T.C.
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BATI KARADENİZ KIYILARININ SU, SEDİMENT VE BAZI EKONOMİK BALIK TÜRLERİNİN AĞIR METAL BİRİKİMLERİNİN MEVSİMSEL OLARAK İNCELENMESİ

Nuri Mohamed Ahmed ELDERWISH

Danışman	**Doç. Dr. Adem Yavuz SÖNMEZ**
Jüri Üyesi	**Prof. Dr. Hünkar Avni DUYAR**
Jüri Üyesi	**Prof. Dr. Savaş CANBULAT**
Jüri Üyesi	**Doç. Dr. Soner BİLEN**
Jüri Üyesi	**Dr. Öğr. Üyesi Barış BAYRAKLI**

DOKTORA TEZİ
SU ÜRÜNLERİ YETİŞTİRİCİLİĞİ ANA BİLİM DALI

KASTAMONU – 2019

TEZ ONAYI

Nuri Mohamed Ahmed ELDERWISH tarafından hazırlanan "**Batı Karadeniz Kıyılarının Su, Sediment ve Bazı Ekonomik Balık Türlerinin Ağır Metal Birikimlerinin Mevsimsel Olarak İncelenmesi**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde savunulmuş ve **oy birliği** ile Kastamonu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, **Su Ürünleri Yetiştiriciliği Ana Bilim Dalı**'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman	Doç. Dr. Adem Yavuz SÖNMEZ Kastamonu Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Hünkar Avni DUYAR Sinop Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Savaş CANBULAT Kastamonu Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	Doç. Dr. Soner BİLEN Kastamonu Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	Dr. Öğr. Üyesi Barış BAYRAKLI Sinop Üniversitesi	.....

20/09/2019

Enstitü Müdürü Doç. Dr. Nur BELKAYALI .....

TAAHHÜTNAME

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildirir ve taahhüt ederim.

Nuri Mohamed Ahmed ELDERWISH



ÖZET

Doktora Tezi

BATI KARADENİZ KIYILARININ SU, SEDİMENT VE BAZI EKONOMİK BALIK TÜRLERİNİN AĞIR METAL BİRİKİMLERİNİN MEVSİMSEL OLARAK İNCELENMESİ

Nuri Mohamed Ahmed ELDERWISH
Kastamonu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Su Ürünleri Yetiştiriciliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Adem Yavuz SÖNMEZ

Bu çalışmada Batı Karadeniz kıyılarındaki ağır metal kirliliğininin mevsimsel değişiminin tespit edilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla Sinop, Kastamonu ve Zonguldak kıyılarından 2016 yılının Aralık ayı; 2017 yılının Mart, Haziran ve Eylül aylarında su, sediment ve balık (*Engraulis encrasicolus, Sarda sarda, Pomatomus saltatrix, Merlangius euxmus*) örnekleri temin edilmiş; söz konusu örneklerdeki Mn, Cd, Zn, Cu, Fe, Ni ve Pb miktarları tayin edilmiştir. Gerekli laboratuvar uygulamaları ve istatistiki analizler gerçekleştirildikten sonra elde edilen veriler literatürle karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Sonuç olarak su ve sedimentteki ağır metal miktarlarının birbirini destekler nitelikte olduğu tespit edilmiştir. İstasyonlar arası farkları etkileyen unsurların ise jeolojik yapı, endüstri ve sanayi faaliyetleri, kirletici unsurların niceliği ve çeşitliliği olduğu kanaatine varılmıştır. Balıkların kas dokusunda tespit edilen ağır metal düzeylerinin uluslararası standartlara göre tüketilebilir limitler içerisinde olduğu tespit edilmiştir. Genel itibari ile ağır metal düzeyleri literatürle benzer veya daha az olarak görülmüştür. Bu nedenle Kastamonu, Sinop ve Zonguldak kıyılarında ağır metal kirliliğinin henüz tehlikeli bir boyuta ulaşmadığı söylenebilir. Son olarak bu ve benzeri kirlilik çalışmalarının belirli periyotlarla yapılması ve yetkili mercilere rutin bir şekilde raporlanması gerekmektedir.

Anahtar Kelimeler: Karadeniz, ağır metal, kirlilik.

2019, 58 sayfa
Bilim Kodu: 1207

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

SEASONAL INVESTIGATION OF HEAVY METAL DEPOSITS OF WATER, SEDIMENT AND SOME ECONOMIC FISH SPECIES OF WEST BLACK SEA COASTS

Nuri Mohamed Ahmed ELDERWISH
Kastamonu University
Graduate School of Natural ve Applied Sciences
Department of Aquaculture

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Adem Yavuz SÖNMEZ

In this study, it was aimed to determine the seasonal variation of heavy metal pollution in Western Black Sea coast. For this purpose, water, sediment and fish (*Engraulis encrasicolus, Sarda sarda, Pomatomus saltatrix, Merlangius euxmus*) samples were obtained from Kastamonu, Sinop and Zonguldak shores in December 2016, March 2017, June 2017 and September 2017; afterwards Mn, Cd, Zn, Cu, Fe, Ni and Pb contents of these samples were determined. After performing necessary laboratory practices and statistical analyzes, the data obtained were evaluated by comparing with the literature. As a result, it has been determined that the amount of heavy metal in water and sediment supports each other. It was concluded that the factors affecting the differences between stations are geological structure, industry and industrial activities, quantity and diversity of pollutants nearby. It was seen that the heavy metal levels detected in the muscle tissue of the fish are within the consumable limits according to the international and local standards. In general, heavy metal levels were found to be equal or less than the literature data. For this reason, it can be said that heavy metal pollution on the coasts of Kastamonu, Sinop and Zonguldak has not reached a dangerous level yet. Finally, similar pollution studies should be carried out at regular intervals and reported routinely to the competent authorities.

Keywords: Black Sea, heavy metal, pollution.

2019, 58 pages
Science Code: 1207

TEŞEKKÜR

Öncelikle hayatım boyunca yanımda var olan ve benden desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme şükranlarımı sunarım. Doktora eğitimim süresince kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösteren danışmanım Sayın Doç. Dr. Adem Yavuz SÖNMEZ'e, arazi çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Sayın Dr Öğr. Üyesi Barış BAYRAKLI'ya ve son olarak laboratuvar çalışmaları ile tez yazım sürecinde desteklerini gördüğüm Sayın Arş. Gör. Dr. Rahmi Can ÖZDEMİR ve Sayın Arş. Gör. Yiğit TAŞTAN'a teşekkür ederim.

Nuri Mohamed Ahmed ELDERWISH
Kastamonu, Eylül, 2019

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEZ ONAYI ii
TAAHHÜTNAME iii
ÖZET iv
ABSTRACT v
TEŞEKKÜR vi
İÇİNDEKİLER vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ viii
ŞEKİLLER DİZİNİ x
TABLOLAR DİZİNİ xi
GRAFİKLER DİZİNİ xii
1. GİRİŞ 1
1.1. Ağır Metal Kirliliği 2
1.2. Ağır Metaller ve Sağlık Üzerine Etkileri 3
1.2.1. Mangan (Mn) 3
1.2.2. Kadmiyum (Cd) 4
1.2.3. Çinko (Zn) 4
1.2.4. Bakır (Cu) 5
1.2.5. Demir (Fe) 6
1.2.6. Nikel (Ni) 7
1.2.7. Kurşun (Pb) 7
1.3. Çalışmanın Amacı 8
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR 9
3. MATERYAL VE YÖNTEM 12
3.1. Materyal 12
3.1.1. Araştırma Sahası 12
3.2. Yöntem 13
3.2.1. Numunelerin Temin Edilmesi 13
3.2.2. Ağır Metal Düzeylerinin Belirlenmesi 14
3.2.3. Verilerin Değerlendirilmesi 14
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 15
4.1. Deniz Suyunda Tespit Edilen Ağır Metaller 15
4.1.1. Deniz Suyunda Ölçülen Ağır Metallere İlişkin Korelasyon 25
4.2. Sedimentte Tespit Edilen Ağır Metaller 26
4.2.1. Sedimentte Ölçülen Ağır Metallere İlişkin Korelasyon 37
4.3. Balıklarda Tespit Edilen Ağır Metaller 38
5. SONUÇ VE ÖNERİLER 47
KAYNAKLAR 49
ÖZGEÇMİŞ 58

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

%	Yüzde
$\overline{X}$	Ortalama
±	Artı eksi
°C	Santigrad derece
µg g^{-1}	Mikrogram bölü gram
µg l^{-1}	Mikrogram bölü litre
µm	Mikrometre
Ag	Gümüş
Al	Alüminyum
As	Arsenik
B	Bor
Ba	Baryum
Cd	Kadmiyum
cm	Santimetre
Co	Kobalt
Cr	Krom
Cu	Bakır
Fe	Demir
g kg^{-1}	Gram bölü kilogram
g	Gram
H_2O_2	Hidrojen peroksit
Hg	Cıva
HNO_3	Nitrik asit
Li	Lityum
mg kg^{-1}	Miligram bölü kilogram
mg l^{-1}	Miligram bölü litre
Mn	Mangan
Mo	Molibden
Ni	Nikel
nmol l^{-1}	Nanomol bölü litre
Pb	Kurşun
Se	Selenyum
Sr	Stronsiyum
Zn	Çinko
$\sigma_{\bar{x}}$	Ortalamanın standart hatası

Kısaltmalar

ANOVA	Varyans analizi
ATSDR	Toksik Madde ve Hastalık Kayıt Ajansı
DNA	Deoksiribonükleik asit
EPA	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
HDL	Yüksek yoğunluklu lipoprotein
IARC	Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı
ICP-AES	İndüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrofotometresi

ICP-MS	İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrofotometresi
ICP-OES	İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrofotometresi
pH	Hidrojen potansiyeli
ppb	Milyarda bir birim
ppm	Milyonda bir birim
PVC	Polivinil klorür
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 3.1. Örnekleme istasyonları 13

TABLOLAR DİZİNİ

		Sayfa
Tablo 4.1.	Deniz suyunda tespit edilen bakır (Cu) miktarları (µg g^{-1})	15
Tablo 4.2.	Deniz suyunda tespit edilen çinko (Zn) miktarları (µg g^{-1})	16
Tablo 4.3.	Deniz suyunda tespit edilen nikel (Ni) miktarları (µg g^{-1})	18
Tablo 4.4.	Deniz suyunda tespit edilen demir (Fe) miktarları (µg g^{-1})	19
Tablo 4.5.	Deniz suyunda tespit edilen mangan (Mn) miktarları (µg g^{-1})	21
Tablo 4.6.	Deniz suyunda tespit edilen kadmiyum (Cd) miktarları (µg g^{-1})	22
Tablo 4.7.	Deniz suyunda tespit edilen kurşun (Pb) miktarları (µg g^{-1})	24
Tablo 4.8.	Deniz sularında bulunan elementler arası korelasyon katsayıları	25
Tablo 4.9.	Sedimentte tespit edilen bakır (Cu) miktarları (µg g^{-1})	26
Tablo 4.10.	Sedimentte tespit edilen çinko (Zn) miktarları (µg g^{-1})	27
Tablo 4.11.	Sedimentte tespit edilen nikel (Ni) miktarları (µg g^{-1})	29
Tablo 4.12.	Sedimentte tespit edilen demir (Fe) miktarları (µg g^{-1})	31
Tablo 4.13.	Sedimentte tespit edilen mangan (Mn) miktarları (µg g^{-1})	32
Tablo 4.14.	Sedimentte tespit edilen kadmiyum (Cd) miktarları (µg g^{-1})	34
Tablo 4.15.	Sedimentte tespit edilen kurşun (Pb) miktarları (µg g^{-1})	36
Tablo 4.16.	Sedimentlerde bulunan elementler arası korelasyon katsayıları	37
Tablo 4.17.	Balıklara ilişkin boy ve ağırlık verileri	38
Tablo 4.18.	Balıklardan elde edilen ağır metal verileri	39
Tablo 4.19.	Balıklarda bulunan elementler arası korelasyon katsayıları	45

GRAFİKLER DİZİNİ

		Sayfa
Grafik 4.1.	Deniz suyunda bakırın (Cu) mevsimsel değişimi	15
Grafik 4.2.	Deniz suyunda çinkonun (Zn) mevsimsel değişimi	17
Grafik 4.3.	Deniz suyunda nikelin (Ni) mevsimsel değişimi	18
Grafik 4.4.	Deniz suyunda demirin (Fe) mevsimsel değişimi	20
Grafik 4.5.	Deniz suyunda manganın (Mn) mevsimsel değişimi	21
Grafik 4.6.	Deniz suyunda kadmiyumun (Cd) mevsimsel değişimi	23
Grafik 4.7.	Deniz suyunda kurşunun (Pb) mevsimsel değişimi	24
Grafik 4.8.	Sedimentte bakırın (Cu) mevsimsel değişimi	26
Grafik 4.9.	Sedimentte çinkonun (Zn) mevsimsel değişimi	28
Grafik 4.10.	Sedimentte nikelin (Ni) mevsimsel değişimi	29
Grafik 4.11.	Sedimentte demirin (Fe) mevsimsel değişimi	31
Grafik 4.12.	Sedimentte manganın (Mn) mevsimsel değişimi	33
Grafik 4.13.	Sedimentte kadmiyumun (Cd) mevsimsel değişimi	34
Grafik 4.14.	Sedimentte kurşunun (Pb) mevsimsel değişimi	36

1. GİRİŞ

Su; evsel, endüstriyel, tarımsal sulama, rekreasyon, ticari ve sportif balıkçılık, enerji üretimi, drenaj ve atık imhası gibi birçok amaçla kullanılan en önemli doğal kaynaklarımızdan bir tanesidir. Bahsedilen kullanım amaçlarının yanı sıra sudaki yaşam da bir o kadar mühimdir. Su ortamları geniş bir flora ve faunaya ev sahipliği yapmaktadırlar. Örneğin algler sayesinde dünyadaki oksijen ihtiyacının çoğu karşılanmakta, sudaki birçok organizma sanayi, gıda, kozmetik, farmakoloji, tıp gibi sektörlere hizmet etmektedir. Tüm bu nedenlerden ötürü su kaynaklarımızın iyi muhafaza edilmesi ve iyi yönetilmesi gerekmektedir. Suyun yönetilmesi demek suyun ve sucul yaşamın korunması anlamına gelmektedir. Bu amaca ulaşmak için derinlik, akış rejimi, sıcaklık, bulanıklık gibi fiziksel; nitrit, nitrat, pH, çözünmüş maddeler gibi kimyasal kalite parametrelerinin belirli limitler arasında tutulması gerekir. Bilhassa planlı veya kazara atık boşaltılan sularda söz konusu parametreler istenmeyen şekilde değişebilir; bu değişim de bölgede yaşayan sucul organizmaların yaşam döngülerini etkileyerek su ortamının biyolojik özelliklerini istenmeyen yönde değiştirebilir (Abel, 2002).

Yukarıdaki paragraftan da anlaşılacağı üzere suyun özellikleri biyolojik, kimyasal ve fiziksel olarak sınıflandırılmaktadır. Su kirliliği ise bu özelliklerden herhangi birinde istenmeyen yönde meydana gelen değişimler olarak nitelendirilebilir (Sönmez vd. 2008). Bu değişimler su kalitesini, su ürünlerini ve dolayısıyla insanları etkilemektedir. Bununla beraber su kirliliği; kanalizasyon suları, zirai faaliyetler, madencilik, evsel veya endüstriyel atıklar gibi antropojenik aktivitelerden kaynaklanmaktadır.

Kirlenme de suyun özelliklerinin sınıflandırılmasında olduğu gibi biyolojik, kimyasal ve fiziksel kirlenme olarak üç başlıkta incelenebilir. Canlılar için en büyük tehdidi oluşturan kirlenme kimyasal kirlenme; kimyasal kirlenme içerisinde en mühimi de ağır metal kirlenmesidir. Zira ağır metallerin birçoğu biyolojik faaliyetlerde rol almaz, vücuttan herhangi bir şekilde atılma mekanizması yoktur ve bu nedenle

organizmalarda birikim yaparak toksik etki gösterir (Elbeshti, Elderwish, Abdelali ve Taştan, 2018).

1.1. Ağır Metal Kirliliği

Atomik ağırlığı 40 gr/mol'dan ve yoğunluğu suyunkinden fazla olan, esansiyel veya esansiyel olmayan metallere ağır metal denir. Ağır metaller her ne kadar doğal olarak yer kabuğunda, havada, suda, toprakta ve biyolojik maddelerde bulunsa da daha önce bahsedildiği üzere yayılımı beşeri faaliyetlerle devam etmekte ve artmaktadır. Sulara giriş yapan ağır metallerin kaynakları çimento üretimi, madencilik, izabe ocakları, termik santraller, dökümhaneler ve trafik gibi unsurlardır (Langston, 1990; Alloway ve Ayres, 1993; Bolognesi vd., 1999; Rether, 2002; Sönmez vd., 2012; Elbeshti vd., 2018). Bunun yanı sıra erozyon ve volkanik aktiviteler gibi doğal olaylar sonucunda da yayılabilirler (Fergusson, 1990; Gregory vd., 2002; Taylan ve Özkoç, 2007; Karayakar vd., 2017, Elbeshti vd., 2018).

Kirlilik bakımından incelendiğinde en önemli ağır metaller çinko (Zn), bakır (Cu), kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), civa (Hg), nikel (Ni) ve kromdur (Cr). Bu metallerin bazıları (bakır, çinko gibi) canlılar için esansiyel iz metallerden olsa da yüksek konsantrasyonlara ulaştıklarında toksik etki meydana getirirler. Kurşun ve kadmiyum gibi diğer ağır metallerin ise bilinen bir biyolojik görevi yoktur. Ayrıca ağır metaller organizma bünyesinde birikim yapar. Bu birikim biyomagnifikasyon ve biyoakümülasyon olarak ikiye ayrılır. Biyomagnifikasyon, herhangi bir ksenobiyotiğin bir gıda kaynağından organizmaya geçmesi ve bunun sonucunda organizmadaki konsantrasyonun kaynaktan daha fazla bulunmasına denir (Connell, 1989; 1990; Rand vd., 1995, Elbeshti vd., 2018). Biyoakümülasyon ise organizmadaki ksenobiyotik konsantrasyonunun zamana bağlı olarak ortamdaki ksenobiyotik miktarından daha yüksek görülmesi olayıdır (Govind ve Madhuri, 2014; Elbeshti vd., 2018).

Kirleticiler arasında önemli bir yere sahip olan ağır metaller doğal olarak bulunduklarından normal şartlar altında canlılar tarafından tolere edilebilir. Ancak günümüzde birçok alanda kullanıldıklarından zaman zaman normal olmayan dozlarda

maruz kalınması kaçınılmazdır. En az beş farklı metal (geçiş metali, metaloid veya çeşitli formlarda) Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) tarafından karsinojenik olarak sınıflandırılmıştır. Birkaç farklı metalin veya bileşenlerinin de karsinojen potansiyeli olduğundan şüphe edilmektedir (IARC, 1980).

İnsanlardaki etkilerinin yanı sıra balıklar suda yaşadıklarından ağır metal kirliliğine daha çok maruz kalmaktadırlar. Ağır metaller balıklarda fizyolojik, biyolojik, metabolik, sistemik ve genetik fonksiyonları etkileyerek büyüme, gelişme, üreme, beslenme ve hayatta kalmayı olumsuz yönde etkilemektedir. Ayrıca vücuttan atılmadığından kaslarda birikim yaparak nihai tüketici olan insana ulaşması da söz konusudur (Elbeshti vd., 2018).

1.2. Ağır Metaller ve Sağlık Üzerine Etkileri

1.2.1. Mangan (Mn)

Mangan; kaya, toprak, su ve yiyeceklerde doğal olarak bulunan bir elementtir. İnsanlarda ve hayvanlarda kemik mineralizasyonu, protein ve enerji metabolizması, metabolik düzenleme, zararlı serbest radikal türlerinden hücresel korunma ve glikozaminoglikanlar oluşumunda rol oynayan önemli bir besindir. Mangan hem metaloenzimlerin bir bileşeni hem de bir koenzim olarak görev yapar. Mangan içeren enzimler arasında arginaz, piruvat karboksilaz ve mangan-süperoksit dismutaz (MnSOD) bulunur. Manganın, katalitik veya düzenleyici bir fonksiyonla ilgili birçok enzimi (transferazlar, dekarboksilazlar, hidrolazlar gibi) aktive ettiği bilinmektedir. Mangan önemli bir besin olsa da, solunması veya yutulması yoluyla yüksek seviyelere maruz kalmak bazı olumsuz sağlık etkilerine neden olabilir (Williams vd., 2012).

Yüksek dozda mangana maruz kalan işçilerde en yaygın sağlık problemi sinir sisteminde görülmektedir. Söz konusu problem davranış değişiklikleri veya sakarlık ve yavaş hareket etme gibi diğer sinir sistemi etkileridir. Bu etkiler ciddi boyutlara ulaşırsa bu hastalığa manganizm adı verilmektedir. Mangana daha düşük dozda maruz kalan işçilerde ise ellerinin yavaş hareket etmesi gibi daha az ciddi toksikoloji görüldüğü bildirilmiştir. Bununla beraber bol miktarda mangan solunması akciğerlerde tahriş ve iltihaba neden olmaktadır. Gıda yoluyla alındığında ise kan-

beyin bariyerini geçtiği ve bir miktarının fetüse geçebildiği dişi deney farelerinde ortaya konulmuştur. Benzer şekilde erkek farelerde de sperm hücresine zarar verdiği ve üremeyi etkilediği gözlemlenmiştir. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (EPA)'na göre ise kansere neden olup olmadığı bilinmemektedir (Williams vd., 2012).

1.2.2. Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum doğal olarak çinko, bakır ve kurşun ile birlikte madenlerde bol miktarda bulunan; pas önleyici, PVC üretiminde dengeleyici, renk pigmenti, termik santrallerde nötron soğurucu, nikel-kadmiyum pil üretimi ve fosfatlı gübre üretimi gibi işlemlerde çeşitli amaçlarla kullanılan bir ağır metaldir. Bugüne dek canlılarda herhangi bir fizyolojik rolü olduğu tespit edilmemiştir. Bazı kadmiyum içeren ürünler geri dönüşüme katılabilse de kadmiyum kirliliği genelde bu ürünlerin atık olarak doğaya boşaltılması nedeniyle gerçekleşmektedir (Godt vd., 2006).

Kadmiyum çok yüksek toksisiteye sahip bir ağır metaldir. Yüksek dozda solunması sonucu akciğerlerde ciddi hasara yol açar ve ölümle sonuçlanabilir. Düşük dozda uzun süre (yıllarca, örneğin sigara içmek) solunması ise kadmiyumun böbreklerde birikmesine ve eğer yeterli miktardaysa böbrek hastalığı oluşturmasına sebep olmaktadır. Gıda yoluyla alındığında ise midede ciddi tahrişe, kusma ve ishale neden olmakla beraber bazen ölümle sonuçlanabilir. Solumada olduğu gibi oral yolla da düşük dozlarda uzun süre alınması böbreklerde birikimine yol açar, kemiklerin zayıflamasına ve kolayca kırılmasına neden olabilir. Deney hayvanlarıyla yapılan çalışmalarda kemik ve böbrek hasarlarının yanı sıra anemi, karaciğer hastalığı, sinir ve beyin hasarı görülmüştür. Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) kadmiyumun karsinojenik olduğunu belirtmiştir (Faroon ve Ashizawa, 2012).

1.2.3. Çinko (Zn)

Yaşam için gerekli olan bu element insanlarda, bitki ve hayvanlarda doğal olarak bulunur ve birçok biyolojik süreçte önemli rol oynar. Çinko genellikle esansiyel iz element veya mikronütrient olarak tanımlanır. Büyüme, üreme, fizyolojik gelişim ve

immün sistem için esansiyeldir. Gen ekspresyonunda, DNA stabilizasyonunda ve 300'den fazla enzimin çalışmasında görev alır (Frassinetti vd., 2006).

Çok fazla çinko solumak (çinko tozu veya ergime işleminden çıkan duman) metal dumanı ateşi (inhalasyon ateşi) adı verilen kısa süreli bir hastalığa neden olur. Ancak bu hastalık çinkonun etkisi geçtiğinde geçer. Yüksek dozda çinkonun oral yolla alınması sonucu ise mide krampları, baş dönmesi ve kusma görülebilir. Yüksek doz ve uzun süre ile (birkaç ay) alındığında ise anemi, pankreas hasarı ve HDL (yüksek yoğunluklu lipoprotein) kolesterol düzeylerinde azalma görülmektedir. Deney hayvanlarında yapılan çalışmalar göstermiştir ki aşırı dozlarda çinko alımı fare ve sıçanlarda anemiye, böbrek ve pankreas hasarına yol açmıştır. Yüksek miktarda çinko yiyen fareler üreme yetisini kaybetmiş; hamile kaldıktan sonra yiyen farelerin ise yavruları normalden küçük olarak doğmuştur. Tavşan, kobay ve farelerin derileri çinko içeren bileşiklere (çinko asetat ve çinko klorür) maruz bırakıldığında ise derilerinin tahriş olduğu gözlemlenmiştir (Roney ve Smith, 2005).

1.2.4. Bakır (Cu)

Birçok kritik enzimin düzgün çalışmasını sağlayan bakır, metabolizmada önemli bir rol oynar. Bütün vücutta deri ve kan damarları gibi epitel ve bağ dokunun bütünlüğü için hayati önem taşır. Bununla beraber hemoglobin, miyelin, melanin üretiminde ve tiroid bezinin işlevselliğinde görev alır. Bakır hem prooksidan hem de antioksidan karakterdedir. Serbest radikaller vücutta doğal olarak oluşur ve hücre duvarlarına hasar verip genetik materyal ile etkileşime girerek bazı sağlık problemleri ve hastalıkların gelişmesine neden olur. Antioksidan olarak bakır bu radikallerin uzaklaştırılması veya etkisiz hale getirilmesine katkı sağlayarak oluşturdukları hasarı azaltır. Prooksidan olarak hareket ettiğinde ise serbest radikallerin hasarını arttırır ve Alzheimer gibi hastalıkların gelişmesine katkı sağlayabilir. Bu nedenle vücuda alınan bakır miktarının belirli limitler içerisinde olması çok önemlidir (Osredkar ve Sustar, 2011).

Bakır toksisitesi diğer esansiyel iz metallerde olduğu gibi belirli dozların üzerindeyken gerçekleşir. Yaşam için gerekli olan bu elemente uzun süreli maruz kalma sonucunda burun, ağız ve gözde tahriş; baş dönmesi, bulantı ve ishal meydana gelebilir.

Normalden fazla konsantrasyonlarda bakır içeren su içilmesi durumunda ise bulantı, kusma, mide krampları ve ishal ortaya çıkar. Çok yüksek dozlarda (kasten) bakır alınımı ise karaciğer ve böbrek hasarına neden olurken nihayetinde ölümle sonuçlanabilir. İnsanlar ve hayvanlar üzerine yeterli çalışma olmadığından bakırın kansere sebep olup olmadığı bilinmemektedir (Dorsey ve Ingerman, 2004).

1.2.5. Demir (Fe)

Demirin vücutta birkaç hayati fonksiyonu vardır. Bünyede bulunan demirin çoğu alyuvarlarda hemoglobin olarak yer alır. Hemoglobin dört birimden oluşan, her biri bir hem grubu ve bir protein zinciri içeren bir yapıdır. Hemoglobinin yapısı solunum organında oksijen ile dolu, dokularda ise kısmen boşaltılmış olmasını sağlar. Böylece demir dokulara oksijen taşınmasını sağlar. Kaslarda demir ihtiva eden oksijen depolama proteini miyoglobinin yapısı da hemoglobine benzer ancak bu protein yalnızca bir hem grubu ve bir globin zincirinden oluşur. Bazı demir içeren sitokrom enzimleri de bir hem grubu ve bir globin zincirinden meydana gelir ve bu enzimler hücreler arası elektron iletimine aracılık ederken aynı zamanda oksijenin dokudan geri çıkmasını engellerler. Bu enzimlerin oksidatif metabolizmadaki görevi hücre içerisinde (özellikle mitokondride) enerji taşınmasıdır. Demir içeren diğer enzimlerin bazı önemli görevleri; safra asidi ve steroid sentezi, karaciğerdeki yabancı maddelerin detoksifikasyonu, dopamin ve serotonin gibi önemli nörotransmitterlerin sinyal kontrolü olarak listelenebilir (Gupta, 2014).

Demir toksisitesi aşındırıcı veya hücresel olarak iki şekilde gerçekleşebilir. Demirin doğrudan yutulması bulantı, kusma, karın ağrısı ve ishal gibi semptomlarla birlikte gastrointestinal mukozada direkt yakıcı yaralanmalara neden olabilir. Bunun sonucunda ciddi manada sıvı ve kan kaybı gerçekleşir. Gastrointestinal mukozanın hemorajik nekrozu kan kusma, mide delinmesi ve karın zarı iltihabı ile sonuçlanabilir. Hücresel düzeyde ise demir; kalp, karaciğer ve merkezi sinir sistemindeki hücresel metabolizmayı zedeler. Serbest demirler hücrelere girerek mitokondride birikir. Bu oksidatif fosforilasyonu engeller, lipid peroksidasyonunu katalize eder, serbest radikallerin oluşmasına neden olur ve nihayetinde hücre ölümüne yol açar (Yuen ve

Becker, 2019). Genellikle çocuklarda demir içeren (vitamin hapları gibi) ilaçların yutulması sonucu ortaya çıkar.

1.2.6. Nikel (Ni)

Nikel; gümüşi beyaz renkte, parlak, sert ve şekil verilebilen bir geçiş metalidir. Genellikle pentlandit madeninde sülfür ve demir ile birlikte, millerit madeninde sülfür ile birlikte ve nikelin mineralinde arsenik ile birlikte bulunur (Das vd., 2008). Bütün toprak çeşitlerinde ve meteoritlerde bulunur ve ayrıca volkanik patlamalarda ortaya çıkar (Das vd., 2018). Nikel; elektrokaplama, alaşım üretimi ve nikel-kadmiyum pil üretimi gibi birçok amaçla kullanılmaktadır. Nikelin, demirin bağırsaklardan emiliminde ko-faktör olarak rol oynadığı düşünülmektedir (Das vd., 2008).

Nikel doğada farklı bileşikler halinde bulunabilir. Bu nedenle toksisitesi de bulunduğu forma ve çözünebilirliğine bağlıdır. Nikele soluma, oral ve dermal yollardan maruz kalınabilir. Solunum ile maruz kalma sonucu hem hayvanlarda hem de insanlarda toksisite görülmüştür. Nikel kullanılan sanayide çalışan işçilerde bronşit, amfizem, akciğer fibrozisi ve akciğer fonksiyonlarında bozulmalar tespit edilmiştir. Hayvanlarda ise yapılan deneylerde sıçanların nikel sülfat, nikel subsülfür ve nikel oksit solumaları sonucu akciğer inflamasyonu gerçekleşmiştir. Aynı zamanda nikelin akciğer kanserine sebep olabileceğine dair kanıtlar vardır. Nikelin oral yolla alındığında meydana getirdiği etkiler ise kazara maruz kalınan birkaç vakada bildirilenlerle sınırlıdır. Nikel içeren su içen işçilerde kusma, mide krampı, ishal, baş ağrısı, sersemleme ve halsizlik rapor edilmiştir. Farelerde yapılan bir çalışmada nikele maruz bırakılan erkeklerin sperm hücrelerinin baş kısımlarında önemli derecede anormallikler tespit edilmiştir (Anonim 1, 2005).

1.2.7. Kurşun (Pb)

Kurşun doğada bol miktarda bulunan ve insanlar tarafından keşfi tarihte en eskiye dayanan metallerden birisidir. Kurşunun yumuşaklık, işlenebilirlik, esneklik, korozyon direnci ve düşük erime noktasına sahip olması gibi özellikleri onu eşsiz kılmış ve otomobil, boya, seramik, plastik, vb. sektörlerde yaygın bir şekilde kullanılmasına neden olmuştur. Bu yaygın kullanım kurşunun çevreye yayılmasına ve

biyolojik sistemlerde serbestçe dolaşmasına yol açmıştır. Biyoçözünebilir olmadığı için de bulunduğu ortamda birikmekte ve canlılar tarafından bünyelerine alınmaktadır (Flora vd., 2012).

Kurşun insan vücuduna soluma veya yutma yoluyla girebilir. Ne var ki her iki şekilde de meydana getirdiği etkiler aynıdır. Kurşunun zehirli etkisi başlıca sinir sisteminde görülmektedir. İşyerinde uzun süre kurşuna maruz kalan yetişkinlerin sinir sistemi yetkinliğini ölçen testlerde düşük performans sergiledikleri gözlemlenmiştir. Kurşun parmak ve bilek hareketlerinde zayıflama, kan basıncında artış ve anemiye neden olabilir. Yüksek dozda maruz kalma sonucu beyin ve böbrekte ciddi hasarlar oluşabilir ve ölümle sonuçlanabilir. Hamile kadınların yüksek dozda kurşuna maruz kalması düşüğe, erkeklerin yüksek dozda kurşuna maruz kalması ise sperm üretiminden sorumlu organlarda hasara sebebiyet verebilir. Kurşun bileşikleri verilen fare ve sıçanlarda böbrek ve beyin tümörleri gelişmiş olsa da kurşunun insanlarda kansere sebep olup olmadığına dair kati bir kanıt yoktur. Ancak Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC)'na göre karsinojen etkisi muhtemeldir (Abadin vd., 2007).

1.3. Çalışmanın Amacı

Çevresel kirlilik, dünya nüfusundaki artış ve buna bağlı gerçekleşen tüketimin hızlanmasıyla her geçen gün yaygınlaşmakta ve artmaktadır. Su kaynaklarının çeşitli etkenler nedeniyle kirlenmesi sonucu kullanımı kısıtlanmakta ve barındırdığı yaşamı tehlikeye sokmaktadır. Kirliliğin boyutunun tespit edilmesi maksadıyla kirlilik unsurlarının konsantrasyonu düzenli olarak takip edilmeli ve buna göre gerekli düzenlemeler yapılmalıdır.

Bu amaçla mevcut araştırmada Kastamonu, Sinop ve Zonguldak kıyılarından temin edilen su, sediment ve balık örneklerinin ihtiva ettiği Mn, Cd, Zn, Cu, Fe, Ni, Pb ağır metallerinin düzeyleri tespit edilmiş ve mevsimsel değişiklikleri incelenmiştir.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Türkiye'de ve Dünya'da tüketilen suyun ve su ürününün ihtiva edebileceği güvenli ağır metal miktarlarını tanımlayan yönetmelikler ve düzenlemeler mevcuttur. İlgili bilimsel çalışmalar ışığında bu ürünleri tüketen insanların ne kadar ağır metale maruz kalacağı ve bu maruz kalmanın doğuracağı sonuçlar değerlendirilmektedir. Su kalitesi izleme araştırmalarında ise söz konusu yönetmelikler ve düzenlemelere göre kirleticilerin miktarı belirlenmekte, su ürününün tüketilip tüketilemeyeceği tartışılmakta ve su kaynakları kalitelerine göre sınıflandırılmaktadır. Buna istinaden yapılan sayısız çalışma olmakla beraber bu başlık altında bazılarına değinilecektir.

Adeyeye (1994), bir yetiştiricilik işletmesindeki *Illisha africana* balıklarında, su ve sedimentte bulunan ağır metal miktarlarını araştırmıştır. Ağır metal miktarlarının en çok balıklarda, daha sonra sedimentte ve son olarak da en az suda bulunduğunu tespit etmiştir. Balık organlarında özellikle kurşun, demir ve bakırın bol miktarda bulunduğunu ve bunun biyoakümülasyonu işaret ettiğini belirtmiştir. Adeyeye (1994) aynı zamanda balığın yenilebilen kısımlarında bu ağır metal düzeylerinin düşük olduğunu ortaya koymuştur.

Olowu vd. (2010), Nijerya'nın Lagos kentinde bulunan Epe ve Badagry lagünlerinde dağılım gösteren tilapia (*Tilapia zilli*) ve kedi balıklarında (*Chrysichthys nigrodigatatus*), su örneklerinde ve sedimentte bulunan ağır metal düzeylerini atomik absorbsiyon spektrofotometri yöntemiyle tespit etmişlerdir. Zn, Ni ve Fe ağır metallerini inceleyen Olowu vd., (2010), en yüksek Fe miktarının 13.30 $\mu g\ g^{-1}$ ile sedimentte, en yüksek Ni düzeyinin 4.00 $\mu g\ g^{-1}$ ile tilapia balığının kafasında, en yüksek Zn konsantrasyonunun ise 1.95 $\mu g\ g^{-1}$ ile kedi balığının kafasında bulunduğunu aktarmışlardır. Suda bulunan Zn miktarının yerel yönetmelikler gereği uygun sınırlarda olduğunu; inceledikleri hiçbir ağır metalin Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından belirlenen sınırları aşmadığını göstermişlerdir.

Sönmez (2011), doktora tez çalışmasında Karasu Irmağı'ndaki ağır metal kirliliğini tespit etmeyi amaçlamıştır. Irmak üzerinde seçilen 5 farklı istasyondan 12 ay süreyle su örnekleri alan Sönmez; Cu, Zn, Mn, Pb, Ni, Cd ve Fe ağır metallerinin miktarlarını

tayin etmiştir. Çalışmada elde ettiği verileri bulanık mantıkla değerlendirmiş ve ayların ağır metal düzeyleri üzerine bir etkisi olmadığını ($p>0.05$) ancak istasyonlar arası ağır metal düzeylerinin önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmiştir ($p<0.01$).

Yiğit (2014), yüksek lisans tezinde Kargı Çayı'nın su ve sedimentinde bulunan ağır metal düzeylerini tayin eden 5 farklı istasyondan aldığı örneklerdeki Cr, Pb, Cd, Mn, Cu, Ni ve Zn ağır metallerinin mevsimsel değişikliklerini araştırmıştır. Ağır metal konsantrasyonlarını ICP-MS yöntemi en fazla ağır metal miktarlarının kış ve sonbahar mevsimlerinde görüldüğünü belirtmiştir. Ancak sonuç itibariyle Kargı Çayı'nın su ve sedimentinde bulunan ağır metallerin genel olarak düşük konsantrasyonlarda olduğu kanaatine varmıştır.

Öztürk, Özözen, Minareci ve Minareci (2009), yaptıkları araştırmada Avşar Baraj Gölü'ndeki su, sediment ve sazan balıklarında (*Cyprinus carpio*) bulunan Pb, Fe, Cr, Ni, Cu ve Cd miktarlarını tespit etmişlerdir. Numunelerini ICP-AES (indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi) yöntemi ile analiz eden Öztürk vd., (2009) sudaki ortalama Fe miktarının tatlı sular için belirlenen miktardan fazla olduğunu; sedimentteki ağır metal birikimi sırasının Fe > Ni > Cu > Cr > Pb > Cd şeklinde gözlemlendiğini ve balık numunelerindeki Cd, Cr, Ni ve Pb miktarlarının uluslararası organizasyonlarca belirtilen miktarları aştığını belirtmişlerdir.

Adefemi, Asaolu ve Olaofe (2008), Güneybatı Nijerya'da yer alan Ureje Barajı'ndaki su, sediment ve tilapia (*Tilapia mossambicus*) balıklarının içerdiği ağır metal düzeylerini atomik emisyon spektrometresi ile değerlendirmişlerdir. Araştırmada Pb, Mn, Fe, Cu, Co, Cr, Cd, Ni ve Zn miktarlarını tayin etmiş; Co, Cr ve Ni ağır metallerinin suda, sedimentte veya balıkta tespit edilmediğini bildirmişlerdir. Diğer metallerin ise konsantrasyonlarına göre sediment > balık > su şeklinde sıralandığını ve sudaki ağır metallerin içilebilir düzeyde olduğunu ortaya koymuşlardır. Ayrıca balık dokusunda Zn, Mn, Fe ve Pb için biyoakümülasyonun söz konusu olduğunu belirtmişlerdir.

Kurnaz, Mutlu ve Uncumusaoğlu (2016), Kastamonu'da yer alan Çiğdem Göleti'ndeki kirlilik unsurlarını değerlendirmek maksadıyla yaptıkları çalışmada Ni, Cd, Pb, Fe,

Cu, Hg ve Zn ağır metallerinin düzeylerini; gölet üzerinde belirledikleri 3 farklı istasyondan 4 farklı mevsimde temin ettikleri su numunelerinden tayin etmişlerdir. Değerlendirdikleri ağır metaller mevsimsel olarak değişiklik gösterse de yıllık ortalamalarının Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'ne göre güvenli sınırlar içerisinde olduğunu ve Çiğdem Göleti'nin bu ağır metaller bakımından I. Sınıf bir su kaynağı olduğunu, dolayısıyla kirlilik söz konusu olmadığını ifade etmişlerdir.

Jarić vd. (2011), Sırbistan'ın Danube Nehri'nde yaşayan çuka balıklarının (*Acipenser ruthenus*) karaciğer, solungaç, bağırsak ve kas dokularında biriken ağır metal konsantrasyonlarını ICP-OES yöntemiyle tespit etmişlerdir. Bu amaçla Li, Zn, Sr, Se, Pb, Ni, Mo, Mn, Fe, Cu, Cr, Co, Cd, Ba, B, As, Al ve Ag metallerinin miktarlarını tayin eden Jarić vd., ağır metal düzeylerinin dokular arası önemli miktarda farklılık gösterdiğini ve en çok birikimin karaciğer dokusunda gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Araştırmacılar aynı zamanda en düşük konsantrasyonların kas dokusunda görüldüğünü ifade etmiş, ancak Cd düzeylerinin insan tüketimi için önerilen limitleri aştığını ortaya koymuşlardır.

Angelovičová ve Fazekašová (2014), Slovakya'nın Rudňany bölgesinde eskiden madencilik için kullanılan bir sahadaki toprak ve su örneklerindeki kontaminasyon düzeylerini belirlemek için bir çalışma yapmışlardır. Beş farklı istasyondan numune aldıkları bu çalışmada sudaki Hg, Zn, Pb ve Cu miktarlarını ICP-AES yöntemi ile belirleyen araştırmacılar bazı istasyonlarda Cu ve Hg değerlerinin yerel yönetmeliklerce belirlenen değerlerden fazla olduğunu ve dolayısıyla suyun Cu ve Hg bakımından kirlendiğini aktarmışlardır.

Radulescu vd. (2014), Romanya'da bulunan 7 farklı tuz gölünün su ve sedimentlerindeki ağır metal düzeylerini incelemişlerdir. Pb, Cr, Mn, Cd, Ni ve Zn konsantrasyonlarını ICP-AES yöntemi ile belirleyen araştırmacılar sedimentteki ağır metal miktarlarının sudakinden daha fazla olduğunu belirtmişlerdir. Aynı zamanda ağır metal düzeyleri ile suyun fizikokimyasal özellikleri arasındaki bağıntıyı da incelemiş ve ağır metal düzeyleri ile pH, iletkenlik, türbidite, tuzluluk ve toplam çözünmüş katı miktarının önemli derecede ilişkili olduğunu ortaya koymuşlardır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

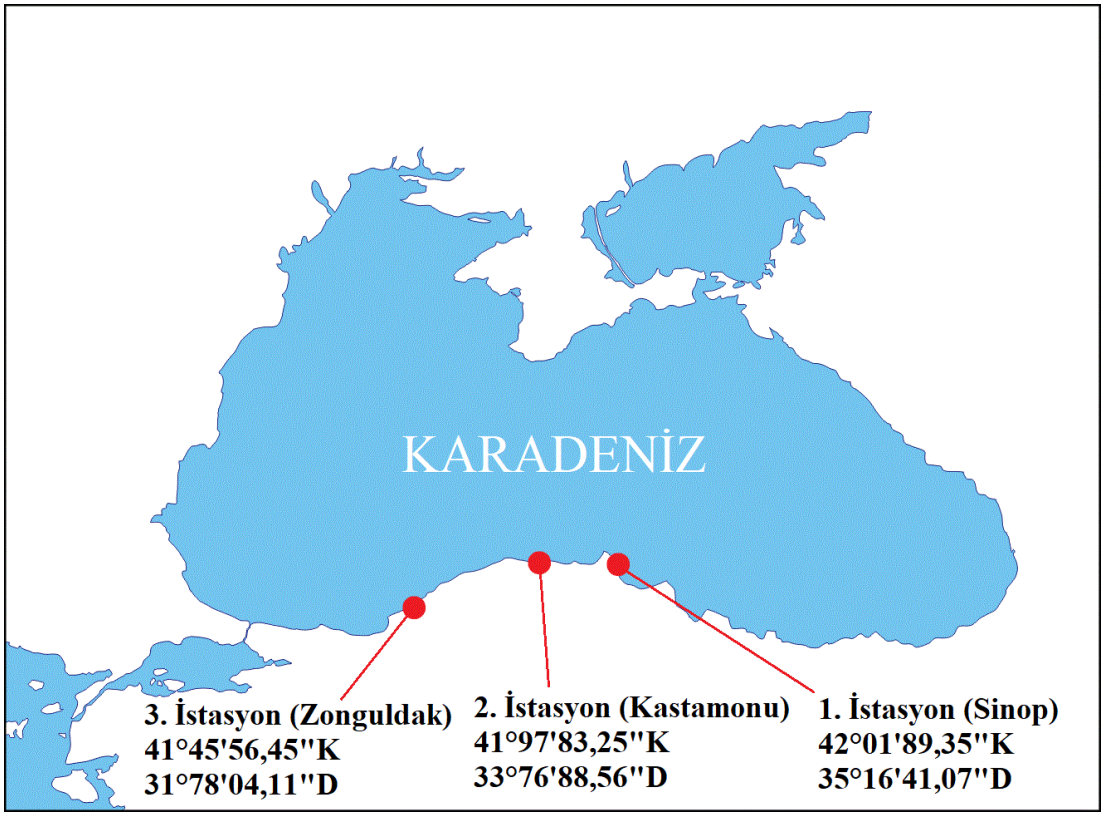
3.1. Materyal

Çalışmada ağır metal düzeylerini tespit etmek maksadıyla Karadeniz kıyısı olan Kastamonu, Sinop ve Zonguldak illeri kıyılarından elde edilen su, sediment, hamsi (*Engraulis encrasicolus*), palamut (*Sarda sarda*), lüfer (*Pomatomus saltatrix*) ve mezgit (*Merlangius euxmus*) türü balık örnekleri kullanılmıştır. Materyal olarak tercih edilen balık türlerinin seçilme nedeni gıda olarak tüketilen, ekonomik öneme sahip türler olmasıdır.

3.1.1. Araştırma Sahası

Karadeniz, çevresindeki ülkeler için gerek jeopolitik gerekse ekonomik ve ticari öneme haiz bir denizdir. Yalnızca Türkiye'de 2017 yılında 158.093 ton hamsi avlanmış ve bu miktar toplam avlanan balık miktarının %58.6'sını oluşturmaktadır (TÜİK, 2018). Bunun yanı sıra Karadeniz'de tekir, lüfer, kolyoz, palamut, kalkan, mezgit, vb. gibi birçok balık türü bulunmakta ve bu popülasyonlar önemli bir parçasını teşkil etmektedir. Bu çalışma Karadeniz'in Sinop merkez, Kastamonu-İnebolu ve Zonguldak merkez kıyılarında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1). İstasyonlar belirlenirken denizin fiziksel yapısı ve beslendiği yerler ile atık boşaltımının yapıldığı bölgeler göz önünde bulundurulmuştur.

Araştırmadaki bütün laboratuvar çalışmaları Kastamonu Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Laboratuvarı'nda gerçekleştirilirken ağır metal analizleri Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır.



Şekil 3.1. Örnekleme istasyonları

3.2. Yöntem

3.2.1. Numunelerin Temin Edilmesi

Örneklemeler Aralık 2016 (kış) , Mart 2017 (ilkbahar), Haziran 2017 (yaz) ve Eylül 2017 (sonbahar) aylarında olmak üzere 4 kez gerçekleştirilmiştir. Deniz suyunun içerdiği ağır metal miktarlarını belirlemek için su örnekleri polietilen şişe vasıtasıyla alınmıştır. Kullanılan tüm şişeler örnek alınmadan önce ortam suyu ile üç kere çalkalanmıştır. Alınan örnekler katı partikülleri süzmek maksadıyla 0.45 µm çapında membran filtrelerden geçirilmiş ve nitrik asit ilave edilerek önceden nitrik asit ile yıkanmış polietilen şişelere konulmuştur (Alam, Tanaka, Stagnitti, Allinson ve Maekawa, 2001; Sönmez, Hisar ve Yanık, 2012).

Sediment numuneleri plastik mala vasıtasıyla en fazla 10 cm derinliğe girecek şekilde sediment yüzeyinden alınmış ve geniş ağızlı plastik kaplara aktarılarak soğuk zincir

muhafazasıyla laboratuvara getirilmiş ve analiz edilene dek +4 ℃'de saklanmıştır (Rios-Arana, Walsh ve Gardea-Torresdey, 2004).

Balıklar uygun av araçları ile yakalanmış ve hemen buz üzerinde laboratuvara getirilmiştir. Balıkların dorsal yüzgecinin altından 5 g kas dokusu alınmış, deiyonize su ile yıkandıktan sonra polietilen poşetler içerisinde -20 ℃'de saklanmıştır.

3.2.2. Ağır Metal Düzeylerinin Belirlenmesi

Ağır metal analizleri Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Kas dokusu ve sediment örnekleri için her numuneden 0.5 g alınarak üstüne HNO_3 ve H_2O_2 eklenmiştir. Numuneler daha sonra 200℃ ve 45 bar basınç altında 15 dakika süreyle kurutulmuş ve sonra oda sıcaklığında soğutulmuştur. Soğuduktan sonra üzerlerine ultra saf su eklenen numunelerin okumaları ICP-OES (SpectroBlue) cihazında gerçekleştirilmiştir. Su numunelerinin ise analizleri herhangi bir ön işleme tabi tutmadan aynı cihazda gerçekleştirilmiştir.

3.2.3. Verilerin değerlendirilmesi

İstatistiki analiz için veriler varyans analizini (ANOVA) takiben Duncan çoklu karşılaştırma testine tabi tutulmuştur. Ağır metallerin birbirleri arasındaki ilişkiyi ortaya koymak maksadıyla ise korelasyon testi uygulanmıştır. İstatistiki analizlerin tümü, Windows için SPSS programı sürüm 22.0 kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

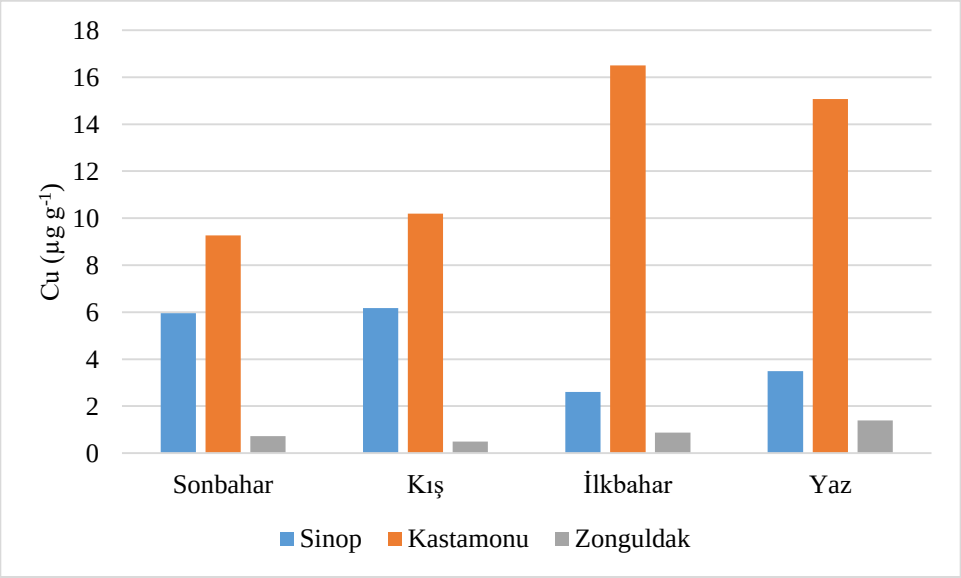
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Deniz Suyunda Tespit Edilen Ağır Metaller

Tablo 4.1. *Deniz suyunda tespit edilen bakır (Cu) miktarları (µg g^{-1})*

Mevsimler	İstasyonlar (Cu) 1 (Sinop) $\overline{X}\pm\sigma_{\bar{x}}$	2 (Kastamonu) $\overline{X}\pm\sigma_{\bar{x}}$	3 (Zonguldak) $\overline{X}\pm\sigma_{\bar{x}}$
Sonbahar	5,95±2,89^{AB}	9,27 ±3,40^{A}	0,73±0,33^{B}
Kış	6,18±2,52^{AB}	10,20±2,61^{A}	0,49±0,32^{B}
İlkbahar	2,60±1,57^{B}	16,50±2,38^{A}	0,88±0,28^{B}
Yaz	3,49±1,13^{B}	15,07±3,10^{A}	1,39±0,62^{B}

Küçük harfler mevsimler arası, büyük harfler ise istasyonlar arası farklılığı ifade etmektedir (p< 0,05).



Grafik 4.1. Deniz suyunda bakırın (Cu) mevsimsel değişimi

Sinop, Kastamonu ve Zonguldak illerinden farklı mevsimlerde alınan su örneklerinde ölçülen bakır (Cu) değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir. Buna göre mevsimler arasında farklılık istatistiki açıdan önemli bulunmazken istasyonlar arasındaki farklılık istatistiki bağlamda önemli bulunmuştur (p<0,05). Mevsimler ile istasyonlar arasındaki interaksiyonda önemsiz olarak tespit edilmiştir. İstasyonlarda en düşük Cu değeri kışın Zonguldak istasyonundan 0,49±0,32 µg g^{-1} elde edilirken, en yüksek 16,50±2,38 µg g^{-1} ilkbaharda Kastamonu istasyonundan ölçülmüştür.

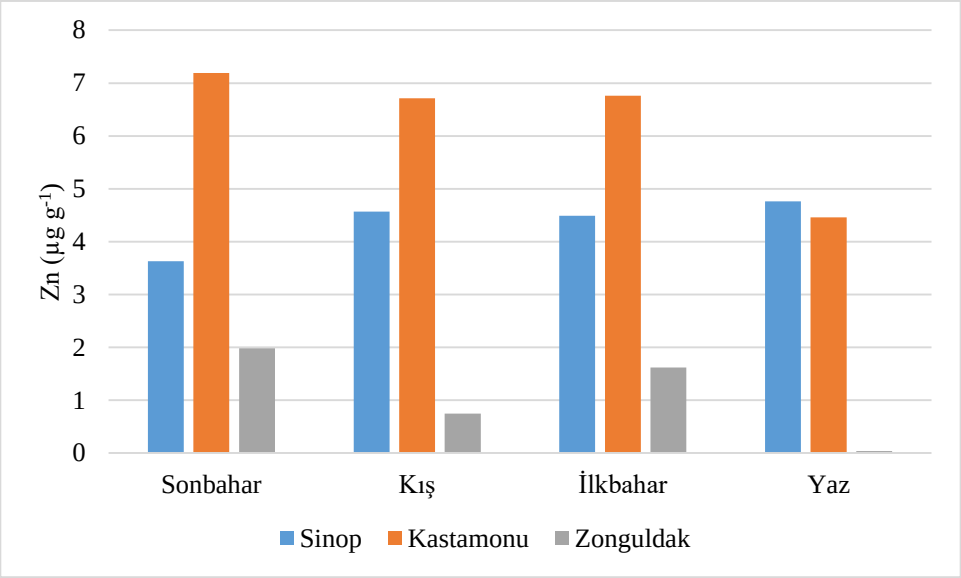
Doğu Karadeniz kıyılarında yapılan bir çalışmada Cu düzeyinin 7,57-14 µg g^{-1} arasında değiştiği ve mevsimsel bir farklılığın olmadığı bildirilirken (Yılmaz Bayrak, 2016), Çevik vd. (2008) tarafından Doğu Karadeniz kıyılarında yapılan bir başka çalışmada Cu değerleri 7,5-20,5 µg g^{-1} arasında bulunurken, Orta Karadeniz (Sinop) kıyılarında yapılan bir başka çalışmada ise 0,02-0,17 µg g^{-1} arasında olduğu rapor edilmiştir (Karaalioğlu, 2006). Fransa'da yapılan bir çalışmada 5,59-15,10 µg g^{-1} arasında (Salem vd., 2014), Doğu Ege kıyılarında yapılan bir çalışmada 0,00083-0,0049 µg g^{-1} arasında (Aydın Önen vd., 2011), Marmara kıyılarında yapılan bir başka çalışmada ise 0,00114-0,0134 µg g^{-1} arasında olduğu bildirilmiştir (Bingöl vd., 2013).

Bulgular incelendiğinde ölçülen Cu değerlerinin Karadeniz bölgesinde yapılan çalışmalarla uyumlu, diğer denizlerde yapılan çalışmalardan ise nispeten yüksek olduğu görülmektedir. Bu, özellikle bölgede yoğun olarak yapılan bakır madenciliği faaliyetlerine bağlanırken ülkemizin önemli bakır rezervlerinin de bu bölgede olduğu bilinmektedir. Cu verileri genel hatları ile incelendiğinde II. İstasyonda değerlerin diğer istasyonlardan yüksek olduğu görünmektedir. Bu da yukarıdaki tespiti destekler niteliktedir. Çünkü Küre dağlarındaki bakır madenciliği faaliyetleri ve İnebolu limanındaki bakır sevkiyatı yoğunluğu mevcut değerlerin yükselmesine sebep olmaktadır.

Tablo 4.2. *Deniz suyunda tespit edilen çinko (Zn) miktarları (µg g^{-1})*

Mevsimler	**İstasyonlar (Zn)**		
	1 (Sinop)	**2 (Kastamonu)**	**3 (Zonguldak)**
	$\overline{X}\pm\sigma_{\bar{x}}$	$\overline{X}\pm\sigma_{\bar{x}}$	$\overline{X}\pm\sigma_{\bar{x}}$
Sonbahar	$3,63\pm1,62^{B}$	$7,19\pm0,24^{aA}$	$1,98\pm0,19^{aB}$
Kış	$4,57\pm1,88^{A}$	$6,71\pm0,57^{abA}$	$0,75\pm0,36^{abB}$
İlkbahar	$4,49\pm2,01^{AB}$	$6,76\pm0,71^{abA}$	$1,62\pm0,75^{aB}$
Yaz	$4,76\pm2,12^{A}$	$4,46\pm1,21^{bA}$	$0,04\pm0,01^{bB}$

Küçük harfler mevsimler arası, büyük harfler ise istasyonlar arası farklılığı ifade etmektedir ($p< 0,05$).



Grafik 4.2. Deniz suyunda çinkonun (Zn) mevsimsel değişimi

Tablo 4.2 incelendiğinde Zn değerleri bakımından istasyonlar arasında farklılık istatistiki bağlamda önemli olarak tespit edilmiştir ($p<0,05$). Mevsimler arasındaki farklılık ise yalnızca 2. ve 3. İstasyonlarda önemli olarak ortaya çıkmıştır ($p<0,05$). Birinci istasyonda mevsimler arasında herhangi bir farklılık görülmemiştir. Öte yandan mevsimler ile istasyonlar arasındaki interaksiyon da istatistiki bağlamda farksız olarak neticelenmiştir. Zn değeri ortalama yaz mevsiminde 3. İstasyonda ($0,04\pm0,01$ µg g^{-1}) tespit edilmiş, en yüksek ortalama $7,19\pm0,24$ µg g^{-1} ile sonbaharda 2. İstasyonda bulunmuştur.

Çalışma sonuçları literatür ile değerlendirildiğinde Karadeniz kıyılarındaki çalışmalar ile benzer sonuçlar elde edildiği müşahede edilmiştir. Doğu Karadeniz kıyılarında yapılan bir çalışmada Zn değerleri 6-207,5 µg g^{-1} arasında rapor edilirken (Çevik vd., 2008), Fransa'da yapılan bir çalışmada 5,52-9,90 µg g^{-1} arasında (Salem vd., 2014), Doğu Karadeniz'de yapılan bir başka çalışmada ise 2,31-9,20 µg g^{-1} arasında değiştiği rapor edilmiştir (Yılmaz Bayrak, 2016). Karaalioğlu (2006) tarafından Orta Karadeniz kıyılarında yapılan çalışmada Zn değerleri 0,04-0,53 µg g^{-1} arasında bildirilmiştir.

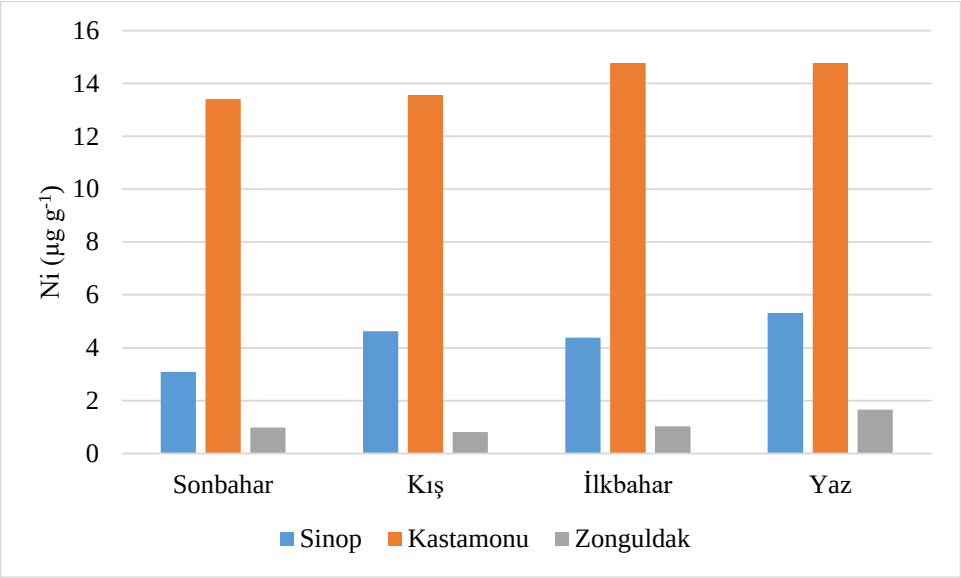
Çalışma sonuçlarımız Karadeniz kıyılarındaki örnek çalışmalar ile uyumlu görünse de bazı mevsim ve istasyonlarda yükseklik göze çarpmaktadır. Birinci ve ikinci istasyonda verilerin yüksekliği yine mevcut madencilik faaliyetlerinin bu bölgede

yoğunlaşması ve maden taşımacılığı faaliyetlerinin de değerleri etkilediği gerçeğini gözler önüne sermiştir. Öte yandan geçiş mevsimlerinde de yağışların suya taşınımı artırdığından mütevellit nisbi bir yükseklik olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 4.3. *Deniz suyunda tespit edilen nikel (Ni) miktarları (µg g^{-1})*

Mevsimler	**İstasyonlar (Ni)**		
	1 (Sinop)	**2 (Kastamonu)**	**3 (Zonguldak)**
	$\overline{X}\pm\sigma_{\bar{x}}$	$\overline{X}\pm\sigma_{\bar{x}}$	$\overline{X}\pm\sigma_{\bar{x}}$
Sonbahar	3,09±1,23^{B}	13,41±0,79^{A}	0,98±0,32^{B}
Kış	4,63±1,34^{B}	13,56±0,39^{A}	0,81±0,36^{C}
İlkbahar	4,38±1,96^{B}	14,77±0,24^{A}	1,03±0,34^{B}
Yaz	5,32±2,38^{B}	14,78±0,33^{A}	1,66±0,16^{B}

Küçük harfler mevsimler arası, büyük harfler ise istasyonlar arası farklılığı ifade etmektedir ($p< 0,05$).



Grafik 4.3. Deniz suyunda nikelin (Ni) mevsimsel değişimi

İstasyonlarda Ni değişimine ilişkin Tablo 4.3 incelendiğinde mevsimler arasında herhangi bir farklılık görülmezken ($p>0,05$), istasyonlar arasında istatistiki bakımdan farklılık önemli düzeyde bulunmuştur ($p<0,05$). Öte yandan mevsimler ile istasyonlar arası interaksiyon da istatistiki anlamda farksız olarak gerçekleşmiştir. Ni verileri de Cu ve Zn verilerinde olduğu gibi en düşük 3. İstasyon olan Zonguldak'ta ölçülmüş, bu istasyonda en düşük ortalamayı ise 0,81±0,36 µg g^{-1} kış mevsimi vermiştir. Mevsimler arasında fark olmamakla birlikte en yüksek ortalama da yine ikinci istasyon olan Kastamonu'da tespit edilmiştir.

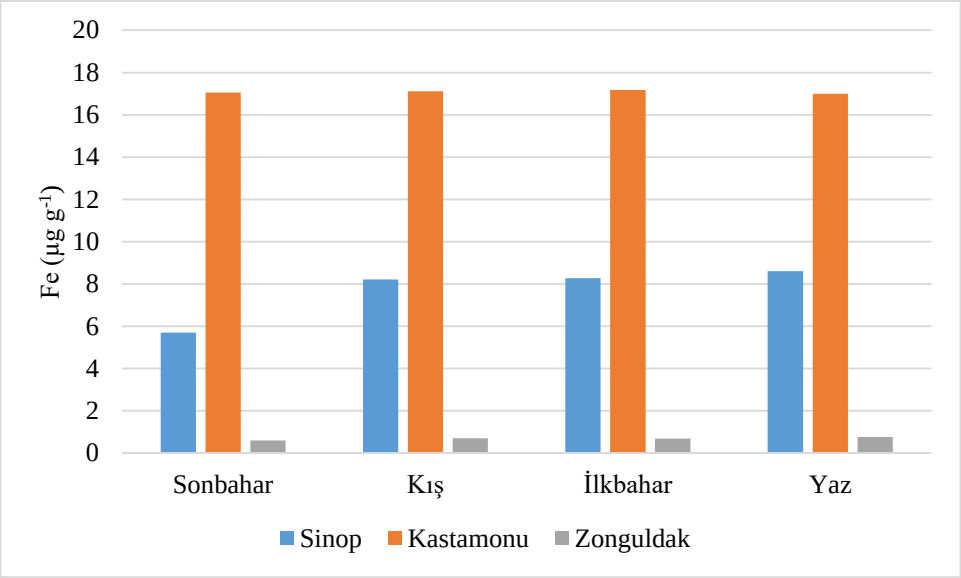
Batı Akdeniz'de yapılan bir çalışmada Ni düzeyi 1,65-4,46 nmol l^{-1} arasında olduğu rapor edilirken (Morley vd. 1997), Haraldson ve Westerlund (1991) tarafından Karadeniz açık sularında yapılan çalışmada 9,4 nmol l^{-1}, Medinets vd. (1994) tarafından yapılan çalışmada 3,92-189 nmol l^{-1} arasında olduğu bildirilmiştir. Yine Doğu Karadeniz kıyılarında yapılan bir diğer çalışmada ise 8,75-9,26 µg g^{-1} arasında değiştiği bildirilmiştir (Yılmaz Bayrak, 2016). Çalışma sonuçları bu çalışmalarla uyum gösterirken Çoban (2009) tarafından Batı Karadeniz'de (0.003-0.008 µg g^{-1}) yapılan çalışmaya göre nispeten yüksek bulunmuştur.

Çalışma sonuçlarımıza göre nikel düzeyi 3. İstasyon haricinde iki istasyonda nispeten yüksek olarak değerlendirilmiştir. Özellikle liman faaliyetlerinin olduğu bölgelerde artış dikkat çekmektedir. Yine endüstri ve sanayi faaliyetlerinin bu bölgelerdeki yoğunluğu, özellikle ikinci istasyon bölgesindeki ağaç işleme ve boya sanayisi mevcut yüksekliğin izah sebebi olabilecektir.

Tablo 4.4. *Deniz suyunda tespit edilen demir (Fe) miktarları (µg g^{-1})*

Mevsimler	**İstasyonlar (Fe)**		
	1 (Sinop)	**2 (Kastamonu)**	**3 (Zonguldak)**
	$\overline{X}\pm\sigma_{\bar{x}}$	$\overline{X}\pm\sigma_{\bar{x}}$	$\overline{X}\pm\sigma_{\bar{x}}$
Sonbahar	5,70±2,94^{B}	17,06±0,08^{A}	0,59±0,11^{B}
Kış	8,21±3,67^{B}	17,12±0,10^{A}	0,71±0,09^{C}
İlkbahar	8,27±3,70^{B}	17,17±0,09^{A}	0,69±0,10^{C}
Yaz	8,60±3,85^{B}	16,99±0,05^{A}	0,76±0,09^{C}

Küçük harfler mevsimler arası, büyük harfler ise istasyonlar arası farklılığı ifade etmektedir ($p< 0,05$).



Grafik 4.4. Deniz suyunda demirin (Fe) mevsimsel değişimi

Demir verilerini içeren Tablo 4.4 incelendiğinde mevsimler arasında herhangi bir istatistiki farkın ortaya çıkmadığı, buna karşın istasyonlar arasında önemli düzeyde farklılığın ($p<0,05$) ortaya çıktığı görülmektedir. Mevsimler ile istasyonlar arasındaki interaksiyonda istatistiki bakımdan önemsizdir. Fe sonuçları da diğer metal sonuçlarında olduğu gibi ikinci istasyonda daha yüksek diğer istasyonlarda daha düşük olarak karşımıza çıkmıştır. En yüksek ortalama Kastamonu istasyonunda 17,17±0,09 µg g^{-1} olarak ölçülürken en düşük ortalama yine Zonguldak istasyonunda 0,59±0,11 µg g^{-1} olarak belirlenmiştir.

Güney Doğu Akdeniz'de Haifa Körfezinde yapılan bir çalışmada demir 20,4-953 µg g^{-1} arasında olduğu bildirilmiştir (Herut vd., 1999). Doğu Karadeniz kıyılarında yapılan bir çalışmada 130-680 µg g^{-1} arasında olduğu (Çevik vd., 2008), aynı bölgede yapılan bir başka çalışmada ise 11-442 µg g^{-1} arasında olduğu rapor edilmiştir (Yılmaz Bayrak, 2016).

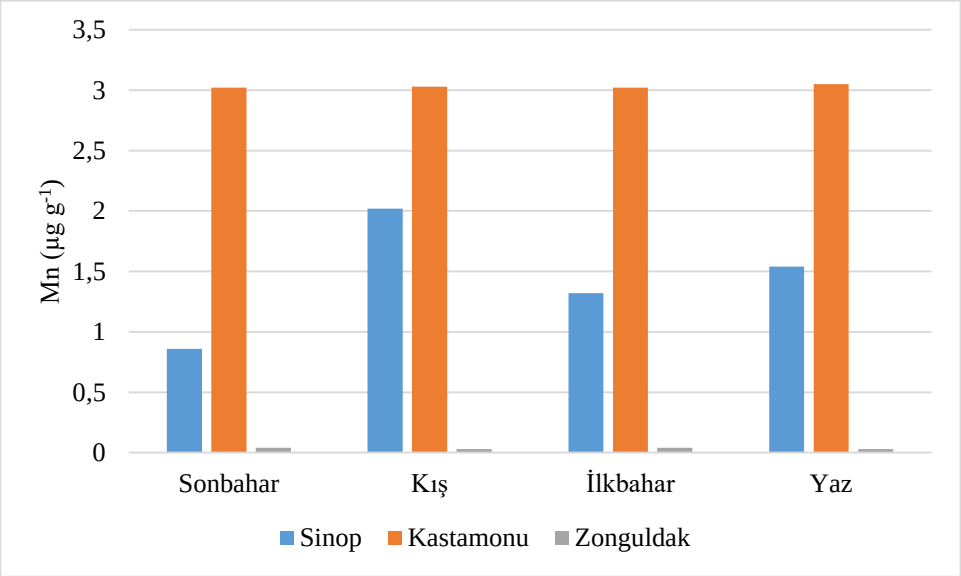
Çalışma sonuçlarımıza göre Fe sularda bulunması gereken tahammül edilebilir limitlerin oldukça altındadır. Buna karşın diğer metal verilerinde oluğu gibi ikinci istasyonda diğerlerine nazaran bir yükseklik göze çarpmaktadır. Fe ve Mn metallerinin her ikisi de yeraltı sularında hemen her zaman, yüzeysel sularda ise yılın bazı aylarında yüksek konsantrasyonlarda bulunurlar. Ayrıca Fe ve Mn suda çözünmeyen (Fe^{+3} ve

Mn^{+4}) ile çözünen (Fe^{+2} ve Mn^{+2}) hallerinin her iki şeklinde de bulunmaktadır. İki değerlikli Fe ve Mn, genellikle yeraltı sularında bulunur (URL-1). Bu da ikinci istasyon bölgesinde sanayi faaliyetlerinin yanı sıra dağlardan doğarak denize karışan oldukça fazla su kaynağı bulunması ile izah edilmektedir.

Tablo 4.5. *Deniz suyunda tespit edilen mangan (Mn) miktarları (µg g^{-1})*

Mevsimler	**İstasyonlar (Mn)**		
	1 (Sinop)	**2 (Kastamonu)**	**3 (Zonguldak)**
	$\overline{X}\pm\sigma_{\bar{x}}$	$\overline{X}\pm\sigma_{\bar{x}}$	$\overline{X}\pm\sigma_{\bar{x}}$
Sonbahar	$0,86\pm0,38^{B}$	$3,02\pm0,02^{A}$	$0,04\pm0,01^{C}$
Kış	$2,02\pm0,40^{B}$	$3,03\pm0,01^{A}$	$0,03\pm0,01^{C}$
İlkbahar	$1,32\pm0,59^{B}$	$3,02\pm0,02^{A}$	$0,04\pm0,01^{C}$
Yaz	$1,54\pm0,69^{B}$	$3,05\pm0,01^{A}$	$0,03\pm0,01^{C}$

Küçük harfler mevsimler arası, büyük harfler ise istasyonlar arası farklılığı ifade etmektedir ($p< 0,05$).



Grafik 4.5. Deniz suyunda manganın (Mn) mevsimsel değişimi

Mangan sonuçlarını içeren Tablo 4.5'e bakıldığında mevsimsel olarak herhangi bir farklılığın ortaya çıkmadığı görülmektedir. Buna karşın istasyonlar arası farklılığın ise istatistiki bağlamda önemli olduğu tespit edilmiştir ($p< 0,05$). Mevsim ile istasyonlar arasındaki interaksiyonda önemli değildir. Mn verileri de diğer metallere benzer sonuçlar vermiştir. En düşük ortalama Zonguldak istasyonunda 0,03±0,01 µg g^{-1} tespit edilirken, en yüksek ortalama yine Kastamonu istasyonunda (3,02±0,02 µg g^{-1}) ölçülmüştür.

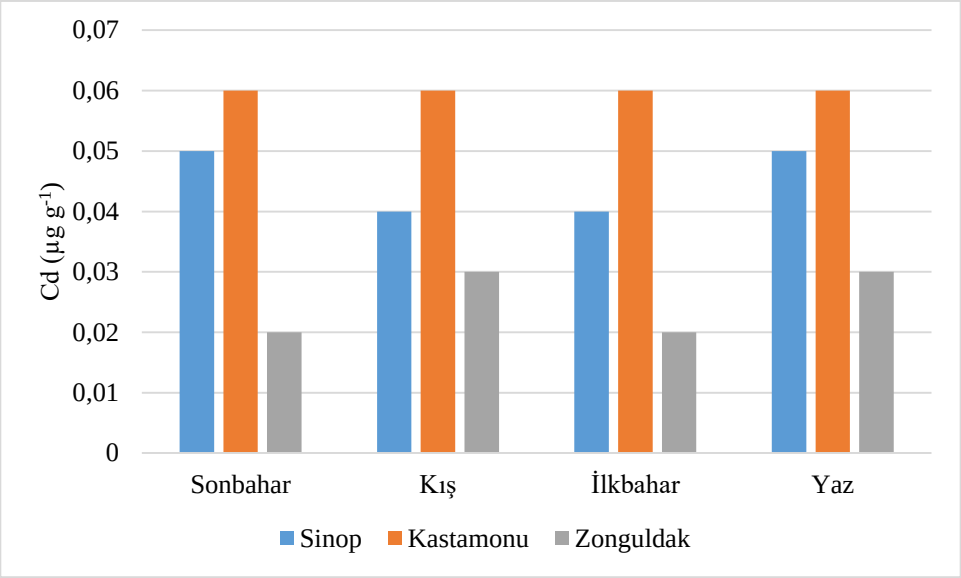
Doğu Karadeniz kıyılarında yapılan bir çalışmada Mn değerlerinin 5,89-12 µg g^{-1} arasında olduğu tespit edilmiştir (Yılmaz Bayrak, 2016). Batı Karadeniz'de Zonguldak kıyılarında yapılan bir başka çalışmada 0,011-0,039 µg g^{-1} arasında olduğu bildirilmiştir (Çoban vd., 2009). Bingöl vd. (2013) tarafından Marmara kıyılarında yapılan bir başka çalışmada 0,159-0,770 µg g^{-1} arasında, Türkmen (2003) tarafından İskenderun Körfezinde yapılan bir başka çalışmada 0,0095-0,435 µg g^{-1} arasında, Boran ve Altınok (2010) tarafından yapılan bir çalışmada ise Batı Karadeniz'de maksimum Mn konsantrasyonunun 7,753 µg g^{-1} olarak ölçüldüğü bildirilmiştir.

Çalışma sonuçlarımız genel hatları ile literatürle uyumlu olmakla birlikte bazı kaynaklara göre daha yüksek bulunmuştur. Fakat sularda bulunması gereken tahammül edilebilir limitler içerisinde müşahede edilmiştir. Diğer metal sonuçlarında olduğu gibi Kastamonu ve Sinop istasyonu Zonguldak istasyonuna göre daha yüksek olarak ortaya çıkmıştır. Bunun genel sebebi bu bölgelerdeki sanayi ve endüstri kuruluşlarının yoğun faaliyetleri olarak görülmektedir.

Tablo 4.6. *Deniz suyunda tespit edilen kadmiyum (Cd) miktarları (µg g^{-1})*

Mevsimler	**İstasyonlar (Cd)**		
	1 (Sinop)	**2 (Kastamonu)**	**3 (Zonguldak)**
	$\overline{X}\pm\sigma_{\bar{x}}$	$\overline{X}\pm\sigma_{\bar{x}}$	$\overline{X}\pm\sigma_{\bar{x}}$
Sonbahar	$0,05\pm0,01^{B}$	$0,06\pm0,03^{A}$	$0,02\pm0,001^{C}$
Kış	$0,04\pm0,01^{B}$	$0,06\pm0,02^{A}$	$0,03\pm0,001^{C}$
İlkbahar	$0,04\pm0,01^{B}$	$0,06\pm0,02^{A}$	$0,02\pm0,002^{C}$
Yaz	$0,05\pm0,01^{B}$	$0,06\pm0,01^{A}$	$0,03\pm0,003^{C}$

Küçük harfler mevsimler arası, büyük harfler ise istasyonlar arası farklılığı ifade etmektedir ($p< 0,05$).



Grafik 4.6. Deniz suyunda kadmiyumun (Cd) mevsimsel değişimi

Deniz suyunda Kadmiyum (Cd) sonuçlarının verildiği Tablo 4.6 incelendiğinde mevsimsel bir istatistiki fark ortaya çıkmazken istasyonlar arasındaki farkın istatistiki bağlamda önemli ($p<0,05$) olduğu sonucuna varılmıştır. Yine mevsimler ile istasyonlar arasındaki interaksiyonun da önemsiz olduğu ortaya çıkmıştır. 3. İstasyon en düşük ortalamayı (0,02±0,001 µg g^{-1}) verirken, en yüksek ortalama yine ikinci istasyon olan Kastamonu'da belirlenmiştir (0,06±0,01 µg g^{-1}).

Sularda kadmiyum değerlerine ilişkin literatürler kısıtlı olsa da genel manada değerlendirildiğinde bazı çalışmalarla uyumlu bazı çalışmalara göre ise yüksek seyretmiştir. Boran ve Altınok (2010), Batı Karadeniz'in Zonguldak kıyılarında en yüksek Cd konsantrasyonunun 5,82 µg l^{-1} olduğunu rapor etmişlerdir. Çoban vd., (2009) yaptıkları çalışmada yine Zonguldak'ta 14 istasyonda Cd değerlerinin 0,29-1,71 ppb arasında değiştiğini bildirmiştir. Ayas vd. (2009) tarafından Mersin Körfezinde yapılan çalışmada; Kazanlı istasyonunda Cd seviyesinin 0,14-0,16 ppb, Karaduvar istasyonunda 0,23-0,73 µg l^{-1} ve Mersin Limanında 0,14-0,45 µg l^{-1} arasında olduğunu bildirmişlerdir.

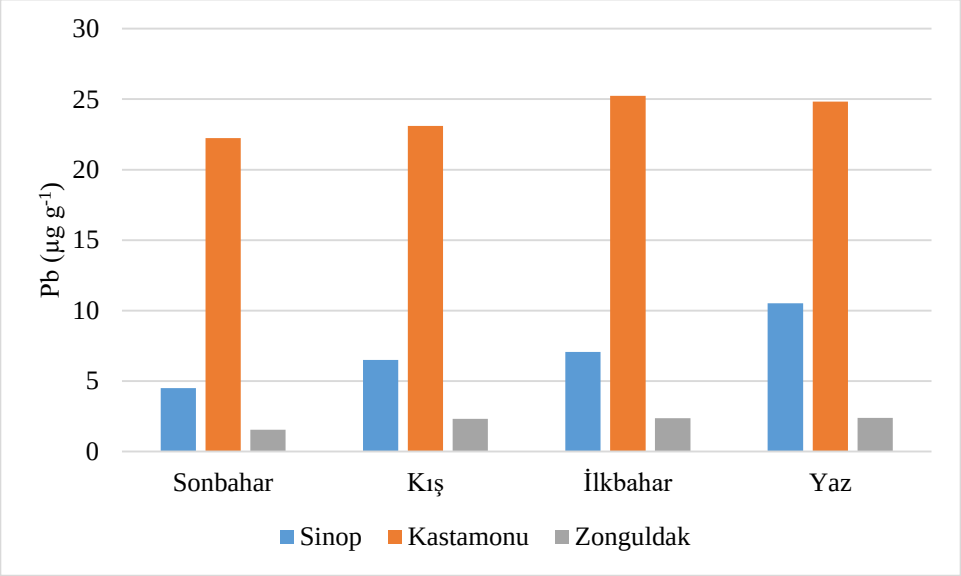
Çalışmamızda seviyesi literatüre göre nispeten yüksek seyretmiş olmasına karşın tehlike arz edecek seviyede değildir. Diğer metal sonuçları ile benzer olarak Kastamonu istasyonu diğerlerinden daha yüksek bulunmuştur. Özellikle bölgedeki

sanayi ve endüstri kuruluşlarının yanı sıra liman ve tersane faaliyetleri de bu yüksekliği teşvik etmektedir.

Tablo 4.7. *Deniz suyunda tespit edilen kurşun (Pb) miktarları (µg g^{-1})*

Mevsimler	**İstasyonlar (Pb)**		
	1 (Sinop)	**2 (Kastamonu)**	**3 (Zonguldak)**
	$\overline{X}\pm\sigma_{\overline{x}}$	$\overline{X}\pm\sigma_{\overline{x}}$	$\overline{X}\pm\sigma_{\overline{x}}$
Sonbahar	$4{,}51\pm1{,}40^{B}$	$22{,}23\pm1{,}52^{bA}$	$1{,}54\pm0{,}54^{B}$
Kış	$6{,}51\pm2{,}33^{B}$	$23{,}10\pm0{,}54^{abA}$	$2{,}33\pm0{,}56^{B}$
İlkbahar	$7{,}07\pm2{,}55^{B}$	$25{,}23\pm0{,}44^{aA}$	$2{,}36\pm0{,}47^{C}$
Yaz	$10{,}51\pm3{,}50^{B}$	$24{,}83\pm0{,}69^{abA}$	$2{,}40\pm0{,}29^{C}$

Küçük harfler mevsimler arası, büyük harfler ise istasyonlar arası farklılığı ifade etmektedir ($p< 0{,}05$).



Grafik 4.7. Deniz suyunda kurşunun (Pb) mevsimsel değişimi

Mevsimlere göre istasyonların Pb değerlerini içeren Tablo 4.7'ye bakıldığında İstasyonlar arasında farklılık istatistiki bakımdan önemli olarak ortaya çıkmıştır ($p<0{,}05$). Mevsimler arasındaki farklılık sadece ikinci istasyon olan Kastamonu istasyonunda istatistiki bağlamda önemli olarak gerçekleşmiştir ($p<0{,}05$). Mevsimler ile istasyonlar arasındaki interaksiyon ise önemli değildir ($p> 0{,}05$). En küçük ortalama 3. İstasyonda 1,54±0,54 µg g^{-1} olarak kaydedilirken, en yüksek ortalama yine 2. İstasyon olan Kastamonu'da kaydedilmiştir (24,83±0,69 µg g^{-1}).

Çevik vd. (2008) tarafından Doğu Karadeniz kıyılarında yapılan bir çalışmada, Pb verilerinin 17,5-39,5 µg g^{-1} arasında olduğu bildirilmiştir. Doğu Karadeniz kıyılarına Yılmaz Bayrak, (2016)'da yapılan bir başka çalışma da ise Pb değerlerinin 3,49-13 µg g^{-1} arasında olduğu rapor edilmiştir. Türkmen (2003) tarafından İskenderun Körfezinde yapılan bir çalışmada ortalama Pb konsantrasyonunu 0,673 µg g^{-1} olduğunu; Karaalioğulu, (2006) Orta Karadeniz kıyılarında yaptığı çalışmada ise 0,01-0,09 µg g^{-1} arasında olduğunu bildirmişlerdir.

Çalışma sonuçlarımız literatürdeki bazı bilgiler ile uyuşmakta iken bazılarına göre de farklı bulunmuştur. Bu çalışmaların yürütüldüğü alanların konumu, kirletici kaynakları ve düzeylerinin farklılığından kaynaklanmaktadır. Öte yandan ikinci istasyon bölgesinin hem diğer istasyonlardan yüksek oluşu hem de istasyon içinde yaz aylarındaki nisbi artışın mevcut madencilik, taşımacılık faaliyetleri ile sanayi faaliyetlerinin yoğunluğuna bağlanmaktadır. Pb yer kabuğunda oldukça yaygın bi element olup sediment ve toprak parçacıkları tarafından yoğun absorbe edilebilmektedir (Kesler, 1994). Aynı zamanda çevredeki ana kaynaklarının madencilik, aküler, tıbbi ekipmanlar, boyalar ve seramik kaplama (ATSDR, 2003) olduğu düşünüldüğünde mevcut yükseklik rahatlıkla izah edilebilecektir.

4.1.1. Deniz Suyunda Ölçülen Ağır Metallere İlişkin Korelasyon

Tablo 4.8. *Deniz sularında bulunan elementler arası korelasyon katsayıları*

	Cd	**Cu**	**Fe**	**Mn**	**Ni**	**Pb**	**Zn**
Cd	1						
Cu	0,727**	1					
Fe	0,984**	0,708**	1				
Mn	0,973**	0,715**	0,978**	1			
Ni	0,926**	0,751**	0,944**	0,952**	1		
Pb	0,899**	0,749**	0,924**	0,930**	0,986**	1	
Zn	0,884**	0,589**	0,867**	0,849**	0,754**	0,722**	1

** Korelasyon 0.01 düzeyinde anlamlı.

Tablo 4.8'de deniz suyu örneklerinden ölçülen ağır metaller arası korelasyon katsayıları verilmiştir. Genel anlamda tamamında pozitif yönlü önemli bir korelasyon olduğu sonucu ortaya çıkmıştır. Benzer sonuçlar Yılmaz Bayrak, (2016) tarafından yapılan çalışmada Mn-Pb, Ni-Zn ve Zn-Pb arasında görülmüştür. Yine Türkmen

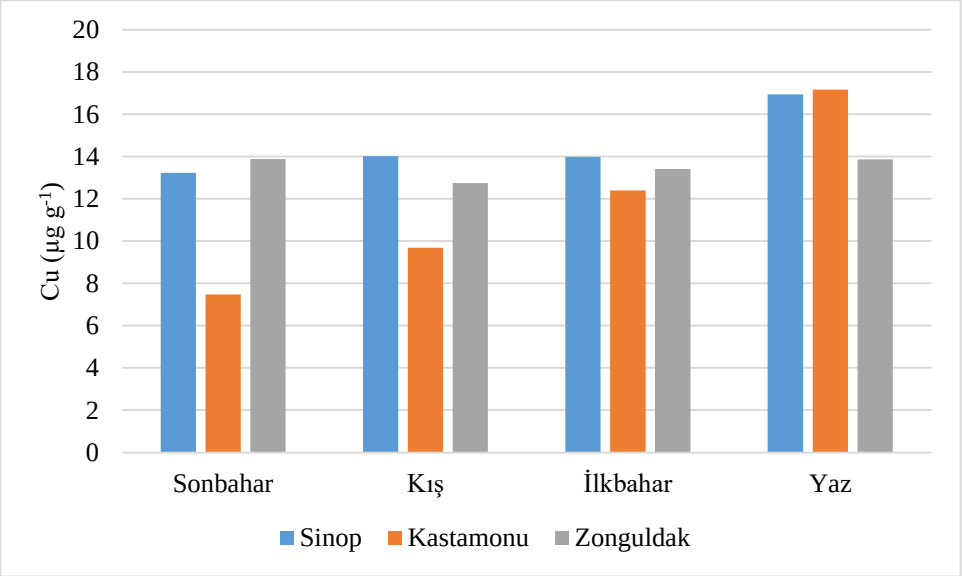
(2003) tarafından yapılan bir başka çalışmada Cd-Fe, Cu-Pb, Fe-Cu, Mn-Ni ve Pb-Zn arasında pozitif yönde önemli ilişki elde edildiği rapor edilmiştir.

4.2. Sedimentte Tespit Edilen Ağır Metaller

Tablo 4.9. *Sedimentte tespit edilen bakır (Cu) miktarları (µg g^{-1})*

Mevsimler	**İstasyonlar (Cu)**		
	1 (Sinop)	**2 (Kastamonu)**	**3 (Zonguldak)**
	$\overline{X}\pm\sigma_{\overline{x}}$	$\overline{X}\pm\sigma_{\overline{x}}$	$\overline{X}\pm\sigma_{\overline{x}}$
Sonbahar	13,23±0,85^{A}	7,47± 0,90^{bB}	13,88±0,97^{A}
Kış	14,02±0,41^{A}	9,68 ±2,94^{abB}	12,74±1,62^{A}
İlkbahar	13,98±1,51	12,40±2,03^{ab}	13,41±0,39
Yaz	16,94±1,43	17,17±0,81^{a}	13,86±1,81

Küçük harfler mevsimler arası, büyük harfler ise istasyonlar arası farklılığı ifade etmektedir (p< 0,05).



Grafik 4.8. Sedimentte bakırın (Cu) mevsimsel değişimi

Sediment örneklerindeki Cu değişimini içeren Tablo 4.9'a bakıldığında istasyonlar arası farklılığın sonbahar ve kış mevsimlerinde önemli olduğu (p<0,05) diğer mevsimler istatistiki bakımdan önemli olmadığı (p>0,05) gözlemlenmiştir. Mevsimler arası farklılık ise sadece 2. İstasyonda önemli olarak ortaya çıkmışken (p< 0,05) diğer istasyonlarda mevsimsel bir farklılık gözlenmemiştir. Ayrıca mevsimler ile istasyonlar arası interaksiyon da istatistiki bağlamda önemsiz bulunmuştur. En düşük ortalama

7,47± 0,90 µg g^{-1} ile 2. İstasyonda sonbaharda kaydedilirken, en yüksek ortalama da yine 2. İstasyonda 17,17±0,81 µg g^{-1} yaz mevsiminde kaydedilmiştir.

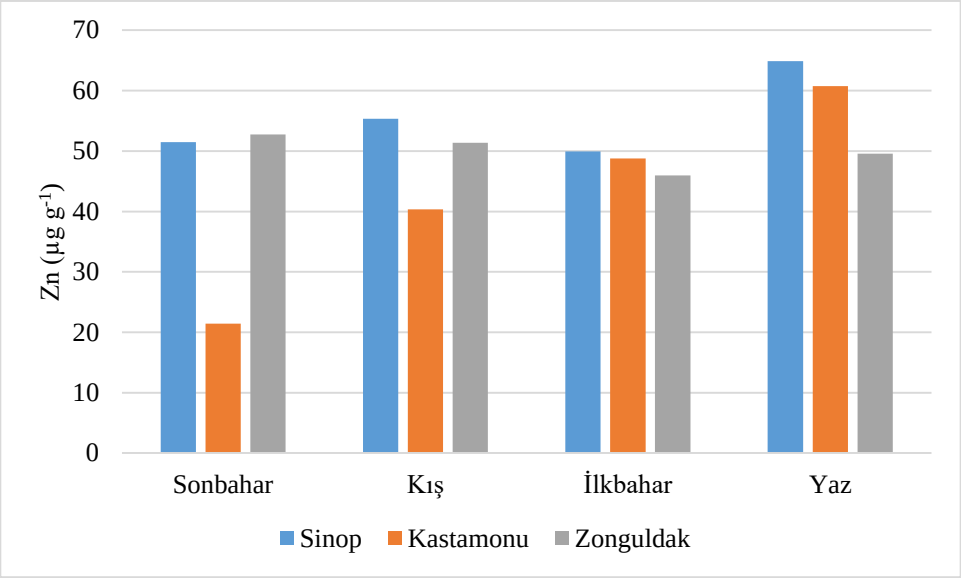
Sedimentte ağır metal düzeylerine ilişkin yapılan çeşitli çalışmalar ile çalışma sonuçlarımız benzemektedir. Çevik vd. (2008) Doğu Karadeniz kıyılarında yaptığı çalışmada, sedimentte Cu seviyesini 161-6259 µg g^{-1} arasında olduğunu bildirmiştir. Batı Karadeniz kıyılarında yapılan bir diğer çalışmada Cu düzeyi 12-59,9 µg g^{-1} arasında değiştiği rapor edilmiştir (Balkıs vd.,2007). Orta Karadeniz'de 13-146,5 µg g^{-1} arasında (Karaalioğlu, 2006), Kuzeybatı Karadeniz'de (Romanya) 1,9-107,6 µg g^{-1} arasında (Secrieru ve Secrieru, 2002), Kuzey Doğu Karadeniz'de (Gürcistan) 30-117 µg g^{-1} arasında (Wilson, 2008), Orta Karadeniz'de yapılan bir başka çalışmada 11,2-64,8 µg g^{-1} arasında (Bakan ve Özkoç, 2007), Güney Karadeniz kıyılarında yapılan bir çalışmada ise 15-82 µg g^{-1} arasında (Yücesoy ve Ergin, 1992) olduğu rapor edilmiştir.

Sedimentteki Cu düzeyine ilişkin sonuçlarımız genel olarak değerlendirildiğinde literatürle uyum sağlamaktadır. İstasyonlar içerisinde istatistiki farkı oluşturan ikinci istasyon bulunduğu konum itibari ile bakır madenlerinin olduğu bir bölgedir. Yaz aylarındaki artışı oluşturan farklılığın sebebi ise özellikle madencilik ve maden taşımacılığı faaliyetlerinin bu mevsimlerde yoğunlaşması ile açıklanabilir. Diğer mevsimlerde diğer iki istasyon değer olarak yüksek görünse de literatürdeki diğer çalışmalar kıyasla düşük olarak mütalaa edilmiştir. Nitekim bu istasyonlar bölgesinde de madencilik faaliyetleri ve bu madene ilişkili faaliyetlerin bulunduğu bilinmektedir.

Tablo 4.10. *Sedimentte tespit edilen çinko (Zn) miktarları (µg g^{-1})*

Mevsimler	**İstasyonlar (Zn)**		
	1 (Sinop)	**2 (Kastamonu)**	**3 (Zonguldak)**
	$\overline{X}\pm\sigma_{\bar{x}}$	$\overline{X}\pm\sigma_{\bar{x}}$	$\overline{X}\pm\sigma_{\bar{x}}$
Sonbahar	$51,49\pm1,39^{A}$	$21,43\pm 1,91^{bB}$	$52,76\pm0,52^{A}$
Kış	$55,34\pm2,25^{A}$	$40,33\pm14,63^{abB}$	$51,38\pm6,27^{A}$
İlkbahar	$49,92\pm7,75$	$48,77\pm9,07^{ab}$	$45,97\pm1,85$
Yaz	$64,89\pm1,66^{A}$	$60,76\pm1,48^{aAB}$	$49,58\pm4,07^{B}$

Küçük harfler mevsimler arası, büyük harfler ise istasyonlar arası farklılığı ifade etmektedir ($p< 0,05$).



Grafik 4.9. Sedimentte çinkonun (Zn) mevsimsel değişimi

Sediment örneklerindeki Zn seviyelerini içeren Tablo 4.10 incelendiğinde sonbahar, kış ve yaz mevsimlerinde istasyonlar arasında istatistiki bağlamda farkın önemli olduğu ($p<0,05$), İlkbaharda ise önemsiz olduğu ortaya çıkmıştır. Öte yandan mevsimsel farklılık ise sadece ikinci istasyon olan Kastamonu'da önemli olarak bulunmuştur ($p<0,05$). Mevsimler ile istasyonlar arası intraksiyonun da önemsiz olduğu tespit edilmiştir. En düşük ortalama 21,43±1,91 µg g^{-1} ile ikinci istasyonda sonbaharda ölçülürken, en yüksek ortalama 64,89±1,66 µg g^{-1} ile yaz mevsiminde 1. İstasyon olan Sinop'ta kaydedilmiştir.

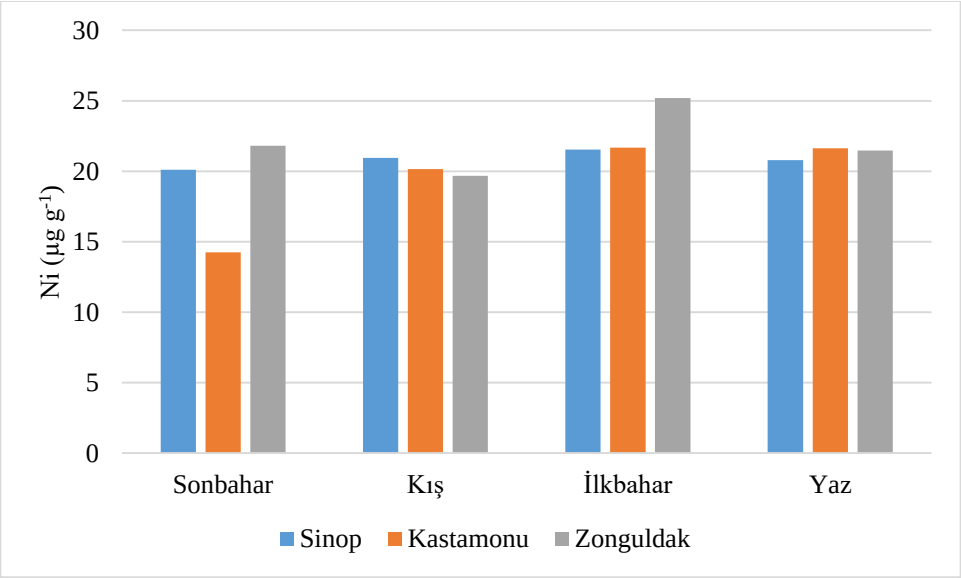
Orta Karadeniz kıyılarında Sinop dolaylarında yapılan bir çalışmada Zn seviyesinin 12,9-73,8 µg g^{-1} arasında değiştiği bildirilmiştir (Türk Çulha, 2011). Topçuoğlu vd. (2002) tarafından Karadeniz kıyılarında yapılan bir çalışmada, Zn miktarının 33,9-267,4 µg g^{-1} arasında olduğu, Çevik vd. (2008) tarafından Doğu Karadeniz kıyılarında yapılan çalışma da ise 125-2344 µg g^{-1} arasında olduğu rapor edilmiştir. Benzer şekilde Güney Karadeniz kıyılarında 24-138 µg g^{-1} arasında (Yücesoy ve Ergin, 1992), Batı Karadeniz kıyılarında 17-456,6 µg g^{-1} arasında (Balkıs vd., 2007), Doğu Karadeniz kıyılarındaki bir başka çalışmada 74-1898 µg g^{-1} arasında (Yılmaz Bayrak, 2016), Bütün Karadeniz kıyılarında 50-108 µg g^{-1} arasında olduğu (Kıratlı ve Ergin, 1996) bildirilmiştir.

Çalışma sonuçlarımız literatürde verilen Karadeniz'de yapılan çalışma sonuçları ile uyum sağlamaktadır. Hatta bazılarına göre de düşük seviyededir. Buradan hareketle istasyonlar arasındaki mevsimsel farklılık sonbahar ve kış aylarında 1. ve 3. istasyon lehine ortaya çıkmıştır. Yine yaz mevsiminde 1. İstasyon diğer istasyonlara nazaran daha yüksek seyretmiştir. Burada temel unsurun örnekleme bölgesi olduğu kanaati hasıl olmuştur. Her üç istasyon bölgesinde de metaller bakımından kirletici unsurlar var olsa da yüksek istasyonlarda bu faaliyetlere yakınlık dikkate alınmalıdır. Yine ikinci istasyonda yaz aylarında diğer mevsimlere göre yükseklik bu bölgedeki yoğun sanayi faaliyetleri ve madencilik faaliyetlerinin bu aylarda yoğunlaşmasına bağlanmaktadır. Aynı zamanda maden taşımacılığının ve tersane faaliyetlerinin yoğunluğu da bu aylarda artmaktadır.

Tablo 4.11. *Sedimentte tespit edilen nikel (Ni) miktarları ($\mu g\ g^{-1}$)*

Mevsimler	**İstasyonlar (Ni)**		
	1 (Sinop)	**2 (Kastamonu)**	**3 (Zonguldak)**
	$\overline{X}\pm\sigma_{\bar{x}}$	$\overline{X}\pm\sigma_{\bar{x}}$	$\overline{X}\pm\sigma_{\bar{x}}$
Sonbahar	$20,12\pm1,04^{A}$	$14,24\pm 1,10^{bB}$	$21,82\pm1,46^{A}$
Kış	$20,96\pm0,57$	$20,15\pm2,76^{ab}$	$19,68\pm0,82$
İlkbahar	$21,54\pm0,41^{B}$	$21,68\pm0,03^{aB}$	$25,19\pm0,28^{A}$
Yaz	$20,80\pm0,48$	$21,62\pm0,50^{a}$	$21,47\pm2,33$

Küçük harfler mevsimler arası, büyük harfler ise istasyonlar arası farklılığı ifade etmektedir ($p< 0,05$).



Grafik 4.10. Sedimentte nikelin (Ni) mevsimsel değişimi

Tablo 4.11'e bakıldığında nikele ilişkin mevsimsel farklılığın sadece ikinci istasyonda önemli olarak gerçekleştiği görülmektedir ($p<0,05$). Mevsimlerdeki istasyonlar arası farklılık ise geçiş mevsimlerinde istatistiki bağlamda önemli ($p<0,05$), diğer mevsimlerde önemsiz olarak ortaya çıkmıştır ($p>0,05$). Mevsimler ile istasyonlar arası interaksiyon da önemsiz olarak bulunmuştur. En düşük ortalama yaz mevsiminde ikinci istasyonda 14,24± 1,10 μg g^{-1} olarak ölçülürken, en yüksek ortalama üçüncü istasyonda ilkbaharda 25,19±0,28 μg g^{-1} olarak kaydedilmiştir.

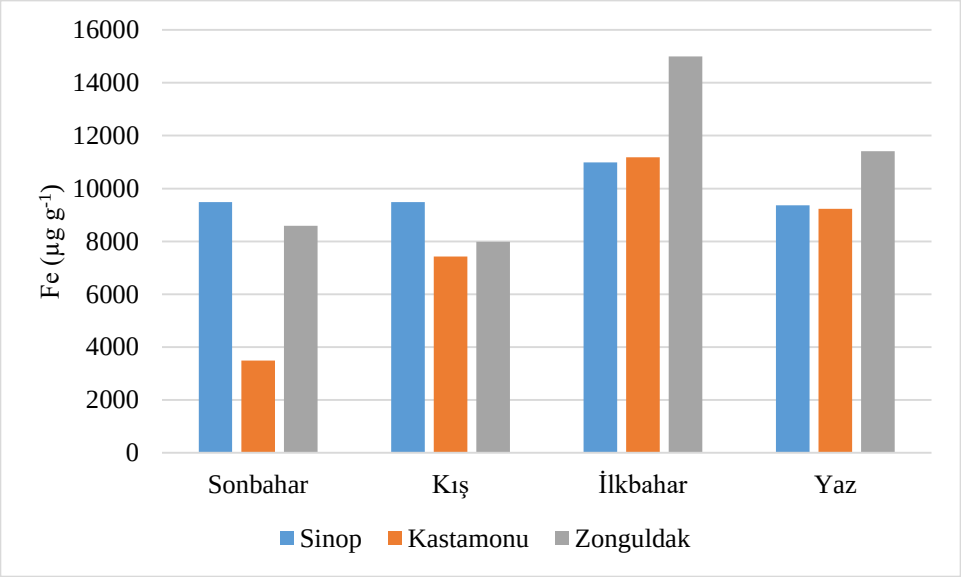
Karadeniz kıyılarında yapılan bir çalışmada sedimentte Ni seviyesinin 13,5-65,2 μg g^{-1} arasında değiştiği bildirilmiştir (Topçuoğlu vd., 2002). Romanya kıyılarında yapılan bir çalışmada sedimentte Ni miktarının 1-207 μg g^{-1} arasında olduğu rapor edilmiştir (Secrieru ve Secrieru, 2002). Benzer şekilde Doğu Karadeniz'de yapılan çalışmada 0-21,4 μg g^{-1} arasında (Çevik vd., 2008), Güney Karadeniz kıyılarında 11-202 μg g^{-1} arasında (Yücesoy ve Ergin, 1992), Batı Karadeniz kıyılarında 80-134,3 μg g^{-1} arasında (Balkıs vd., 2007), Doğu Karadeniz kıyılarında 4,3-26,5 μg g^{-1} arasında, yine Doğu Karadeniz'de başka bir çalışmada 10-139 μg g^{-1} arasında olduğu bildirilmiştir (Yılmaz Bayrak, 2016).

Çalışmamızda elde dilen Ni verileri ortalama 14,24-25,19 μg g^{-1} arasında değişim göstermiştir. Veriler literatürde Karadeniz'de yapılan çalışmalar ile uyum göstermektedir. Hatta birçok çalışma verisine göre düşük olarak gözlemlenmiştir. Mevsimsel farklılık sadece ikinci istasyonda gerçekleşirken sonbaharda düşük yaz mevsiminde ise yüksek olarak farklılık oluşmuştur. Bu özellik yaz mevsiminde artan sanayi ve endüstri faaliyetlerine bağlanmaktadır. Bölgede yoğunlaşan maden taşımacılığı ile ağaç endüstri sanayisi faaliyetleri yaz aylarında maksimum faaliyetlerine ulaşmaktadır. İstasyonlar arası farklılık ise iki mevsimde 3. İstasyonda diğer istasyonlara göre nispeten yüksek olarak görülmektedir. Bunların özellikle geçiş mevsimlerinde ortaya çıkması ise yapışlarla taşınan metallerin istasyonlar bölgesinde suya karışması olarak izah edilebilir. Çünkü zaten Ni çevrede oksijen ve sülfürle bileşik oluşturan bol miktarda bulunan bir elementtir. Genellik toprak ve sedimentteki demir ve mangan içeren parçacıklara bağlı bulunur (ATSDR, 2003). Yine yüzey akışları ile su kaynaklarına rahatlıkla taşınarak birikebilmektedir (Sönmez, 2011). Bu da geçiş mevsimlerindeki az da olsa artışın sebebi olarak görülmektedir.

Tablo 4.12. *Sedimentte tespit edilen demir (Fe) miktarları (µg g^{-1})*

Mevsimler	İstasyonlar (Fe) 1 (Sinop) $\overline{X}\pm\sigma_{\bar{x}}$	2 (Kastamonu) $\overline{X}\pm\sigma_{\bar{x}}$	3 (Zonguldak) $\overline{X}\pm\sigma_{\bar{x}}$
Sonbahar	9490,30±536,05^{A}	3490,54± 413,74^{bB}	8594,02±165,51^{A}
Kış	9486,15±437,55	7422,26±2933,73^{ab}	7985,20±744,29
İlkbahar	10991,84±2288,14	11185,38±1978,46^{a}	14999,06±662,21
Yaz	9365,64±247,14	9226,90±247,34^{ab}	11405,66±3342,52

Küçük harfler mevsimler arası, büyük harfler ise istasyonlar arası farklılığı ifade etmektedir (p< 0,05).



Grafik 4.11. Sedimentte demirin (Fe) mevsimsel değişimi

Demir verilerini içeren Tablo 4.12'ye bakıldığında istasyonlar arası farklılık sadece sonbahar mevsiminde önemli olarak ortaya çıkmıştır (p<0,05). Mevsimsel arası farklılık ise diğer metallerde olduğu gibi sadece ikinci istasyon olan Kastamonu istasyonunda önemli olarak görülmüştür (p<0,05).Mevsimler ile istasyonlar arasındaki interaksiyon da istatistiki bağlamda farksız olarak tezahür etmiştir. En düşük 3490,54±413,74 µg g^{-1} ortalama ile ikinci istasyonda sonbaharda kaydedilirken, en yüksek ortalama 14999,06±662,21 µg g^{-1} ile 3. İstasyonda ilkbaharda kaydedilmiştir.

Sedimentte demire ilişkin daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde oldukça farklılıklar olduğu görülmektedir. Karadeniz kıyılarında yapılan bir çalışmada sedimentte Fe düzeyinin %1,3-4,3 arasında değiştiği (Kıratlı ve Ergin, 1996), Yine Karadeniz kıyılarında yapılan bir başka çalışmada ise %0,5-5,4 arasında olduğu

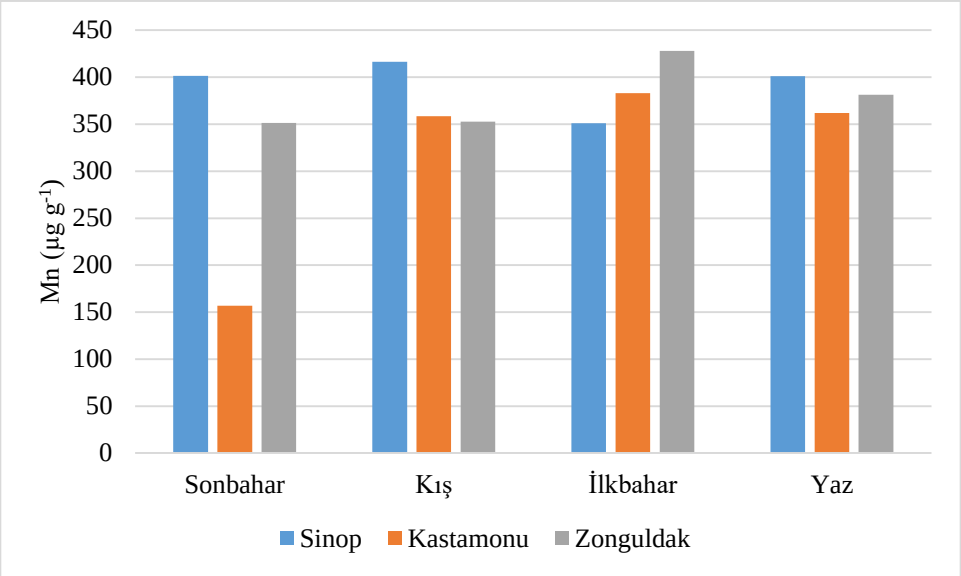
bildirilmiştir (Topçuoğlu vd., 2002). Benzer şekilde Karadeniz'in Güney kıyılarında yapılan çalışmada sedimentte Fe seviyesinin %0,2-4,9 arasında değiştiği (Yücesoy ve Ergin, 1992) rapor edilmiştir. Sırası ile Batı Karadeniz kıyısında %4,7-48,1, Doğu Karadeniz kıyısında %5,6-6, Doğu Karadeniz de yapılan bir başka çalışmada %4,8-11 arasında, Doğu Karadeniz'de bir başka çalışmada %8,8-25,5 arasında değiştiği çeşitli çalışmalarda ifade edilmiştir (Balkıs vd., 2007; Ergül, Topçuoğlu, Ölmez ve Kırbaşoğlu 2008; Yılmaz Bayrak, 2016; Çevik vd., 2008).

Çalışma sonuçlarımızda Fe düzeyi %0,35-1,5 arasında değişiklik gösterdiği görülmektedir ki bu sonuçlar literatürle uyum sağlamakla birlikte daha da aşağıdadır. Genel itibari ile ikinci istasyonda mevsimsel bir farklılık ilkbahar mevsiminde yüksek ortalama olarak karşımıza çıkmaktadır ki bu mevcut yağışlarla taşınan metal düzeyi olarak izah edilebilir. Öte yandan yine sonbahar da birinci ve üçüncü istasyon lehine farklılık arz eden ortalama da bölgedeki istasyonların konumu ve örneklemenin yapıldığı mevsimlerdeki yağış düzeyleri ile alakalıdır. Her ne kadar bazı istasyonlarda ve mevsimlerde az da olsa farklılık ortaya çıksa da genel manada değerler kabul edilebilir limitlerin altında ve referans olarak kullanılan yer kabuğundaki düzey %5 (Mason ve Moore, 1982), şeylideki düzey %4,7 (Turekian ve Wedepohl, 1961), ultrabaziklerdeki düzey %5-7 (Aslaner, 1973), kumtaşındaki ortalama düzeylerden %0,9 (Turekian ve Wedepohl, 1961) daha aşağıda görülmektedir.

Tablo 4.13. *Sedimentte tespit edilen mangan (Mn) miktarları (µg g^{-1})*

Mevsimler	**İstasyonlar (Mn)**		
	1 (Sinop)	**2 (Kastamonu)**	**3 (Zonguldak)**
	$\overline{X}\pm\sigma_{\bar{x}}$	$\overline{X}\pm\sigma_{\bar{x}}$	$\overline{X}\pm\sigma_{\bar{x}}$
Sonbahar	401,42±16,76^{A}	156,83± 22,39^{bB}	351,42±5,46^{A}
Kış	416,41±16,07	358,56±54,07^{a}	352,75±37,31
İlkbahar	350,86±11,06^{B}	383,10±9,43^{aB}	427,94±5,68^{A}
Yaz	400,99±32,37	362,04±8,33^{a}	381,21±39,18

Küçük harfler mevsimler arası, büyük harfler ise istasyonlar arası farklılığı ifade etmektedir ($p< 0,05$)



Grafik 4.12. Sedimentte manganın (Mn) mevsimsel değişimi

Mangan verilerini içeren Tablo 4.13 incelendiğinde istasyonlar arasında farklılık yalnızca sonbahar ve ilkbahar mevsimlerinde önemli olarak bulunmuştur ($p<0,05$). Mevsimler arasındaki farklılık ise sadece ikinci istasyon olan Kastamonu'da önemli olarak ortaya çıkmış ($p<0,05$), diğer istasyonlarda mevsimsel bir farklılık bulunmamıştır. Öte yandan mevsimlerle istasyonlar arasında da önemli ($p<0,05$) bir interaksiyon olduğu sonucuna varılmıştır. En düşük ortalama 156,83± 22,39 µg g^{-1} ile ikinci istasyonda sonbaharda ölçülürken, en yüksek ortalama üçüncü istasyonda 427,94±5,68 µg g^{-1} ortalama ile geçekleşmiştir.

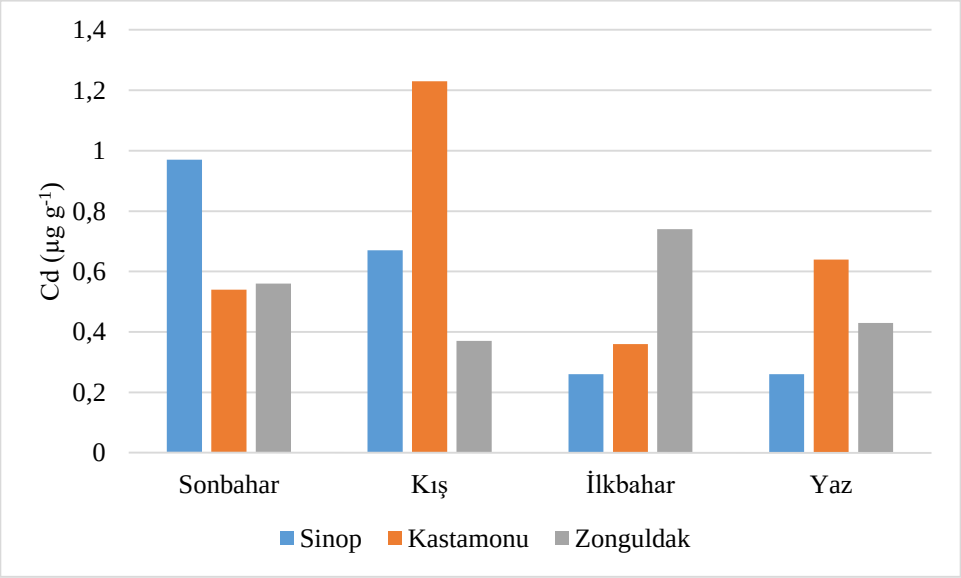
Yapılan çalışmalara bakıldığında Karadeniz'de ki sonuçlar ile benzer sonuçlar elde edilmiştir. Doğu Karadeniz'de yapılan bir çalışmada sedimentte Mn seviyesi 504-1674 µg g^{-1} arasında bulunurken (Çevik vd., 2008), başka bir çalışmada 651-1022 µg g^{-1} arasında (Ergül, Topçuoğlu, Ölmez ve Kırbaşoğlu 2008), yine Doğu Karadeniz'de yapılan bir diğer çalışmada ise 80-1334 µg g^{-1} arasında olduğu (Yılmaz Bayrak, 2016) rapor edilmiştir. Benzer şekilde Karadeniz'in güneyinde yapılan çalışmada 112-1064 µg g^{-1} (Yücesoy ve Ergin, 1992), Batı Karadeniz'de 202-3696 µg g^{-1} (Balkıs vd., 2007), Orta Karadeniz'de 161,5-668,7 µg g^{-1} (Bakan ve Özkoç, 2007) ve bütün Karadeniz kıyılarında yapılan bir çalışmada ise 355-751 µg g^{-1} arasında (Kıratlı ve Ergin, 1996) olduğu bildirilmiştir.

Mangan verileri genel anlamda literatürle uyumlu nispeten de düşük olarak izlenmiştir. Mevsimsel farklılığın olduğu ikinci istasyonda yaz aylarında diğer aylara önemli bir yükseklik görülmüştür. İstasyonlarda ise üçüncü istasyonda özellikle ilkbaharda farklılık izlenmiştir. Bu durum özellikle yağışlara bağlanmıştır. Manganın suya ve toprağa karışımı doğal kaynaklarda, atıkların deşarjıyla ve atmosferik taşınımla olur. Nehir, göl ve yer altı sularında doğal olarak bulunur ve su bitkileri tarafından alınarak birikebilir (ATSDR, 2010). Öte yandan sonuçlar referans olarak kullanılan yer kabuğu, şeyl, kireçtaşı çeşitli jeolojik kaynaklardan da daha aşağıda bulunmuştur (Mason ve Moore, 1982; Turekien ve Wedepohl, 1961; Aslaner, 1973).

Tablo 4.14. *Sedimentte tespit edilen kadmiyum (Cd) miktarları (µg g^{-1})*

Mevsimler	**İstasyonlar (Cd)**		
	1 (Sinop)	**2 (Kastamonu)**	**3 (Zonguldak)**
	$\overline{X}\pm\sigma_{\bar{x}}$	$\overline{X}\pm\sigma_{\bar{x}}$	$\overline{X}\pm\sigma_{\bar{x}}$
Sonbahar	0,97±0,07^{a}	0,54±0,01^{ab}	0,56±0,16
Kış	0,67±0,19^{abB}	1,23± 0,39^{aA}	0,37±0,10^{C}
İlkbahar	0,26±0,08^{bB}	0,36±0,13^{bAB}	0,74±0,01^{A}
Yaz	0,26±0,03^{bB}	0,64±0,02^{abA}	0,43±0,06^{B}

Küçük harfler mevsimler arası, büyük harfler ise istasyonlar arası farklılığı ifade etmektedir ($p< 0,05$)



Grafik 4.13. Sedimentte kadmiyumun (Cd) mevsimsel değişimi

Örnekleme bölgelerindeki sedimentte kadmiyum düzeyine ilişkin Tablo 4.14 incelendiğinde mevsimsel farklılık bir ve ikinci istasyonda istatistiki olarak önemli

($p<0,05$) düzeyde gerçekleşmiştir. İstasyonlar arası farklılık ise sonbahar haricinde diğer üç mevsimde önemli ($p<0,05$) olarak belirlenmiştir. Ayrıca mevsimler ile istasyonlar arasındaki interaksiyon da önemli ($p<0,05$) olarak müşahede edilmiştir. En düşük Cd ortalaması 0,26±0,03 µg g^{-1} ile 1. İstasyonda yaz mevsiminde kaydedilirken en yüksek ortalama ise 1,23± 0,39 µg g^{-1} ile 2. İstasyonda kış mevsiminde kaydedilmiştir.

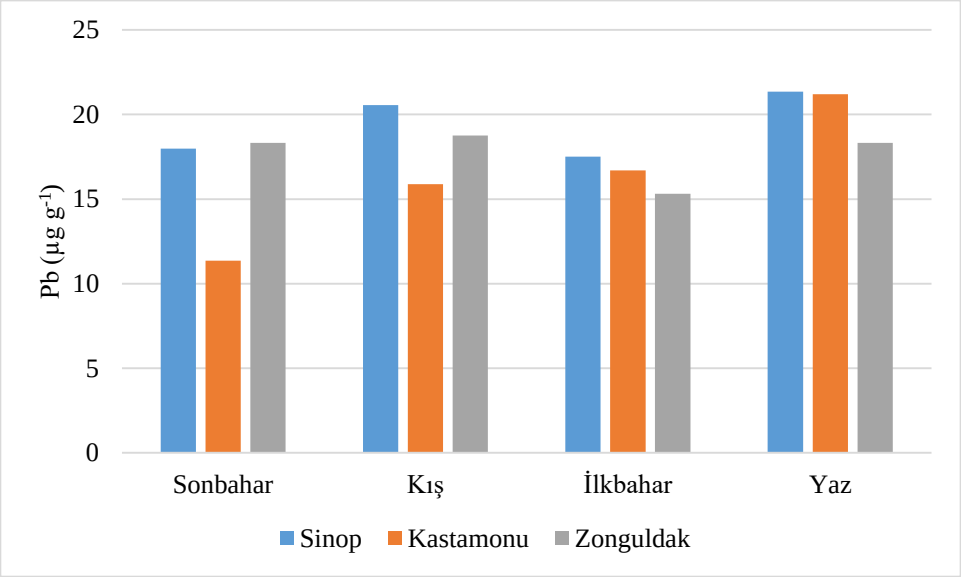
Türkmen (2003) tarafından İskenderun Körfezi'nde yapılan çalışmada Cd seviyesinin en düşük 1,56 mg kg^{-1} ile yaz aylarında, en yüksek ortalamanın ise 7,33 mg kg^{-1} ile kış aylarında ölçüldüğü bildirilmiştir. Riyad Çam (2016) tarafından İskenderun Körfezi'nde yapılan bir başka çalışmada 10 istasyondan ölçüm yapılmış ve en düşük Cd seviyesinin 13±6 mg kg^{-1} kış mevsiminde, en yüksek seviyenin ise 207±15 mg kg^{-1} ile ilkbaharda ölçüldüğü rapor edilmiştir. İngilitere'de Mersey Koyu'unda yapılan çalışmada Cd seviyesinin 0,01-11 ppm arasında (Harland vd., 2000), Kuzeybatı İberman yarımadasında sedimentte 0,05-2,5 ppm arasında (Prego ve Cobelo-Garcia, 2003), San Francisco Körfez sedimentinde 0,3-3,1 g kg^{-1} arasında (Bradford ve Luoma, 1980) olduğu bildirilmiştir.

Karadeniz kıyılarında yapılan çalışmalarda Cd seviyesine ilişkin pek fazla literatür bulunmasa da diğer denizlerde yapılan çalışma sonuçları ile sonuçlarımız uyumlu hatta düşüktür. İkinci istasyonda farklılık kış mevsiminde, birinci istasyonda ise sonbahar mevsiminde ortaya çıkmıştır. İstasyonlar arası farklılık ise kış mevsiminde 2. İstasyon lehine, ilkbaharda ise 3. İstasyon lehine gerçekleşmiştir. Genel itibari ile ele alındığında sudaki değerlere ortak düşünüldüğünde Cd düzeyi sedimentte çok yüksek değildir. Bu da mevcut istasyonların bulunduğu bölge ve bu metalden etkilenme düzeyi ile alakalıdır. Esasen kadmiyum endüstriyel dünyada çok yaygın olan bir element olmakla birlikte yer kabuğunda 0,1-0,5 mg kg^{-1} arasında bulunan bir elementtir. Bununla birlikte tortul kayalarla, deniz fosfatları, fosforitlerinde daha yüksek düzeyde bulunabilmektedirler (Cook ve Morrow, 1995). Bu çerçeveden bakıldığında çalışmamızda mevsimler ve istasyonlar arasında kısmi farklılıklar olsa da sonuçlar normal düzeyde kabul edilmektedir.

Tablo 4.15. *Sedimentte tespit edilen kurşun (Pb) miktarları (µg g^{-1})*

Mevsimler	İstasyonlar (Pb) 1 (Sinop) $\overline{X}\pm\sigma_{\bar{x}}$	2 (Kastamonu) $\overline{X}\pm\sigma_{\bar{x}}$	3 (Zonguldak) $\overline{X}\pm\sigma_{\bar{x}}$
Sonbahar	17,98±0,53^{abA}	11,36±0,68^{bB}	18,32±0,20^{A}
Kış	20,55±0,81^{abA}	15,88± 4,18^{abB}	18,75±1,28^{A}
İlkbahar	17,51±1,56^{b}	16,69±1,76^{ab}	15,32±0,41
Yaz	21,35±0,24^{a}	21,19±0,70^{a}	18,32±1,74

Küçük harfler mevsimler arası, büyük harfler ise istasyonlar arası farklılığı ifade etmektedir ($p< 0,05$)



Grafik 4.14. Sedimentte kurşunun (Pb) mevsimsel değişimi

Kurşun değerlerini içeren Tablo 4.15'e bakıldığında sonbahar ve kış mevsimlerinde istasyonlar arasında farklılığın önemli ($p<0,05$) olduğu, diğer mevsimlerde farklılık oluşmadığı görülmektedir. Bununla birlikte mevsimsel farklılık ta 1. ve 2. istasyonlarda istatistiki bağlamda önemli olurken ($p<0,05$), 3. istasyonda mevsimsel bir farklılık meydana gelmemiştir. Mevsimler ile istasyonlar arasındaki interaksiyon da istatistiki bağlamda önemsizdir ($p>0,05$). En düşük değer ikinci istasyonda sonbahar mevsiminde 11,36±0,68 µg g^{-1} ile kaydedilirken, en yüksek ortalama da yaz mevsiminde birinci istasyonda 21,35±0,24 µg g^{-1} ile kaydedilmiştir.

Pb'ye ilişkin çalışmalar çok geniş bir varyasyon göstermekle birlikte Karadeniz kıyılarında yapılan bir çalışmada sedimentte Pb seviyesi 0,05-31 µg g^{-1} arasında bildirilirken (Topçuoğlu vd., 2002), aynı lokasyonda yapılan bir başka çalışmada ise

14-35 µg g^{-1} arasında olduğu rapor edilmiştir (Kıratlı ve Ergin, 1996). Batı Karadeniz'de yapılan çalışmalarda sedimentte Pb miktarının sırasıyla 0,1-23,5 µg g^{-1}, 0,5-50,3 µg g^{-1} arasında olduğu bildirilmiştir (Balkıs vd., 2007; Secrieru ve Secrieru, 2002). Orta ve Doğu Karadeniz'de yapılan çeşitli çalışmalarda ise sedimentte Pb düzeylerinin 16,2-139,6 µg g^{-1} arasında (Karaalioğlu, 2006), 2,27-16,7 µg g^{-1} arasında (Türk Çulha, 2011), 41,7-355,1 µg g^{-1} arasında (Çevik vd., 2008), 14-920 µg g^{-1} arasında (Yılmaz Bayrak, 2016) olduğu bildirilmiştir.

Çalışmamızdan elde edilen Pb verileri genel olarak değerlendirildiğinde literatürün altında ve referans kaynaklardaki (Mason ve Moore, 1982; Turekian ve Wedepohlon, 1961) belirtilen miktarlarla uyuşmaktadır. Mevsimsel farklılık genellikle yüksek ortalamayla yaz aylarında karşımıza çıkmaktadır. Bu oldukça normal bir durumdur. Çünkü endüstri ve sanayi faaliyetleri bu aylarda hız kazanmakta ve kontaminasyon seviyesi artmaktadır. Yine 1 ve 3. istasyonlardaki az da olsa yüksek ortalamanın sonbahar ve kış mevsiminde karşımıza çıkması ilgili bölgenin yağış miktarı ile alakalı görülmektedir. Kesler (1994)'in bildirdiğine göre yer kabuğunda oldukça yaygın bulunan bir metal olan Pb, toprakta 12,5 mg kg^{-1} seviyesinde bulunmakta ve toprak sediment parçacıkları tarafından oldukça fazla absorbe edilmektedir. Çevredeki maden kaynakları kontaminasyonda oldukça büyük etken sahibidir. Bölgedeki madencilik faaliyetleri de bu durumun izahında önemli rol oynamaktadır.

4.2.1. Sedimentte Ölçülen Ağır Metallere İlişkin Korelasyon

Tablo 4.16. *Sedimentlerde bulunan elementler arası korelasyon katsayıları*

	Cd	**Cu**	**Fe**	**Mn**	**Ni**	**Pb**	**Zn**
Cd	1						
Cu	-0,175	1					
Fe	0,031	0,366	1				
Mn	0,169	0,600**	0,763**	1			
Ni	0,066	0,516**	0,881**	0,812**	1		
Pb	-0,049	0,899**	0,228	0,625**	0,420*	1	
Zn	-0,082	0,939**	0,360	0,716**	0,548**	0,963**	1

** Korelasyon 0.01 düzeyinde anlamlı, * Korelasyon 0.05 düzeyinde anlamlı

Sediment örneklerindeki ağır metallere ilişkin korelasyonlar Tablo 4.16'da verilmiştir. Tabloya göre Mn-Cu, Ni-Cu, Pb-Cu, Zn-Cu, Mn-Fe, Ni-Fe, Ni-Mn, Pb-Mn, Zn-Mn,

Zn-Ni ve Zn-Pb ağır metalleri arasında ($p<0,01$) düzeyinde, Pb-Ni arasında ise ($p<0,05$) düzeyinde önemli korelasyon gözlenmiştir. Benzer şekilde Yılmaz Bayrak (2016) tarafından yapılan çalışmada Ni-Mn, Zn-Cu metallaeri arasında sedimentte pozitif yönde kuvvetli korelasyon olduğu tespit edilmiştir. Riyad Çam (2016) tarafından İskenderun Körfezi'nde yapılan bir başka çalışmada sedimentte ağır metallerin korelasyonları Mn-Fe, Zn-Cu, Pb-Cu metal çiftlerinde pozitif yönde kuvvetli olarak değerlendirilmiştir. Yapılan benzer çalışmalarda korelasyonlar benzerlik göstermektedir. Metal düzeyleri arasındaki korelasyonlar genellikle yayılım kaynakları ve birbirleri ile kontaminasyonları ve çevresel bazı faktörlere göre değişmektedir. Korelasyon sonuçları münferiden ele alınan ağır metal düzeyleri ile uygunluk göstermektedir.

4.3. Balıklarda Tespit Edilen Ağır Metaller

Araştırmada kullanılmak üzere yakalanan bütün balıkların total boy ve ağırlık ölçümleri kaydedilmiştir (Tablo 4.17).

Tablo 4.17. *Balıklara ilişkin boy ve ağırlık verileri*

Tür	**N**	**Total Boy (cm)**	**Ağırlık (g)**
Engraulis encrasicolus	135	10,28±0,24	9,20±0,33
Merlangius euxmus	32	16,27±0,53	38,92±3,15
Sarda sarda	17	38,92±1,74	640,78±7,76
Pomatomus saltatrix	29	15,92±0,32	41,88±1,98

Tablo 4.18. *Balıklardan elde edilen ağır metal verileri*

İstasyon	Tür	Cu	Zn	Ni	Fe	Mn	Pb	Cd
Sinop	***E.e***	1,65±0,63^{e} (1,1-2,7)	13,16±4,11^{c} (9,9-20,1)	2,90±1,42^{b} (1,2-5,1)	31,45±5,25^{ab} (27,5-39,2)	0,48±0,33^{c} (0,2-0,9)	0,91±0,48^{b} (0,5-1,6)	0,04±0,02^{bc} (0,01-0,07)
	P.s	2,55±0,7^{cd} (1,7-3,3)	21,59±3,05^{ab} (17,8-26,2)	2,85±1,28^{b} (0,7-3,9)	33,19±9,46^{ab} (31,2-43,2)	0,67±0,08^{b} (0,56-0,75)	1,00±0,68^{b} (0,1-1,7)	0,03±0,02^{c} (0,02-0,07)
	S.s	3,77±1,38^{b} (2,2-5,3)	25,52±5,9^{a} (19,9-35,4)	1,92±1,13^{c} (0,8-3,7)	26,59±6,84^{b} (18,5-35,1)	0,72±0,23^{a} (0,45-1,02)	1,09±0,22^{b} (0,9-1,3)	0,06±0,03^{ab} (0,03-0,09)
	M.e	2,90±0,99^{c} (1,2-3,7)	9,70±1,9^{d} (7,3-12,2)	4,57±3,44^{a} (2,4-9,7)	22,47±3,40^{bc} (19,0-25,5)	0,29±0,03^{d} (0,25-0,32)	1,17±1,01^{b} (0,2-2,3)	0,02±0,01^{c} (0,01-0,03)
Kastamonu	***E.e***	1,97±0,37^{d} (1,5-2,5)	12,56±2,81^{c} (8,5-15,6)	1,47±0,55^{d} (0,9-2,0)	21,42±2,41^{c} (18,8-24,4)	0,34±0,14^{cd} (0,2-0,54)	0,35±0,11^{d} (0,2-0,5)	0,02±0,01^{c} (0,01-0,03)
	P.s	4,57±0,79^{a} (3,8-5,9)	20,55±1,30^{ab} (18,8-22,4)	2,17±0,78^{b} (1,5-3,3)	27,92±8,54^{b} (17,5-36,8)	0,58±0,12^{bc} (0,48-0,76)	0,49±0,29^{cd} (0,2-0,9)	0,04±0,01^{bc} (0,03-0,06)
	S.s	2,80±0,65^{c} (1,7-3,4)	19,37±4,0^{ab} (14,2-25,4)	2,25±1,25^{b} (1,2-4,0)	35,64±8,53^{a} (26,7-43,6)	0,71±0,27^{a} (0,45-1,1)	1,61±0,55^{a} (1,1,-2,4)	0,08±0,01^{a} (0,06-0,09)
	M.e	2,35±0,36^{cd} (1,9-2,8)	6,74±1,63^{e} (4,9-9,0)	2,45±2,31^{b} (0,7-5,7)	25,81±7,78^{b} (18,8-36,7)	0,29±0,05^{d} (0,24-0,37)	1,18±0,45^{b} (0,7-1,7)	0,03±0,01^{c} (0,02-0,03)
Zonguldak	***E.e***	1,68±0,46^{e} (0,9-2,1)	12,63±2,92^{c} (9,5-16,5)	1,47±0,71^{d} (0,7-2,3)	24,73±3,50^{b} (19,9-28,0)	0,23±0,07^{d} (0,17-0,34)	0,75±0,32^{c} (0,3-1,1)	0,02±0,01^{c} (0,01-0,03)
	P.s	2,93±0,51^{c} (2,1-3,4)	27,02±2,5^{a} (24,1-30,2)	2,47±1,75^{b} (0,4-4,5)	31,50±9,23^{ab} (19,9-42,2)	0,65±0,10^{b} (0,55-0,78)	0,67±0,12^{c} (0,5-0,8)	0,03±0,01^{c} (0,03-0,04)
	S.s	3,85±0,70^{b} (3,1-4,6)	18,37±1,4^{b} (16,5-20,1)	2,72±1,43^{b} (1,5-4,6)	32,36±9,53^{ab} (22,3-44,4)	0,63±0,18^{b} (0,45-0,89)	0,99±0,14^{b} (0,8-1,2)	0,05±0,01^{b} (0,03-0,06)
	M.e	2,25±0,25^{cd} (1,9-2,5)	6,24±0,8^{e} (4,8-7,1)	1,82±0,82^{c} (1,2-3,0)	30,23±9,21^{ab} (18,7-40,0)	0,27±0,12^{d} (0,19-0,46)	0,86±0,34^{bc} (0,5-1,3)	0,03±0,01^{c} (0,02-0,03)

E.e.: *Engraulis encrasicolus, P.s.*: *Pomatomus saltatrix, S.s.*: *Sarda sarda, M.e.*: *Merlangius euxmus*

Balıklar genellikle sucul besin zincirinin en üstünde yer almaktadır ve ortamdaki ağır metaller balıkların çeşitli doku ve organlarında birikmektedirler (Allen-Gil 1995; Mansour ve Sidky, 2002). Ayrıca, balıklar eser miktarda metal kirlenmesi ve insanlar tarafından tüketilmesindeki potansiyel risklerin tahmini açısından tatlı su sistemlerindeki en belirgin faktörlerden biridir (Barak ve Mason, 1990; Papagiannis, Kagalou, Leonardos, Petridis, & Kalfakaou, 2004). Ağır metallerin ortamdan alınımı başlıca solungaçlar, besin, tatlısu balıklarında besinle birlikte alınan su ve deri aracılığı ile olmakta ve alınan ağır metaller taşıyıcı proteinlere bağlı bir şekilde kan yoluyla doku ve organlara taşınmakta ve bu dokulardaki metal bağlayıcılar vasıtası ile bağlanarak yüksek konsantrasyonlara ulaşabilmektedir (Heath, 1995). Ayrıca ağır metallerin balıkların doku ve organlarındaki birikiminin yanı sıra çeşitli kan parametrelerini, enzim aktivitelerini, büyüme ve gelişmeyi etkilediği belirtilmiştir (Dick ve Dixon, 1985; Ay vd., 1999; Dave ve Xiu, 1991). Bundan dolayı, balık tüketiminin potansiyel risklerini değerlendirmek açısından tüketilen ve ticari balıklardaki ağır metal konsantrasyonlarının tayin edilmesi önemlidir (Pérez Cid, Boia, Pombo, & Rebelo, 2001).

İstasyonlardan yakalanan *Engraulis encrasicolus, Pomatomus saltatrix, Sarda sarda* ve *Merlangius euxmus* balıklarının kas dokularındaki ağır metal düzeylerini içeren Tablo 4.18 incelendiğinde dört balık türünde Fe'nin diğer metallere göre yüksek olduğu izlenmiştir. Bunu takiben Zn, Cu ve Ni metallerinin de dört balık türünde diğer verilere göre yüksek olduğu müşahede edilmiştir.

*Engraulis encrasicolus'*da kas dokusundan elde edilen ortalama ağır metal konsantrasyonları Sinop, Kastamonu ve Zonguldak istasyonlarında aynı olmak üzere Fe>Zn>Ni>Cu>Pb>Mn>Cd şeklindedir. *Pomatomus saltatrix* için elde dilen ortalama konsantrasyonlar Sinop istasyonunda Fe>Zn>Ni>Cu>Pb>Mn>Cd, Kastamonu istasyonunda Fe>Zn>Cu>Ni>Mn>Pb>Cd ve Zonguldak istasyonunda Fe>Zn>Cu>Ni>Pb>Mn>Cd şeklinde sıralanmıştır. *Sarda sarda* için Kastamonu ve Zonguldak'ta aynı olmak üzere Fe>Zn>Cu>Ni>Mn>Pb>Cd şeklinde, Sinop'ta ise Fe>Zn>Cu>Ni>Pb>Mn>Cd şeklinde ortaya çıkmıştır. Son olarak *Merlangius euxmus*'ta ise Sinop ve Kastamonu istasyonunda aynı olmakla birlikte Fe>Zn>Ni>Cu>Pb>Mn>Cd sıralamasında ve Zonguldak'ta ise

Fe>Zn>Cu>Ni>Pb>Mn>Cd şeklinde sıralanmıştır. Ortalamalar üzerinden yapılan değerlendirmede *Pomatomus saltatrix,* ve *Sarda sarda* türlerinde diğer türlere nazaran bütün istasyonlarda ağırlıklı olarak metal konsantrasyonları diğerlerinden yüksek görülmektedir. Türler arasındaki ağır metal seviyelerinde izlenen farklılıkların beslenme alışkanlıklarına (Romeoa, Siaub, Sidoumou, ve Gnassia-Barelli, 1999), ekolojik ihtiyaçlarına, metabolizma durumlarına (Canli ve Furness, 1993), balığın yaşına, büyüklüğüne ve uzunluğuna (Linde vd., 1998) ve yaşama ortamına (Canli ve Atli, 2003) bağlı olduğu bildirilmiştir.

Çalışmadan elde edilen Fe verileri *Engraulis encrasicolus'*da en düşük ve en yüksek olarak18,8-39,2 µg g^{-1} arasında ortaya çıkmıştır. *Pomatomus saltatrix'*da 17,5-43,2 µg g^{-1} arasında, *Sarda sarda* türünde *18*,5-44,4 µg g^{-1} arasında ve *Merlangius euxmus'*da ise 18,7-40,0 µg g^{-1} arasında olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen veriler Çulfaz (2015) tarafından Doğu Karadeniz'de yapılan çalışma ile benzerlik göstermektedir. Dokuz balık türü üzerinde yapılan çalışma sonuçlarında Fe düzeyi ortalama olarak en düşük Rize'de 8,16 ppm, en yüksek olarak ise 53,6 ppm olarak rapor edilmiştir. Tüzen (2003) Orta Karadeniz Bölgesi'nde yakalanan balık örneklerindeki bazı ağır metallerin konsantrasyonlarını belirlemeye yönelik yaptığı bir çalışmada Fe konsantrasyonunu *Engraulis encrasicolus'*da 10,45 µg g^{-1}, *Sarda sarda*'da 9,52 µg g^{-1} seviyesinde olduğunu bildirirken yine Tüzen (2009) Karadeniz'de yaptığı bir başka çalışmada *Engraulis encrasicolus*'da Fe ortalamasını 75,7 µg g^{-1}, *Sarda sarda*'da 68,5 µg g^{-1} olarak bildirmiştir. Uluözlü vd., (2007) yapmış oldukları çalışmada, Karadeniz ve Ege Denizi'nden alınan balık örneklerindeki Fe düzeyinin 1.28-7.40 µg g^{-1}arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Elde ettiğimiz Fe verileri genel olarak literatürle benzer sonuçlar vermekle birlikte insan tüketimi açısından tüketilebilir limitler içerisindedir.

Tüzen (2009) yakalanan bazı balık örneklerinde yapmış olduğu çalışmada Cd düzeyini *Engraulis encrasicolus*'da 0,27 µg g^{-1} ve *Sarda sarda*'da 0,13 µg g^{-1} olarak bildirmişlerdir. Nisbet vd., (2010) yapmış oldukları çalışmada Orta Karadeniz bölgesinde yakalanan balık örneklerinde bazı ağır metallerin konsantrasyonlarını belirledikleri çalışmada Cd konsantrasyonunu *Engraulis encrasicolus*'da 0,035 µg g^{-1}, *Sarda sarda*'da 0,025 µg g^{-1} ve *Pomatomus saltatrix*'da ise 0,025 µg g^{-1} olduğunu rapor etmişlerdir. Aygün ve Abanoz (2011) yapmış oldukları çalışmada Orta

Karadeniz'de *Engraulis encrasicolus*'da Cd konsantrasyonunun 0,2 µg g^{-1} olduğunu bildirmiştir. Akaydın (2014) tarafından Doğu Karadeniz'de yapılan çalışmada yakalanan balık türlerinde Cd seviyesinin 0,04-0,76 µg g^{-1} arasında değiştiğini rapor ederken, yine Doğu Karadeniz bölgesinde Çulfaz (2015) tarafından yapılan bir başka çalışmada ise analiz edilen balık türlerinde Cd konsantrasyonunun 0,08-0,10 µg g^{-1} değiştiğini bildirmiştir. Mevcut çalışmada ise Cd düzeylerinin *Engraulis encrasicolus'*da 0,01-0,07 µg g^{-1} arasında, *Pomatomus saltatrix'*da 0,02-0,07 µg g^{-1} arasında, *Sarda sarda'*da 0,03-0,09 µg g^{-1} arasında ve *Merlangius euxmus'*da ise 0,01-0,03 µg g^{-1} arasında olduğu tespit edilmiştir. Literatür bilgileri ile elde ettiğimiz sonuçlar uyumlu gözükmekle birlikte nispeten daha düşüktür. Öte yandan Türk Gıda Kodeksi'ne göre balık etinde maksimum düzeyde bulunabilecek Cd miktarları *E. encrasicolus* için 0,30, *P. saltatrix* için 0,050, *S. sarda* için 0,10 ve *M. euxmus* için 0,05 µg g^{-1}'dır (Anonim 2, 2011). Bu araştırmada elde edilen ortalama değerler düşünüldüğünde Cd düzeyleri mevcut standartların belirttiği insan tüketimi açısından tahammül edilebilir limitler içerisindedir.

Çalışma neticesinde elde edilen Cu verilerine türler bağlamında bakıldığında en düşük ve en yüksek olarak *Engraulis encrasicolus'*da 0,9-2,7 µg g^{-1} arasında, *Pomatomus saltatrix'*da 1,7-5,9 µg g^{-1} arasında, *Sarda sarda'*da 1,7-5,3 µg g^{-1} ve *Merlangius euxmus'*da ise 1,2-3,7 µg g^{-1} arasında olduğu tespit edilmiştir. Çulfaz (2015) tarafından Doğu Karadeniz'de yapılan çalışmada 4 istasyonda ve 7 balık türü üzerinde yapılan çalışmada Cu verileri ortalama 0,26±0,02 ile 1,18±0,27 µg g^{-1} arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Tüzen (2003) Orta Karadeniz Bölgesi'nde yakalanan balık örneklerindeki bazı ağır metallerin konsantrasyonlarını belirlemeye yönelik yaptığı bir çalışmada Cu seviyesini kuru ağırlıklar üzerinden *Trachurus trachurus*'da 1,52 µg g^{-1}, *Engraulis encrasicolus*'da 1,94, *Sarda sarda*'da 1,28, *Alosa caspia*'da 2,93, *Clupea sprattus*'da 1,79, saptamışlar ve balıklardaki ağır metal birikiminin normal değerler arasında olduğunu belirtmiştir. Uluözlü vd., (2007) yapmış oldukları çalışmada, Karadeniz ve Ege Denizi'nden alınan balık örneklerindeki Cu seviyesinin 0,73-1,83 µg g^{-1} arasında olduğu bildirilmiştir. Akaydın (2014) tarafından yapılan çalışmada Doğu Karadeniz sahil şeridinden yakalanan *Mullus barbatus, Pomatomus saltatrix, Engraulis encrasicolus, Trachurus trachurus, Merlangius merlangus, Sarda sarda, Belone belone, Alosa alosa, Mugil cephalus ve Spicara smaris* türlerinin kas

dokularındaki Cu seviyesinin 0,28-3,78 µg g^{-1} arasında değiştiği rapor edilmiştir. Mevcut sonuçlarımız literatür bilgileri ile uyumlu olarak gerçekleşmiştir. Öte yandan Cu seviyesi bakımından tehlike arz edebilecek bir seviyede olmadığı da insan tüketimi açısından kullanılan standartlar bağlamında ortaya çıkmıştır.

Kas dokularından elde dilen Zn seviyeleri *Engraulis encrasicolus'*da 8,5-20,1 µg g^{-1} arasında değişirken *Pomatomus saltatrix'*da 17,8-30,2 µg g^{-1} arasında seyretmiştir. Yine *Sarda sarda'*da 16,5-35,4 µg g^{-1} arasında, *Merlangius euxmus'*da ise 4,8-12,2 µg g^{-1} arasında değişiklik göstermiştir. Nisbet vd. (2010) yapmış oldukları çalışmada Orta Karadeniz bölgesinde yakalanan bazı balık örneklerinde Zn konsantrasyonlarını *Engraulis encrasicolus*'da 26,25 µg g^{-1}, *Sarda sarda*'da 19,55 µg g^{-1} ve *Pomatomus saltatrix*'da 25,51 µg g^{-1} olduğunu bildirmişlerdir. Durali vd. (2010) Karadeniz'de yapmış oldukları çalışmada örnekledikleri *Sarda sarda*'da Zn konsantrasyonunu 21,10 µg g^{-1} düzeyinde olduğunu rapor etmişlerdir. Aygün ve Abanoz (2011) Orta Karadeniz'de yapmış oldukları çalışmada, *Engraulis encrasicolus*'da Zn seviyesini 129,3-221,10 µg g^{-1} arasında iki yıllık ölçüm yapmış olduklarını bildirmişlerdir. Karadeniz'in Sinop kıyılarında yapılan bir çalışmada farklı türlerde Zn konsantrasyonunun yaş ağırlıklar üzerinden 10,41-30,88 µg g^{-1} arasında değiştiği bildirilmiştir (Bat vd., 2012). Doğu Karadeniz kıyılarında yapılan bir çalışmada Zn konsantrasyonunun ortalama olarak *Pomatomus saltatrix'*da 4,44±0,65-6,76±0,39 µg g^{-1} arasında değiştiği, *Engraulis encrasicolus'*da 11,14±0,48-17,56±2,13 µg g^{-1} arasında ve *Sarda sarda'*da 11,73±1,97-12,97±3,68 µg g^{-1} arasında olduğu bildirilmiştir (Akaydın, 2014). Çalışmamızdan elde edilen Zn konsantrasyonları literatürle uyumlu olmakla birlikte tüketilebilir limitler içerisindedir. Çalışmalarda örneklenen benzer türlerle sonuçlarımızda benzer konsantrasyonlarda gerçekleşmiştir. Bu da Karadeniz bölgesinde genel manada aynı kirlilik seviyesinin benzer kaynaklık durumunu ortaya koymaktadır.

Nikel, çalışmada kas dokularından ölçülen bir diğer ağır metaldir. Kas dokularındaki Ni konsantrasyonu *Engraulis encrasicolus'*da 0,7-5,1 µg g^{-1} arasında, *Pomatomus saltatrix'*da 0,4-4,45 µg g^{-1} arasında, *Sarda sarda'*da 0,8-4,6 µg g^{-1} arasında ve *Merlangius euxmus'*da ise 0,7-9,7 µg g^{-1} arasında değişim göstermiştir. Orta Karadeniz'de Nisbet vd. (2010) tarafından yapılan çalışmada Ni konsantrasyonu

Engraulis encrasicolus'da 3,12, *Sarda sarda*'da 3,04 ve *Pomatomus saltatrix*'da 1,91 µg g^{-1} olarak bildirilmiştir. Karadeniz'de yapılan bir diğer çalışmada *Engraulis encrasicolus*'da Ni konsantrasyonu 3,60 µg g^{-1} ve *Sarda sarda*'da 2,70 µg g^{-1} olarak rapor edilmiştir (Tüzen, 2009). Akaydın (2014) tarafından yapılan bir çalışmada Ni konsantrasyonu ortalaması Rize'de 0,09±0,04-4,46±1,06 µg g^{-1} arasında, Trabzon'da 0,41±0,14-2,94 µg g^{-1} arasında ve Giresun'da 0,09±0,02-5,91±0,21 µg g^{-1} arasında değiştiğini bildirmiştir. Benzer lokasyonda yapılan bir başka çalışmada ise en düşük ortalama Giresun istasyonunda 1,10±0,03 µg g^{-1} olarak, en yüksek ortalama ise Ordu istasyonunda 24,0±8,64 µg g^{-1} olarak bildirilmiştir (Çulfaz, 2015). Diğer ağır metallerde olduğu gibi Ni seviyesi de çalışmamızda literatürle benzer sonuçlar vermiştir. Türler arasında meydana gelen farklılıklar beslenme şekli, bölge ve alışkanlıklarına göre normal karşılanmıştır. Öte yandan istasyon bölgelerinin su ve sediment örneklerindeki ağır metal görüntüsü balıklarda da benzer şekilde müşahede edilmiştir.

Kas dokularındaki Mn konsantrasyonları türler arasında değişim göstermekle birlikte en düşük ve en yüksek olarak *Engraulis encrasicolus'*da 0,17-0,90 µg g^{-1} arasında, *Pomatomus saltatrix'*da 0,48-0,78 µg g^{-1} arasında, *Sarda sarda'*da 0,45-1,10 µg g^{-1} ve *Merlangius euxmus'*da ise 0,19-0,46 µg g^{-1} arasında değişim göstermiştir. Mendil vd. (2010), Karadeniz'deki ticari önemi olan *Sarda sarda, Mulus barbatus ponticus, Trachurus trachurus* ve *Merlangius merlangus* türlerinin mevsimsel Mn değişimini 1,3-3,6 µg g^{-1} arasında olduğunu bildirmiştir. Aygün ve Abanoz (2011), Orta Karadeniz'deki *Engraulis encrasicolus* ve *Merlangius merlangus euxinus* balıklarında ağır metal miktarını inceledikleri çalışmalarında Mn konsantrasyonunu *E. engrasicolus*'da 2.0±0.0 µg g^{-1}, *M. merlangus euxmus*'da 4.3±0.7 µg g^{-1} olarak bildirmişlerdir. Doğu Karadeniz kıyı şeridinde yapılan çalışmada *Mullus barbatus, Engraulis encrasicolus, Trachurus trachurus, Merlangius merlangus, Sarda sarda, Belone belone, Sardina pilchardis, Oncorhyncus mykiss, Scomber scombrus, Thunus thynnus* türlerinin kas dokularındaki Mn konsantrasyonunun 0,11-4,41 µg g^{-1} arasında değiştiği bildirilmiştir (Çulfaz, 2015). Yine Akaydın (2014) tarafından benzer lokasyonda yapılan bir diğer çalışmada 10 ticari balık türünün kas ve karaciğer dokularında ağır metal birikimleri incelenmiştir. Türlerin kas dokularındaki Mn konsantrasyonunun 0.06-0.68 µg g^{-1} arasında değiştiği bildirilmiştir. Ülkemiz diğer

denizleri ve Karadeniz'de benzer çalışmalarda da Mn seviyeleri genel itibari ile benzer sonuçlar vermiştir. Bizim çalışma sonuçlarımızda literatürle uyum göstermekle birlikte Mn açısından ulusal ve uluslararası bir standart bulunmasa da insan tüketimi açısından herhangi bir sorun görünmemektedir.

Pb verileri kas dokularında türlere göre *Engraulis encrasicolus'*da 0,2-1,6 µg g^{-1} arasında, *Pomatomus saltatrix'*da 0,1-1,7 µg g^{-1} arasında, *Sarda sarda'*da 0,8-2,4 arasında ve *Merlangius euxmus'*da ise 0,2-2,3 µg g^{-1} arasında değiştiği tespit edilmiştir. Türkmen vd. (2003) yaptıkları çalışmada Türkiye denizlerindeki Pb konsatrasyonunun 0,09–0,81 ppm arasında değiştiğini bildirmiştir. Orta Karadeniz'de yapılan bir çalışmada 0,22-0,85 ppm arasında (Tüzen, 2003), Orta Karadeniz'de bir başka çalışmada 0,51-0,55 ppm arasında (Bat ve Raffaelli, 1998), Ege ve Karadeniz'de yapılan bir çalışmada 0,33-0,93 ppm arasında (Uluözlü ve ark.,2007), Doğu Karadeniz'de yapılan çalışmada 1,26 ppm (Akaydın, 2014), Doğu Karadeniz'de yapılan bir diğer çalışmada ise 0,10-0,57 ppm arasında olduğu bildirilmiştir. Türkiye denizlerinde ve Karadeniz'de bu çalışma örneklerini çoğaltmak mümkün olmakla birlikte birçoğu benzer sonuçlar içermektedir. Bizim çalışma sonuçlarımızda literatürle benzer sonuçları içermekle birlikte türler arasında anlamlı farklılıklar göze çarpmıştır. Öte yandan çalışmamızdan elde edilen Pb seviyeleri Nauen (1983) tarafından bildirilen uluslararası standartlar dahilinde olup, Türk Gıda Kodeksi'ne göre insan tüketimi açısından bir sakınca görülmemektedir (Anonim 2, 2011).

Tablo 4.19. *Balıklarda bulunan elementler arası korelasyon katsayıları*

	Cd	**Cu**	**Fe**	**Mn**	**Ni**	**Pb**	**Zn**
Cd	1						
Cu	-0,309**	1					
Fe	0,335**	-0,146	1				
Mn	0,320**	-0,396**	0,138	1			
Ni	-0,107	-0,074	-0,220**	-0,186*	1		
Pb	0,035	0,144	-0,217**	-0,167*	0,142	1	
Zn	0,265**	-0,390**	0,193*	0,406**	-0,146	-0,389**	1

** Korelasyon 0.01 düzeyinde anlamlı, * Korelasyon 0.05 düzeyinde anlamlı

Elementler arasında farklı derecelerde korelasyon bulunmuştur. Bazı elementler arasında pozitif bağlantılar gözlenmekte iken ($p<0,01$) (Cd ve Mn; Cd ve Zn; Zn ve Mn), bazı elementler arasındaki bağlantılar düşük ve negatif korelasyon şeklindedir

($p<0,01$) (Cd ve Cu; Cd ve Ni; Cu ve Fe; Cu ve Mn; Cu ve Ni; Cu ve Zn; Ni ve Fe; Pb ve Fe; Ni ve Mn; Pb ve Mn ile Zn ve Ni), diğer elementlerin ise araştırma alanında anlamlı bir bağlantısı tespit edilmemiştir. Bu sonuçlar bazı elementlerin benzer kaynakları olduğunu ve benzer kaynakları olmanın bu bölgenin jeolojik yapısıyla ilgili olabileceğini gösterebilir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Batı Karadeniz sahil şeridinden Sinop, Kastamonu ve Zonguldak illeri olmak üzere 3 istasyondan farklı mevsimlerde alınan su ve sediment örnekleri ile ticari öneme sahip dört balık türünden alınan kas dokularındaki Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn konsantrasyonlarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

Çalışmadan elde edilen su ve sediment örneklerinden ölçülen ağır metal verileri farklılıklar bağlamında birbirini destekler nitelikte olmakla birlikte mevsimsel farklılıklar genel itibari ile geçiş mevsimlerinde izlenmiştir. İstasyonlar bağlamındaki farklılıklar ise genel itibari ile istasyonun yerine, kirletici unsurların çokluğuna ve çeşitliliğine bağlı olarak değişmiştir. Ayrıca istasyonlar bölgesindeki jeolojik yapının da ortaya çıkan metal düzeylerinde etki ettiği müşahede edilmiştir. Bazı ağır metallerin belirtilen limitlerin üstünde ortaya çıkması istasyonlar bölgesindeki endüstri ve sanayi faaliyetlerinin yoğunluğuna bağlıdır. Öte yandan istasyonlar bölgesi özellikle madencilik faaliyetleri bakımından yoğun bir bölgedir. Yine tersane ve liman taşımacılığı faaliyetleri de bu durumu olumsuz yönde etkilemiştir. İstasyonlar bölgesinin yıllık yağış durumları ve irili ufaklı bu bölgelerden denize karışan derelerle taşınan ağır metallerde mevcut durumu bazı mevsimlerde etkilemiştir.

İstasyon bölgelerinden örneklenen ve ticari öneme sahip olan *Engraulis encrasicolus, Pomatomus saltatrix, Sarda sarda* ve *Merlangius euxmus* türlerinin ağır metal konsantrasyonları bütün metaller için Türkiye denizlerinde ve özellikle Karadeniz'de yapılan çalışmalarda farklı zamanlarda benzer örneklerle uyumlu olarak ortaya çıkmıştır. Hakkında ulusal ve uluslararası standart bulunan Cu, Zn, Cd ve Pb metalleri bu standartlar bağlamında tüketilebilir limitler içerisindedir. Diğer metaller bağlamında da tüketilen balıklardan elde edilen verilerle uyumlu hatta daha düşük olarak karşımıza çıkmıştır. Ayrıca su verileri ile birlikte değerlendirildiğinde balıklarda kas dokularındaki birikimin daha az olduğu sonucunu ortaya koymuştur. Öte yandan farklı balık türlerindeki farklı birikimler balıkların beslenme şekillerinden yakalandıkları bölgenin durumuna ilişkin birçok fikir vermektedir.

Sonuç olarak Karadeniz ülkemiz balıkçılığı açısından toplam üretimin çok büyük bir kısmını oluşturan önemli bir sucul ekosistemdir. Genel itibari ile son yıllarda artan endüstrileşme ve sanayi faaliyetleri ile kıyılardaki yoğun diğer faaliyetler ve Karadeniz'deki yoğun maden yataklarına bağlı madencilik faaliyetleri kıyı şeridini sürekli tehdit altında bulundurmaktadır. Dolayısıyla bu ve bu tip kirlilik tespiti çalışmalarının sık sık yapılması ve karar mekanizmalarına gerekli tedbirlerin alınması için rutin raporlamalarının yapılması gereklidir.

KAYNAKLAR

Abadin, H., & Ashizawa, A. (Eds.). (2007). Toxicological Profile for Lead. Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

Abel, P.D. (2002). *Water Pollution Biology*. London: Taylor & Francis.

Adefemi, S. O., Asaolu, S. S., & Olaofe, O. (2008). Determination of Heavy Metals in *Tilapia mossambicuis* Fish, Associated Water and Sediment from Ureje Dam in South-Western Nigeria. *Research Journal of Enviromental Sciences*, 2(2), 151-155.

Adeyeye, E. I. (1994). Determination of trace heavy metals inIllisha Africanafish and in associated water and soil sediments from some fish ponds. *International Journal of Environmental Studies,* 45(3-4), 231–238.

Akaydın, A. (2014). Doğu Karadeniz Sularından Yakalanan Ekonomik Öneme Sahip Bazı Balık Türlerinde Ağır Metal Birikiminin Değerlendirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı*, Giresun, Türkiye.

Alam, M.G.M., Tanaka, A., Stagnitti, F., Allinson, G., & Maekawa, T. (2001). Observations on the effects of caged carp culture on water and sediment metal concentrations in lake Kasumigaura, J*apan. Ecotoxicology and Environmental Safety*, 48,107-115.

Allen-Gil, S. M., & Martynov, V. G. (1995). Heavy metals burdens in ninespecies of freshwater and anadromous fish from the Pechora River, northern Russia. *Science of the Total Environment*, 160–161, 653–659.

Alloway, B.J., & Ayres, D.C. (1993). Chemical principles of environmental pollution. London: Chapman&Hall.

Angelovičová, L., & Fazekašová, D. (2014). Contamination of the Soil and Water Environment by Heavy Metals in the Former Mining Area of Rudňany (Slovakia). *Soil & Water Res.*, 9(1), 18–24.

Anonim 1. (2005) Toxicological Profile for Nickel. https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp15.pdf (Erişim Tarihi: 04.02.2019).

Anonim 2. (2011). TÜRK GIDA KODEKSİ BULAŞANLAR YÖNETMELİĞİ. *Türkiye Cumhuriyeti Resmi Gazetesi*, Resmi Gazete Sayısı: 28157 (3. mükerrer).

Aslaner, M. (1973). Iskenderun-Kırıkhan Bölgesindeki Ofiyolitlerin jeoloji ve petrografisi: MTA Yayl., 150, 78 s., Ankara.

ATSDR. (2003). Agency for Toxic Substances and Disease Registry, http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaq.html

ATSDR. (2010). Agency for Toxic Substances and Disease Registry, http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaq.html

Ay, Ö., Kalay, M., Tamer, L., & Canli, M. (1999). Copper and Lead Accumulation in Tissues of a Freshwater Fish *Tilapia zilli* and its Effects on the Branchial Na, K-ATPase Activity. *Bull. Environ. Contam. Toxicol*., 62, 160-168.

Ayas, D., Kalay, M., & Sangün, M. K. (2009). Mersin Körfezi'nden Örneklenen Yüzey Suyu ve *Patella* Türlerindeki (*Patella caerulea, Patella rustica*) Cr, Cd ve Pb Düzeylerinin Belirlenmesi. *Ekoloji*, 18(70), 32-37.

Aydın Önen, S., Kucuksezgin, F., & Kocak, F. (2011). Temporal and spatial biomonitoring of heavy metals in Estern Aegean coastal waters using Amphibalans Amphitrite. *Marine Pollution Bullettin*, 82, 2548-2556.

Aygün, S. F., & Abanoz, F. G. (2011). Determination of Heavy Metal in Anchovy (*Engraulis encrasicolus* L 1758) and Whiting (*Merlangius merlangus euxinus* Nordman, 1840) Fish in The Middle Black Sea. *Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, Volume: 17 Pages: 145-152.

Bakan, G., & Özkoç, H. (2007). An ecological risk assessment of the impact of heavy metals in surface sediment on biata from mid-Black Sea coast of Turkey. *International Journal of Environmental Studies*, 64, 45-57.

Balkıs, N., Topcuoğlu, S., Güven, K.C., Öztürk, B., Topaloğlu, B., Kırbaşoğlu, C., & Aksu, A. (2007). Heavy metals in shallow sediments from the Black Sea, Marmara Sea and Aegean Sea regions of Turkey. *J. Black Sea/Medit. Environ.*, 13, 147-153.

Barak, N.A-E., & Mason, C. F. (1990). Mercury, cadmium and lead concentrations in five species of freshwater fish from eastern England. *Science of The Total Environment*, 92, 257–263.

Bat, L., & Raffaelli, D. (1998). Sediment toxicity testing: A bioassay approach using the amphipod *Corophium volutator* and the polychaete *Arenicola marina*. *J. exp. Mar. Biol. Ecol*., 217-239 pp.

Bat, L., Sezgin, M., Üstün, F., & Şahin, F. (2012). Heavy Metal Concentrations in Ten Species of Fishes Caught in Sinop Coastal Waters of the Black Sea, Turkey. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 12: 371-376 (2012). DOI: 10.4194/1303-2712-v12_2_24

Bingöl, D., Ay, Ü., Karayunlu, B., & Uzgoren, N. (2013). Chemometric avaluation of the heavy metals distribution in waters from the Dilovası region in Kocaeli, Turkey. *Marine Pollition Bullettin*, 63,134-139.

Bolognesi, C., Landini, E., Roggieri, P., Fabbri, R., & Viarengo, A. (1999). Genotoxicity Biomarkers in the Assessment of Heavy Metal Effects in Mussels: Experimental Studies. Environmental and Molecular Mutagenesis. 33, 287-292.

Boran, M., & Altınok, I. (2010). A Review of Heavy Metals in Water, Sediment and Living Organisms in the Black Sea. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 10, 565-572.

Bradford, W. L., & Luoma, S. N. (1980) Some perspectives on heavy metal concentrations in shellfish and sediment in San Francisco Bay, California. In Contaminants and Sediments (Edited by Baker R. A.), Vol. 2. Ann Arbor Scientific Publishing, Ann Arbor, MI.

Canli, M., & Atli, G. (2003). The relationships between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) levels and the size of six Mediterranean fish species. *Environmental Pollution*, 121, 129–136.

Canli, M., & Furness, R.W. (1993). Heavy metals in tissues of the Norway lobster Nephrops norvegicus: effects of sex, size and season. *Chem. Ecol*., 8, 19–32.

Çevik, U., Damla, N., Kobya, A. I., Bulut, V.N., Duran, C., Dalgıc, G., & Bozacı, R. (2008). Assesstment of metal element concentrations in mussel (*M. galloprovincialis*) in Eastern Black Sea. *Turkey Journal of Hazardous Matterial*, 160, 396-401.

Çoban, B., Balkıs, N., & Aksu, A. (2009). Heavy metal levels in sea water and sediments of Zonguldak. *Turkey Journal Black Sea/Mediterranean Environment*, 15, 23-32.

Connell, D.W, (1990). Environmental routes leading to the bioaccumulation of lipophilic chemicals. In: Connell, D.W. (Ed.), Bioaccumulation of Xenobiotic Compounds. CRC Press, Boca Raton, Florida, pp. 60–73.

Connell, D.W. (1989). Biomagnification by aquatic organisms-a proposal. Chemosphere 19, 1573–1584.

Cook, M. E., & Morrow, H. (1995). Anthropogenic sources of cadmium in Canada. National workshop on cadmium transport into plants, Canadian Network of Toxicology Centres. Ottawa, Ontario, Canada, June 20–21.

Çulfaz, B. (2015). Doğu Karadeniz Bölgesi'nde Balık Pazarlarında Tüketime Sunulan Balıklarda Ağır Metal Birikimi. *Yüksek Lisans Tezi, Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı*, Giresun, Türkiye.

Das, K. K., Das, S. N., & Dhundasi, S. A. (2008). Nickel, its adverse health effects & oxidative stress. *Indian J Med Res.*, 128, 412-425.

Das, K. K., Reddy, R. C., Bgoji, I. B., Bagali, S., Mullur, L., et al. (2018). Primary concept of nickel toxicity – an overview. *Journal Of Basic and Clinical Physiology And Pharmacology*, S:12.

Dave, G., & Xiu, R. (1991). Toxicity of Mercury, Copper, Nickel, Lead and Cobalt to Embryos and Larvae of Zebrafish *Brachydanio rerio*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol*., 21, 126-134.

Dick, P.T., & Dixon, D.G. (1985). Changes in Circulating Blood Cell Levels of Rainbow Trout *Salmo gairdneri* Richardson, Following Acute and Chronic Exposure to Copper. *J. Fish. Biol*., 26, 475-481.

Dorsey, A., & Ingerman, L. (Eds.). (2004). Toxicological Profile For Copper. Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

Durali, M., Demirci, Z., Tüzen, M., & Soylak, M. (2010). Seasonal investigation of trace element contents in commercially valuable fish species From the Black Sea, *Turkey, Food and Chemical Toxicology*, 48, 865-870.

Elbeshti, R., T., A., Elderwish, N. M., Abdelali, K. M., & Taştan, Y. (2018). Effects of Heavy Metals on Fish. Menba Su Ürünleri Fakültesi Dergisi. 4(1), 36-47.

Ergül, H.A., Topcuoğlu, S., Ölmez, E., & Kırbaşoğlu, Ç. (2008). Heavy metals in sinking particles and bottom sediments from the eastern Turkish coast of the Black Sea. *Estuar. Coast. Shelf S.*, 78(2), 396-402.

Faroon, O., & Ashizawa, A. (Eds.). (2012). Toxicological Profile for Cadmium. Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

Fergusson, J. (1990). The heavy element: Chemistry, Environmental impact and health effects. Pergamon Press. Oxford 614s.

Flora, G., Gupta, D., & Tiwari, A. (2012). Toxicity of lead: A review with recent updates. *Interdiscip Toxicol*, 5(2), 47-58.

Frassinetti, S., Bronzetti, G. L., Caltavuturo, L., Cini, M., & Croce, C. D. (2006). The Role of Zinc in Life: A Review. *Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology*, 25(3).

Godt, J., Scheidig, F., Grosse-Siestrup, C., Esche, V., Brandenburg, P., Reich, A., & Groneberg, D. A. (2006). Journal of Occupational Medicine and Toxicology, 1(1), 22. doi:10.1186/1745-6673-1-22

Govind, P., & Madhuri, S. (2014). Heavy Metals Causing Toxicity in Animals and Fishes. Research Journal of Animal, Veterinary and Fishery Sciences. 2(2), 17-23.

Gregory, M.A., Marshall, D.J., George, R.C., Anandraj, A., & McClurg, T.P. (2002). Correlations Between Metal Uptake in the Soft Tissue of Pernaperrta and Gill Filament Pathology After Exposure to Mercury. Marine Pollution Bulletin. 45, 114-125.

Gupta, C. P. (2014). Role of Iron (Fe) in Body. *Journal of Applied Chemistry*, 7(11), 38-46.

Haraldson, C., & Westerlund, S. (1991). Total and suspended cadmium, cobalt, cpper, iron, lead, manganese, nickel and zinc in the water column of the Black Sea. Black Sea Oceanography, 351, 161-172.

Harland, B. J., Taylor, D., & Wither, A. (2000). The distribution of mercury and other trace metals in the sediments of the Mersey Estuary over 25 years 1974–1998. *Science of The Total Environment*, 253(1-3), 45–62.

Heath, A.G. (1995). Water pollution and fish physiology. CRC Press, Boca Raton, FL, 339.

Herut, B., Tibor, G., Yacobi, Y. Z., & Kress, N. (1999). Synoptic Measurements of Chlorophyll-a and Suspended Particulate Matter in a Transitional Zone from Polluted to Clean Seawater Utilizing Airborne Remote Sensing and Ground Measurements, Haifa Bay (SE Mediterranean). *Marine Pollution Bulletin*, 38(9), 762–772.

IARC. (1980). Some metals and metallic compounds. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to man. vol. (23). Lyon, France: International Agency for Research on Cancer.

Jarić, I., Višnjić-Jeftić, Ž., Cvijanović, G., Gačić, Z., Jovanović, L., Skorić, S., & Lenhardt, M. (2011). Determination of differential heavy metal and trace element accumulation in liver, gills, intestine and muscle of sterlet (Acipenser ruthenus) from the Danube River in Serbia by ICP-OES. *Microchemical Journal*, 98(1), 77–81.

Karaalioğlu, O. (2006). Sinop İli Kıyı Şeridinde Deniz Ortamı Kalitesinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi. *Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı*, Sinop, Türkiye, 109 s.

Karayakar, F., Bavbek, O., & Cicik, B. (2017). Mersin Körfezi'nde Avlanan Balık Türlerindeki Ağır Metal Düzeyleri. Journal of Aquaculture Engineering and Fisheries Research. 3(3), 141-150.

Kesler, S. E. (1994). Mineral Resources, Economics and the Environment. *New York: Macmillan College Publishing Company*, Inc., s223, USA.

Kıratlı, N., & Ergin, M. (1996). Partitioning of heavy metals in surface Black Sea sediments. *Applied Geochemistry*, 11, 775-788.

Kurnaz, A., Mutlu, E., & Uncumusaoğlu, A. A. (2016). Determination of Water Quality Parameters and Heavy Metal Content in Surface Water of Çiğdem Pond (Kastamonu/Turkey). *Turkish Journal of Agriculture - Food Science and Technology*, 4(10), 907-913.

Langston, W.J. (1990). Toxic effects of metals and the incidence of metal pollution in marine ecosystems. In: Furness, R.W.,Rainbow, P.S., editors. Heavy metals in the marine environment. Boca Raton: CRC Press. p. 101-122.

Linde, A.R., Sanchez-Galan, S., Izquierdo, J.I., Arribas, P., Maran˜on,E., & Garcia-Vazquez, E. (1998). Brown trout as biomonitor of heavymetal pollution: effect of age on the reliability of the assessment. *Ecotoxicol. Environ*., Saf. 40, 120–125.

Mansour, S. A., & Sidky, M. M. (2002). Ecotoxicological Studies. 3. Heavy metals contaminatingwater and fish from Fayoum Governorate, Egypt. *Food Chemistry*, 78, 15–22.

Mason, B., & Moore, C. R. (1982). Principles of geochemistry p. 344. New york, N. Y.: Wiley.

Medinets, V.I., Kolosov, A.A., & Kolosov, V.A. (1994). Investigation of the Black Sea Ecosystem. *Collection of Papers of Ukrainian Scientific Center of the Sea Ecology*, 1, 47-53.

Mendil, D., Demirci, Z., Tüzen, M., & 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), 865-870.

Morley, N. H., Burton, J. D., Tankere, S. P. C., & Martin, J.-M. (1997). Distribution and behaviour of some dissolved trace metals in the western Mediterranean Sea. Deep Sea Research Part II: *Topical Studies in Oceanography*, 44(3-4), 675–691. doi:10.1016/s0967-0645(96)00098-7

Nauen, C.E. (1983). Compilation of legal limits for hazardous substances in fish and fishery products. *FAO Fish Circular*, (764), 102 p.

Nisbet, C., Terzi, G., Pilger, O., & Saraç, N. (2010). Determination of heavy metal levels in fish sample collected from the Middle Black Sea, *Kafkas Üniv. Veteriner Fak. Derg*isi, 16, 119-125.

Olowu, R. A., Ayejuyo, O. O., Adewuyi, G. O., Adejoro, I. A., Denloye, A. A. B., Babatunde, A. O., & Ogundajo, A. L. (2010). Determination of Heavy Metals in Fish Tissues, Water and Sediment from Epe and Badagry Lagoons, Lagos, Nigeria. *E-Journal of Chemistry*, 7(1), 215-221.

Osredkar, J., & Sustar, N. (2011). Copper and Zinc, Biological Role and Significance of Copper/Zinc Imbalance. *Journal of Clinical Toxicology*, S:3.

Öztürk, M., Özözen, G., Minareci, O., & Minareci, E. (2009). Determination of Heavy Metals In Fish, Water And Sediments Of Avsar Dam Lake In Turkey. *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.*, 6(2), 73-80.

Papagiannis, I., Kagalou, I., Leonardos, J., Petridis, D., & Kalfakakou, V. (2004). Copper and zinc in four freshwater fish species from Lake Pamvotis (Greece). *Environment International*, 30(3), 357–362.

Pérez Cid, B., Boia, C., Pombo, L., & Rebelo, E. (2001). Determination of trace metals in fish species of the Ria de Aveiro (Portugal) by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry*, 75(1), 93–100.

Prego, R., & Cobelo-García, A. (2003). Twentieth century overview of heavy metals in the Galician Rias (NW Iberian Peninsula). *Environmental Pollution*, 121(3), 425–452.

Radulescu, C., Dulama, I. D., Stihi, C., Ionita, I., Chilian, A., Necula, C., et al. (2014). Determination of Heavy Metal Levels in Water and Therapeutıc Mud by Atomıc Absorptıon Spectrometry. *Rom. Journ. Phys*., 59(9-10), 1057-1066.

Rand, G.M., Wells, P.G., & McCarthy, L.S. (1995). Introduction to aquatic ecology. In: Rand, G.M. (Ed.), Fundamentals of Aquatic Toxicology. Taylor and Francis, London, pp. 3–53.

Rether, A., (2002). Entwicklungund Charakterisierung Wasserlöslicher Benzoylthioharnst of funktionalisierter Polymerezur Selektiven Abtrennungvon Schwermetallionenaus Abwassernund Prozesslösungen. Doktora Tezi. Münih Teknik Üniversitesi.

Rios-Arana, J., Walsh, E., & Gardea-Torresdey, J. (2004). Assessment of arsenic and heavy metal concentrations in water and sediments of the Rio Grande at El Paso–Juarez metroplex region. *Environment International*, 29(7), 957–971.

Riyad Çam, A. (2016). İskenderun Körfezinde Deniz Suyu Ve Sedimentteki Ağır Metal İçeriğinin Icp-Oes İle Belirlenmesi Ve Analitik Metotlarla Karakterizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Hatay, Türkiye.

Roméo, M., Siau, Y., Sidoumou, Z., & Gnassia-Barelli, M. (1999). Heavy metal distribution in different fish species from the Mauritania coast. *Science of The Total Environment*, 232(3), 169–175.

Roney, N., & Smith, C. S. (Eds.). (2005). Toxicological Profile For Zinc. Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

Salem, Z. B., Capelli, N., Lafferay, X., Elise, G., Ayadi, H., & Aleya, L. (2014). Seosanal variation of heavy metals in water, sediment and roach tissues in a landfill draining system pond (Etueffont, France*). Ecological Engineering*, 69, 25- 37.

Secrieru, D., & Secrieru, A. (2002). Heavy Metal Enrichment of Man-made Origin of Superficial Sediment on the Continental Shelf of the North-western Black Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 54(3), 513–526.

Sönmez, A. Y. (2011). Karasu ırmağında ağır metal kirliliğinin belirlenmesi ve bulanık mantıkla değerlendirilmesi. *Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Su Ürünleri Mühendisliği Anabilim Dalı*, Erzurum, Türkiye.

Sönmez, A.Y., Hisar, O., & Yanık, T. (2012). Karasu Irmağında Ağır Metal Kirliliğinin Tespiti ve Su Kalitesine Göre Sınıflandırılması. *Atatürk Üniv. Ziraat Fak. Derg.*, 43(1), 69-77.

Sönmez, A.Y., Hisar, O., Karataş, M., Arslan, G., & Aras, M.S. (2008). Sular Bilgisi. *Nobel Yayın Dağıtım A.Ş. Ankara.*

Taylan, Z.S., & Özkoç, H.B. (2007). Potansiyel Ağır Metal Kirliliğinin Belirlenmesinde Akuatik Organizmaların Biokullanılabilirliliği. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi. 9(2), 17-33.

Topcuoğlu, S., Kırbaşoğlu, C., & Güngör, N. (2002). Heavy metal organisms and sediments from Turkish Coast of the Black Sea, 1997-1998. *Environment International*, 27, 521-526.

TÜİK (2018). http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1005

Turekian, K.K., & Wedepohl, K.H. (1961). Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. Geological Society of America Bulletin. 72(2), 175-192.

Türk Çulha, S. (2011). Sinop İç Limanda (Karadeniz) batırılmış uzun halat sisteminde yetiştirilen midye (*Mytilus galloprovincialis*, L., 1819)'lerdeki iz element seviyeleri. *Doktora Tezi, Sinop Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Su Ürünleri Yetiştiriciliği Anabilim Dalı*, Sinop, Türkiye, 208 s.

Türkmen A. (2003). İskenderun Körfezi'nde Deniz Suyu, Askıdaki Katı Madde, Sediment ve Dikenli Taş İstiridyesi'nde (Spondylus spinosus Schreibers, 1793) Oluşan Ağır Metal Birikimi Üzerine Araştırma. *Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Doktora Tezi, pp. 152, Erzurum.

Tüzen, M. (2003). Determination of heavy metals in fish samples of the middle Black Sea (Turkey) by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry*, 80(1), 119–123. Doi: 10.1016/S0308-8146(02)00264-9

Tüzen, M. (2009). Toxican dessentialtrace elemental content in fish species from the Black Sea, Turkey. *Food and Chemical Toxicology*, 47,1785-1790.

Uluözlü, O. D., Tuzen, M., Mendil, D., ve Soylak, M. (2007). Trace metal content in nine species of fishfromthe Black and Aegean Seas, Turkey. *Food Chemistry*, 104, 835-840.

URL-1, www.proses-tim.com/medya/su-kimyasi.pdf (Erişim Tarihi: 28.08.2019)

Williams, M., & Todd, G.D. (Eds.). (2012). Toxicological Profile for Manganese. Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

Wilson, J.G., Komakhidze, A., Osadehaya, T., Alyomov, S., Romanov, A., & Tediashvili, M. (2008). Evaluating ecologial quality in the North-eastern Black Sea coastal zone. *Marine Pollution Bullettin*, 57, 202-207.

Yiğit, B. Y. (2014). Kargı Çayı (Fethiye-Muğla) Su Ve Sedimentinde Ağır Metal Düzeylerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Muğla Sıtkı Koçamn Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Muğla.

Yılmaz Bayrak, E. (2016). Doğu Karadeniz Kıyısal Alanının Ağır Metal Kirliliğinin Tespiti Ve Akdeniz Midyesinin (*Mytilus galloprovincialis*) Cu Tutma

(Adsorbsiyon) Kapasitesinin Araştırılması. Doktora Tezi, *Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Rize.

Yücesoy, F., & Ergin, M. (1992). Heavy-metal geochemistry of surface sediments from the southern Black Sea shelf and upper slope. *Chemical Geology*, 99,265-287.

Yuen, H. W. & Becker, W. (2019). Iron Toxicity. *StatPearls*.

ÖZGEÇMİŞ



Adı Soyadı	: Nuri Mohamed Ahmed ELDERWISH
Doğum Yeri ve Yılı	: 1972 – Mısrata / Libya
Medeni Hali	: Evli
Yabancı Dili	: Türkçe, İngilizce
E-posta	: nurieldrwish72@gmail.com

Eğitim Durumu

Lisans	: Mısrata Üniversitesi, 1993
Yüksek Lisans	: Mısrata Üniversitesi, 2002

Yayınları

Alagöz, K., Özçelik, H., Özdemir Yürüten, K., Elderwish, N. M., Sönmez, A. Y., & Bilen, S. (2018). Antioxidant Enzyme Activity of Veratrum (*Veratrum album*) Aqueous Methanolic Extract in Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*). International Congress On Engineering And Life Sciences 'ICELIS'. Kastamonu, 26-29 April 2018, TURKEY.

Alagöz, K., Özçelik, H., Özdemir Yürüten, K., Elderwish, N. M., Sönmez, A. Y., & Bilen, S. (2018). Immunostimulant And Digestive Enzyme Activity of Veratrum (*Veratrum album*) Aqueous Methanolic Extract in Rainbow Trout Fingerlings (*Oncorhynchus mykiss*). International Congress On Engineering And Life Sciences 'ICELIS'. Kastamonu, 26-29 April 2018, TURKEY.

Elbeshti, R., T., A., Elderwish, N. M., Abdelali, K. M., & Taştan, Y. (2018). Effects of Heavy Metals on Fish. Menba Su Ürünleri Fakültesi Dergisi. 4 (1) : 36-47.

Elderwish, N. M., Taştan, Y., & Sönmez, A. Y. (2018). Seasonal Determination of Heavy Metal Levels in Some Economically Important Fish Species Captured from Western Black Sea Region. International Congress On Engineering And Life Sciences 'ICELIS'. Kastamonu, 26-29 April 2018, TURKEY.