

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SAPANCA GÖLÜ VE DERELERİNDE YAŞAYAN BALIKLARIN
YENEİLİR KISIMLARDAKİ BAZI AĞIR METALLERİN
ICP-OES İLE TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ebru YILDIRIM

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Blim Dalı : ANALİTİK KİMYA
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ

Mayıs 2018

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

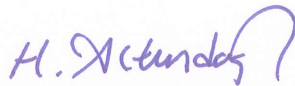
SAPANCA GÖLÜ VE DERELERİNDE YAŞAYAN
BALIKLARIN YENİLEBİLİR KISIMLARDAKİ BAZI
AĞIR METALLERİN ICP-OES İLE TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

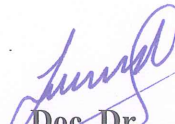
Ebru YILDIRIM

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

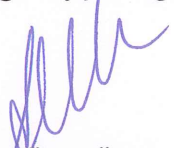
Bu tez 06.06.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Doç. Dr.
Hüseyin ALTUNDAĞ
Jüri Başkanı



Doç. Dr.
Esra ALTINTIĞ
Üye



Dr. Öğr. Üyesi.
Arzu MORKOYUNLU YÜCE
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Ebru YILDIRIM

06/06/2018

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın konusu, deneysel çalıőmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi konusunda yapmıő olduğu katkılarında ve eğitim süresi boyunca yardımlarını esirgemeyen her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim tecrübelerinden yararlanırken göstermiő olduğu hoőgörü ve sabırdan dolayı değerli hocam Doç. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ'a ilgi ve alakasından dolayı teőekkürler ederim.

Çalışmanın deneysel aőamasında laboratuvar olanakları konusunda anlayıő ve yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Mustafa Şahin DÜNDAR'a ve bu çalışmanın yürütülmesi sırasında desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU'na teőekkürlerimi sunarım.

Eğitimime vermiő oldukları maddi ve manevi desteği benden esirgemeyen değerli aileme sonsuz teşekkür ederim. Bu alıőma boyunca balık örneklerinin temininde yardımcı olan Emre BAYRAK'a teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Baőkanlıęına (Proje No: 2017-50-01-018) ve TÜBİTAK AYDAĞ'a (Proje No: 115Y720) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|------|
| TEŞEKKÜR..... | i |
| İÇİNDEKİLER | ii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ..... | iv |
| ŞEKİLLER LİSTESİ | v |
| TABLolar LİSTESİ | vi |
| ÖZET..... | vii |
| SUMMARY | viii |
| BÖLÜM 1. | |
| GİRİŞ | 1 |
| BÖLÜM 2. | |
| AĞIR METALLER..... | 3 |
| 2.1. Ağır Metallerin Tanımı ve Özellikleri..... | 3 |
| 2.2. Ağır Metallerin Sucul Canlılar Yönünden İncelenmesi ve İnsan Sağığına Etkileri | 3 |
| 2.3. Çalışılan Ağır Metaller ve Özellikleri..... | 5 |
| 2.3.1. Bakır..... | 5 |
| 2.3.2. Demir | 6 |
| 2.3.3. Çinko..... | 6 |
| BÖLÜM 3. | |
| İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA - OPTİK EMİSYON SPEKTROSKOPİSİ (ICP- OES)..... | 8 |
| 3.1. ICP-OES Cihazı..... | 8 |
| 3.2. ICP-OES Cihazında Temel Girişimler | 10 |

| | |
|--|----|
| 3.2. ICP-OES Cihazının Avantajları ve Dezavantajları | 11 |
| BÖLÜM 4. | |
| NUMUNLERİ ANALİZE HAZIRLAMA..... | 12 |
| 4.1. Numunelerin Kurutulması | 12 |
| 4.2. Eleme | 12 |
| 4.3. Tartım Alma | 12 |
| 4.4. Numune Çözünürleştirme İşlemi | 13 |
| 4.4.1. Mikrodalga yöntemi..... | 13 |
| 4.4.1.1. Mikrodalga çözünürleştirme yönteminin klasik çözünürleştirme yöntemleriyle karşılaştırılması | 14 |
| BÖLÜM 5. | |
| MATERYAL VE METOT..... | 15 |
| 5.1. Örneği Analize Hazırlama..... | 15 |
| 5.2. Kullanılan Reaktifler..... | 15 |
| 5.3. Kullanılan Cihazlar | 16 |
| 5.4. Numune Çözünürleştirme İşlemi | 18 |
| 5.5. Doğruluk | 18 |
| BÖLÜM 6. | |
| SONUÇLAR VE TARTIŞMA | 19 |
| 6.1. Balık Kaslarında Ağır Metal Tayini | 19 |
| KAYNAKLAR..... | 24 |
| ÖZGEÇMİŞ | 28 |

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

| | |
|--------------------------------|---|
| AES | : Atomik Emisyon Spektrometresi |
| AFS | : Atomik Floresans Spektrometresi |
| °C | : Santigrat |
| dak | : Dakika |
| FAAS | : Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi |
| FAO | : Gıda Tarım Örgütü |
| HCl | : Hidroklorik asit |
| HClO ₄ | : Perklorik asit |
| H ₂ O ₂ | : Hidrojen peroksit |
| H ₂ SO ₄ | : Sülfirik asit |
| ICP-OES | : İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi |
| K | : Kelvin |
| L | : Litre |
| mg | : Miligram |
| mL | : Mililitre |
| MW | : Mikrodalga sistemi |
| µg | : Mikrogram |
| TFC | : Türk Gıda Koteksi |
| WHO | : Dünya Sağlık Örgütü |
| w/w | : Ağırlıkça yüzde |

ŞEKİLLER LİSTESİ

| | |
|---|----|
| Şekil 2.1. Toksik elementlerin organizmadaki fizyolojik yolları ve biyolojik yanıtları | 4 |
| Şekil 3.1. Atomlaşma ve uyarılmanın şematik gösterimi | 8 |
| Şekil 3.2. İndüktif eşleşmiş plazmanın yapısı | 9 |
| Şekil 3.3. ICP-OES cihazının şematik gösterimi | 9 |
| Şekil 5.1. Örnekleme alanını gösteren harita | 16 |

TABLolar LİSTESİ

| | |
|---|----|
| Tablo 2.1. Bakır'ın özellikleri..... | 5 |
| Tablo 2.2. Demir'in özellikleri..... | 6 |
| Tablo 2.3. Çinko'nun özellikleri | 6 |
| Tablo 3.1. Birçok atomik spektral yöntem ile gözlenebilme sınırlarının karşılaştırılması | 11 |
| Tablo 5.1. Ağır metal analizinde kullanılan cihazların analitik koşulları..... | 17 |
| Tablo 6.1. Balık örneklerinin fiziksel özellikleri | 19 |
| Tablo 6.2. DORM-3 balık proteininde sertifikalı ve gözlenen ağır metal konsantrasyonları ($\mu\text{g/g}$) | 20 |
| Tablo 6.3. ICP-OES ile belirlenen balıklam kas dokularındaki ağır metaller | 20 |

ÖZET

Anahtar kelimeler: Balık, ICP-OES, ağır metaller, örnek hazırlama.

Bu çalışmada Sapanca gölü ve derelerinden 15 farklı türde toplamda 20 balıkta Cu, Fe ve Zn ağır elementlerinin miktarları tespit edilmiştir. Numuneler temin edildikten sonra uygun hale getirilerek ters kral suyu ile mikrodalga cihazında çözünürleştirme işlemi uygulanmıştır.

Numunelerde ICP-OES ile ağır metal analizi yapılmış ve Cu, Fe ve Zn miktarları da tespit edilmiştir. Sonuçlara göre balık örneklerin de Cu konsantrasyonu 2,60-5,31 µg/g, Fe konsantrasyonu 10,25-54,36 µg/g ve Çinko konsantrasyonu 13,66-47,11 µg/g aralığında olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca yöntemin doğruluğunu belirlemek için aynı işlemler standart referans madde DORM-3 referans maddeye de (Fish Protein Certified Reference Material for Trace Metals) uygulanmıştır.

Sonuç olarak analizi yapılan balık örneklerinin içerdikleri ağır metal miktarlarının Türk Gıda Kodeksi (TFC), Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından sağlanan limit değerlerin altında olduğu ve dolayısıyla tükeminin sağlık açısından bir tehdit oluşturmadığı belirlenmiştir.

DETERMINATION OF SOME HEAVY METALS WITH ICP-OES IN EDIBLE PARTS OF FISH LIVING IN SAPANCA LAKE AND STREAMS

SUMMARY

Keywords: Fish, ICP-OES, heavy metals, sample preparation.

In this study Cu, Fe and Zn heavy metals amounts were determined over the 15 different species 20 fish in total that were collected by Sapanca Lake, Sakarya River and Western Blacksea (Karasu). After samples were provided, microwave process was applied with reverse aqua regia following the preparation.

Heavy metal analysis was conducted with ICP-OES device on the samples and Cu, Fe and Zn amounts were determined. According to the results, in fish samples it was observed that the Cu concentration 2.60-5.31 $\mu\text{g/g}$, Fe concentration 10.25-54.36 $\mu\text{g/g}$ and Zn concentration 13.66-47.11 $\mu\text{g/g}$. Also verification was provided with DORM-3 standard reference material (Fish Protein Certified Reference Material for Trace Materials).

As the result, obtained results for the heavy metal amounts of the samples were found below the limit values of Turkish Food Codex (TFC), Food and Agriculture Organization (FAO) and World Health Organization (WHO) and by the way the consumptions did not result threaten the health.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Doğayı, doğal dengeyi, canlı sağlığını tehdit eden en önemli etkenlerden biri çevre kirliliğidir. Çevre sorunları önlemleri alınmadığı takdirde her geçen gün artarak karşımıza çıkmakta, doğayı ve doğal dengeyi bozmaktadır (Vural, 1993, Kalay, M. ve ark. 2003, Erdoğan, E. ve Erbilir, F. 2007).

Çevre kirliliği; hava, toprak ve su kirliliğini kapsayan ciddi bir durumdur. Havada ve toprakta bulunan kirlilik, sonun da su ortamına ulaşır ve su kirliliğine yol açar. Çünkü, havaya ve toprağa salınan kirleticiler buldukları ortamda sabit kalmayıp sel, yağmur gibi yollarla yer üstü ve yer altı sularına karışarak doğal kaynakların kirlenmesine yol açar (Kaptan, H. 2014).

Su kirliliğinin en önemli nedenlerinden endüstriyel ve kentsel atık suları çevrede yerleşim veya sanayi tesislerinin olması iç su sisteminin (gölet, göl, baraj, dere vb) kalitesini önemli ölçüde etkiler. Bu kirleticilerden özellikle endüstriyel atıklar içinde bulunan ağır metaller sucul canlılarda toksik etki meydana getirirler (Yavuz, H. Filazi, A. 1995, Kocataş, A. 1996, Karadede, 1997 ve Canpolat, 2001).

Ekosistemde dengede olan madde ve enerji döngüsü vardır. Ekosistemdeki canlılar birbirlerine besin zinciri ile bağlıdır. Canlılar aldıkları besinlerin bir kısmını depolayıp enerji için kullanırken bir kısmını da besin zincirinin üst halkasında bulunan canlıya aktarırlar. Ekosistemde canlılar arasındaki dengeyi bozan en önemli kirleticilerden biri de metallardır. Ağır metaller besin zincirinin üst seviyelerine doğru giderek artan miktarda taşınarak canlılara zarar verirler. Bu yüzden kirleticiler arasında ağır metaller büyük ölçüde ekolojik öneme sahiptir (Vural, 1993, Webb, D. Gagnon, M.M 2002, Kalay ve ark. 2003, Türkoğlu, 2008).

Normal şartlarda ağır metallerin doğadaki oranı düşüktür. Ağır metallerin konsantrasyonu doğal ortamlarda artığında gümüş, civa, bakır, kadmiyum ve kurşun gibi metaller organizmalar üzerinde toksik etki yaratırlar. Modern tarım uygulamaları ve endüstriyel işletmelerinin nüfus artışı ile birlikte hızla artması sonucu sucul ortamlarda fazla oranda ağır metal birikimine sebep olmuştur (Balkıs ve Algan, 2005, Tüzen ve Soylak 2007, Gündoğdu ve Erdem 2008, Kalay ve ark. 2008).

Önemli bir protein kaynağı olarak tüketilen balıklar çevre kirliliğinin artmasıyla meydana gelen ağır metal birikimi ile balıklarda toksik etki meydana getirir ve bununla birlikte insan sağlığını da olumsuz yönde etkiler (Ikem A, Egiebor 2005).

Bu tez çalışmasında Sapanca Gölü, Sakarya deresi ve Batı karadenizden (Karasu) temin edilen 15 farklı türde toplamda 20 balıkta bazı ağır metallerin derişimleri (Cu, Fe ve Zn) ICP-OES cihazı ile tayin edildi.

Araştırma sonucu elde edilen veriler literatürdeki çalışmalarla birlikte Türk Gıda Kodeksi (TFC), Gıda ve Tarım Örgütü (FAO), Dünya Sağlık Örgütü (WHO) standartları ile karşılaştırılarak değerlendirildi.

BÖLÜM 2. AĞIR METALLER

2.1. Ağır Metallerin Tanımı ve Özellikleri

Ağır metal yoğunluğu 5 g cm^{-3} ten yüksek ve düşük konsantrasyonlarda olsa bile toksik olan metal anlamına gelmektedir (Masters 1991).

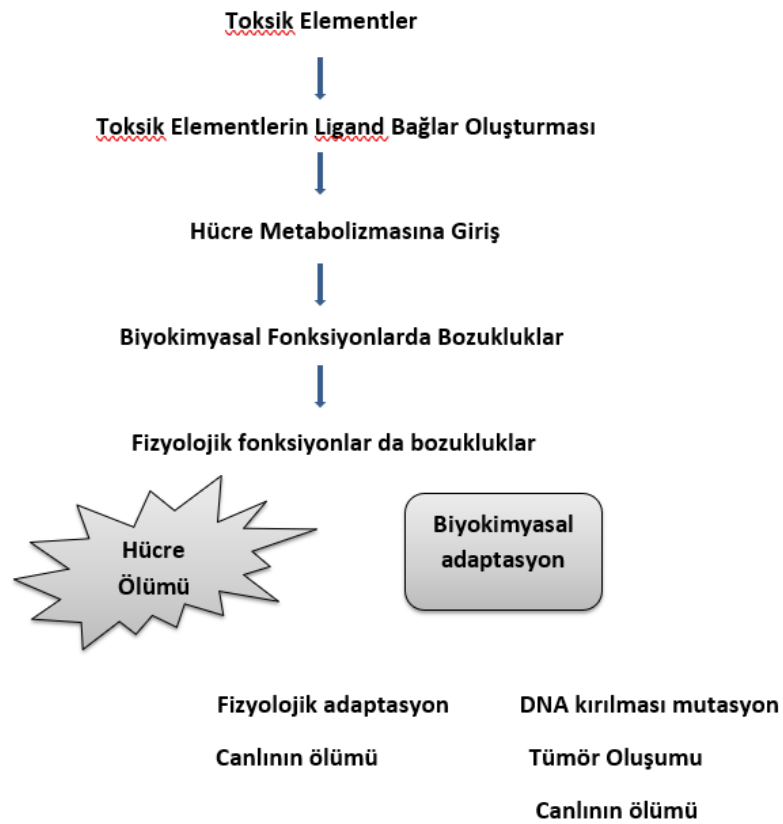
Yerkabuğunda farklı konsantrasyonlarda metaller ve bileşikleri bulunabilirler (Kamalı, U. A. 1999). Kullanım yeri sayısız olan metaller biyolojik olarak üç grupta toplanabilirler.

- Esansiyel elementler: Bu metaller canlı yaşamı için gereklidir.
- Geçiş elementleri: Konsantrasyonları düşük olduğunda esansiyel, yüksek olduğunda toksik etki yapan elementler (demir, bakır, kobalt, manganez, çinko, molibden, krom) olarak adlandırılabilir.
- Eser elementler: Metabolik aktivitede genel olarak gerekli olmayan, düşük derişimlerde de toksik etki yapabilen elementlerdir (kadmiyum, arsenik, civa, kurşun, kalay, selenyum, berilyum) (Clark, 1992). Ağır metalin derişimi, metal iyonun yapısına, çözünürlük değerine, kimyasal yapısına, kompleks oluşturma yeteneğine, vücuda alınış şekli ve çevrede bulunma sıklığına bağlı olarak organizma üzerinde etkileri değişebilir (Arulkumar, 2017 Webb, D. Gagnon, M.M 2002, Caner C. 2015).

2.2. Ağır Metallerin Sucul Canlılar Yönünden İncelenmesi ve İnsan Sağlığına Etkileri

Ağır metaller; insanların bazı eylemleri sonucu doğal sularda eser miktarlarda bulunan ağır metallerin konsantrasyonunun artmasına neden olabilir.

Sucul ortamdaki ekosistemde ağır metaller önemli bir kirlilik kaynağı olarak gösterilebilir. Sucul ortamlarda inorganik kirliliğin kaynağı için ağır metalleri örnek verebiliriz. Belirli konsantrasyonlar da canlılar için ağır metallerin bazıları gerekli olup fazlalığında ve eksikliğinde tehlikeli olabilirler. Besin halkasında alt basamaktaki bireylerde biriken metaller, bir üst basamaktaki bireylere geçebildikleri gibi, toksik etkilerini de ortaya çıkarabilirler. Sucul ortam da bazı organizmalar ağır metalleri belli bir dereceye kadar bünyelerinde barındırırken bu durum bazı organizmalar için zehirli veya zararlı olmasa bile besin zinciriyle insana ulaştığında, insan sağlığını etkileyebilir. Belirli değerlerin üzerindeki derişimlerde de ağır metaller vücudumuzda önemli zararlar meydana getirebilirler (Aksun, 1986, Kargın, 1989, Windom, 1991, Ağcasulu, 2007, Türkoğlu, 2008). Bunun nedenleri ise metallerin vücuttaki metabolik reaksiyonlar da toksik etki göstermeleridir. Canlılarda toksik etki gösteren elementlerin organizma üzerinde ki yanıtları Şekil 2.1.'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Toksik elementlerin organizmadaki fizyolojik yolları ve biyolojik yanıtları (Esin Kayhan ark 2009).

2.3. Çalışılan Ağır Metaller ve Özellikleri

Ağır metallerin fiziksel ve kimyasal özellikleri sucul ortamdaki birikim ve etkilerini belirler. Bundan dolayı ağır metallerin özelliklerinin iyi bilinmesi gerekmektedir. Canlılar gelişimlerini, biyolojik işlevlerini sürdürebilmeleri için eser miktarda Cu, Fe ve Zn gibi eser elementlere gereksinim duymaktadırlar. Hg, Pb ve Cd gibi ağır metaller ise herhangi bir biyolojik işlevleri olmadığı gibi, eser miktarda da toksik etkili oldukları saptanmıştır (Johnson 1988, Tumantozlu, 2010).

2.3.1. Bakır

Tablo 2.1. Bakırın özellikleri (Dabbaghmanesh, M. ve ark, 2011).

| Sembol | Cu |
|------------------|-----------------------|
| Atom numarası | 29 |
| Atom ağırlığı | 63,546 g/mol |
| Yoğunluğu | 8,9 g/cm ³ |
| Grup numarası | 11 |
| Periyot numarası | 4 |

Çevreye doğal olarak dağılmakla birlikte bakır oldukça yaygın bir metal olup canlı bünyesinde az miktarda bulunduğu büyüme yavaşlatırken fazla miktarda bulunduğu ise canlı bünyesinde toksik etkiye neden olur. Bazı balık türlerinde bakır, tat alma hissinde normale göre azalmaya ve üremede de büyük anlamda da olumsuzluklara neden olabilir. Kişilerin sağlıklı şekilde fonksiyonlarını devam ettirmesi için günde 0,2–1,3 mg bakır alması gerekirken bu oran bebeklerde günlük 0,2–0,22 mg, çocuklarda ise 0,34–0,44 mg'dır (Cicik, 2003, Tuncay, Y. 2007, Uçar, A. ve Atamanalp, M. 2009, Kayhan ve ark 2009, Dabbaghmanesh, Salehi, Siadatan, & Omrani, 2011).

2.3.2. Demir

Tablo 2.2. Demirin özellikleri (Dabbaghmanesh, M. ve ark, 2011).

| Sembol | Fe |
|------------------|------------------------|
| Atom numarası | 26 |
| Atom ağırlığı | 55,84 g/mol |
| Yoğunluğu | 7,86 g/cm ³ |
| Grup numarası | 8 |
| Periyot numarası | 4 |

Vücutta sentezlenemeyen demir vücuttaki önemi açısından belirli miktarda besinlerle alınması gereken mineraldir. Demir yüksek miktarda alındığında da, dokuların hasar görmesine ve bununla birlikte birçok rahatsızlığa neden olabilir. Kolloidal demir miktarı sucul ortamlarda fazla miktarda bulunduğu zaman balıkların solungaç yüzeylerine birikerek ölümlerle sonuçlanabilir. Besin zinciri ile birlikte dokularında fazla miktarda demir birikmiş olan balıkların tüketilmesi insan sağlığını olumsuz olarak etkileyebilir. Demir mineralinin eksikliği çocuklarda ve kadınlarda en fazla görülen rahatsızlıklardan biridir. Yetişkin bir kadının günlük demir gereksinimi ortalama 15 mg, yetişkin erkekte ise ortalama 8-10 mg olarak bildirilmektedir (Baysal, A. 2004, Tekin ve Özcan, 2004, Tuncay, Y. 2007).

2.3.3. Çinko

Tablo 2.3. Çinkonun özellikleri (Dabbaghmanesh, M. ve ark, 2011).

| Sembol | Zn |
|------------------|------------------------|
| Atom numarası | 30 |
| Atom ağırlığı | 65,37 g/mol |
| Yoğunluğu | 7,11 g/cm ³ |
| Grup numarası | 12 |
| Periyot numarası | 4 |

Çinko; biyolojik olarak gerekli elementlerden biri olan aynı zamanda hücrelerin gelişmesinde ve DNA'nın kendini eşlemesinde etkili bir element olarak bilinir. Doğal olarak çok önemli proteinlerin yapısına girer, enzimlerin aktif bölgelerinde görev alır (Stefanidou, 2006), sucul ortamlarda eser miktarlarda gözlemlenen ve doğal olarak veya endüstriyel, tarımsal aktiviteler gibi temelde antropojenik nedenli durumlarla birlikte giderek artan derişimlerde bulunur. Bunun bir sonucu olarak, balıkların da içinde bulunduğu sucul organizmalar metallerin artan derişimlerinin etkisinde kalır (Cicik, 2003). Yetişkinlerde ortalama 8-13 mg kadardır. Gebelikte ve sporcularda çinko ihtiyacı daha fazla olmaktadır. Bununla birlikte günde 50 mg'dan fazla çinko almak çeşitli yan etkilere neden olabilmektedir.

BÖLÜM 3. İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA-OPTİK EMİSYON SPEKTROSKOPİSİ (ICP-OES)

3.1. ICP-OES Cihazı

ICP-OES, birçok elementin aynı anda nicel tayininde kullanılan analitik metotlardan birisidir. Konsantrasyonu az miktarda olan analizlerde başarılı yöntem olup çalışma prensibi yüksek konsantrasyonda katyon ve buna eş değer konsantrasyonlar da elektron içeren plazmada, atom ve iyonların uyarılması ile yaydıkları emisyon şiddetinin belirlenmesidir (Kacar ve İnal 2008).



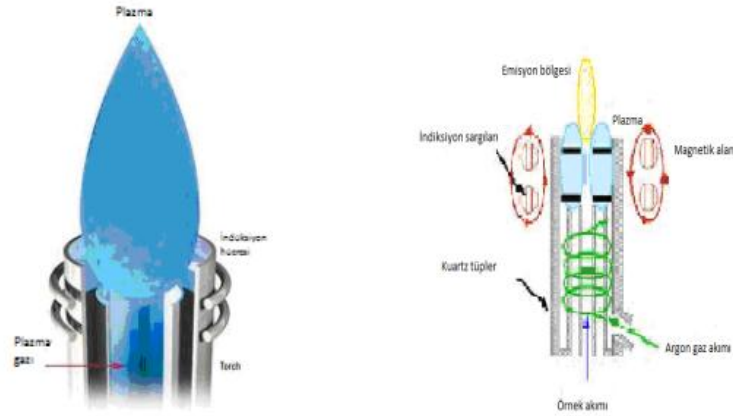
Şekil 3.1. Atomlaşma ve uyarılmanın şematik gösterimi (Uğurlu, G 2006).

Plazma, katyon ve elektronları içeren ve elektrik akımını ileten bir gaz karışımı olup plazmayı genellikle inert bir gaz olan argon oluşturur.

Kullanılan argon gazının temel amacı gruplandırır sak eğer;

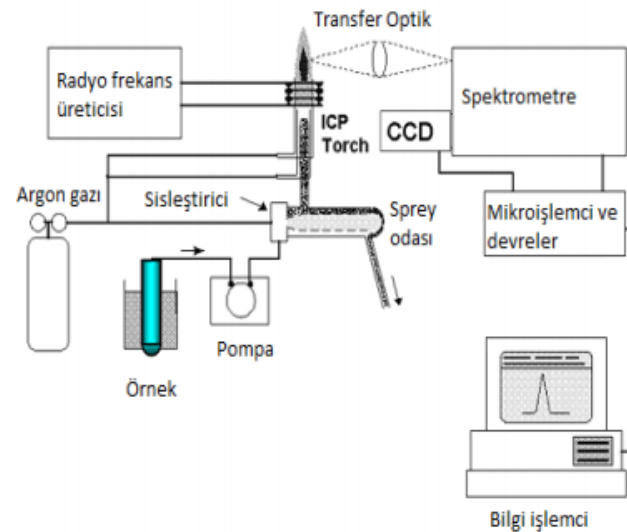
1. Plazmayı oluşturmak,
2. Numuneyi sürüklemek,

3. Dışarıdan geçirilerek tüplerin soğumasını sağlamaktır diyebiliriz (Daşdemir 2008, Atakuru 2009).



Şekil 3.2. İndüktif eşleşmiş plazmanın yapısı (Kacar ve İnal 2008).

Sıvı numuneyi püskürtmek için birçok sisleştirici kullanılır. Bunlar; çapraz akış, konsantrik veya babington tipi sisleştiricilerdir. Örnek genellikle akıntı halinde cihazın içine taşınır. Cihazda numune sıvı sisleştirici olarak tanımlanan etkiyle aerosole çevrilir. Bu aşamadan sonra aerosol plazmaya taşınarak desolvatasyona, buharlaşmaya, uyarılmaya ve iyonlaşmaya uğrar. Daha sonra uyarılan atomlar ve iyonlar kendi karakteristik ışımalarını yayınlamaya başlarlar. Daha sonra yayılan ışınlar dalga boyu seçici bir cihaz tarafından sınıflandırılırlar. Saptanan ışınlar elektronik sinyallere çevrilerek derişim olarak bilgisayarda okunur.



Şekil 3.3. ICP-OES cihazının şematik gösterimi (E. Yumuşakbaş ve ark. 2015).

3.2. ICP-OES Cihazında Temel Girişimler

Analitik tekniklerin birçoğu da girişim bulunur. Analiz için tercih edilen cihazın, o analize için gerekli olan donanıma sahip olması gerekir. ICP-OES tekniğine ait birkaç girişimi aşağıdaki şekilde sıralayabiliriz.

Ortam girişimi: Örnekte bulunan katı miktarı, örneğin fiziksel özellikleri (yüzey gerilimi ve viskozite) numune giriş düzeninin devinimini fazladan ilgilendirir. Standart olarak verilen çözelti ile numune arasındaki farklılıklar sisleştiriciye gönderim hızı ile plazmaya taşınan maddenin tesirliğinde farklı sonuçlara neden olabilir (Daşdemir 2008, Keleşoğlu 2011).

Kimyasal girişimler: Yüksek sıcaklıkta olan plazma (10000K), kimyasal bağların parçalanması moleküllerin atomlarına ayrılması gibi etkiler için yeterli enerji sağlar ve kimyasal girişimlerin oluşmasına engel olur (Daşdemir 2008, Keleşoğlu 2011).

Fiziksel girişim: Örneğin transfer edilme hızı, tüketimi, damlacık oluşum işlemleri nedenlerinden meydana gelebilir. Örneğin transfer edilme hızı oldukça düşük olduğundan ICP üzerinde çok etkisi gözlemlenmeyebilir. ICP örneğin akış hızı peristaltik pompalarla kontrol edildiğinden fiziksel girişimler oldukça aza indirgenir (Daşdemir 2008, Keleşoğlu 2011).

Zemin değer ya da spektral girişimler: Spektral girişimler, numunedeki herhangi bir elementin analitin dalga boyuna yakın emisyon enerjisine sahip olduğu zaman oluşur ve doğru dalga boyu seçimi, zemin değer düzeltilmesi ve girişim yapan elementin uzaklaştırılmasıyla en aza indirgenebilir. Zemin değer girişimleri; analitin dalga boyunda uyarma kaynağının, ışık yaymasından kaynaklanır (Daşdemir 2008, Keleşoğlu 2011).

İyonlaşma girişimleri: İyonlaşma girişimleri, numune de analiz edilicek maddenin dışında kalan türlerin elektron alışverişi yapması ve bundan dolayı tayin edilecek

türlerin atom ya da iyon konsantrasyonunun değişmesinden kaynaklanır (Uğurlu, G. 2006).

3.2. ICP-OES Cihazının Avantajları ve Dezavantajları

Enstrümantel cihazlarla kıyaslandığında ICP'deki girişimler diğer cihazlara göre daha az olmasıyla birlikte duyarlılığının, doğruluğunun, kesinliğinin yüksek olması ve düşük konsantrasyonlarda çalışma imkânı sağlaması gibi avantajları vardır (Kacar ve İnal 2008).

ICP-OES cihazlarında; çözelti veya gaz olan numunelerin plazmaya akışında meydana gelen düzensizlikler, optik ve elektronik aksamlardaki düzensizliklere veya sistemin kilitlemesi gibi olumsuzluklara sebep olabilir. Ayrıca argon gazının kaliteli olması gerekir haricinde plazma oluşumu güç olur veya meydana gelmez kullanılan de çok önemlidir (Kacar ve İnal 2008).

Gözlenebilme sınırları, diğer atomik spektral işlemlerden elde edilen verilerden daha iyidir. Çoğu elementin 10 ppb düzeyinde veya daha az düzeyde tayini yapılabilmektedir (Tablo 3.1.).

Tablo 3.1. Birçok atomik spektral yöntem ile gözlenebilme sınırlarının karşılaştırılması (Kacar ve İnal 2008).
(Aşağıdaki derişimlerde tayin edilen elementlerin sayısı)

| Yöntem | < 1 ppb | 1-10 ppb | 11-10 ppb | 10-500 ppb | < 500 ppb |
|--------|---------|----------|-----------|------------|-----------|
| ICP | 9 | 32 | 14 | 6 | 0 |
| AES | 4 | 12 | 19 | 6 | 19 |
| AFS | 4 | 14 | 16 | 4 | 6 |
| FAAS | 1 | 14 | 25 | 3 | 14 |

BÖLÜM 4. NUMUNLERİ ANALİZE HAZIRLAMA

Kullanılacak tayin yöntemine ve incelenmesi istenilen elemente göre numune hazırlama yöntemi seçilir. Analizi yapılacak numuneler uygun olarak toplandıktan sonra kurutulur öğütme işlemi yapılır ve en son olarak da numaralandırılmış polietilen şişelerde saklanır. Gıdaların homojenlendirilmesi, organik maddeler bozundurulmuş ağır metallerin izole edilmesi ile sağlanır (H. Yumuşakbaş 2013).

4.1. Numunelerinin Kurutulması

Analiz için hazırlanan örneklerden düzgün ve doğru sonuçlar almak için numunelerin mutlaka uygun şartlarda kurutulması gereklidir. Genel olarak katı örnekler 70-105°C'de kurutulurken biyolojik örneklerin kurutulmasında da 100°C'nin üstüne çıkılmamalıdır. Aksi halde örneklerdeki bazı bileşenlerin yapısında bozulmalar meydana gelebilir. Örnekler kurutulduktan sonra ağzı kapaklı polietilen kaplar da saklanabilir (Yumuşakbaş, H. 2013).

4.2. Eleme

Hazırlanan örneklerin elenmesi için uygun boyutlarda elek kullanılır ve böylelikle de daha küçük tanecik boyutunda numunenin homojenizasyonu da sağlanmış olur (H. Yumuşakbaş 2013).

4.3. Tartım Alma

Eleme işleminden sonra homojenliği sağlanmış örnekler, pürüzsüz bir kâğıt ile çözünürleştirme işlemi yapılacak kaba doğrudan aktarılır.

4.4. Numune Çözünürleştirme İşlemi

4.4.1. Mikrodalga yöntemi

Elektromanyetik ışımada foton adı verilen ve enerji taşıyan tanecikler olarak tanımlanabilir. Mikrodalga da elektromanyetik ışımının bir türüdür. Elektromanyetik ışımada uzayda hızla hareket eden enerji türüdür (Yumuşakbaş H. 2015).

Mikrodalgalar; iletken yüzeyde şiddeti, yönü zamana bağlı olarak değişen bir elektromanyetik alanının periyodik olarak değişime uğraması sonucunda oluşur. Bu durumda devamlı kuvvet etkisinde kalan moleküller, alan değişimlerine uğrayarak bulunduğu ortamın yapısına bağlı belirli yönelim hareketlerinde bulunurlar. Mikrodalgaların özelliklerini şöyle sıralayabiliriz:

- Elektromanyetik spektrumun üyesidir.
- Elektromanyetik spektrumda 300-300.000 MHz arasındaki bölgeyi oluştururlar ve iyonlaşmaya neden olmayan ışınların bir parçasıdır.
- Mikrodalgalar, kızıl ötesi ışınlarıyla ultra yüksek frekanslı radyo dalgaları arasındaki bölgede kalan ve dalga boyları milimetreler mertebesinde olan elektromanyetik dalgalardır.

Farklı çözünürleştirme işlemlerine göre daha etkili, hızlı ve pratik olduğundan günümüzde oldukça kullanılmaktadır.

Mikrodalga yöntemi organik ve inorganik maddelerin parçalanabildiği bir yöntemdir. Bu parçalama işlemi açık ve kapalı kapta yapılabilmesine rağmen yüksek basınç ve sıcaklık elde edilebilmesi bakımından kapalı kaplar daha çok tercih edilir. Ayrıca kapalı kapların avantajı buhar kaybının önleyerek daha az reaktif kullanılarak reaktif kirliliği de önüne geçmiş olur.

Bu yöntemle örnekler belirli oranda asitlerle özel teflon kaplar kullanılarak analize uygun sıcaklığa ve zamanda mikrodalga ile ısıtılması şeklinde uygulanır. Bu

uygulamada kullanılacak numunenin miktarı parçalama esnasında oluşacak aşırı basıncı önlemek için çok önemli olduğundan dikkatli şekilde belirlenmelidir.

4.4.1.1. Mikrodalga çözünürleştirme yönteminin klasik çözünürleştirme yöntemleriyle karşılaştırılması

Diğer çözünürleştirme işlemleri için birkaç saat gerekirken mikrodalga yöntemi ile oldukça hızlı olarak çözünürleştirme işlemi gerçekleştirir. Klasik ısıtma işlemi kütleyi dıştan içe doğru ısıtırken, mikrodalga tüm kütlenin her yerini aynı zaman da ısıtır. Mikrodalga ile çözünürleştirmenin tercih edilmesinin asıl nedenlerin birkaçı homojen berrak bir çözünme sağlayıp, analit kaybını önlemek şeklinde sıralanabilir.

Mikrodalga çözünürleştirme işlemi iki farklı uygulama şekliyle analize göre açık ve kapalı kaplarda olmak üzere uygulanabilmektedir. Açık olarak uygulanan yöntemde örnek asit/asit karışımı ile özel tüplerin içerisinde mikrodalga enerjisiyle çözünürleştirme yapılır. Kapalı sistemde bu olay ek olarak yüksek basınç altında gerçekleştirilir.

Mikrodalga yönteminin avantajı; minimum enerji ve kimyasal kullanarak yüksek sıcaklıklarda kısa sürede homojen çözünürlük sağlanması ve bu işlem gerçekleşirken çevresel kirliliğin olmamasıdır diyebiliriz (Burgera, M., Burgera, J. L., 1998, Eskillson C., Holler ve ark 1998, Bjorklund E., 2000, Skoog, D.A., S. Ertaş ve ark 2005, Hamurcu, M. 2010, Ekholm, P ve ark 2007).

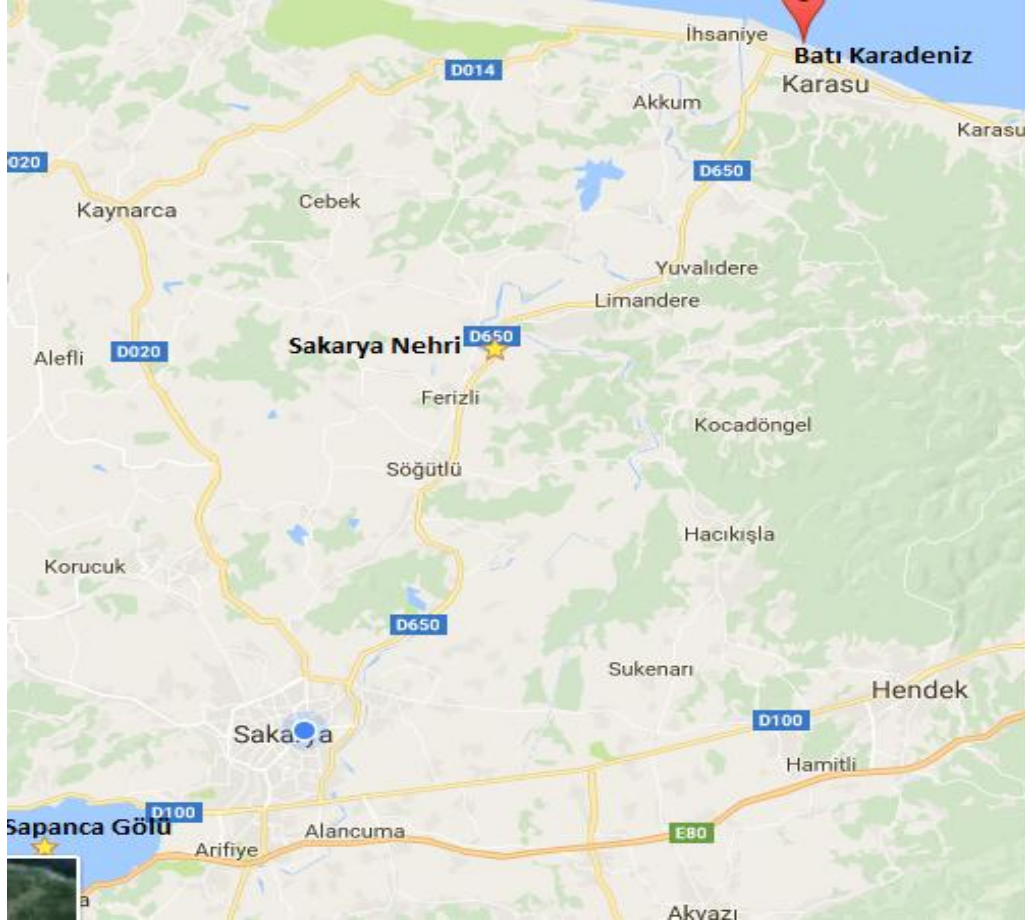
BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOT

5.1. Örneği Analize Hazırlama

Bu çalışmada 2016 Eylül - 2017 Haziran arasında Sapanca Gölü, Sakarya deresi ve Batı karadenizden (Karasu) toplamda 20 adet, 15 farklı türde (*Tinca tinca*, *Cyprinus carpio*, *Squalius cephalus*, *Salmo trutta*, *Scardinius erythrophthalmus*, *Perca fluviatilis*, *Abramis brama*, *Esox lucius*, *Silurus glanis*, *Pomatomus saltatrix*, *Mugil labeo*, *Trachurus trachurus*, *Sardina pilchardus*, *Mullus barbatus*, *Micromesistius poutassau*, *Cyprinus carpio*, *Scardinius erythrophthalmus*, *Squalius cephalus*, *Silurus glanis*, *Abramis brama*) balık temin edildi ve analiz için laboratuvara getirildi. Balık örneklerinin iç organları, baş, kuyruk ve pulları temizlenerek yenilebilir kısımları paslanmaz çelik bıçak kullanılarak temizlendi ve ultra saf su ile yıkandı. Hazırlanan örnekler 110 °C de yaklaşık 4 saat etüvde bekletilerek kurutuldu. Örnekleri toz haline getirmek için porselen havan kullanıldı ve homojenizasyonları bu şekilde sağlandı. Örnekleme alanını gösteren harita Şekil 5.1.'de verilmiştir.

5.2. Kullanılan Reaktifler

Bu çalışmada kullanılan cam ve plastik malzemelerin tümü %10'luk HNO₃ çözeltisi hazırlanarak temizlendi ve ultra sudan geçirilerek kullanıldı. Tüm sulu çözeltiler için ultra saf su (Milli-Q Millipore 18.2 MΩ.cm) kullanıldı. Analiz için kullanılan kimyasallar yüksek kalitede seçildi. Ultra saf hidroklorik asit (%30, w/w), Ultra saf nitrik asit (%65, w/w) Almanya Merck firmasından satın alındı. Kalibrasyon çözeltileri için Merck firmasından tedarik edilen 1000 µg/mL lik ICP multi element standart çözeltisi kullanıldı. Analiz sonuçlarının kesinliği ve doğruluğu standart referans madde kullanılarak kontrol edildi (NRC-CNRC Dorm-3 Fish).



Şekil 5.1. Örnekleme alanını gösteren harita

5.3. Kullanılan Cihazlar

Çalışılan bütün elementlerin derişimlerinin tayini için ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer, Spectro Analytical Instruments, Kleve, Germany) kullanıldı. Toz haline getirilen katı numuneleri çözmek için kullanılan mikrodalga CEM MARS 6 / Easy Prep Plus Kap Sistemi'dir.

Tablo 5.1. Eser element analizinde kullanılan cihazların analitik koşulları.

| Cihaz | Spectro Arcos 165 ICP-OES |
|--------------------------|--|
| Görüntüleme yüksekliği | 12 mm |
| Dalga boyu | Cu: 324,754 nm, Fe: 238,204 nm, Zn: 213,856 nm. |
| Replikasyon | 3 |
| RF Güç | 1450 W |
| Nebulizer akış hızı | Siklonik |
| Plazma tork | Kuartz, karıştırılmış, 3,0 mm Enjektör tüp |
| Replikasyon okuma zamanı | 50 saniye her replikasyon |
| Plazma gaz akışı | 13 L/dk |
| Yardımcı gaz akışı | 0,7 L/dk |
| Örnek aspirasyon oranı | 2,0 mL/dk |
| Örnek pompa hızı | 25 rpm |

ICP kaynağı aynı anda nical tayininde kullanılan analitik metotlardan birisidir. Düşük derişim seviyelerinin tayininde başarılı bir analitik yöntemdir.

ICP kaynağı, argon gibi inert gazlardan yüksek enerjili ve yüksek frekanslı iyonlaşmış bir plazmayı üretir. Bir numune plazmanın merkezine enjekte edildiğinde, 10000 K sıcaklıktaki plazma, numunedeki elementlerin ayrışma, atomlaşma ve uyarılma işlemlerinin gerçekleşmesini sağlar. Bu olaylar, çalışılan elementlerin kendilerine özgü frekansta ışığı yayması ile sonuçlanır. Bu ışık şiddeti, numune içerisindeki elementlerin derişimi ile doğru orantılıdır ve bir emisyon spektrometresi ile ölçülür (Gündüz, T., 2003).

Geniş, doğrusal çalışma aralığı, düşük gözlenebilme sınırı, kimyasal girişimin olmaması, oldukça iyi kesinlik ve doğruluk elde edilmesi, hızlı ve aynı zamanda birçok elementin tayin edilebilmesinden dolayı çalışmamızda ICP-OES cihazı kullanıldı.

5.4. Numune Çözünürleştirme İşlemi

Balık örnekleri temin edilip laboratuvar ortamına geldikten sonra temizlenerek kas dokuları etüvde kuruldu ve porselen havanda homojenize edildi. Balık örneklerinin kas dokuları çözünürleştirme işlemi olarak mikrodalga cihazı kullanıldı. Çalışmada kullanılan mikrodalga yönteminde referans maddeden ve balık numunelerinden 0,25 gram kısımlarda dublike olarak çalışıldı. Bu yöntem için; $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$: (6:2), HNO_3/HCl (3:1), HNO_3/HCl (1:3) ve $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (6:2) şeklinde farklı asit karışımları kullanıldı. Yöntemler arasında en uygun olan ters kral suyu (HNO_3/HCl (3:1)) olup çalışmalara bu çözeltiler ile devam edilmiştir. Örnekler hazırlanarak 0.25 gram tartıldı üzerlerine 3 mL% 65'lik HNO_3 ve 1 mL %30'luk HCl eklenerek mikrodalga sisteminde çözüldü. Çözünürleştirme işleminde 35 dakikalık bir program kullanıldı. Oluşturulan gıda programına göre toplamda 35 dakika 1200-1800 watt güçle 300°C çalışıldı. Cihaz ilk 15 dakikasında 300°C ulaşı ve 5 dakika bu sıcaklıkta sabit kalarak işleme devam etti ve kalan son 15 dakika içerisinde de soğutma işlemine geçti. İşlem sonunda çözeltiler ultra saf su ile 10 mL'lik hacime tamamlandı.

5.5. Doğruluk

Kullanılan yöntemlerin performansı doğrusallık, geri kazanım ve kesinlik açısından değerlendirildi. Cu, Fe ve Zn elementlerin konsantrasyonları için Balık Protein (Dorm-3 Fish) sertifikalı referans malzemeler kullanılarak yöntemlerin doğruluğu kontrol edildi.

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. Balık Kaslarında Ağır Metal Tayini

Bu çalışmada Sapanca Gölü, Sakarya Nehri ve Batı Karadeniz (Karasu) da bulunan 15 farklı türden olmak üzere toplam 20 adet balıkla çalışıldı. Balıkların fiziksel özellikleri Tablo 6.1.'de verildiği gibidir.

Tablo 6.1. Balık örneklerinin fiziksel özellikleri.

| Bulunduğu yer | Balık Türleri | Boy (cm) | Kilo (gram) |
|-------------------------|------------------------------------|----------|-------------|
| Sapanca Gölü | <i>Tinca tinca</i> | 17 | 280 |
| | <i>Cyprinus carpio</i> | 32 | 1200 |
| | <i>Squalius cephalus</i> | 28 | 500 |
| | <i>Salmo trutta</i> | 19 | 340 |
| | <i>Scardinius erythrophthalmus</i> | 16 | 220 |
| | <i>Perca fluviatilis</i> | 18 | 200 |
| | <i>Abramis brama</i> | 15 | 200 |
| | <i>Esox Lucius</i> | 30 | 850 |
| | <i>Silurus glanis</i> | 40 | 1600 |
| | <i>Cyprinus carpio</i> | 25 | 1000 |
| Sakarya Nehri | <i>Scardinius erythrophthalmus</i> | 18 | 350 |
| | <i>Squalius cephalus</i> | 20 | 250 |
| | <i>Silurus glanis</i> | 45 | 2000 |
| | <i>Abramis brama</i> | 16 | 200 |
| | <i>Pomatomus saltatrix</i> | 15 | 120 |
| Batı Karadeniz (Karasu) | <i>Mugil labeo</i> | 13 | 170 |
| | <i>Trachurus trachurus</i> | 11 | 80 |
| | <i>Sardina pilchardus</i> | 9 | 60 |
| | <i>Mullus barbatus</i> | 7 | 50 |
| | <i>Micromesistius poutassau</i> | 8 | 60 |

Örneklere mikrodalga ile çözündürme yöntemleri uygulandı ve ICP-OES cihazı ile elementlerin konsantrasyonları belirlendi. Numune haline getirilmiş balık örneklerini çözünürleştirmede kullanılan mikrodalga yöntemlerinin doğruluğunu karşılaştırmak için sertifikalı referans madde Dorm-3 Fish kullanıldı ve sonuçlar Tablo 6.3.'de verildi.

Tablo 6.2. DORM-3 balık proteininde sertifikalı ve gözlenen ağır metal konsantrasyonları ($\mu\text{g/g}$).

| Element | Sertifikalı Değer | Mikrodalga Değeri | Geri kazanım (%) |
|---------|-------------------|-------------------|------------------|
| Cu | 15,5±0,63 | 14,9±1,03 | 96 |
| Fe | 347±20,0 | 330±14,0 | 95 |
| Zn | 51,3±3,1 | 49,5±2,9 | 96 |

Yapılan bütün çalışmalar incelendiğinde MW metodunun geri kazanım verileri % 95-96 oranında değişmektedir. Çözünürleştirme işlemlerinden sonra elementlerin konsantrasyonları ICP-OES cihazı kullanılarak kuru bazda belirlendi. Bu çalışmanın sonucunda toplamda 20 olan ve 15 farklı balık türünün kas dokularındaki eser element derişimleri Tablo 6.3.'de verilmiştir.

Tablo 6.3. ICP OES ile belirlenen balıklan kas dokularındaki ağır metaller.

| Balık Türleri | Cu | Fe | Zn |
|------------------------------------|-----------|------------|------------|
| <i>Tinca tinca</i> | 3,52±0.02 | 25,87±2.12 | 39,99±3.65 |
| <i>Cyprinus carpio</i> | 3,25±0.08 | 19,39±1.75 | 47,11±4.63 |
| <i>Squalius cephalus</i> | 3,78±0.07 | 32,88±3.19 | 42,00±4.52 |
| <i>Salmo trutta</i> | 3,43±0.09 | 13,80±2.16 | 37,68±3.46 |
| <i>Scardinius erythrophthalmus</i> | 2,67±0.03 | 15,76±4.30 | 25,67±2.46 |
| <i>Perca fluviatilis</i> | 5,31±0.08 | 14,96±3.14 | 34,98±3.63 |
| <i>Abramis brama</i> | 3,47±0.05 | 30,48±1.36 | 22,79±1.32 |
| <i>Esox Lucius</i> | 2,60±0.06 | 10,25±1.61 | 22,20±2.31 |
| <i>Silurus glanis</i> | 3,42±0.06 | 38,06±3.81 | 44,97±4.54 |
| <i>Cyprinus carpio</i> | 3,15±0.02 | 33,53±4.32 | 31,02±3.62 |
| <i>Scardinius erythrophthalmus</i> | 2,82±0.01 | 20,77±2.52 | 23,47±2.61 |
| <i>Squalius cephalus</i> | 3,02±0.02 | 30,28±3.14 | 13,66±1.41 |
| <i>Silurus glanis</i> | 2,75±0.06 | 24,36±3.07 | 15,60±1.59 |
| <i>Abramis brama</i> | 3,29±0.06 | 20,73±1.85 | 22,33±3.63 |
| <i>Pomatomus saltatrix</i> | 3,28±0.04 | 18,81±1.95 | 18,23±2.45 |
| <i>Mugil labeo</i> | 4,19±0.05 | 31,40±4.11 | 17,29±2.51 |
| <i>Trachurus trachurus</i> | 4,91±0.07 | 34,72±3.21 | 28,38±1.36 |
| <i>Sardina pilchardus</i> | 4,57±0.05 | 40,06±4.92 | 30,46±1.82 |
| <i>Mullus barbatus</i> | 3,06±0.09 | 54,36±5.13 | 27,27±2.78 |
| <i>Micromesistius poutassau</i> | 4,16±0.08 | 26,19±2.71 | 25,15±3.16 |

Belirlenen eser elementlerin Tablo 6.3.' de görüldüğü üzere eser element düzeyleri sırasıyla; Cu: 2,60-5,31 $\mu\text{g/g}$, Fe: 10,25-40,06 $\mu\text{g/g}$ ve Zn: 13,66-47,11 $\mu\text{g/g}$ olarak bulundu. Bu çalışmadaki balık örneklerinde en yüksek ağır metal düzeyi demir iken en düşük ağır metal düzeyi kurşun olarak belirlenmiştir. Benzer sonuçlar birçok araştırmacı tarafından rapor edilmiştir (Makedonski ve ark, 2017, Uluozlü ve arkadaşları 2007, Tüzen ve Soylak 2007, Mendil, 2010).

Bakır çevreye doğal olarak yayılmakla birlikte oldukça yaygın bir metaldir (Cicik, 2003). Bakır canlı bünyesinde az miktarda bulunduğunda büyümeyi yavaşlatırken fazla miktarda bulunduğunda ise canlı bünyesinde toksik etkiye neden olur (Kayhan ve ark 2009). İnsanların vücut fonksiyonları açısından bakır özellikle saç ve derinin esnek kısımları, kemik ve bazı iç organların temel bileşenleri konumundadır. Bakır eksikliği yetişkinlerde kan ve sinir sistemi hastalıkları ile sonuçlanabilir (Dabbaghmanesh, Salehi, Siadatan, & Omrani, 2011).

Birçok balık türünde bakır, tat alma duyusunda azalma, yem bulma ve üreme davranışlarında ciddi olumsuz etkilere neden olur (Uçar, A. ve Atamanalp, M. 2009). Türkmen ve arkadaşlarının 2009 yılında Ege ve Akdeniz de yaptıkları balık çalışmalarında bakır konsantrasyonları 0,51-7,05 $\mu\text{g/g}$ olarak belirtilmiştir (Turkmen, M.ve ark 2009). Tokatlı ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada Gala gölü ve Meriç nehrinde bulunan balıkların kas dokularında ortalama en düşük ve en yüksek bakır elementinin konsantrasyonları sırasıyla 1,36-3,23 $\mu\text{g/g}$, 1,89- 3,88 $\mu\text{g/g}$ 'dir (Tokatlı C ve ark 2016). Silva E. ve arkadaşları (2015) yaptıkları çalışmada bakır konsantrasyonunu çeşitli balık türlerinde en düşük bakır konsantrasyonunu 2,0 $\mu\text{g/g}$ iken en yüksek 33,7 $\mu\text{g/g}$ olarak belirtilmiştir.

Bizim çalışmamızda elde edilen balıkların kas dokularındaki bakır konsantrasyonu en düşük ve en yüksek değer olarak Sapanca gölündeki balıklarda gözlenmiştir bu türlerde en düşük bakır konsantrasyonu *Esocidae* türü balıklarda 2,60 $\mu\text{g/g}$ olarak belirlenirken en yüksek bakır konsantrasyonu *Perca fluviatilis* türünde 5,31 $\mu\text{g/g}$ olarak gözlenmiştir. Türk Gıda Kodeksi'nin izin verdiği maksimum bakır oranı 20 $\mu\text{g/g}$ olarak belirtilmiştir (Turkish Food Codex). FAO/WHO a göre vücut kilosuna

dayalı (60 kilo vücut ağırlığına göre) günlük tolere edilebilir bakır miktarı 3 mg olarak belirlenmiştir (FAO/WHO). Yaptığımız çalışmada balıkların kas dokularında elde ettiğimiz bakır konsantrasyonları yasal limitin altında çıkmıştır.

Demir; vücudumuzda sentez edilemeyen ve besinlerle alınması zorunlu olan besin öğelerinden birisidir. Faydaları bakımından vücudumuz için çok önemli bir mineraldir (Baysal, A. 2004). Yüksek miktardaki demir, doku parçalanması, koroner kalp rahatsızlığı ve kansere neden olabilmektedir. Sucul ortamlarda kolloidal demir çok yoğun olduğu zaman balıkların solungaçları üzerinde birikerek ölümüne neden olabilir. Ayrıca dokularında fazla miktarda demir birikmiş balıkların besin olarak tüketilmesi de insan sağlığını olumsuz yönde etkileyebilir (Tekin-Özan vd., 2004). Türkiye'deki balıklarlarda demir düzeylerinin belirlenmesi ile ilgili benzer çalışmalar mevcuttur. Tüzen'nin 2009 yılında yaptığı çalışmada demir konsantrasyonu 36,2-110 µg/g (Tuzen, M 2009), Mendil arkadaşlarının yaptığı çalışmada 5-70,1 µg/g (Mendil, D.ve ark 2010), Tüzen ve Soylağın 2007 yılında marketlerden aldıkları conserve balıklarda yaptıkları çalışmada demir konsantrasyonu 10,2-30,3 µg/g (Tüzen ve Soylak, 2007), Uluozlu ve arkadaşlarının 2007 yılında Karadeniz ve Akdeniz kıyılarında yaşayan balıklarda yaptıkları çalışmada demir konsantrasyonu 68,6-163 µg/g olarak belirlenmişlerdir (Uluozlu, 2007). FAO/WHO tarafından vücut kilosuna dayalı (60 kilo vücut ağırlığına göre) günlük tolere edilebilir demir değeri 48 mg olarak belirlenmiştir (FAO/WHO).

Bizim çalışmamızda ise en yüksek Fe konsantrasyonu Batı karadeniz (Karasu) den alınan *Sardina pilchardus* balık türünde 40,06 µg/g olarak gözlenirken, en düşük Fe konsantrasyonu sapanca gölünden alınan *Esocidae* balık türünde 10,25 µg/g olarak tesbit edilmiştir. Bu değerler ile kıyaslandığında bizim çalışmamızdaki demir konsantrasyonu diğer çalışmalar ile uyum içerisinde olup yasal limitlerin altında çıkması tükeltilmesi açısından herhangi bir sorun teşkil etmemektedir.

Biyolojik eser elementler içinde üstün özelliklere sahip olan çinko tüm hücrelerin büyüme ve DNA'nın kendini eşlemesi için gerekli bir temel elementlerden biridir. Doğal olarak çok önemli proteinlerin yapısına girer, enzimlerin aktif bölgelerinde

görev alır (Stefanidou, 2006). Çinko, sucul ortamlarda genellikle eser miktarlarda bulunmakla birlikte gerek doğal gerekse endüstriyel, madencilik ve tarımsal aktiviteler gibi temelde antropojenik kaynaklı faktörlerin etkisi ile giderek artan derişimlerde bulunur. Bunun bir sonucu olarak, balıkların da içinde bulunduğu sucul organizmalar metallerin artan derişimlerinin etkisinde kalır (Cicik, 2003). Literatürde Karadeniz kıyılarından temin edilen balık kaslarındaki çinko konsantrasyonunun 9,5-22,9 µg/g arasında olduğu rapor edilmiştir (Topcuoglu et al., 2002). Farklı bir çalışmada da balıklarda çinko düzeyi 45,0-60,9 µg/g belirtilmiştir (Park, J ve ark 1997). Çalışmamız da balık çeşitlerindeki çinko konsantrasyonlarına baktığımızda en düşük ve en yüksek 13,66-47,11 µg/g değer olarak bulunmuştur. Türk Gıda Koteksi'nin balıklar için verdiği çinko oranı 50 µg g⁻¹ dir. FAO/WHO tarafından vücut kilosuna dayalı (60 kilo vücut ağırlığına göre) günlük tolere edilebilir çinko değeri 60 mg olarak belirlenmiştir (FAO/WHO). Yaptığımız çalışmada elde ettiğimiz çinko konsantrasyonları limit değerlerin altında gözlemlenmiştir.

3 tarafı denizlerle çevrili olan ülkemizde ana besin kaynaklarından biri olan balık tüketimi içerdiği proteinler ve vitaminler bakımından oldukça önemlidir. Bu çalışmada Sapanca Gölü, Sakarya deresi ve Batı karadenizden (Karasu) alınan toplamda 20 balık olup 15 farklı tür üzerinden Cu, Fe ve Zn eser element düzeyleri ICP-OES ile tespit edilmiştir. Analiz edilen balık çeşitlerindeki eser element sonuçlarına göre insan sağlığı açısından tolere edilebilir miktarlarda olmasından dolayı tüketilmesinde herhangi bir risk taşımamaktadır.

KAYNAKLAR

- Acar, B. İnal, A. Bitki Analizleri, Cilt 1., Nobel Yayını, 892 s, Ankara, 2008.
- Altundağ, H. Dundar, M.S. 2009. Determination of thallium after pre concentration on Amberlite IR-120 by ICP-MS. Fresen. Environ. Bull. 18(1), 98-101.
- Arulkumar, A. Paramasivam, S. Rajaram, R. 2017. Toxic heavy metals in commercially important food fishes collected from Palk Bay, Southeastern India. Marine Pollution Bulletin. 119, 454-459.
- Balkıs, N. Algan, O. 2005. Marmara Denizi yüzey sedimentlerinde metallerin birikimi ve denetleyen mekanizmalar. Deniz Kirliliği, 21, TÜDAV Yayınları, İstanbul.
- Baysal, A. 2002. Beslenme, 9. Baskı, Hatiboğlu Yayınevi, Ankara.
- Burguera, M. Burguera, J. L. 1998. Microwave - Assisted Sample Decomposition in Flow Analysis. Analytica Chimica Acta, 366, 63-80.
- Canpolat, Ö. 2001. Hazar Gölü'nde yakalanan *Capoeta capoeta umbla* Heckel, 1843'da bazı ağır metal miktarlarının tespiti. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Su Ürünleri Temel Bilimleri Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Cicik, B. 2003. Bakır-çinko etkileşiminin sazan (*Cyprinus carpio*) nun karaciğer, solungaç ve kas dokularındaki metal birikimi üzerine etkileri. Ekoloji Çevre Dergisi, 48(12), 32-36.
- Dabbaghmanesh, M. H. Salehi, N. M. 2011. Siadatan, J., & Omrani, G. R. Copper concentration in a healthy urban adult population of Southern Iran Mohammad. Biological Trace Element Research, 144 (1-3), 217-224.
- Daşdemir, F. 2008. Şişir bitkisinin hava kirliliğine sebep olan eser element takibinde bioizleyici olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Domingo, J. L. Bocio, A. Falco, G. Lobet, J. M. 2007. Benefits and risks of fish consumption: Part I. A quantitative analysis of the intake of omega-3 fatty acids and chemical contaminants. Toxicology, 230 (2-3), 219-226.
- Ekholm, P. Reinivuo, H. Mattila, P. Pakkala, H. Koponen, J. Happonen, A. Hellström, J. Ovaskainen, M.L. 2007. Changes in the mineral and trace element contents of cereals, fruits and vegetables in Finland. Journal of Food Composition and Analysis, 20, 487-495.
- Erdoğan, E. Erbilir, F. 2007. Heavy Metal and Trace Elements in Various Fish Samples from Sır Dam Lake. Kahramanmaraş, Turkey, Environmental Monitoring and Assessment, 130(1-3), 373-379.
- Ertaş, S. Kayalı, Ö. 2005. Analitik Yöntem Geçerliliğine Genel bir Bakış. Ankara Eczacılık Fakültesi Dergisi, 34 (1), 41-57.

- Eskillson, C. Bjorklund, E. 2000. Analytical Scale microwave assisted extraction. Journal of Chromatography A, 902(1), 227-250.
- FAO/WHO. Joint FAO/WHO 2010. Expert Consultation On The Risks And Benefits Of Fish Consn. Rome, Italy, EC:RBFC/2010/3.
- Gündoğdu, A. Erdem, M. 2008. The Accumulation of the heavy metals (copper and zinc) in the Tissues of rainbow trout (*Onchorhynchus mykiss*, walbaum 1792). Journal of Fisheries Sciences, 2(1), 41-50.
- Gündüz, T. 2003. Enstrümental Analiz, Gazi Yayıncılık. Ankara.
- Hamurcu, M. Özcan, M.M. Dursun, N. Gezgin, S. 2010. Mineral and heavy metal levels of some fruits grown at the roadsides. Food and Chemical Toxicology. 48, 1767-1770.
- Ikem, A. Egiobur, N. O. 2005. Assessment of Trace Elements in Canned Fishes (Mackerel, Tuna, Salmon, Sardines and Herrings) Marketed in Georgia and Alabama (United States of America). Journal of Food Composition and Analysis, 18, 771-787.
- Kalay, M., Sangün, M.K., Ayas, D., Göçer M., Chemical Composition and some trace element levels of thinlip mullet, *liza ramada* Caught from mersin Gulf. Ekoloji, 68, 11-16, 2008.
- Kaptan, H. Tekin, Özcan S. 2014. Eğirdir Gölü'nün (Isparta) Suyunda, Sedimentinde ve Gölde Yaşayan Sazan'ın (*Cyprinus carpio* L. 1758) Bazı Doku ve Organlarındaki Ağır Metal Düzeylerinin Belirlenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi. 9(2), 44-60.
- Karadede, H. 1997. Atatürk Baraj Gölü'nde su, sediment ve balık türlerinde ağır metal birikiminin araştırılması, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Kayhan, F.E. Muşlu, M.N. 2009. Koç, N.D. Bazı Ağır Metallerin Sucul Organizmalar Üzerinde Yarattığı Stres Ve Biyolojik Yanıtlar. J. Fish Sci., 3(2), 153-162.
- Keleşoğlu, T. 2011. Trabzon ve yöresinde üretilen/tüketilen tereyağlarında bazı elementlerin atomik absorpsiyon spektrometri (AAS) ve indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometri (ICP-OES) ile tayinleri. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Kesici, E. Kesici, C. 2006. Eğirdir Gölü (Isparta)'nın Doğal Yapısına Yapılan Müdahalelerin Gölün Ekolojik Yapısına Etkileri, Su Ürünleri Dergisi, 23(1), 99-103.
- Kocataş, 1996. Ekoloji Çevre Biyolojisi, Ege Üniveristesi, Bornova, İzmir,
- Kučak, A. Blanuša, M. 1998. Validation of Microwave Digestion Method for etermination of Trace Metals in Mushrooms., Arh hig rada toksikol, 49, 335-342.
- Makedonski, L. Peycheva, K. Stancheva, M. 2017. Determination of heavy metals in selected black sea fish species. Food Control, 72, 313-318.
- Marin, S.R. 2000. Sample Preparation Techniques for Elementel Analysis in Aqueous Matrices. R. A. Meyers (Ed.). Encyclopedia of Analytical Chemistry 1-21. John Wiley & Sons Ltd.

- Mendil, D. Ünal, Ö.F. Tüzen, M. Soylak, M. 2010. Determination of trace metals in different fish species and sediments from the Yesilirmak in Tokat, Turkey. Food and Chemical Toxicology. 48(5), 1383-1392.
- Özgür, M. E. Yumuşakbaş, H. Dağlı, M. Erdoğan, S. 2015. Comparison of Some Elements in Sperm Seminal Plasma of Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*) and Brown trout (*Salmo trutta fario*). Journal of Applied Biological Sciences, 9(2).
- Park, J. Presley, B.J. 1997. Trace metal contamination of sediments and organisms from the swan lake area of Galveston bay. Environmental Pollution, 98(2), 209-221.
- Silva, E. Viana, Z. C. V. Souza, N. F. A. Korn, M. G. A. & Santos, V. L. C. S. 2016. Assessment of essential elements and chemical contaminants in thirteen fish species from the Bay Aratu, Bahia, Brasil, Brazilian Journal of Biology. 76(4). 871-877.
- Skoog, D.A. Holler, F.J. Nieman, T.A. Kılıç, E. Köseoglu, F. Yılmaz, H. Bilim, 1998. Enstrümental Analiz İlkeleri, Çeviri Editörleri, Yayıncılık, Ankara, 230-251.
- Stefanidou, M. Maravelias, C. Dona, A. Spiliopoulou. C. 2006. Zinc: A multipurpose trace element. Archives of Toxicology. 80, 1-9.
- Şener, Ş. & Şener, E. 2016. Kovada Gölü'nün (Isparta) Hidrojeokimyasal İncelemesi. Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, 4(2), 49-58.
- Tokatlı C. Emitoğlu, Ö. Çiçek A. Köse E. Başkurt S. Aksu S. Uğurluoğlu A. Şahin M. 2016. Meriç Nehri Deltası (Edirne) Balıklarında Toksik Metallerin Biyolojik Birikimlerinin Araştırılması, Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi C 5(1). 1-11.
- Topçuoğlu, S. Kırbaşoğlu, Ç. Güngör, N. 2002. Heavy metals in orgasms and sediment from Turkish Coast of the Black Sea, 1997-1998. Environment International, 27(7). 521-526.
- Turkish Food Codex. 2008. Regulation of setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Official Gazette 26879.
- Turkmen, M. Turkmen, A. Tepe, Y. Tore, Y. Ates, A. 2009. Determination of etals in fish species from Aegean and Mediterranean Seas. Food Chemistry, 113 (1), 233-237.
- Tuzen, M. 2009. Toxic and essential trace elemental contents in fish species from the Black Sea, Turkey. Food and Chemical Toxicology, 47(8), 1785-1790.
- Tuzen, M. Soylak, M. 2007. Determination of trace metals in canned fish marketed in Turkey. Food Chemistry, 101,1378-1382.
- TÜBİTAK 2011. Ulusal Metroloji Enstitüsü (UME), Genel Metroloji, Gebze-Kocaeli.
- Türkoğlu, V. Ciftçi M. Coban A. 2007. Effects of some drugs on hepatic glucose 6-phosphate dehydrogenase activity in Lake Van Fish (*Chalcalburnus Tarischii Pallas*, 1811), Journal of Hazardous Materials, 143 415-418.
- Uçar, A. Atamanalp, M, 2009. Balıklarda Toksikopatolojik Lezyonlar II. Journal of the Faculty of Agriculture, 40 (1).

- Uğurlu, G. 2006. Fenton reaktifi ve demir sülfat/dikromat yükseltgenleriyle demir kolonunda sulardan arsenik ve krom giderilmesi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 9-51.
- Uluozlu, O. D. Tuzen, M. Mendil, D. Soylak, M. 2007. Trace metal content in nine species of fish from the Black and Aegean Seas, Turkey. *Food Chemistry*, 104, 835-840.
- Velusamy, A. Satheesh Kumar, P. Anirudh Ram, S. Chinnadurai, 2014. Bioaccumulation of heavy metals in commercially important marine fishes from Mumbai Harbor, India, *Marine Pollution Bulletin* 81, 218-224.
- Vural, H. 1993. Ağır Metal İyonlarının Gıdalarda Oluşturduğu Kirlilikler, *Ekoloji*, 3, 3-8.
- Webb, D. Gagnon, M.M. 2002. Biomarkers of Exposure in Fish Inhabiting the Swan-Canning Estuary Western Australia-a preliminary study. *Journal of Aquatic Ecosystem Stress and Recovery*, 9(4), 259-269.
- Wong, M. K. Gu, W. Ng, T.L. 1997. Sample Preparation Using Microwave Assisted Digestion or Extraction Techniques. *Analytical Sciences*, 13, 97- 102.
- Wu, S. Feng, X. Wittmeier, A. 1997. Microwave Digestion of Plant and Grain Reference Materials in Nitric Acid or a Mixture of Nitric Acid and Hydrogen Peroxide for the Determination of Multi – elements by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12, 797-806.
- Yavuz, H. Filazi, A. 1995. Ankara Mogan gölünden sağlanan su, çökelti ve balık örneklerinde ağır metal düzeyleri. *Vet. Hek. Dem. Derg.* 66(2).
- Yılmaz, C. 2015. Zeytin ve zeytin ürünlerinin bazı makro ve mikro inorganik bileşenlerinin analizi. Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Zhou, C.Y. Wong, M.K. Koh, L.L. 1996. Microwave – Assisted Dilute Acid Extraction of Trace Metals From Biological Samples for Atomic Absorption Spectrometric Determination. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 11, 585-590.

ÖZGEÇMİŞ

Ebru YILDIRIM, 01.06.1992'de İstanbulda doğdu. İlköğrenimini ve orta öğretimini Salih Tüzün ilköğretim Okulu'nda, liseyi Çorlu lisesin'de tamamladı. 2010 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü lisans eğitimini 2015 yılında bitirdi. 2015 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.