşam süresi ise 60 yıl (EPA, 2011), olarak kabul edilmiştir. Yetişkin bir kişi için elde edilen EWI değerleri, dokulardaki maksimum birikim değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Tüketici risk değerlendirmeleri kapsamında EWI (Denklem 2.1), THQ (Denklem 2.2) ve HI (Denklem 2.3) hesaplamaları EPA (2019)’a göre yapılmıştır.

$$EWI = \frac{M_c \times IR}{BW} \quad (2.1)$$

M_c : Balık dokularındaki metal düzeyi (µg g⁻¹),

IR : Tüketim oranı (g gün⁻¹),

BW : Tüketicinin vücut ağırlığı (kg).

Türkiye İstatistik Kurumu (TUİK) verilerine göre Türkiye'deki su ürünleri tüketimi (IR) 18.6 g/kişi/gün'dür (TUİK, 2019).

THQ vücuda alınan metallerin düzeylerinin kanserojen olmayan etki risklerini de ifade etmektedir. Metallerin referans dozu (RfD) değerleri [Tablo 4' de](#) verilmiştir. THQ hesaplamalarında kullanılan parametreler [Tablo 5' de](#) verilmiştir.

$$THQ = \frac{(EF \times ED \times IR \times M_c)}{(RfD \times BW \times AT)} \times (10^{-3}) \quad (2.2)$$

EF : Maruz kalma sıklığı (gün/yıl),

ED : Maruz kalma süresi (yıl),

AT : Ortalama maruz kalma süresi (gün, 365x ED).

Toplam THQ (TTHQ) ya da HI olarak ifade edilen değer, araştırılan tüm elementlerin toplam THQ değerleri ile hesaplanır. TTHQ'nun 1'den büyük olması tüketici açısından kanserojen olmayan sağlık risklerinin olduğunu göstergesidir ([EPA, 2019](#)).

$$\sum THQ(HI) = (THQ_1 + THQ_2 + \dots + THQ_n) \quad (2.3)$$

Tablo 4

Metallerin referans dozu (RfD) değerleri ([EPA 2011, 2016](#))

Metal	RfD (mg/kg/gün)
Pb	0.004
Ni	0.02
Cd	0.001
Al	1.00
Cr	1.5
Cu	0.04
Fe	0.7
Mn	0.14
Zn	0.3

Tablo 5

THQ hesaplanmasında kullanılan parametreler ([EPA 2006, 2011](#))

Faktör/parametre	Sembol	Birimler	Yetişkinler için alınan değerler
Maruziyet süresi	ED	Yıl	30
Maruz kalma sıklığı	EF	Gün/Yıl	365
Ortalama maruz kalma süresi	AT (ED × 365)	Gün	10950
Vücut ağırlığı	BW	kg	70.0
Balık tüketim oranı	IR	g/gün	18.6

3. Bulgular ve Tartışma

Yöntemin doğruluğu, Sertifikalı Referans Maddeye (SRM IAEA-407 Fish Homogenate) aynı analiz aşamalarının uygulanmasıyla elde edilen sonuçlarla sınınanmıştır. Sertifikalı değerler ile elde edilen sonuçlar arasında bağıl hata %5'den daha az olarak belirlenmiştir (Tablo 6).

Tablo 6

Sertifikalı referans madde analizi (IAEA-407 Trace Elements in Fish Tissue)

Element	Bulunan*($\mu\text{g g}^{-1}$)	Sertifika değeri*($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bağıl hata (%)
Pb	0.125±0.08	0.12±0.06	4.17
Ni	0.624±0.14	0.60±0.18	4.00
Cd	0.195±0.02	0.189±0.019	3.17
Al	13.2±3.5	13.8±3.7	-4.35
Cr	0.76±0.14	0.73±0.22	4.11
Cu	3.42±0.5	3.28±0.40	4.27
Fe	149±9.2	146±14	2.05
Mn	3.35±0.28	3.52±0.32	-4.83
Zn	65.1±4.3	67.1±3.8	-2.98

*x ±SS (üç ölçümün ortalaması±Standart Sapma)

Çalışmada balık örneklerindeki metal düzeyleri, kurşun için 0.26-0.43 $\mu\text{g g}^{-1}$; nikel için 0.15-0.25 $\mu\text{g g}^{-1}$; kadmiyum için 0.03-0.25 $\mu\text{g g}^{-1}$; alüminyum için 1.3-5.2 $\mu\text{g g}^{-1}$; krom 0.34-2.79 $\mu\text{g g}^{-1}$; bakır için 1.08-3.33 $\mu\text{g g}^{-1}$; demir için 3.64-14.95 $\mu\text{g g}^{-1}$; mangan için 2.03-3.54 $\mu\text{g g}^{-1}$; çinko için 4.13-20.72 $\mu\text{g g}^{-1}$; kalsiyum için 0.25-1.37 mg g^{-1} ve magnezyum için 0.27-0.71 mg g^{-1} aralıklarında bulunmuştur (Tablo 7).

Canlılar için kurşun, nikel, kadmiyum, krom ve alüminyum toksik metaller içerisinde değerlendirilmektedir (Nabrzyski, 2002). Bu doğrultuda tayin ettiğimiz toksik metallere kurşun içeriği en yüksek palamutta (0.43 $\mu\text{g g}^{-1}$) ve alabalıkta (0.42 $\mu\text{g g}^{-1}$), en düşüğü ise hamside (0.26 $\mu\text{g g}^{-1}$) belirlenmiştir. Kurşun esas olarak kemiklerde depolanan, böylece besin zinciri yoluyla bulaşma riski daha az olan bir metaldir (Lee vd., 2019). Bundan dolayı suda yaşayan organizmalarda, alglerde ve çift kabuklular veya yengeçler gibi bentik organizmalarda daha yüksek kurşun seviyeleri bulunurken, balıklar gibi üst trofik seviyedeki organizmalarda daha düşük seviyeler bulunur (Lee vd., 2019). Kurşuna maruz kalma, nörotoksik etkilere, eklem zayıflığına, hızlanmış iskelet olgunlaşmasına, artmış kan basıncına, anemiye, böbrek fonksiyonunda bozulmaya, hormon seviyelerinde değişikliklere ve immünoglobulin E (IgE) 'de bir yükselişe dolayısıyla da alerjik hastalıklarda bir artışa neden olabilir (EPA, 2014). Bu nedenle, Kurşun, zehirli ve zararlı maddeler listesine dahil edilmiştir ve halk sağlığını en çok ilgilendiren on kimyasaldan biri olarak tanımlanmıştır (WHO, 2011).

Literatürde yapılan çalışmalarda, balık türlerindeki kurşun içeriği Karadeniz'de 0.28–0.64 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Mendil, Demirci, Tuzen ve Soylak, 2010), İskenderun Körfezi'nde 0.068–0.874 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Yılmaz, Ozdemir, Demirak ve Tuna, 2007) ve Keban, Atatürk ve Karakaya barajından temin edilen balıklarda ise 0.018 ve 0.112 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Varol ve Sünbül, 2020) aralığında bulunmuştur. Türk Gıda Kodeksine (TGK) ve Dünya Sağlık Örgütüne (WHO) göre deniz balıkları için izin verilen maksimum kurşun seviyesi 0.3 $\mu\text{g g}^{-1}$ dır (WHO, 2004, 2019; TGK, 2011). Genel olarak, analiz edilen balık örneklerindeki kurşun seviyelerinin TGK'nın ve WHO'nun belirlediği üst limitlerin üzerinde olduğu görülmüştür.

Tablo 7
Balık türlerindeki ortalama metal düzeyleri ($\mu\text{g g}^{-1}$ kuru ağırlık)

Balık Türü	Pb	Ni	Cd	Al	Cr	
Alabalık	0.42±0.02	0.20±0.01	0.03±0.002	2.3±0.12	0.53±0.02	
Uskumru	0.33±0.02	0.25±0.02	0.10±0.004	5.2±0.26	0.55±0.03	
İstavrit	0.38±0.01	0.18±0.01	0.06±0.003	3.3±0.17	1.93±0.1	
Küpes	0.39±0.02	0.23±0.01	0.05±0.002	2.5±0.13	0.34±0.01	
Sardalya	0.32±0.02	0.22±0.01	0.08±0.004	2.6±0.17	2.79±0.11	
Hamsi	0.26±0.01	0.15±0.01	0.25±0.01	1.3±0.05	1.13±0.06	
Palamut	0.43±0.02	0.26±0.02	0.15±0.01	3.7±0.19	0.8±0.04	
Balık Türü	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	Mg
Alabalık	2.20±0.11	4.42±0.22	3.54±0.22	8.41±0.54	460.1±18.4	265.4±13.2
Uskumru	3.30±0.2	10.47±0.64	2.17±0.52	5.97±0.32	794.5±39.7	387.6±19.3
İstavrit	2.25±0.13	3.64±0.24	2.03±0.18	4.13±0.24	590.9±29.5	346.1±20.7
Küpes	1.26±0.06	6.22±0.31	2.15±0.10	8.81±0.44	1325.9±79.5	429.6±21.4
Sardalya	3.33±0.17	10.53±0.53	2.92±0.17	12.74±1.01	1075.2±53.7	402.6±18.1
Hamsi	1.08±0.05	14.95±0.84	3.51±0.08	20.72±1.51	1373.8±54.9	707.2±28.2
Palamut	2.63±0.18	5.17±0.21	1.99±0.06	4.50±0.23	254.9±12.7	377.4±18.8

x ±SS (üç ölçümün ortalaması±Standart Sapma)

Analiz edilen nikel düzeyleri 0.15-0.25 $\mu\text{g g}^{-1}$ arasında değişen balıklar içerisinde en yüksek seviye palamutta (0.26 $\mu\text{g g}^{-1}$) ve uskumruda (0.25 $\mu\text{g g}^{-1}$) en düşük seviye ise istavritte (0.18 $\mu\text{g g}^{-1}$) ve hamside (0.15 $\mu\text{g g}^{-1}$) tespit edilmiştir. Nikel vücut tarafından genellikle iki değerlikli nikel iyonu olarak emilir ve beyin de dahil olmak üzere çeşitli organlara dağılarak nörotoksositeye neden olur. Nikel, insan lenfositleri üzerinde sitotoksiktir ve artmış ROS (Reaktif oksijen türleri) oluşumu, mitokondriyal membran potansiyel çökmesi, glutatyon tükenmesi, lizozomal membran hasarı, hücrel proteoliz ve kaspaz-3 aktivasyonu ile ilişkilidir (Nabrzyski, 2002).

Literatürde yapılan çalışmalarda balık örneklerindeki nikel seviyeleri, Kastamonu kıyılarındaki balık türlerinde 2.21-4.89 $\mu\text{g g}^{-1}$ aralığında (Sönmez, Kadak, Özdemir ve Bilen, 2016), Marmara, Ege ve Akdeniz kıyılarında 0.02-3.97 $\mu\text{g g}^{-1}$ aralığında (Türkmen, Türkmen, Tepe, Ates ve Gökkuş, 2008), Dicle Nehrindeki balık türlerinde 0.66-0.79 $\mu\text{g g}^{-1}$ aralığında (Varol, Kaçar ve Akın, 2020), Doğu Karadeniz sahillerindeki balık pazarından satın alınan balık türlerinin kas dokusunda 1.07-24.0 $\mu\text{g g}^{-1}$ aralığında (Türkmen ve Ögütçü 2020) ve Kuzeydoğu Akdeniz kıyılarındaki balık örneklerinde ise 0.006-7.10 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Korkmaz vd., 2019) aralığında bulunmuştur. WHO günlük nikel alımını 100-300 μg (WHO, 2004) aralığında sınırlandırmıştır. Ortalama 100'g lık bir porsiyon düşünüldüğünde çalıştığımız balıkların tüketilmesi durumunda alınacak maksimum nikel miktarının (25 μg) bu sınır değerinin altında olacağı tespit edilmiştir.

Balık türlerindeki kadmiyum düzeyleri 0.03-0.25 $\mu\text{g g}^{-1}$ arasında belirlenmiştir. Balıklar içerisinde en yüksek seviye hamside (0.25 $\mu\text{g g}^{-1}$), palamutta (0.15 $\mu\text{g g}^{-1}$) ve uskumruda (0.10 $\mu\text{g g}^{-1}$) en düşük seviye ise alabalıkta (0.03 $\mu\text{g g}^{-1}$) tespit edilmiştir. Yüksek miktarda kadmiyum alımı, kalsiyum metabolizmasında bozukluklara,

böbrek taşlarının oluşumuna, kronik böbrek yetmezliğine, proteinüriye, renal tübüler disfonksiyona, akciğer fibrozisine ve aortik/koroner ateroskleroza neden olabilmektedir (Faroon vd., 2012).

Kuzeydoğu Akdeniz ve İskenderun Körfezi'ndeki balık örneklerinde kadmiyum seviyeleri 0.01–4.16 $\mu\text{g g}^{-1}$ aralığında (Türkmen, Türkmen, Tepe, ve Akyurt, 2005), Marmara, Ege ve Akdeniz'deki balık türlerinde ise 0.02–0.37 $\mu\text{g g}^{-1}$ aralığında tespit edilmiştir (Türkmen vd., 2008). İskenderun Körfezi'nde yapılan başka bir çalışmada ise kadmiyum düzeyleri 0.01–0.08 $\mu\text{g g}^{-1}$ aralığında bulunmuştur (Yılmaz vd., 2007). Balık örnekleri için izin verilen maksimum kadmiyum seviyesi TGK'ya göre 0.1 $\mu\text{g g}^{-1}$, Gıda ve Tarım Örgütünde (FAO) ise farklı balık türleri için 0.05-0.25 $\mu\text{g g}^{-1}$ aralığındadır (TGK, 2011; FAO, 2003). Analiz edilen balıklardan kadmiyum düzeyi hamsi ve palamutta TGK'da izin verilen seviyenin üzerinde bulunurken diğer balıklarda bu sınırların altında bulunmuştur.

Toksik metallere bir diğeri olan alüminyum, en yüksek seviye olarak uskumruda (5.2 $\mu\text{g g}^{-1}$) en düşük seviye ise hamside (1.3 $\mu\text{g g}^{-1}$) belirlenmiştir. Alüminyum vücut için elzem olmayan bir metaldir. Akut ve kronik alüminyuma maruz kalınması ensefalopati, diyaliz demansı, alzheimer ve parkinson hastalığı dahil olmak üzere birçok olumsuz sağlık etkisine sahiptir. Literatürde yapılan bazı çalışmalarda alüminyum düzeyleri; İskenderun Körfezi'ndeki balık türlerinde 0.02–5.41 $\mu\text{g g}^{-1}$ aralığında (Türkmen vd., 2005), Karadeniz'den yakalanan balık türlerinde 0.28-1.02 $\mu\text{g g}^{-1}$ aralığında (Çulha, Yabanlı, Baki ve Yozukmaz, 2016) ve İran'ın Basra Körfezi kıyılarındaki balık türlerinde 0.25-3.89 $\mu\text{g g}^{-1}$ aralığında (Pilehvarian, Malekirad, Bolandnazar ve Rezaei, 2015) belirlenmiştir. Alüminyumun gıdalarda Tolere Edilebilir Haftalık Alım Miktarları (PTWI) FAO ile WHO'nun değerlendirmesine göre, 2 $\mu\text{g g}^{-1}$ vücut ağırlığı olarak belirlenmiştir (FAO/WHO 2011). Analiz edilen balık örneklerindeki alüminyum düzeyleri kıyaslandığında bu çalışmada elde edilen EWI değerlerinin PTWI değerlerin altında olduğu görülmüştür.

Krom mesleki ve çevresel kirlenici olarak kabul edilmektedir, kanserojen toksisiteye neden olan kesin krom mekanizmaları üzerinde çalışmalar devam etmektedir (Hu vd., 2017). Serbest radikallerin ve ROS'un oluşumu ile ilişkili olduğu bildirilmektedir. Çalışmamızda; krom düzeyleri 0.34-2.79 $\mu\text{g g}^{-1}$ arasında değişen balıklar içerisinde en yüksek sardalyada (2.79 $\mu\text{g g}^{-1}$) ve istavritte (1.93 $\mu\text{g g}^{-1}$) belirlenirken, en düşük krom düzeyi ise küpeste (0.34 $\mu\text{g g}^{-1}$) bulunmuştur. Farklı değerlikte bulunabilen krom türleri elzem ve toksisite bakımından farklıdır. Cr (VI) türünün Cr (III) türüne göre daha toksik olduğu yapılan çalışmalarda raporlanmıştır. Cr (III) ise lipid metabolizması ve insülin fonksiyonunda aktif rol oynayan türdür. Bu nedenle türlendirme çalışmalarına ihtiyaç duyulmaktadır.

Marmara, Ege ve Akdeniz'den elde edilen balık türlerindeki metal düzeyleri ICP-AES ile belirlenmiş ve balık türlerinin yenilebilir kısmındaki krom seviyesi 0.04-1.75 $\mu\text{g g}^{-1}$ aralığında belirlenmiştir (Türkmen vd., 2008). Dicle Nehri balık türlerinde yapılan analizlerde krom seviyesi 0.056-0.081 $\mu\text{g g}^{-1}$ aralığında (Varol vd., 2020) ve Kuzeydoğu Akdeniz kıyılarındaki balık türlerinde ise 2.15-7.10 $\mu\text{g g}^{-1}$ aralığında belirlenmiştir (Korkmaz vd., 2019). Karadeniz ve Akdeniz'deki balık türleri üzerinde yapılan başka bir çalışmada krom düzeyi, 1.28–1.46 $\mu\text{g g}^{-1}$ aralığında tespit edilmiştir (Turan, Dural, Oksuz ve Oztürk, 2009). TGK ve WHO'da balık örneklerinde maksimum krom seviyeleri hakkında bilgi bulunmadığından kıyaslama MHPRC (Ministry of Health of the People's Republic of China) Ulusal Gıda Güvenliği Standardına (MHRPC, 2013) göre belirlenen su ürünlerinde müsaade edilen krom düzeyine (2 $\mu\text{g g}^{-1}$) göre yapılmıştır. Tüm balık türlerinde bulunan düzeyler MHPRC standardına göre belirlenen limitin altında bulunmuştur.

Birçok metaloprotein yapılarında bulunan bakır, mangan, demir ve çinko; enzimlerin aktif olmasından vücut savunma sistemine kadar çeşitli süreçlerde önemli rol almaktadır.

Bakır, hemoglobin sentezinde ve çeşitli enzimlerde bulunması nedeniyle önemli bir metaldir. Çalışmamızda bakır seviyeleri 1.08-3.33 $\mu\text{g g}^{-1}$ arasında değişmekte ve balıklar içerisinde en yüksek seviye sardalyada (3.33 $\mu\text{g g}^{-1}$) ve uskumruda (3.30 $\mu\text{g g}^{-1}$) en düşüğü ise küpeste (1.26 $\mu\text{g g}^{-1}$) ve hamside (1.08 $\mu\text{g g}^{-1}$) tespit edilmiştir. Çeşitli kaynaklardan temin edilen balık türlerindeki bakır seviyeleri, Marmara Denizi'nde 0.23-9.49 $\mu\text{g g}^{-1}$ aralığında (Keskin vd., 2007), Ege Denizi ve Akdeniz'de 0.51-7.05 $\mu\text{g g}^{-1}$ aralığında (Türkmen vd., 2008) ve

İskenderun Körfezi'nde 0.74–2.24 $\mu\text{g g}^{-1}$ aralığında (Türkmen, Türkmen, Tepe, Mazlum ve Oymael, 2006) bulunmuştur. Yapılan diğer çalışmalarda, Kuzeydoğu Akdeniz kıyılarında 0.006–0.74 $\mu\text{g g}^{-1}$ aralığında (Korkmaz vd., 2019), Akdeniz kıyılarında temin edilen balık türünde 0.54–1.23 $\mu\text{g g}^{-1}$ aralığında (Ucar, 2020), Mersin Körfezi'ndeki balık türlerinde 0.77–9.20 $\mu\text{g g}^{-1}$ aralığında (Karayakar, Baybek ve Cicik, 2017) ve Dicle Nehri'ndeki balık türlerinde ise 2.20–2.31 $\mu\text{g g}^{-1}$ aralığında (Varol vd., 2020) bulunmuştur. Balıklar için izin verilen maksimum bakır düzeyi TGK'ya göre 20 $\mu\text{g g}^{-1}$ ve FAO'ya göre 30 $\mu\text{g g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir (TGK, 2002; FAO, 1983). Elde ettiğimiz maksimum bakır düzeyleri literatürdeki çalışmalarla uyumlu olarak TGK ve FAO standartlarında müsaade edilen değerlerin altındadır.

Mangan, insan fizyolojisinde çok önemli bir yere sahiptir, çeşitli enzimlerin kofaktörüdür ve biyolojik sistemlerde bir eksiklik meydana geldiğinde, ciddi iskelet ve üreme anomalilerine neden olur. İnsanlarda Mn toksisitesi nadirdir. Bununla birlikte yüksek konsantrasyonlarda tehlikeli hale gelebilir. Çalışmamızda, mangan düzeyleri 1.99–3.54 $\mu\text{g g}^{-1}$ arasında değişen balıklar içerisinde en yüksek mangan düzeyleri alabalıkta (3.54 $\mu\text{g g}^{-1}$) ve hamside (3.51 $\mu\text{g g}^{-1}$) belirlenmiştir. En düşük mangan değeri ise istavritte (2.03 $\mu\text{g g}^{-1}$) ve palamutta (1.99 $\mu\text{g g}^{-1}$) tespit edilmiştir. Karadeniz'den temin edilen balık türlerindeki mangan düzeylerini 2.76–9.10 $\mu\text{g g}^{-1}$ aralığında bulmuştur (Tuzen, 2009). Ege ve Akdeniz'den elde edilen balık türlerindeki mangan düzeyleri ise 0.10–0.99 $\mu\text{g g}^{-1}$ aralığında tespit edilmiştir (Türkmen vd., 2008). Hazar denizi kıyı sularından yakalanan balık türlerinde mangan düzeylerinin 0.09–9.23 $\mu\text{g g}^{-1}$ aralığında olduğu rapor edilmiştir (Anan, Kunito, Tanabe, Mitrofanov ve Aubrey, 2005). Kuzeydoğu Akdeniz kıyılarından temin edilen türlerde 0.002–0.39 $\mu\text{g g}^{-1}$ aralığında (Korkmaz, Ay, Ersoysal, Köroğlu ve Erdem, 2019), Akdeniz'den yakalanan balık türlerinde 0.08–3.88 $\mu\text{g g}^{-1}$ aralığında (Korkmaz, Ay, Çolakfakioğlu, Cicik ve Erdem, 2017) ve Dicle Nehri balık türlerinde ise 0.856–1.146 $\mu\text{g g}^{-1}$ aralığında (Varol vd., 2020) tespit edilmiştir. Türk standartlarında balık dokularında izin verilen maksimum mangan düzeylerine ilişkin herhangi bir kayıt bulunmamakla birlikte WHO'ya göre maksimum mangan düzeyi 1 mg g^{-1} olarak belirlenmiştir (WHO, 2004). Tayin ettiğimiz mangan düzeyleri literatürde verilen Karadeniz, Ege ve Hazar denizlerinden temin edilen balık türlerindeki düzeylerle uyumlu olduğu ve WHO'nun belirlediği sınır değerinin altında olduğu bulunmuştur.

Hayvansal gıdaların ana kaynak olduğu demir, insan sağlığı açısından gerekli bir metaldir ve eksikliği anemiye neden olur. Ancak, karaciğer ve dokularda aşırı birikiminin ciddi etkilere neden olacağı bildirilmektedir (Ashraf, Seddigi, Abulkıbash ve Khalide, 2006). Çalışmamızda demir seviyeleri 3.64–14.95 $\mu\text{g g}^{-1}$ arasında değişen balıklar içerisinde en yüksek konsantrasyon hamside (14.95 $\mu\text{g g}^{-1}$) en düşüğü ise istavritte (3.64 $\mu\text{g g}^{-1}$) belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda balık örneklerindeki demir seviyeleri, Kuzeydoğu Akdeniz Yelkoma Lagünü'ndeki balık kaslarında 28.9–52.3 $\mu\text{g g}^{-1}$ arasında (Türkmen, Türkmen, Tepe ve Çekiç, 2010), Karadeniz ve Ege Deniz'lerinden temin edilen balıkların kaslarında 68.6–163 $\mu\text{g g}^{-1}$ aralığında (Uluozlu, Tuzen, Mendil, Soyak, 2007), Karadeniz, Marmara, Ege ve Akdeniz den temin edilen balık türlerinde 5.15–135.00 $\mu\text{g g}^{-1}$ aralığında (Ateş ve Türkmen, 2015), Orta ve Batı Karadeniz'deki balıkların kaslarında 2.09–54.1 $\mu\text{g g}^{-1}$ aralığında (Türkmen ve Dura, 2016), Karadeniz kıyılarındaki balıklarda ise 30–160 $\mu\text{g g}^{-1}$ aralığında (Topcuoğlu vd., 2002) bulunmuştur. Balıklar için TGK'da ve WHO'da izin verilen maksimum demir düzeyleri sırasıyla 50 $\mu\text{g g}^{-1}$ ve 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ olarak belirlemiştir (TGK, 2002; WHO, 2004). Çalışmamızda bulunan demir düzeyleri hem ulusal ve uluslararası standartlarda verilen hem de literatürde yayınlanan değerlerden daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

İnsan sağlığı açısından önemli olan bir diğer metal ise çinkodur. Çinko hem hayvanlar hem de insanlar için önemli bir eser elementtir. Vücutta karbondioksit nakli ve A vitamininin kullanılması içinde gereklidir (EPA, 2014). Çinko eksikliği, gecikmiş büyümeye, tat kaybına ve doğurganlığın azalmasına neden olur İnsanlardaki çinko eksikliğinin en önemli sebebi beslenmede, minerallerce zengin olan hayvansal kaynaklı gıdalara yeterince yer verilmemesidir. Analiz sonuçlarımıza göre çinko konsantrasyonları 4.13–20.72 $\mu\text{g g}^{-1}$ arasında değişen balıklar içerisinde en yüksek çinko seviyesi, Hamside (20.72 $\mu\text{g g}^{-1}$) tespit edilmiştir. En düşük çinko seviyesi ise palamutta (4.50 $\mu\text{g g}^{-1}$) ve istavritte (4.13 $\mu\text{g g}^{-1}$) tayin edilmiştir. Orta Karadeniz kıyılarından temin edilen balıkların kas dokularında çinko seviyeleri, 9.5–22.9 $\mu\text{g g}^{-1}$ aralığında (Topcuoğlu, Kırbasoğlu,

ve Güngör, 2002), Batı Karadeniz kıyılarında yakalanan balıkların kas dokularında ise 5.45-9.89 $\mu\text{g g}^{-1}$ aralığında (Sönmez vd., 2016) ve Kuzeydoğu Akdeniz kıyılarındaki örneklerde 3.83-55.05 $\mu\text{g g}^{-1}$ aralığında (Korkmaz vd., 2019) belirlenmiştir. Balıklar için TGK'da ve WHO'da izin verilen maksimum çinko düzeyleri sırasıyla 50 $\mu\text{g g}^{-1}$ ve 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ olarak düzenlenmiştir (TGK, 2002; WHO, 2004). Balıklarda belirlediğimiz çinko düzeyleri literatürde yapılan çalışmalarla uyumludur. Bulunan en yüksek çinko seviyeleri TGK ve WHO tarafından belirlenen en yüksek sınır değerlerinden daha düşüktür.

Tablo 8

Elde edilen sonuçların literatürdeki çalışmalarla karşılaştırılması

Element	Bu çalışma ($\mu\text{g g}^{-1}$ kuru ağırlık)	Literatürdeki Çalışmalar ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Kaynak
Pb	0.26-0.43	0.068-0.874	Yılmaz vd., 2007 ^a
		0.28-0.64	Mendil vd., 2010 ^b
		0.018-0.112	Varol ve Sünbül 2020 ^a
Ni	0.15-0.26	0.02-3.97	Türkmen vd., 2008 ^a
		2.21-4.89	Sönmez vd., 2016 ^a
		0.006- 0.50	Korkmaz vd., 2019 ^a
Cd	0.03-0.25	0.657-0.795	Varol vd., 2020 ^a
		0.02-0.37	Türkmen vd., 2005 ^b
		0.01-0.084	Yılmaz vd., 2007 ^a
Al	1.3-5.2	0.03- 0.20	Ersoy ve Çelik 2010 ^a
		0.02-5.41	Türkmen vd., 2005 ^b
		0.25-3.89	Pilehvarian vd., 2015 ^b
Cr	0.34-2.79	0.28-1.02	Çulha vd., 2016 ^a
		0.04-1.75	Türkmen vd., 2008 ^b
		1.28-1.46	Turan vd., 2009 ^b
Cu	1.08-3.33	0.03-2.08	Ateş vd., 2015 ^a
		2.15-7.10	Korkmaz vd., 2019 ^a
		0.056-0.081	Varol vd., 2020 ^a
Fe	3.64-14.95	0.74-2.24	Türkmen vd., 2006 ^b
		0.23-9.49	Keskin vd., 2007 ^a
		0.77-9.20	Karayakar vd., 2017 ^b
Mn	2.03-3.54	2.20-2.31	Varol vd., 2020 ^a
		0.006- 0.74	Korkmaz vd., 2019 ^a
		5.15-135.0	Ateş vd., 2015 ^a
Zn	4.13-20.72	30-160	Topcuoğlu vd., 2002 ^b
		68.6-163	Uluozlu vd., 2007 ^b
		0.09-9.23	Anan vd., 2005 ^b
Ca	254.9-1373.8	2.76-9.10	Tuzen vd., 2009 ^a
		0.08-3.88	Korkmaz vd., 2017 ^a
		0.002- 0.39	Korkmaz vd., 2019
Mg	265.4-707.2	0.856-1.146	Varol vd., 2020 ^a
		9.5-22.9	Topcuoğlu, Kırbasoğlu ve Güngör 2002 ^b
		5.45-9.89	Sönmez vd., 2016 ^a
		3.83-55.05	Korkmaz vd., 2019 ^a
		417-2003	Varol ve Sünbül, 2020 ^a
		292-312	Varol ve Sünbül, 2020 ^a

^a yaş ağırlık, ^b kuru ağırlık

Magnezyum ve kalsiyumun birçok biyolojik proseste önemli minerallerden (makro element) olduğu bildirilmektedir. Kalsiyum, vücutta en çok bulunan ve mutlaka alınması gerekli olan bir elementtir. Ayrıca birçok enzim sisteminde düzenleyici rol oynar. Magnezyum ise, sinir iletimi, kas kontraksiyonu ve 300'den fazla enzimatik reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan bir makro elementtir (Ivy ve Portman, 2004). Sonuçlarımıza göre magnezyum düzeyleri 0.27-0.71 mg g⁻¹ arasında değişen balıklar içerisinde en yüksek magnezyum hamside (0.71 mg g⁻¹) ve en düşük magnezyum değeri ise alabalıkta (0.27 mg g⁻¹) tespit edilmiştir. Kalsiyum düzeylerinin 0.25-1.37 mg g⁻¹ arasında değişen balıklar arasında en yüksek kalsiyum seviyesi hamside (1.37 mg g⁻¹) ve küpeste (1.32 mg g⁻¹), en düşük değer ise palamutta (0.25 mg g⁻¹) bulunmuştur. Analiz edilen balık örneklerinde bulunan metal düzeylerinin literatürde yapılan diğer çalışmaların sonuçlarıyla karşılaştırılması Tablo 8'de verilmiştir.

Balık tüketiminden kaynaklı olası sağlık risklerinin değerlendirilmesi amacıyla EWI ve THQ hesaplamaları yapılarak sırayla Tablo 9 ve Tablo 10'da verilmiştir. Hesaplanan EWI değerleri, PTWI değerleri ile karşılaştırılmıştır. Analizi yapılan balıklardaki element düzeyleri bu limitlerin altında olduğu ve balık tüketiminde çalışılan metaller açısından herhangi bir risk oluşturmayacağı belirlenmiştir. Tüketicilerin metal kirleticilerine maruz kalması durumunda olası sağlık risklerinin belirlenmesi için THQ ve HI değerleri önemli bir parametredir. Bu değerlerin 1'den büyük olması; metal tüketiminin tüketici sağlığı açısından risk teşkil ettiğini ortaya koymaktadır (EPA, 2019). Balık dokularında ölçülen tüm metallere ait THQ ve HI değerlerinin, tehlikeli eşik (<1) altında olduğu belirlenmiştir.

Proteinler, vitaminler, çoklu doymamış yağ asitleri, eser ve makro elementler gibi temel besin içerikleri nedeniyle deniz ürünlerinin tüketimi insan sağlığına birçok fayda sağlar. Balıklar toplam hayvansal proteinin %17'sini ve insanlar tarafından tüketilen toplam proteinin %6'sını içerir (Pieniak vd., 2010). Balık tüketimi kardiyovasküler hastalıklar, psikolojik bozukluklar, romatoid artrit ve kanser gibi kronik hastalıkları azaltırken, çocuklarda normal nöron gelişimine de katkıda bulunur. Bunların yanında su ve deniz ürünlerinin kirletici maddelere maruz kalmasıyla tüketicilerde kronik sistemik etkiler geliştirme riski söz konusu olduğundan bu konular üzerine yapılan çalışmalar önem kazanmaktadır (Giuseppe vd., 2014). Su ve deniz kirliliğinde ağır metaller, çevre kirliliğinin başlıca nedenleri arasındadır. Sucul ortam canlılarında ağır metaller, düşük miktarlarda olsa da birikebilir ve toksik etkilere neden olan seviyelere ulaşabilir. Balıklardaki metal seviyeleri balık türü, büyüklük, yaş, iklim, biyoçeşitlilik, pişirme şekli, biyolojik ve çevresel etki gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak değişebilir. Bu nedenle tüketilecek balık örneklerinin ulusal ve uluslararası standartlara göre sonuçların uyumlu olup olmadığı düzenli araştırılmalıdır.

Tablo 9

Balık türlerinde tahmini haftalık metal alım miktarları

Metal	PTWI _k	Kaynak	PTWI	EWI
Pb	25	FAO/WHO, 2004	1750	55.9
Ni	35	WHO, 2014	2450	32.5
Cd	7	WHO, 2014	490	32.5
Al	28.6	FAO/WHO, 2011	2000	676
Cr	23.3	FAO/WHO, 2004	1631	362,7
Cu	3 500	FAO/WHO, 2004	245 000	432.9
Fe	5 600	FAO/WHO, 2004	392 000	18 850
Mn	980	EPA, 2014	68 600	1183
Zn	7 000	FAO/WHO 2004	490 000	2693.6

PTWI_k, Geçici Tolere edilebilir haftalık alım (µg/hafta/kg vücut ağırlığı), PTWI, Geçici Tolere edilebilir haftalık alım (µg/hafta/70 kg vücut ağırlığı), EWI, Tahmini haftalık alım miktarı (µg/hafta/70 kg vücut ağırlığı)

Tablo 10

Balık dokularında tayin edilen metaller için Hedef Tehlike Oranı (THQ)

	Tüketim sıklığı (gün/hafta)	Pb	Ni	Cd	Al	Cr	Cu	Fe	Mn	Zn
THQ	5	0.0034	0.0004	0.008	0.0002	0.0297	0.003	0.0007	0.0008	0.0022
	3	0.0020	0.0002	0.005	0.0001	0.0178	0.002	0.0004	0.0004	0.0013
	1	0.0000	0.0000	0.002	0.0000	0.0059	0.000	0.0001	0.0000	0.0004

4. Sonuçlar

Çalışmamızda Orta Karadeniz’den temin edilen yedi farklı balık türünde toksik ve esansiyel metal analizleri gerçekleştirilmiştir. Uskumru dışındaki balık türlerinde kurşun seviyeleri TGK verilerine göre yüksek bulunurken, WHO’ya göre tüm balık türlerinde kurşun düzeyleri kabul edilebilir sınırlar içerisinde bulunmuştur. Nikel, seviyeleri TGK ve WHO standartlarına göre müsaade edilen limitlere uygun olduğu belirlenmiştir. Kadmium düzeyi hamsi ve palamutta TGK ve WHO verilerine göre izin verilen seviyenin üzerinde bulunurken diğer balıklarda müsaade edilen üst sınırların altında bulunmuştur. Tüm balık türlerinde bulunan krom düzeyleri MHPRC standardına göre belirlenen limitin altında bulunmuştur. Alüminyum düzeylerinin, FAO ile WHO’nun gıdalarda geçici tolere edilebilen haftalık alım düzeyi verilerinin altında olduğu belirlenmiştir. Belirlenen bakır düzeyleri literatürdeki çalışmalarla uyumlu olarak TGK standartlarından düşük bulunmuştur. Mangan düzeylerinin WHO’nun belirlediği sınır değerinin altında olduğu tespit edilmiştir. Çalışmamızda bulunan demir düzeyleri hem ulusal ve uluslararası standartlarda verilen hem de literatürdeki değerlerden daha düşük olduğu belirlenmiştir. Çinko seviyelerinin TGK ve WHO tarafından belirlenen en yüksek sınır değerlerinden daha düşük olduğu gözlenmiştir. Çalışılan metaller için EWİ değerlerinin PTWI değerlerinden düşük olduğu tespit edilmiştir THQ ve HI değerlerinin 1’den küçük olarak tespit edilmeleri, çalışmamızda analiz edilen balık türlerinin tüketilmesi halinde tüketici açısından kanser harici sağlık problemlerinin ortaya çıkma olasılığının düşük olacağı kararına varılmıştır. Çalışılan balık türlerinin düzenli olarak tüketilmesiyle (haftada en az 1 ve en fazla 5 güne kadar) vücudumuz için gerekli olan bakır, çinko, demir, mangan magnezyum ve kalsiyum düzeylerine katkı sağlanacaktır. Ayrıca çeşitli balık türlerinde mevsimsel ve periyodik olarak araştırmaların sürdürülmesinin gıda güvenliği ve halk sağlığı açısından önemli olacağını öngörmekteyiz.

Teşekkür

Çalışılan balık örneklerini tedarik eden Prof. Dr. Ergin Kariptaş’a teşekkür ederiz.

Yazar Katkıları

Harun Çiftçi: Çalışmayı planlamış ve çalışmada elde edilen verilerin değerlendirilmesi ve çalışmanın makale haline getirilmesine katkı sağlamıştır.

Çiğdem Er Çalışkan: Çalışmadaki analizlerin gerçekleştirilmesinde ve çalışmanın makale haline getirilmesinde katkı sağlamıştır.

Kübra Öztürk: Çalışmada elde edilen verilerin değerlendirilmesi ve çalışmanın makale haline getirilmesine katkı sağlamıştır.

Çıkar Çatışması

Yazarlar çıkar çatışması bildirmemişlerdir.

Kaynaklar

- Analytik Jena AG. (2008). Detection Limits contrAA, Kundendienst, Konrad-Zuse-Str. 1 Jena, pp. 1/1.
- Anan, Y., Kunito, T., Tanabe, S., Mitrofanov I. ve Aubrey DG. (2005). Trace element accumulation in fishes collected from coastal waters of the Caspian Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 51(8-12), 882-8. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.06.038>
- Ashraf, W., Seddigi, Z., Abulkibash, A. ve Khalid, M. (2006). Levels of selected metals in canned fish consumed in Kingdom of Saudi Arabia. *Environmental Monitoring and Assessment*, 117(1-3), 271-279. <https://doi.org/10.1007/s10661-006-0989-5>
- Ateş, M. ve Türkmen, Y. (2015). Assessment of heavy metals in fourteen marine fish species of four Turkish seas. *Indian Journal of Geo-Marine Sciences*, 44 (1), 49-55. <https://doi.org/10.1007/s10661-006-0989-5>
- Çulha, S.T., Yabanlı, M., Baki, B. ve Yozukmaz, A. (2016). Heavy metals in tissues of scorpionfish (*Scorpaena porcus*) caught from Black Sea (Turkey) and potential risks to human health. *Environmental Science and Pollution Research International*, 23(20), 20882-20892. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7337-2>
- EPA, U.S. (1989). Assessing Human health risks from chemically contaminated fish and shellfish: A Guidance Manual. EPA503/8-89-002. United States Environmental Protection Agency (EPA), Office of Research and Development, Washington. Erişim adresi: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/2000DGLF.PDF?Dockey=2000DGLF.PDF>
- EPA, U.S. (2006). Guidelines for carcinogenic risk assessment. EPA/630/P-03/001F, Risk Assessment Forum, Washington, DC. Erişim adresi: <https://www.epa.gov/risk/guidelines-carcinogen-risk-assessment>
- EPA, U.S. (2011). Regional Screening Level (RSL) Summary Table: June 2011. Erişim adresi: https://epa-prgs.ornl.gov/chemicals/download/master_sl_table_run_JUN2011.pdf
- EPA, U.S. (2011). Guidance for Assessing Chemical Contaminant Data for Use in Fish Advisories, Volume II. Risk Assessment and Fish Consumption Limits. EPA 823-B00-008. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC. Erişim adresi: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-11/documents/guidance-assess-chemical-contaminant-vol2-third-edition.pdf>
- EPA, U.S. (2014). EPA Manganese compounds. Erişim adresi: <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/manganese.html>
- EPA, U.S. (2016). Integrated Risk Information System. Erişim adresi: <https://www.epa.gov/iris/>
- EPA, U.S. (2019). Regional screening levels (RSLs) equations. Erişim adresi: <https://www.epa.gov/risk/regional-screeninglevels-rsls-equations>
- Ersoy, B. ve Çelik, M. (2010). The essential and toxic elements in tissues of six commercial demersal fish from Eastern Mediterranean Sea. *Food and chemical toxicology*, 48(5), 1377-1382. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2010.03.004>
- FAO/WHO, (2004). Summary of Evaluations Performed by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA 1956–2003), (First through sixtyfirst meetings). ILSI Press International Life Sciences Institute.
- FAO. (2003). Heavy Metal Regulations Faolex. Legal Notice. No 66/2003. Erişim adresi: <http://extwprlegs1.fao.org/docs/pdf/eri42405.pdf>
- FAO. (1983). Compilation of Legal Limits for Hazardous Substances in Fish and Fishery Products. FAO Fishery Circular No. 464 Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome. Erişim adresi: <http://www.fao.org/docrep/014/q5114e/q5114e.pdf>
- FAO/WHO. (2019). Codex Alimentarius Commission, General Standard for Contaminants and Toxins in Food and Feed. CODEX STAN 193-1995. Erişim adresi: <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/sh-proxy/en/>
- FAO/WHO. (2011). World Health Organization, Technical Report Series 966, Geneva: 2011. Seventy-fourth Report of the Joint Expert Committee on Food Additives. Evaluation of certain food additives and contaminants. Erişim adresi: <http://www.fao.org/3/a-at873e.pdf>
- FAO/WHO. (2014). Fisheries and Aquaculture, Turkey. FAO of the United Nations. Erişim adresi: http://www.fao.org/fishery/countrysector/naso_turkey
- Faroon O., Ashizawa A., Wright S, Tucker P., Jenkins K., ve Ingerman L. Rudisill C. (2012). Toxicological profile for cadmium. *Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)*, 246-258. Erişim adresi: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK158838/>
- Di Giuseppe, D., Crippa, A., Orsini, N., Wolk, A. (2014). Fish consumption and risk of rheumatoid arthritis: a dose-response meta-analysis. *Arthritis research & therapy*, 16(5), 446. <https://doi.org/10.1186/s13075-014-0446-8>

- Ivy, J. ve Portman, R. (2004). *Nutrient Timing: The future of sports of nutrition Original Publisher's*, 71-79.
- Karayakar, F., Bavbek, O. ve Cicik, B. (2017). Mersin Körfezi'nde avlanan balık türlerindeki ağır metal düzeyleri. *Journal of Aquaculture Engineering and Fisheries Research*, 3(3), 141-150. <https://doi.org/10.3153/JAEFR17017>
- Keskin, Y., Baskaya, R., Ozyaral, O., Yurdun, T., Luleci, N.E. ve Hayran O. (2007). Cadmium, lead, mercury and copper in fish from the Marmara Sea Turkey. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 78, 258-261. <https://doi.org/10.1007/s00128-007-9123-9>
- Korkmaz, C., Ay, Ö., Çolakfakioğlu, C., Cicik, B. ve Erdem, C. (2017). Heavy metal levels in muscle tissues of Solea solea, Mullus barbatus, and Sardina pilchardus marketed for consumption in Mersin, Turkey. *Water, Air, & Soil Pollution*, 228(8), 1-10. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3503-5>
- Korkmaz, C., Ay, Ö., Ersoysal, Y., Köroğlu, M. A. ve Erdem, C. (2019). Heavy metal levels in muscle tissues of some fish species caught from north-east Mediterranean: Evaluation of their effects on human health. *Journal of Food Composition and Analysis*, 81, 1-9. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3503-5>
- Lee, J.W., Choi, H., Hwang, U.K., Kang, J.C., Kang, Y.J., Kim, K.I. ve Kim, J.H. (2019). Toxic effects of lead exposure on bioaccumulation, oxidative stress, neurotoxicity, and immune responses in fish. A review. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 68, 101-108. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2019.03.010>
- Mendil D., Demirci Z., Tuzen M. ve Soylak M. (2010). Seasonal investigation of trace element contents in commercially valuable fish species from the Black Sea. Turkey. *Food and Chemical Toxicology*, 48(3), 865-70. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2009.12.023>
- MHPRC (Ministry of Health of the People's Republic of China). (2013). National Food Safety Standard, Maximum Levels of Contaminants in Foods (GB2762-2012). Erişim adresi:http://www.seafish.org/media/publications/China_Max_levels_of_contaminants_in_food.pdf/
- Ojutiku, R.O. ve Okojevoh, F.I. (2017). Bioaccumulation of some heavy metals in three selected fish species from Chanchaga River, Minna Niger State Nigeria. *Nigerian Journal of Fisheries and Aqua Culture*, 5(1), 44-49.
- Pilehvarian, A. A., Malekirad, A.A., Bolandnazar, N.S. ve Rezaei, M. (2015). Heavy metal bioaccumulation in different fish species in the coast of the Persian Gulf, Iran. *Toxin Reviews*, 34(4), 215-219. <https://doi.org/10.3109/15569543.2015.1135959>
- Pieniak, Z., Verbeke, W. ve Scholderer, J. (2010). Health-related beliefs and consumer knowledge as determinants of fish consumption. *Journal of human nutrition and dietetics : the official journal of the British Dietetic Association*, 23(5), 480-488. <https://doi.org/10.1111/j.1365-277X.2010.01045.x>
- Rahman, M.S., Hossain, M.S., Ahmed, M.K. ve Akther, S. Jolly, Y.N., Akhter, S., Kabir, J.M., Choudhury T.R. (2019). Assessment of heavy metals contamination in selected tropical marine fish species in Bangladesh and their impact on human health. *Environmental Nanotechnology Monitoring & Management*, 11, 100210. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100210>
- Sönmez, A.Y., Kadak, A.E., Özdemir R.C. ve Bilen, S. (2016). Kastamonu kıyılarından yakalanan bazı ekonomik balık türlerinde ağır metal birikiminin tespiti. *Alinteri Journal of Agricultural Sciences*, 31, 84-90. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/267500>
- TGK. (2011). T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı. Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği. Resmi Gazete: 29.12.2011-28157. Erişim adresi: <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2011/12/20111229M3-8-1.pdf/>
- TGK. (2002). Tarım ve Köyişleri Bakanlığı ve Sağlık Bakanlığı. Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi Hakkında Tebliğ (No:2002/63). Resmi Gazete:23.09.2002-24885. Erişim adresi: http://www.istanbulsaglik.gov.tr/w/mev/mev_teb/tebl_temel_saglik/belirli_bulasanlar.pdf/
- Topcuoğlu, S., Kırbasoğlu, Ç. ve Güngör N. (2002). Heavy metals in organisms and sediments from Turkish Coast of the Black Sea, 1997-1998. *Environment International*, 106, 1-8. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(01\)00099-X](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(01)00099-X)
- Tria, J., Butler, E.C.V., Haddad, P.R. ve Bowie, A.R. (2007). Determination of aluminum in natural water samples. *Analytica Chimica Acta*, 588(2), 153-165. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.02.048>
- Turan, C., Dural, M., Oksuz, A. ve Oztürk, B. (2009). Levels of heavy metals in some commercial fish species captured from the Black Sea and Mediterranean coast of Turkey. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 82(5), 601-4. <https://doi.org/10.1007/s00128-008-9624-1>
- Tuzen, M. (2009). Toxic and essential trace elemental contents in fish species from the Black Sea Turkey. *Food and Chemical Toxicology*, 47, 1785-1790. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2009.04.029>

- Türkmen, A., Türkmen, M., Tepe, Y. ve Çekiç, M. (2010). Metals in tissues of fish from Yelkoma Lagoon, northeastern Mediterranean. *Environmental Monitoring and Assessment*, 168, 223-230. <https://doi.org/10.1007/s10661-009-1106-3>
- Türkmen, A., Türkmen, M., Tepe, Y. ve Akyurt, İ. (2005). Heavy metals in three commercially valuable fish species from İskenderun Bay, Northern East Mediterranean Sea, Turkey. *Food Chemistry*, 91(1), 167-172. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.08.008>
- Türkmen, A., Türkmen, M., Tepe, Y., Mazlum, Y. ve Oymael S. (2006). Heavy metal levels in Blue Crab (*Callinectes sapidus*) and Mullet (*Mugil cephalus*) in İskenderun Bay (North Eastern Mediterranean, Turkey). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 77, 186-193. <https://doi.org/10.1007/s00128-006-1049-0>
- Türkmen, M., Türkmen, A., Tepe, Y., Ates, A. ve Gökkuş. K. (2008). Determination of metal contaminations in sea foods from Marmara, Aegean and Mediterranean seas: Twelve fish species. *Food Chemistry*, 108(2), 794-800. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.11.025>
- Türkmen, M., Dura, N. (2016). Assessment of Heavy Metal Concentrations in Fish from South Western Black Sea. *Indian Journal of Geo-Marine Sciences*, 45(11), 1552-1559. Erişim adresi: https://www.researchgate.net/publication/311651830_Assessment_of_Heavy_Metal_Concentrations_in_Fish_from_South_Western_Black_Sea
- Türkmen, M., Ögütçü, B. (2020). Assessment of Heavy Metals in Selected Fish Species from Markets in the Black Sea Region of Turkey. *Journal of Anatolian Environmental and Animal Sciences*. 5(4), 636-639. <https://doi.org/10.35229/jaes.811753>
- Uçar, Y. (2020). Elemental Compositions and Fatty Acid Profiles of Bogue Fish (*Boops boops*) From Mediterranean Coast: A Comprehensive Evaluation of the Potential Effects on Human Health. *Biological Trace Element Research*, 196, 272–284. <https://doi.org/10.1007/s12011-020-02069-z>
- Uluozlu, O.D., Tuzen, M., Mendil, D. ve Soylak, M. (2007). Trace metal content in nine species of fish from the Black and Aegean Seas Turkey. *Food Chemistry*, 104, 835-840. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.01.003>
- Varol M. ve Sünbül R.S. (2020). Macro elements and toxic trace elements in muscle and liver of fish species from the largest three reservoirs in Turkey and human risk assessment based on the worst-case scenarios. *Environmental Research*, 184, 109298. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109298>
- Varol, M., Kaçar, E. ve Akın, H. K. (2020). Accumulation of trace elements in muscle, gill and liver of fish species (*Capoeta umbla* and *Luciobarbus mystaceus*) in the Tigris River (Turkey), and health risk assessment. *Environmental Research*, 186, 109570. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109570>
- Welz, B. (2005). High-resolution continuum source AAS: the better way to perform atomic absorption spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381(1), 69–71. <https://doi.org/10.1007/s00216-004-2891-8>
- Yılmaz, F., Ozdemir, N., Demirak, A. ve Tuna, A.L. (2007). Heavy metal levels in two fish species *Leuciscus cephalus* and *Lepomis gibbosus*. *Food Chemistry*, 100, 830-835. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.09.020>