

Antalya Körfezinde Avlanan Bazı Yumuşakçalar ve Karideste Cu, Zn, Pb ve Cd İçeriği*

Meltem YAZKAN, Feramuz ÖZDEMİR, Muharrem GÖLÜKCÜ
Akdeniz Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Antalya - TÜRKİYE

Geliş Tarihi: 30.05.2002

Özet: Bu çalışmada Antalya Körfezinde 2000 yılı Ocak, Şubat ve Mart aylarında avlanan bazı yumuşakça türleri (*Octopus vulgaris*, *Sepia officinalis*, *Loligo vulgaris*) ve karidesin (*Parapenaeus longirostris*) yumuşak dokularında Cu, Zn, Pb ve Cd içeriği belirlenmiştir. Cu içeriği yumuşakçalarda 1,82-6,22 mg/kg, karideste ise 4,24-7,40 mg/kg, Zn içeriği yumuşakçalarda 10,95-21,52 mg/kg ve karideste 11,73-14,27 mg/kg arasında değişmiştir. Ağır metaller arasında insan sağlığı açısından önemli olan Pb ve Cd yumuşakçalarda sırası ile 0,00-0,35 mg/kg ve 0,23-0,72 mg/kg, karideste ise Pb tespit edilemezken Cd 0,26-0,28 mg/kg olarak saptanmıştır. Sonuçlar incelenen türlerde analiz edilen ağır metaller açısından henüz ciddi bir tehlike olmadığını göstermiştir.

Anahtar Sözcükler: Antalya körfezi, yumuşakça, kabuklu, ağır metal

Cu, Zn, Pb and Cd Contents in Some Molluscs and Crustacea Caught in the Gulf of Antalya

Abstract: In this study Cu, Zn, Pb and Cd contents were analysed in 3 molluscs (*Octopus vulgaris*, *Sepia officinalis*, *Loligo vulgaris*) and in one crustacean sample (*Parapenaeus longirostris*) caught in the Gulf of Antalya in January-March 2000. In molluscs, Cu content was determined to be between 1.82 and 6.22 mg/kg, and in crustacea, it was determined to be between 4.24 and 7.40 mg/kg. In the mollusc and crustacea specimens Zn content was 10.95-21.52 mg/kg and 11.73-14.27 mg/kg, respectively. Pb and Cd are the 2 most important heavy metals for human health. Pb content was 0.00-0.35 mg/kg and Cd content was 0.23-0.72 mg/kg in the soft bodies of the mollusc samples. Pb was not found in crustacea. However, the Cd content was between 0.26 and 0.28 mg/kg. The results showed that there was no serious hazard in the samples in terms of the heavy metals analysed.

Key Words: Gulf of Antalya, mollusc, crustacea, heavy metal

Giriş

Nüfus artışı, teknolojinin gelişip yayılması, atıkların çeşitli şekillerde sulara ulaşması ve suların kirlenmesi problemi birçok ülkede olduğu gibi ülkemizde de önemli bir sorun olarak ortaya çıkmaktadır (1).

Kirleticilerin bir bölümünü oluşturan ağır metaller, metal bileşikleri ve çeşitli mineraller göller, nehirler, körfez ve okyanuslar ile bunların sedimentlerinde geniş şekilde yayılmıştır (2). Bu minerallerin söz konusu olan bu yerlerde bulunmasının iki temel kaynağı vardır. Bunlardan birincisi, doğal olarak o yapının bir parçası olmaları; ikincisi ise, insan faaliyetleri sonucunda yoğun olarak üretilip bir şekilde buraya taşınmalarıdır (3).

Deniz eko sistemlerine ulaşan ve çeşitli formlarda bulunan metaller, deniz canlıları tarafından farklı yollarla bünyeye alınır. Bu yollardan biri ortam suyunda bulunan çözünmüş ya da organik moleküllere bağlı iyonların su ile birlikte alınmasıdır. İkincisi ise içinde ağır metal birikmiş besin maddeleri yoluyla gerçekleşir. Metallerin canlı bünyesine alım yollarından bir başkası ise yüzeylerinde ağır metalleri adsorbe etmiş sestonlar yoluyla ya da toksik metal iyonları ile organizmaların ürettiği bazı maddeler arasındaki çekim nedeniyle ortaya çıkan adsorbsiyon şeklinde gerçekleşmektedir (4).

Değişik yollarla canlı bünyesine alınan metal iyonları her organ ve dokuda farklı düzeyde birikmektedir. Canlı bünyesinde çeşitli metabolik olaylara katıldıktan sonra

* Bu çalışma Akdeniz Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir.

vücut dışına atılabilen metallere fizyolojik öneme sahip olanları depolanmaktadır. Eğer bunlar toksik metallere biri ise enzimlerin yapısını bozabilmekte ve bazen de hücre içerisinde özel bir şekilde bağlanarak toksik etkileri ortadan kaldırılmaktadır (5).

Mineral maddelerden bazıları insan ve hayvanlar için esansiyel iken, Cu, Zn, Pb ve Cd gibi bazı ağır metaller belli miktarın üzerinde vücuda alındığı zaman çeşitli sağlık sorunlarına yol açmaktadır. Bu metallere Pb ve Cd çok küçük dozlarda bile organizmalar için toksik etki göstermektedir. Organizmada kalsiyum ve demir eksikliğinde Pb emilimi artarken, kalsiyum eksikliğinde Cd emilimi de artmaktadır. Pb etkisini en fazla merkezi sinir sistemi ve böbrekler üzerinde gösterirken, Cd böbrek ve karaciğer üzerinde tahribata neden olmaktadır. Ayrıca Cd kemik kırılması ve şiddetli kemik ağrılarına sebep olmaktadır. Cu'nün bünyeye fazla alınması Wilson hastalığı, böbrek bozuklukları ve nörolojik bozukluklara, Zn ise gastrointestinal bozukluklara yol açmaktadır. Bu ve buna benzer sağlık sorunlarına neden olmasından dolayı bu ağır metallerin gıdalardaki miktarı belli limitlerle sınırlandırılmıştır. Bu ağır metallere Cu, Zn, Pb ve Cd için yumuşakçalarda kabul edilebilir maksimum miktar sırası ile 20 mg/kg, 50 mg/kg, 1 mg/kg ve 0,1 mg/kg, kabuklular için ise 20 mg/kg, 50 mg/kg, 2 mg/kg ve 1 mg/kg olarak belirtilmiştir (6,7).

Akdeniz körfezinde genelde kirleticilerin en büyük kaynağını, tarımsal faaliyetler meydana getirmekte ve denize taşınmaları akarsularla olmaktadır (8).

Deniz kirliliği ekolojik dengeyi bozmanın ötesinde deniz kaynaklı gıdaları da etkilemektedir. Denizlerin kirlilik kaynağı ve düzeylerine göre deniz canlıları bünyelerinde farklı oranlarda ağır metal biriktirmektedir. Bu konuda ülkemizde araştırmalar yapılmakta ise de henüz yeterli seviyede değildir.

Bu çalışmada, Antalya Körfezinde Ocak, Şubat ve Mart 2000 tarihlerinde avlanan üç tür yumuşakça ve karidesin Cu, Zn, Pb ve Cd içeriği analiz edilerek körfezdeki ağır metal kirlilik düzeyinin ve insan gıdası olan bazı türlerin bu metaller açısından durumunun belirlenmesi hedeflenmiştir.

Materyal ve Metot

Materyal

Araştırmada kullanılan 3 tür yumuşakça *Octopus vulgaris* (ahtapot), *Sepia officinalis* (sübye), *Loligo*

vulgaris (kalamar) ve bir kabuklu olan *Parapenaeus longirostris* (karides), örnekleri Antalya Körfezi'nde avcılık yapan balıkçılardan temin edilmiştir. Antalya Körfezi oldukça geniş bir bölge olduğundan örnekler sadece Kemer ve Manavgat arasında kalan Liman bölgesinde avcılık yapan balıkçılardan temin edilmiştir. Örnekler her türden en az 20 birey olacak şekilde Ocak, Şubat ve Mart ayında olmak üzere üç kez her ayın ilk haftasında alınmış ve bekletilmeden analizin gerçekleştirileceği laboratuvara getirilmiştir. Plastik torbalar içine konulan örnekler derin dondurucuda (-18 °C) analiz edilinceye kadar saklanmıştır.

Metot

Metal İyonu İçeriğinin Belirlenmesi: Analizi yapılacak örnekleri temsil eden bireyler rastgele iki gruba ayrılmış ve her grubu oluşturan bireylerden 10'ar g örnek alınıp karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Bu yumuşak doku örneğinden 5'er g porselen krozeye tartılmış ve 550 ± 10 °C'de kül fırınında beyaz kül elde edilinceye kadar yakılmıştır. Krozeler desikatöre alınıp soğutulduktan sonra üzerine 1-2 ml nitrik asit konulup külün çözünmesi sağlanmıştır. Ardından karışıma 5-10 ml saf su eklenerek, 50 ml'lik ölçü balonuna külsüz filtre kağıdından (Whatman 42) süzülerek aktarılmıştır. Süzüntü destile su ile hacmine tamamlanmıştır. Cu, Zn ve Cd miktarları atomik absorpsiyon spektrofotometresinde (Varian Spektra A-400) sırasıyla 324,7 nm, 213,9 nm ve 228,8 nm dalga boylarında absorbanslarının okunması ile tespit edilmiştir. Kurşun içeriği analizi için ise hazırlanan 50 ml'lik örnek 125 ml'lik ayırma hunisine aktarılmış, üzerine örnekte bulunan kurşunla kompleks oluşturması için 2 ml izobütil metil keton eklenerek kurşunun izobütil metil keton fazına geçmesi sağlanmıştır. Bu fazdaki Pb miktarı atomik absorpsiyon spektrofotometresinde 283,3 nm dalga boyunda okunmuştur (9). Sonuçlar yağ ağırlık üzerinden verilmiştir.

İstatistiksel Analiz: Araştırma tesadüf parsellerinde faktöriyel düzende iki tekerrürlü olarak yürütülmüştür (10). Araştırma sonuçlarından elde edilen veriler SAS paket programı kullanılarak varyans analizine tabi tutulmuştur. Farklılığı araştırılan grupların saptanmasında Duncan çoklu karşılaştırma testi kullanılmıştır.

Bulgular

Yumuşakçalar (ahtapot, sübye ve kalamar) ve karideste bulunan Cu, Zn, Pb ve Cd miktarlarına ait

varyans analiz sonuçları Tablo'da verilmiştir. Örneklere ait ortalama Cu, Zn, Pb ve Cd miktarı Şekil 1'de, değerlerin avlama zamanına göre değişimi ise Şekil 2 ve 3'de gösterilmiştir.

Elde edilen ağır metal içeriği ortalamalarına uygulanan varyans analizi sonuçlarına göre yumuşakçalar ve karidesin Cu içeriği üzerine tür, avlama zamanı ve tür x avlama zamanının önemli ($P < 0,01$, $P < 0,05$) düzeyde etkisi olmuştur. Karides ortalama 5,72 mg/kg Cu değeri ile sübye, kalamar ve ahtapotun daha yüksek Cu içeriğine sahiptir ($P < 0,05$). Yumuşakçalar içinde ise sübye ortalama 4,13 mg/kg Cu içeriği ile diğer yumuşakçalardan daha yüksek miktarda Cu içermektedir (Şekil 1).

Yumuşakçalar ve karides örneklerine ait Cu içerikleri ortalamaları Ocak ayından Mart ayına doğru bir artış

göstermiş olup bu değerler arasındaki farklılık istatistiksel olarak önemli ($P < 0,05$) bulunmuştur. Ocak, Şubat ve Mart aylarında örneklerin ortalama Cu içerikleri sırası ile 2,47 mg/kg, 3,44 mg/kg ve 4,57 mg/kg olarak tespit edilmiştir (Şekil 2). Avlama zamanına bağlı olarak karides ve yumuşakçaların Cu içeriğindeki değişimler Şekil 3'te gösterilmiştir. Yumuşakçalar ortalama 2,74 mg/kg, karides 5,73 mg/kg Cu içermektedir.

Araştırmada kullanılan ahtapot, sübye ve kalamarın yumuşak dokularında belirlenen ortalama Zn içeriği 15,30 mg/kg iken, karideste bu değer 12,66 mg/kg'dır (Şekil 1).

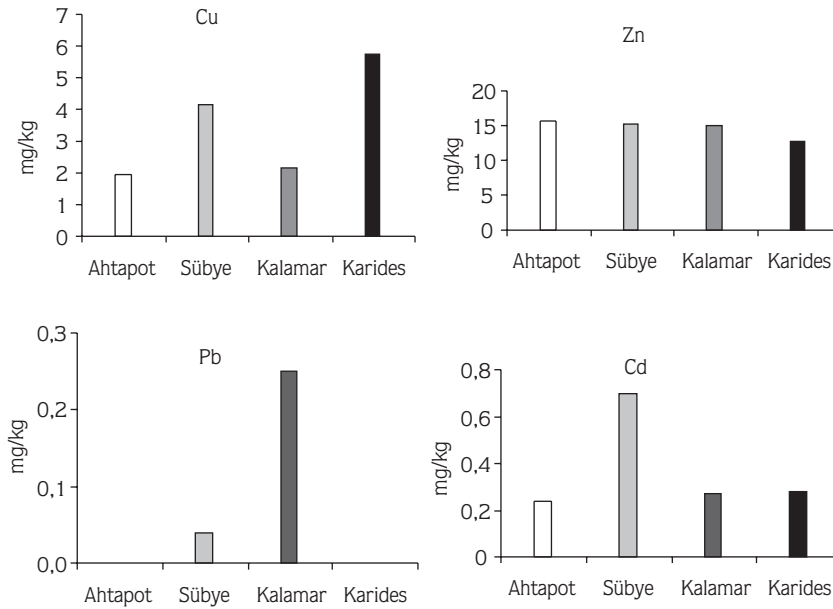
Yumuşakça ve karidesin Zn içeriği üzerine türün ve avlama döneminin etkisi varyans analizi sonuçlarına göre

Tablo. Yumuşakçalar ve karideste belirlenen Cu, Zn, Pb ve Cd miktarlarının varyans analizi sonuçları.

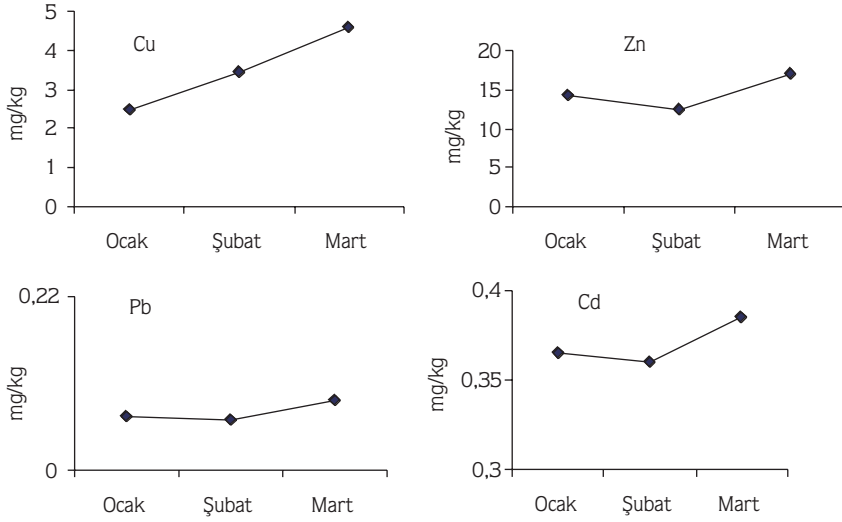
Varyans Kaynağı	SD	Cu		Zn		Pb		Cd	
		KO	F	KO	F	KO	F	KO	F
Tür	3	19,31	28,29**	10,96	7,33**	0,09	22,09**	0,30	27,04**
Avlama Zamanı	2	4,28	6,27*	54,81	36,64**	0,13	32,35**	0,02	1,38
Tür x Avlama Zamanı	6	4,20	6,16*	6,85	4,58*	0,09	22,09**	0,02	1,64
Hata	12	0,68		1,50		0,00		0,01	

** : $P < 0,01$

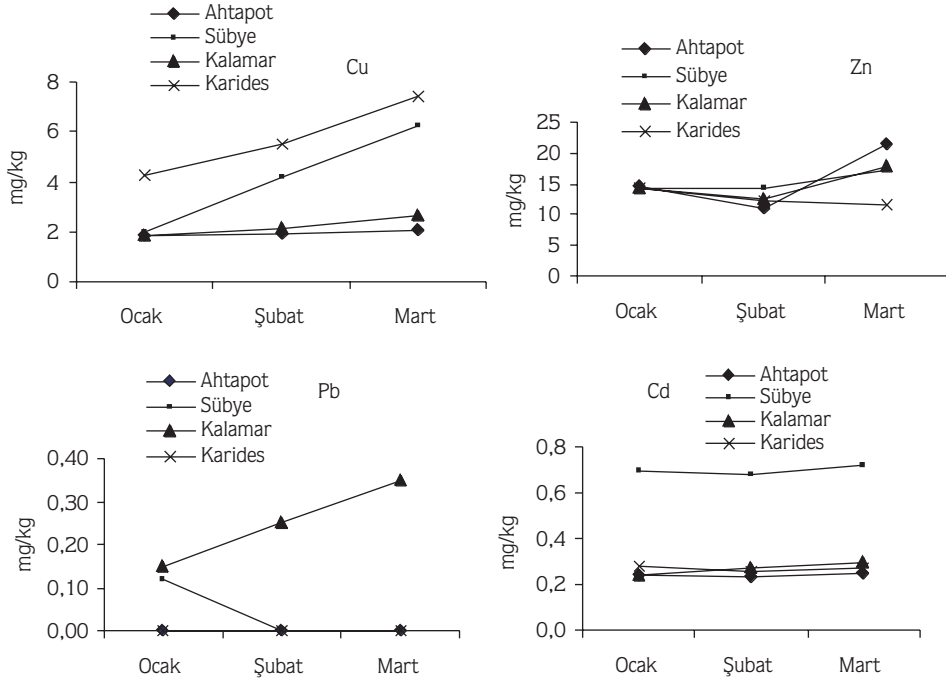
* : $P < 0,05$



Şekil 1. Yumuşakçalar ve karideste bulunan ortalama Cu, Zn, Pb ve Cd miktarları.



Şekil 2. Yumuşakça ve karidesin ortalama Cu, Zn, Pb ve Cd içeriğinin avlama zamanına göre değişimi.



Şekil 3. Yumuşakça ve karidesin her birine ait ortalama Cu, Zn, Pb ve Cd miktarlarının av zamanına göre değişimi.

önemli ($P < 0,01$) bulunmuştur. Tür X avlama zamanı interaksyonu da $P < 0,05$ düzeyinde önemlidir. Ancak Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları Zn içeriğinin yumuşakçalar arasında önemli ($P > 0,05$) farklılık göstermediğini, karidesin Zn içeriğinin yumuşakçaların Zn

içeriğinden önemli ($P < 0,05$) düzeyde farklı olduğunu göstermiştir.

Avlama zamanına bağlı olarak belirlenen yumuşakça ve karidesin ortalama Zn içerikleri arasındaki farklılık ise önemli ($P < 0,05$) olmuştur. Şubat ayında avlanan

ahtapot, sübye, kalamar ve karides örneklerinin Zn içeriği ortalama 12,48 mg/kg değeri ile en düşük düzeyde belirlenirken Mart ayında bu değer 17,12 mg/kg ortalama değere ulaşmıştır (Şekil 2 ve 3).

Bu çalışmada incelenen karideste ve yumuşakçalardan biri olan ahtapot örneklerinde kullanılan metot ve enstrümanlarla Pb analiz edilememiştir. Yine diğer bir yumuşakça olan Sübye örneklerinin de Şubat ve Mart 2000 ayında avlanılanlarında Pb analiz edilemezken, Ocak 2000'de avlanan Sübye örneğinde 0,12 mg/kg düzeyinde Pb belirlenmiştir. Kalamar örnekleri ise bu iki yumuşakçaya nazaran daha yüksek oranda Pb içermektedir.

Araştırmada incelenen yumuşakçaların yumuşak dokularında belirlenen ortalama Cd içeriği Pb içeriğinden çok daha yüksek düzeyde bulunmuştur. Özellikle sübye ortalama 0,70 mg/kg Cd içeriği ile dikkat çekmiştir (Şekil 1). Yumuşak dokularda ortalama Cd içeriği ahtapot ve kalamar örneklerinde sırası ile 0,24 ve 0,27 mg/kg olarak tespit edilmiştir (Şekil 1). Karides örneklerinde de Cd içeriği ortalama 0,27 mg/kg değeri ile yumuşakça örneklerine yakın düzeyde bulunmuştur. Yumuşakça ve karides örneklerinin Cd içeriği üzerine türün istatistiksel olarak önemli ($P < 0,01$) etkisi olduğu görülmüştür. Ancak varyans analizi sonuçları yumuşakça ve karidesin yumuşak dokularında belirlenen Cd miktarı üzerine avlama zamanının ve tür x avlama zamanı interaksyonunun etkisinin önemli ($P > 0,05$) olmadığını göstermiştir.

Tartışma

Karidesin Cu içeriğinin yumuşakçaların Cu içeriğinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Farklılık türlerin biyolojik özelliklerinden, yaşam çevrelerinden, beslenme şekillerinden ve her birinin aynı metali farklı şekillerde biriktirmesinden kaynaklanabilmektedir.

Emre (11) Gemlik Körfezinde avlanan midyelerde (*Mytilus galloprovincialis*) Cu miktarını 0,51-4,43 µg/g arasında bulmuştur. Seyhan Nehri'nden yakalanan *Cyprinus carpio*, *Barbus capito* ve *Chondrostoma regium*'un Cu içeriklerinin araştırıldığı diğer bir çalışmada, bunların Cu içeriklerinin karaciğerde 5,91-201,1 µg/g arasında ve kas dokusunda 3,27-7,35 µg/g arasında değiştiği tespit edilmiştir (12). Elde edilen sonuçların bu iki araştırma bulguları ile gösterdiği farklılığın temel kaynağı örneklerin ve örneklerin alındığı bölgelerin farklı olmasıdır.

Yumuşakça ve kabuklularda Cu ve Zn birikimi karşılaştırıldığında tamamen zıt bir durum ortaya çıkmaktadır. Karidesin Cu içeriği yumuşakçalardan yüksek iken Zn içeriği oldukça düşüktür (Şekil 1).

Japonya'da Pasifik kıyılarında yakalanan dört tür yumuşakçada (*Monodonta labio*, *Chlorostoma lischkei*, *Chlorostoma xanthostigma* ve *Omphalius pfeifferi*) Zn düzeylerinin belirlendiği bir çalışmada, *Monodonta labio*'nun kuru ağırlık üzerinden $135 \pm 25,6$ mg/kg, *C. lischkei*'nin $195 \pm 23,8$ mg/kg, *C. xanthostigma*'nın $238 \pm 29,3$ mg/kg ve *O. pfeifferi*'nin $244 \pm 17,2$ mg/kg Zn içerdiği saptanmıştır (13).

Yumuşakça örneklerinin Pb içeriğinin düşük olması yumuşakçaların önemli bir özelliği olarak ortaya çıkmaktadır. Bu çalışmada kabukluları temsilen incelenen karideste Pb analiz edilememiştir.

İncelenen ahtapot, sübye ve kalamarın yumuşak dokularında belirlenen ortalama Cd içeriği Pb içeriğinden daha yüksek düzeyde bulunmuştur.

Dört tür yumuşakçada (*M. labio*, *C. lischkei*, *C. xanthostigma* ve *O. pfeifferi*) Cd düzeylerinin belirlendiği bir çalışmada, *M. labio*'nun kuru ağırlık üzerinden $0,614 \pm 0,291$ mg/kg, *C. lischkei*'nin $1,04 \pm 0,284$ mg/kg, *C. xanthostigma*'nın $0,680 \pm 0,443$ mg/kg ve *O. pfeifferi*'nin $0,883 \pm 0,161$ mg/kg Cd içerdiği saptanmıştır (13). Bu değerler bulgularımızla paralellik göstermektedir.

Bir başka araştırmacı ise kabukluların yaş ağırlık üzerinden kas dokusunda Cd içeriğinin 0,03-13,0 mg/kg, yumuşakçaların ise tüm yumuşak dokusunda 0,01-140 mg/kg arasında değişim gösterdiğini belirtmiştir (14).

Çalışmada elde edilen sonuçlara göre incelenen yumuşakçalar ile karidesin Zn ve Cd içeriği açısından zengin olduğu söylenebilir. Nitekim bazı araştırmacılar pek çok biyolojik materyalin denizlerdeki ağır metal kirliliğini gösterme açısından uygun olmadığını ve araştırmalarla denizlerin kirlilik düzeylerini daha iyi gösterebilecek indikatör canlıların saptanması gerektiğini belirtmektedirler (13). Bu bakımdan, herhangi bir su ortamının Zn ve Cd açısından kirlilik düzeyini belirlemede ahtapot, sübye, kalamar ve karidesin indikatör canlılar olabileceği düşünülebilir.

Bu konuda yapılan bir çok çalışmada organizmadaki metallerin birikimi üzerine konsantrasyon, suyun sıcaklığı, tuzluluğu, derinliği yanında canlının türü, cinsiyeti, boy ve ağırlığı ile yaş etkili faktörlerdir (15,16).

Elde edilen sonuçlar incelenen türlerde analiz edilen ağır metaller açısından Cd dışında Gıda Kodeksi'nde belirlenen limitlere göre bir tehlikenin olmadığını göstermiştir. Cd içeriği ise karideste Gıda Kodeksi'nde

belirtilen limitin altında iken yumuşakçalarda yüksek bulunmuştur. Antalya Körfezi'ni kirleten Cd'un bölgede yapılan intensif tarıma dayalı gübre ve zirai ilaç kullanımından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Kaynaklar

1. Çevre Bakanlığı: Çevre Notları T.C. Çevre Bakanlığı Yayını. Ankara, 62, 1998.
2. Bryan, G.W., Uysal H.: Heavy Metals in Burrowing Bivalve *Scrobicularia plana* from The Tamar Estuary in Relation to Environmental Levels. J. Marine Biol. Assoc. U.K. 1978; 58: 89-108.
3. Chow T.J., Snyder, H.G., Snyder C.B.: Mussel as Indicator of Lead Pollution. Sci. Total Environ. 1976; 6: 55-63.
4. Merlini, M.: Some Considerations on Heavy Metals in the Marine Hydrosphere and Biosphere. Thal. Jugoslavica. 1980; 16: 367-376.
5. George, S.G.: Correlation of Metal Accumulation in Mussels. The Mechanisms of Uptake Metabolism and Detoxification. A Review. Thal. Jugoslavica. 1980; 4: 347-365.
6. Vural, N.: Toksikoloji. Ankara Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Yayın No: 73, Ankara, 659, 1996.
7. Robinson, C.H., Lawyer, M.R., Chenoweth, W.L., Garwick, A.E.: Normal and Therapeutic Nutrition. 7th Edition, Macmillan Publishing Company, New York, 228, 1986.
8. Türkiye Çevre Vakfı: Türkiye'nin Çevre Sorunları. Türkiye Çevre Vakfı Yayını: 49, Ankara, 336, 1987.
9. TOKİGM: Gıda Maddeleri Muayene ve Analiz Yöntemleri Kitabı. Tarım, Orman ve Köy İşleri Genel Müdürlüğü Yayın: 65, Ankara, 433, 1983.
10. Düzgüneş ,O., Kesici, T., Kavuncu, O., Gürbüz, F.: Araştırma ve İstatistik Metotlar II. Ankara Üniv. Ziraat Fak. Yayınları: 1021, Ankara, 229, 1987.
11. Emre, Y.: Gemlik Körfezindeki Midyelerde (*Mytilus galloprovincialis*) Bazı Ağır Metallerin Düzey ve Dağılımlarının Araştırılması. Selçuk Üniv. Sağlık Bil. Enst., (Yüksek Lisans Tezi), Konya, 45, 1987.
12. Canlı, M., Ay, Ö., Kalay, M.: Levels of Heavy Metals (Cd, Pb, Cu, Cr And Ni) in Tissue of *Cyprinus carpio*, *Barbus capito* and *Chondrostoma regium* from the Seyhan River. Turkey. Tr. J. of Zoology. 1998; 22: 149-157.
13. Ikuta, K.: Comparisons of Some Heavy Metal Contents Among Four Herbivorous Gastropod Mollusks in the Same Family. Bull. Fac. Agric., Miyazaki Univ. 1990; 37: 21-28.
14. Frazier, J. M.: Bioaccumulation of Cadmium in Marine Organisms. Environ. Hlth. Perspect. 1979; 28: 75-79.
15. Ikuta, K.: Distribution of Heavy Metal in Female and Male of a Whelk *Ampullacea perryi*. Bull. Fac. Agric., Miyazaki Univ. 1986; 33: 12-18.
16. Ikuta, K., Morikava, A.: Estimates for Depuration Periods of Cu, Cd and Zn in a Pacific Oyster under Field Conditions. Bull. Fac. Agric., Miyazaki Univ. 1991; 38: 1-12.