

Van Gölü'nden Avlanan İnci Kefali Örneklerinde Arsenik Düzeyleri

Ali BİLGİLİ, Ender YARSAN

Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi, Toksikoloji ve Toksikoloji Anabilim Dalı, Ankara-TÜRKİYE

İdris TÜREL

Yüzüncü Yıl Üniversitesi Veteriner Fakültesi, Farmakoloji ve Toksikoloji Anabilim Dalı, Van-TÜRKİYE

Geliş Tarihi: 08.10.1997

Özet: Bu çalışmada Van Gölü'nün başlıca su ürünü konumundaki inci kefali (*Chalcarburnus tarichii*, Pallas 1811) örneklerinde arsenik kalıntılarına bağlı kirlenme düzeyi araştırıldı.

Bu amaçla, 1.1.1994 ve 1.1.1995 tarihleri arasında dört mevsimi temsil edecek şekilde toplanan 120 adet örnek alındı.

Örneklerdeki organik madde kısmı magnezyum oksit-magnezyum nitrat karışımı ile kuru külleştirmeye yakıldıktan sonra, arsenik düzeyleri gümüş dietilditiyokarbamat ile spektrofotometrik olarak ölçüldü. Araştırmada analiz materyalini oluşturan 120 adet balık örneğinde gerçekleştirilen kalıntı analizleri sonucunda 0.009-0.347 (Ortalama 0.051 ± 0.046) ppm düzeylerinde arsenik kalıntısı saptandı.

Analiz bulgularının literatür verileri ışığında değerlendirilmesi sonucunda, karasal kaynaklı arsenik kirlenmelerinin yansıması olarak, inci kefali balıklarında ölçülen arsenik düzeylerinin bu tür besinlerde bulunmasına izin verilen 1.0 ppm'lik düzeyden daha aşağıda bulunmakla insan sağlığı açısından herhangi bir risk taşımayacağı sonucuna varıldı.

Anahtar Sözcükler: Van Gölü, inci kefali, arsenik.

Arsenic Residues in Grey Mulletts Caught in Lake Van

Abstract: In this study, pollution caused by arsenic residues in grey mullets (*Chalcarburnus tarichii*, Pallas 1811) living in Van Lake were investigated.

A Total 120 samples, from the four seasons from 01.01.1994 to 01.01.1995 were collected.

The organic parts of the muscles were washed with a mixture of magnesium oxide and magnesium nitrate according to the dry ash method and arsenic residues were measured by silver diethyl dithiocarbamate in a spectrophotometer. By analyzing the 120 fish samples, arsenic residues were calculated to be 0.009 - 0.347 ppm (average 0.051 ± 0.046).

In light of these results as the arsenic residues in grey mullets were below the level of 10 ppm, the accepted limit, it was concluded that arsenic intoxication poses no risk to human health.

Key Words: Lake Van, grey mullet, arsenic.

Giriş

Arsenik, evcil hayvanlarda sık sık zehirlenmelere neden olan metallere birisidir. Bunun başlıca nedeni, organik ve inorganik bileşikler halinde insektisid, herbisid ve akarasid olarak zirai mücadelede, boya endüstrisi, seramik ve süs kağıtcılığında ayrıca kanatlı besiciliğinde geniş çapta kullanılması ve benzeri preparatların yapımında da etkin madde olarak değerlendirilmesidir (1, 2, 3).

Arsenik, gerek saf ve gerekse diğer maden filizleriyle kombine olmuş halde doğada yaygın şekilde bulunur ve bu şekliyle de kolaylıkla su, bitki ve dolayısıyla gıdalara geçebilir. Bu metalin başlıca doğal kaynakları olarak miskipel veya arsenikli pirit ($FeS_2 \cdot FeAs_2$), arsenik

sülfürlerinden realgar (As_2S_2) veya orpimet (As_2S_3), önemlidir. Çevrede bulunan arsenikli artıklar doğal koşullara çok dayanıklı olduğundan, kalıcı kirlenmelerin ortaya çıkması kaçınılmazdır. Diğer taraftan arsenik, yer kabuğunun oluşumuna katılan temel elementlerden biri olması nedeniyle toprak, su ve tüm canlılar ile besin maddelerinde doğal olarak belli düzeylerde bulunur. Ekilebilir topraklarda 0.5-100 ppm arasında değişir. Bununla birlikte, 2 mg/kg'dan fazla arsenik içeren gıdalar ile, 0.2 mg/L'den fazla arsenik içeren suların tüketilmesi, özellikle yenilebilir dokularda bu metalin birikimine neden olacağından tehlikeli kabul edilmektedir (1-6).

Arsenik bileşiklerinin çoğunlukla kokusuz, tatsız ve kolaylıkla diğer ilaçlarla karıştırılabilir görünümde olması,

endüstriden sağaltıma ve tarımsal savaşa kadar yaygın bir kullanım alanı bulmuş olması, bu bileşiklerle zehirlenmelerin yaygınlığını ve sıklığını kolayca açıklar. Ayrım göstermeksizin tüm canlılar üzerinde toksik etkili olan arsenik genellikle elementer, üç ve beş değerli bileşikler halinde bulunur. Zehirlilikleri vücutta bulunma ve atılma süresiyle yakından ilişkilidir. Genellikle zehirlilikleri As^{+3} , As^{+5} , R-As-X sırasını izleyerek azalır. Etki mekanizması, kükürt ihtiva eden değişik enzimlerle reaksiyona girmesine bağlanmaktadır. Evcil hayvanlarda zehirlenme riski yaratması bakımından en tehlikeli arsenik preparatlarının başında herbisidler, sinek kovucular ve banyo sıvısı olarak hazırlanan ektoparazit ilaçları gelir. Çünkü bu preparatlardaki arsenik bileşikleri genel olarak çözünebilir şekildedir (2, 3, 7).

Van Gölü ülkemizin en büyük gölüdür. Göl ortamına uyabilen ve gölde yaşayan tek balık türü ise inci kefalidir. Her yıl bu gölden 10-12 bin tonun üzerinde balık avlanmakta ve tüketime sunulmaktadır. Devlet İstatistik Enstitüsü'nün 1989 yılı kayıtlarına göre içsu ürünlerinin türlere göre dağılımında, sazan balığından sonra (%49.92), inci kefali ikinci sırada (%23) yer almaktadır (8, 9). Bu çalışmada, bölge ve ülkemiz balıkçılığındaki yerine yukarıda kısaca değinilen inci kefali balığı örneklerinde arsenik kalıntı düzeylerinin belirlenmesi ve halk sağlığı yönünden değerlendirilebilmesi amaçlanmıştır.

Materyal ve Metod

Materyal

Çalışmada materyal olarak Van Gölü'nden avlanan 120 adet inci kefali kullanıldı. Materyal 1.1.1994 ile 1.1.1995 tarihleri arasında mevsimsel bir periyot dahilinde 4 mevsimi temsil edecek şekilde ve her dönem için de 30'ar adet olmak üzere toplandı. Örnekler, polietilen torbalar içinde taşınarak A.Ü.Veteriner Fakültesi Farmakoloji ve Toksikoloji Anabilim Dalı'na getirildi ve analiz zamanına kadar -20 °C'de derin dondurucuda, muhafaza edildi. Balıklar boy ve ağırlıklarına göre gruplandırıldı.

Metal	Mevsim İlkbahar (n = 30)	Yaz (n = 30)	Sonbahar (n = 30)	Kış (n = 30)
Arsenik	0.048±0.068 (0.009-0.347)	0.055±0.034 (0.009-0.166)	0.054±0.043 (0.009-0.166)	0.047±0.034 (0.009-0.147)

Metod

Örneklerdeki arsenik miktarının belirlenmesi George ve ark. (10) tarafından bildirilen gümüş dietilditiyokarbamat spektrofotometrik yöntemiyle yapıldı. Bu amaçla önce balıkların iç organları çıkartılarak uzaklaştırıldı ve karkas kısmı toplandı. Daha sonra örneklerin organik maddeleri 550 °C'de magnezyum nitrat (Merck 5854) ve magnezyum oksit (Merck 5865) karışımında 4 saat süreyle külleştirildi. Bu şekilde kuru külleştirmeden sonra elde edilen kül 6 N HCl yardımıyla arsin jeneratörüne aktarıldı. Jeneratörde oluşan arsin gazı gümüş dietilditiyokarbamat çözeltisi içinde toplanarak, oluşan renkli çözeltinin absorpsiyonu 550 nm dalga boyunda, ayıraç körüne karşı okundu. Örneklerin arsenik düzeyleri önceden hazırlanan standart eğri ile karşılaştırılarak ppm olarak belirlendi.

Çalışma sonunda elde edilen verilerin istatistiksel değerlendirilmesi SPSS Release 5.0.1 bilgisayar programı ile yapıldı. Bu kapsamda olmak üzere, aritmetik ortalama, standart sapma, en alt ve en üst değerler ayrıca gruplar arasındaki farklılıkları tesbit etmek için de tek yönlü varyans analizleri yapıldı.

Bulgular

Çalışma sonucunda analiz edilen 120 balık örneğinde arsenik düzeyi genel ortalama şeklinde (ppm cinsinden) 0.051 ± 0.046 (0.009-0.347) olarak tesbit edildi. Bu genel değerlendirmenin yanı sıra mevsimsel değişiklikleri gösteren sonuçlar Tablo 1'de; balıkların boylarına ve ağırlıklarına göre yapılan sınıflandırma sonucunda elde edilen sonuçlar ise Tablo 2 ve Tablo 3'te verildi.

Buna göre mevsimler yönünden inci kefali örneklerindeki arsenik düzeyleri; ilkbaharda 0.048 ± 0.068 , yazın 0.055 ± 0.034 , sonbaharda 0.054 ± 0.043 ve kışın 0.047 ± 0.034 ppm olarak tesbit edildi. İstatistiksel yönden gruplar arasında önemli bir farklılık saptanmadı ($p < 0.05$).

Tablo 1. Mevsimlere göre inci kefali örneklerindeki arsenik düzeyleri (ppm olarak).

Tablo 2. Boylarına göre inci kefali örneklerindeki arsenik düzeyleri (ppm olarak).

Boy	Boy 16-18 cm (n=44)	Boy 19-21 cm (n=56)	Boy 22 cm ve üzeri (n=20)
Metal			
Arsenik	0.024±0.016 (0.009-0.064)	0.054±0.033 (0.009-0.166)	0.105±0.072 (0.018-0.347)

Tablo 3. Ağırlıklarına göre inci kefali örneklerindeki arsenik düzeyleri (ppm olarak).

Ağırlık	Ağırlığı 30-50 g (n=37)	Ağırlığı 51-70 g (n=56)	Ağırlığı 71 g ve üzeri (n=27)
Metal			
Arsenik	0.025±0.014 (0.009-0.055)	0.044±0.032 (0.009-0.166)	0.094±0.061 (0.018-0.347)

Boylarına göre yapılan değerlendirmede ise, boyu 16-18 cm arası olanlarda 0.024±0.016, boyu 19-21 cm olanlarda 0.054±0.033 ve boyu 22 cm ve üzerinde olanlarda da 0.105±0.072 ppm olarak arsenik tesbit edildi. İstatistiki yönden ise gruplar arasında önemli bir farklılık saptanmadı ($p<0.05$).

Ağırlıklarına göre yapılan değerlendirmede elde edilen sonuçlar Tablo 3'te verildi. Buna göre, 30-50 g arasında olanlarda 0.025±0.014, 51-70 g arası olanlarda 0.044±0.032 ve 71 g ve üzeri olanlarda da arsenik düzeyleri 0.094±0.061 ppm olarak ölçüldü. İstatistiki yönden gruplar arasında önemli bir farklılık saptanmadı ($p<0.05$).

Tartışma

Arsenik yer kabuğunun oluşumuna katılan temel elementlerden birisi olduğundan tüm bitki ve canlılarda belirli oranlarda bulunur. Bitkiler, tahıllar ve çevrede bulunan arsenik miktarı ile bunların yansması olarak, insan ve hayvan dokularında karşılaşılan kalıntı düzeylerinin çevre ve besin kirlenmesi ile yakın ilgisi vardır. Çünkü çevre ve besin zincirinde görülen artıklar kolaylıkla canlılara yansiyabilmektedir. Nitekim endüstriyel faaliyetler ve tarımsal savaş uygulamalarının neden olduğu çevre ve besin kirlenmeleri sonucunda sağlıklı insan ve hayvanlara yansıyan arsenik ve diğer kirlenmelerin yoğunluğunun giderek arttığı bilinmektedir. Bütün bu durumlardan dolayı, arsenik günümüzde oldukça sık ve ciddi zehirlenmelere neden olan

elementlerden birisidir. Hayvanlarda görülen zehirlenmeler akut ve kronik karakterde olmak üzere ölüm olaylarına, ayrıca verim düşüklüğü, büyüme ve gelişmede gerilik ve bunlara bağlı olarak da büyük ölçüde ekonomik kayıplara yol açmaktadır (1, 2, 3, 6).

Van Gölü ülkemizin en büyük gölü olmasının yanı sıra; hızlı bir şekilde fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik kirlenme ile de karşı karşıyadır. Evsel atıklara ilave olarak tarım alanlarında hastalıklarla mücadele için kullanılan ilaçların kalıntıları, sulama ve yağmur suları ile göle taşınmaktadır. Gölün bu şekilde hızla kirlenmesine karşın bu ortamda yaşayan tek balık türü olan inci kefali'ne de bu olumsuz etkilerin yansması kaçınılmaz olmaktadır. Bu balık türünün özellikle yöre halkının besin ihtiyacının karşılanmasında önemli bir yerinin olması, diğer taraftan ülkemiz balıkçılığında da inci kefalinin sazandan sonra en fazla avlanan ikinci balık türü olması nedeniyle bu konuda yapılan çalışmalar da önem taşımaktadır (8, 9). Bu güne kadar ülkemizde diğer evcil hayvanlarda arsenikle zehirlenme olaylarına ilişkin bilgi olmadığı gibi; özellikle bu balık türü üzerinde de arsenik düzeyleri yönünden yapılmış bir çalışmaya rastlanamamıştır.

Ülkemizde arsenik ile ilgili çalışmalar daha çok yem ve yem hammaddelerindeki düzeylerin tespit edilmesi, iç organlardaki düzeylerinin belirlenmesi ve biyolojik materyallerdeki miktarlarının saptanmasına yönelik olmuştur. Bu bağlamda; Kaya ve Yavuz (11) tarafından yapılan çalışmada yem ve yem ham maddelerindeki arsenik düzeyleri tesbit edilmiş, 34'ü karma yem ve 13'ü de yem ham maddesi olan toplam 47 örnekteki arsenik düzeylerinin normal değerler arasında olduğu belirlenmiştir. Doğan ve Liman (12) tarafından yapılan çalışmada ise toplam 160 adet yem ve yem hammaddesi analiz edilmiş ve yine arsenik miktarlarının normal sınırlar içerisinde olduğunu tespit etmişlerdir. Kaya ve ark. (13) tarafından yapılan çalışmada ise sığırların et ve bazı iç organlarındaki arsenik düzeyleri araştırılmıştır. Bu çalışma sonucunda karaciğer ve dalak örneklerinin %90'ındaki kas ve böbrek örneklerinin %76'sındaki arsenik düzeyinin bu tür besinlerde bulunmasına izin verilen 0.25 ppm'lik düzeyden fazla olduğu sonucuna varmışlardır. Şanlı ve Kaya tarafından yapılan çalışmada (14) biyolojik materyallerdeki arsenik düzeyleri incelenmiştir. Çeşitli doku, organ ve içeriklerde farklı düzeylerde arsenik tespit edilirken analize tabi tutulan dört adet balık örneğinde arsenik varlığı saptanamamıştır. Yine Kaya tarafından yapılan bir çalışmada (15) arsenik

miktarı yönünden analiz edilen biyolojik materyallerde bu metalin genellikle normal değerleri arasında olduğu belirlenmiştir. Buraya kadar sıralanan ve ülkemizde yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde gerek yem ve yem ham maddelerindeki ve gerekse iç organlardaki ve biyolojik materyallerdeki arsenik düzeylerinin çoğunlukla normal sınırlar içerisinde olduğu görülmüştür.

Ülkemizde balık türlerinde arsenik düzeylerinin tespit edilmesine yönelik çalışma olmamasına karşın, yurt dışında bu konudaki çalışmalar da fazla sayıda değildir. Bebbington ve ark. (16) tarafından yapılan bir çalışmada Avusturalya'da 9 balık türünde çeşitli ağır metaller yanında arsenik düzeyleri de tesbit edilmiştir. Bu çalışma sonucunda söz konusu 9 balık türünde arsenik düzeyleri 0.1-4.4 ppm arasında (ortalama 1.5 ppm) belirlenmiştir. Galindo ve ark. (17) tarafından yapılan çalışmada ise Kalifornia Körfez'inden avlanan farklı balık türlerindeki arsenik ve selenyum düzeyleri araştırılmıştır. Arsenik yönünden yapılan değerlendirmede bu metalin mayıs ayında 6.58-53.4 µg/g arasında olduğu tespit edilmiştir. Kasım ayında yapılan değerlendirmede ise arsenik miktarının azaldığı belirlenmiş ve 6.71-24.8 µg/g arasında saptanmıştır. Vos ve Hovens tarafından yapılan çalışmada (18) ise 1977-1984 yılları arasında Hollanda'da tüketilen balık ürünlerinde krom, nikel, bakır, çinko, arsenik, selenyum, kadmium, civa ve kurşun düzeyleri araştırılmıştır. Dokuz ayrı ürün üzerinde ve toplam 255 örnekte yapılan çalışma sonucunda arsenik düzeyleri 0.02-16 mg/kg arasında tespit edilmiştir. Yine Ellis ve ark. (19) tarafından yapılan çalışmada 15 balık türü üzerinde ve 681 örnekte arsenik düzeyleri araştırılmış sonuçta ortalama 0.03 mg/100 g düzeyinde arsenik tespit etmişlerdir ki bu düzeylerin gıdalarda bulunmasına izin verilen arsenik düzeyinden 1-5 kat ve süt

ürünlerindeki düzeyinden de 10-20 kat daha fazla bir düzey olarak değerlendirmişlerdir.

Yaptığımız bu çalışma sonucunda elde edilen bulgular göz önüne alındığında 120 adet balık örneğine ait ortalama arsenik düzeyleri 0.009-0.347 (ortalama 0.051 ± 0.046) ppm olarak belirlenmiştir. Mevsimlere göre yapılan değerlendirmede (Tablo 1) ilkbahar'da 0.048 ± 0.068 , yaz'ın 0.055 ± 0.034 , sonbahar'da 0.054 ± 0.43 ve kış'ın da 0.047 ± 0.034 ppm olarak arsenik düzeyleri saptanmıştır. Galindo ve ark. (17)'nin yaptıkları çalışmada da olduğu gibi (mayıs ayında saptanan arsenik düzeylerine göre kasım ayındakilerin daha aşağıda olduğunu tesbit etmişlerdi) ilkbahardakine nazaran kış ayları içinde az da olsa bir azalmanın olduğu ortaya konmuştur. Balıkların boylarına göre yapılan gruplandırma esas alındığında, (Tablo 2) boyu 16-18 cm olanlarda 0.024 ± 0.016 , boyu 19-21 cm olanlarda 0.054 ± 0.033 ve boyu 22 cm ve üzeri olanlarda 0.105 ± 0.072 ppm arsenik belirlenmiştir. Ağırlıklarına göre yapılan gruplandırma sonucunda ise ağırlığı 30-50 g olanlarda 0.025 ± 0.014 , 50-70 g olanlarda 0.044 ± 0.032 , 70 g ve üzerindekielerde ise 0.094 ± 0.061 ppm arsenik tespit edilmiştir, ki bu sonuçlar boy ve ağırlık artışına paralel olarak arsenik miktarında artışların olduğunu göstermektedir.

Bütün bu değerlendirmeler göz önüne alındığında balık türlerindeki arsenik seviyesinin büyük oranda değişkenlik gösterdiği anlaşılabacaktır. Bu çalışmayla elde edilen verilerin incelenmesiyle balıklardaki söz konusu arsenik kalıntı düzeylerinin gerek balıklar için ve gerekse yumuşakça ve kabuklular için bulunmasına izin verilen 1.0 ppm sınırından (3, 6, 7) aşağıda kaldığı ve bu şekliyle de toplum sağlığı yönünden önemli bir risk taşımadığı sonucuna varılmıştır.

Kaynaklar

1. Booth, N.H. and McDonald, L.E.. Veterinary Pharmacology and Therapeutics. 6th Ed. Iowa State University, Press, Ames, USA, 1991.
2. Şanlı, Y. Çevre sorunları ve besin kirlenmesi. Selçuk Üniv Vet Fak Derg. 1984; 2: 17-37.
3. Şanlı, Y. Metaller ve diğer inorganik maddeler. Alınmıştır: Veteriner Klinik Toksikoloji. Editör. S.Kaya. Medisan Yayınevi. Yayın no: 21. Ankara, 1995.
4. Borgstrom, G. Fish and food. Volume II, Nutrition, Sanitation and Utilization. Academic Press New York and London, 1962.
5. Clarke, M.L., Harvey, D.G. and Humpreys, D.J. Veterinary Toxicology, 2nd Ed. Bailliere Tindall, London, 1981.
6. Hapke, H.J. Effects of metals on domestic animals. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1991.
7. Uzun, S. Su ürünlerinin başlıca ağır metallerle kirlenme durumu ve konunun halk sağlığı yönünden incelenmesi. Ankara Üniv Sağı Bilm Enst Doktora Semineri Notları, 1993.
8. Akgül, M. Van Gölü Kapalı Havzasında Yaşayan İnci Kefalinin *Chalcalburnus tarichii* (Pallas 1811) Biyo-Ekolojisi Üzerine Araştırmalar. TÜBİTAK VII. Bilim Kongresi-Aydın. Biyoloji Tebliğleri s:533-544, 1980.

9. Acara,A. Su ürünleri Üretimi. TOK Dergisi, 1989; 38:6-9.
10. George,G.M., Frohm,L.J. and McDonald,J.P. Dry ashing method for determination of total arsenic in animal tissues. Collaborative study. J A O A C. 1973; 54:793-797.
11. Kaya,S. ve Yavuz,H. Yem ve yem ham maddelerinde doğal arsenik düzeyleri. Ankara Üniv Vet Fak Derg. 1989; 36(1):116-122.
12. Doğan,A. ve Liman,B.C. Kars ve Erzurum Bölgelerindeki yem ve yem ham maddelerinde arsenik düzeyleri. Ankara Üniv Vet Fak Derg. 1994; 41(2):226-233.
13. Kaya,S., Bilgili,A., Doğan,A. ve Liman,B.C. Mezbahada kesilen sığırların et ve bazı iç organlarında arsenik kalıntıları. Ankara Üniv Vet Fak Derg. 1990; 37(2):359-363.
14. Şanlı,Y. ve Kaya,S. Biyolojik materyalde arsenik aranması. Ankara Üniv Vet Fak Derg. 1984; 31(1):1-14.
15. Kaya,S. Biyolojik materyalde doğal arsenik düzeyleri. Ankara Üniv Vet Fak Derg. 1984; 31(3):424-430.
16. Bebington,G.N., Mackay,N.J., Chvojka,R., Williams,R.J., Dunn,A. and Auty,E.H. Heavy metals, selenium and arsenic in nine species of Australian commercial fish. Aust J Mar Freshwater Res. 1977; 28:277-286.
17. Galindo,E.A.G., Munoz,G.F., Celaya,J.A.V. and Chimal,A.A. Spatial and temporal variations of arsenic and selenium in a biomonitor (*modiolus capax*) from the Gulf of California, Mexico. Marine Pollution Bulletin. 1994; 28: 330-333.
18. Vos,G. and Hovens,J.P.C. Chromium, nickel, copper, zinc, arsenic, selenium, cadmium, mercury and lead in Dutch fishery products 1977-1984. The Science of the Total Environment. 1986; 52:25-40.
19. Ellis, M.M., Westfall,B.A. and Ellis,M.D. Arsenic in fresh-water fish. Ind Eng Chem. 1941; 33:1331-1332.