

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

BALIKÇILIK TEKNOLOJİSİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ÇELTİK TARLALARINDA ARSENİK BİYOAKÜMÜLASYONU VE
BİYOMAGNİFİKASYONUNUN BELİRLENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Su Ürünleri Müh. Kenan GEDİK

**EYLÜL 2015
TRABZON**



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BALIKÇILIK TEKNOLOJİSİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ÇELTİK TARLALARINDA ARSENİK BİYOAKÜMÜLASYONU VE
BİYOMAGNİFİKASYONUNUN BELİRLENMESİ**

Kenan GEDİK

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
DOKTOR (BALIKÇILIK TEKNOLOJİSİ MÜHENDİSLİĞİ)
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 31 / 08 / 2015

Tezin Savunma Tarihi : 17 / 09 / 2015

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Muhammet BORAN

Trabzon 2015

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun / / gün ve sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
DOKTORA TEZİ
olarak kabul edilmiştir.**

Jüri Üyeleri

Başkan :

Üye :

Üye :

Üye :

Üye :

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

“Çeltik tarlalarında arsenik biyoakümülyasyonu ve biyomagnifikasyonunun belirlenmesi” amacıyla gerçekleştirilen bu çalışma, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkçılık Teknolojisi Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Doktora Tezi olarak hazırlanmıştır.

Doktora eğitimim süresince, çalışmalarımın yürütülmesinde beni destekleyen ve ilgilerini esirgemeyen danışman hocam sayın Prof.Dr. Muhammet BORAN’a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca deneysel çalışmalarım sırasında bana destek veren Louisiana State Üniversitesi, Oşinografi ve Kıyı Bilimleri Bölümü öğretim üyelerinden; Prof.Dr. Ronald D. DELAUNE, Doç.Dr. Sibel BARGU ATEŞ, Doç.Dr. John R. WHITE, Dr. Koray ÖZHAN, Dr. Manoch KONGHUM, Prof.Dr. Ray W. McCLAIN ve John SONNIER ile analiz aşamasında her şekilde yardım aldığım W.A. Callegari Çevre Merkezi Laboratuvarı çalışanlarına teşekkür ederim.

Yurtdışı Doktora Araştırma Desteği kapsamında sağladıkları burs için Yüksek Öğretim Kurulu’na teşekkürü bir borç bilirim.

Kenan GEDİK

Eylül 2015

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum “eltik Tarlalarında Arsenik Biyoakümülyasyonu ve Biyomagnifikasyonunun Belirlenmesi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof.Dr. Muhammet BORAN’ın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.
01/09/2015

Kenan GEDİK

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ.....	XI
SEMBOLLER DİZİNİ	XII
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Metaloidler	2
1.2.1. Arsenik	2
1.2.2. Arseniğin Kaynakları ve Döngüsü	3
1.2.3. Arseniğin Doğadaki Dağılımı	4
1.2.3.1. İç Sularda Arsenik ve Dağılımı.....	6
1.2.4. Arsenik Toksisitesi.....	8
1.2.5. Arsenik Dağılımı, Biyoyararlanımı ve Biyoakümülyasyonu.....	8
1.2.6. Arseniğin Dağılımı ve Biyoakümülyasyonu Etkileyen Faktörler.....	9
1.2.6.1. Arsenik Türlenmesi.....	9
1.2.6.2. Redoks ve Demir Plakası	9
1.2.6.3. pH.....	10
1.2.6.4. Organik Maddeler	11
1.2.6.5. Sediman Yapısı	11
1.2.6.6. Demir ve Mangan Bileşikleri.....	12
1.2.6.7. Fosfat.....	12
1.2.6.8. Ağır Metaller.....	13
1.3. Besin Zincirinde Arsenik ve İnsanlara Etkisi	13
1.4. Biyoindikatörler ve Bunların Metal Kirliliği Çalışmalarında Kullanımı.....	13
1.4.1. Sucul Ortamlardaki Metal Kirliliğinde Biyoindikatör Kullanımı.....	14
1.4.1.1. Kerevitlerin Biyoindikatör Olarak Kullanımı	14
1.4.1.1.1. Kırmızı Bataklik Kereviti (<i>Procambarus clarkii</i>).....	15
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	16

2.1.	Araştırma Planı	16
2.2.	Örnekleme İstasyonlarının Belirlenmesi.....	16
2.3.	Örnekleme ve Analizlerde Kullanılan Malzemenin Hazırlanması	17
2.4.	Saha Çalışmaları	17
2.4.1.	Örneklerin Toplanması ve Taşınması	17
2.4.2.	Fiziko-Kimyasal Parametrelerin Ölçümü	18
2.5.	Laboratuvar Çalışmaları.....	18
2.5.1.	Örneklerin Muhafazası.....	18
2.5.2.	Kerevit Örneklerinin Morfometrik Karakterizasyonu ve Diseksiyonu.....	18
2.5.3.	Sediman Analizleri.....	18
2.5.3.1.	pH ve Redoks Potansiyeli Tayini.....	18
2.5.3.2.	Organik Madde Tayini	18
2.5.3.3.	Demir ile Alüminyum Oksit ve Hidroksitlerinin Tayini.....	19
2.5.3.4.	Arsenik Fraksiyonlarının Belirlenmesi	19
2.5.3.5.	Sediman Tekstür Analizi.....	20
2.5.4.	Sedimanda Arsenik Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Kinetiğinin Belirlenmesi	21
2.5.5.	Arseniğin Kerevit Dokularında Birikimi ve Eliminasyonu	22
2.5.6.	Metal ve Metaloid Konsantrasyonlarının Belirlenmesi	23
2.5.6.1.	Örneklerin Hazırlanması	23
2.5.6.2.	Arsenik, Cd, Cu, Pb ve Zn Tayinleri	24
2.5.6.3.	Tespit Limitinin Belirlenmesi	25
2.5.6.4.	Verilerin Doğrulanması	25
2.6.	Akümülayon Faktörlerinin Belirlenmesi	25
2.7.	Sağlık Risk İndeksi	26
2.8.	İstatistiksel Analizler	26
3.	BULGULAR.....	28
3.1.	Su Sıcaklığı ve pH	28
3.2.	Sularda Arsenik Derişimi.....	29
3.3.	Sedimana Ait Analiz Bulguları	30
3.4.	Vejetasyondaki Arsenik Derişimi	33
3.5.	Kerevit Dokularında Arsenik ve Metal (Cd, Pb, Zn ve Cu) Miktarları	34
3.6.	Kerevit Dokularındaki Arsenik Derişimi ile Ağırlık Artışı İlişkisi	38
3.7.	Çalışmada Ölçülen Bazı Değişkenler Arasındaki İlişkiler	40
3.8.	Akümülayon Faktörleri	45

3.9.	Sağlık Risk İndeksi (SRI)	46
3.10.	Arsenik Adsorpsiyon-Desorpsiyon Kinetiği.....	47
3.11.	Arseniğin Kerevit Dokularında Birikimi ve Dokulardan Eliminasyonu	51
4.	TARTIŞMA	54
4.1.	Su Sıcaklığı ve pH	54
4.2.	Sularda Arsenik Dağılımı	55
4.3.	Sedimanda Ölçülen Fiziko-Kimyasal Değişkenler ve Arsenik	55
4.4.	Vejetasyondaki Arsenik Derişimi	57
4.5.	Kerevit Dokularında Arsenik ve Bazı Metallerin (Cd, Pb, Zn ve Cu) Derişimi.....	58
4.6.	Kerevit Dokularındaki Arsenik Derişiminin Vücut Ağırlığı ile İlişkisi	61
4.7.	Çalışmada Ölçülen Değişkenlerin Arsenik Akümülyasyonuna Etkileri.....	63
4.8.	Akülyasyon Faktörleri	66
4.9.	Vejetasyon ve Kerevit Dokularındaki Arseniğin İnsan Sağlığı Açısından Değerlendirilmesi.....	67
4.10.	Sedimanda Arsenik Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Kinetiği.....	68
4.11.	Arseniğin Kerevit Dokularında Birikimi ve Eliminasyonu	69
5.	SONUÇLAR	72
6.	ÖNERİLER.....	75
7.	KAYNAKLAR	76
ÖZGEÇMİŞ		

Doktora Tezi

ÖZET

ÇELTİK TARLALARINDA ARSENİK BİYOAKÜMÜLASYONU VE
BİYOMAGNİFİKASYONUNUN BELİRLENMESİ

Kenan GEDİK

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Balıkçılık Teknolojisi Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Muhammet BORAN
2015, 89 Sayfa

Bu çalışmada, arseniğin su-sediman arasındaki geçişi, dağılımı, canlılardaki birikimi ve biyomagnifikasyonu ile bunları etkileyen faktörler belirlenmiştir. Araştırma ABD'nin Louisiana eyaletine bağlı Crowley şehrinde, yaygın olarak pirinç ve kerevit yetiştiriciliği yapılan alanlardaki toprak havuzlardan alınan örnekler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Su kaynağı, sediman ve vejetasyon özellikleri yönünden farklılık gösteren üç farklı istasyondan Kasım 2013 ve Nisan 2014 tarihleri arasında 15 günde bir su, sediman, vejetasyon ile kerevit (*Procambarus clarkii*) örnekleri alınmış ve bu örneklerde arsenik derişimleri belirlenmiştir. Sedimanda demir ve alüminyum oksit ile hidroksitlerinin olduğu belirlenmiştir. Pirinç, çeltik ve doğal vejetasyondaki arsenik derişiminin sırasıyla 0.33-0.41 mg kg⁻¹, 3.14-4.93 mg kg⁻¹ ve 3.26-5.89 mg kg⁻¹ arasında değiştiiği saptanmıştır. Arseniğin kerevit dokularındaki birikiminin genel olarak solungaç (S)>hepatopankreas (H)>dış iskelet (D)>kas (K) dokusu şeklinde olduğu görülmüştür. Kas dokusundaki arsenik derişimi ile vücut ağırlığı arasında pozitif bir ilişkinin (R²=0.59-0.65, p<0.01) olduğu belirlenmiştir. Kerevitlerdeki biyomagnifikasyonun en yüksek hepatopankreas ve solungaç dokularında gerçekleştiği saptanmıştır. Farklı derişimlerdeki arsenik çözeltilerine maruz bırakılan kerevitlerde arsenik birikiminin 14 gün sonunda S>H>D>K şeklinde sıralandığı saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Arsenik, Biyokümülyasyon, Biyomagnifikasyon, Adsorpsiyon, Desorpsiyon, Pirinç, Kerevit

PhD. Thesis

SUMMARY

ASSESSMENT OF BIOACCUMULATION AND BIOMAGNIFICATION OF ARSENIC
IN PADDY FIELDS

Kenan GEDİK

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Fisheries Technology Engineering Graduate Program
Supervisor: Prof.Dr. Muhammet BORAN
2015, 89 Pages

In the present study, arsenic fluxes at sediment-water interface, distribution, bioaccumulation, biomagnification and factors affecting those were determined. The present study was conducted by sampling from ponds in Crowley, LA, USA where crayfish and rice farming in common. Different characteristics of water sources, sediment, and vegetation of three stations were selected. Water, sediment, vegetation and crayfish (*Procambarus clarkii*) samples were collected from the stations once bimonthly, over the season (November 2013-April 2014). Arsenic concentrations were determined in crayfish tissues and in all the other samples. The most important factors that control arsenic mobility in sediment were determined as pH, ORP and Fe-Al (hydr)oxides. Arsenic concentration in rice, straw and weed were ranged 0.33-0.41 mg kg⁻¹, 3.14-4.93 mg kg⁻¹, and 3.26-5.89 mg kg⁻¹, respectively. Arsenic accumulation levels in the crayfish tissues were gill (S)>hepatopancreas (H)> exoskeleton (D)>muscle (K). Arsenic in muscle tissues showed positive correlation ($R^2=0.59-0.65$) with body weight. The highest biomagnifications in crayfish were occurred in hepatopancreas and gill tissues. Pattern of arsenic accumulation in crayfish was S>H>D>K, after 14 days of exposure of different concentrations of arsenic.

Key Words: Arsenic, Bioaccumulation, Biomagnification, Adsorption, Desorption, Rice, Crayfish

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. Doğadaki arsenik kaynakları ve döngüsü	4
Şekil 2. Örnekleme istasyonları	17
Şekil 3. Deney düzeneği ve örnekleme şeması	23
Şekil 4. Örnekleme alanlarında su sıcaklığının (°C) değişimi	28
Şekil 5. Örnekleme alanlarında sudaki pH'nin değişimi	29
Şekil 6. Su örneklerindeki toplam çözülmüş arsenik miktarları	30
Şekil 7. Sediman örneklerindeki ortalama arsenik miktarları	32
Şekil 8. Sediman örneklerinde arsenik fraksiyonları	33
Şekil 9. Vejetasyon örneklerinde ortalama arsenik miktarları	34
Şekil 10. Kerevitin kas dokusundaki ortalama arsenik miktarları	34
Şekil 11. Kerevitin solungaç dokusundaki ortalama arsenik miktarları.....	35
Şekil 12. Kerevitin hepatopankreas dokusundaki ortalama arsenik miktarları.....	36
Şekil 13. Kerevitin dış iskelet dokusundaki ortalama arsenik miktarları.....	36
Şekil 14. Birinci istasyondan örneklenen kerevit dokularındaki arsenik miktarı ile vücut ağırlıklarının ilişkisi	38
Şekil 15. İkinci istasyondan örneklenen kerevit dokularındaki arsenik miktarı ile vücut ağırlıklarının ilişkisi	39
Şekil 16. Üçüncü istasyondan örneklenen kerevit dokularındaki arsenik miktarı ile vücut ağırlıklarının ilişkisi	40
Şekil 17. Sediman örneklerinde arsenik adsorpsiyon izoterm ve deney sonuçları	49
Şekil 18. Sediman örneklerinde arsenik desorpsiyonu.....	50
Şekil 19. Desorpsiyon sonrası sediman örneklerinde arsenik fraksiyonları.....	51
Şekil 20. Arseniğin kerevit dokularındaki birikimi ve eliminasyonu	52

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Örneklem planı.....	16
Tablo 2. Arseniğin ardışık ekstraksiyon yöntemi	20
Tablo 3. Pipet metodu örneklem detayı	21
Tablo 4. Mikrodalga parçalama metodu detayı	24
Tablo 5. Sertifikalı referans maddelerindeki metal ve metaloid konsantrasyonları	25
Tablo 6. Sediman örneklerinin fiziko-kimyasal özellikleri	31
Tablo 7. Kerevitlerin dokularındaki metal miktarları	37
Tablo 8. Birinci istasyonda ölçülen parametreler arası korelasyon sonuçları.....	41
Tablo 9. İkinci istasyonda ölçülen parametreler arası korelasyon sonuçları	42
Tablo 10. Üçüncü istasyonda ölçülen parametreler arası korelasyon sonuçları	43
Tablo 11. Aşamalı doğrusal regresyon model özetleri	44
Tablo 12. Faktör analiz sonuçları.....	45
Tablo 13. Kerevit dokularında biyoakümülyasyon faktörü	45
Tablo 14. Vejetasyon örneklerinde biyoakümülyasyon faktörü	46
Tablo 15. Kerevit dokularındaki biyomagnifikasyon faktörü.....	46
Tablo 16. Sediman örneklerinin fiziko-kimyasal özellikleri	47
Tablo 17. Sediman örneklerinde Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri.....	48
Tablo 18. Sediman parametreleri ile Langmuir ve Freundlich izoterm parametrelerinin korelasyonu.....	49
Tablo 19. İki yönlü varyans analizi sonuçları	53

SEMBOLLER DİZİNİ

rmp	: Dakikadaki devir sayısı
sn	: Saniye
d	: Dakika
As	: Arsenik
As(V)	: Arsenat
As(III)	: Arsenit
BKF	: Biyokonsantrasyon faktörü
BMF	: Biyomagnifikasyon faktörü
BAF	: Biyoakümülyasyon faktörü
MMA	: Monometil arsonik asit
DMA	: Dimetil arsinik asit
TMAO	: Trimetil arsin oksit

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Sulara bulaşan toksik maddeler gıda zinciri yoluyla artan konsantrasyonlarda sucul canlılarda birikim gösterirler. Bu maddelerin sucul canlı dokularındaki miktarı biyoakümülyasyon ve biyomagnifikasyon nedeniyle sudakine göre 1 000 000 kat daha fazla olabilir. Dolayısıyla bazı su canlılarında belirlenen kimyasal toksik maddelerin düzeyi, bu canlıların yaşadıkları su ortamının kalitesi bakımından önemli bir gösterge olarak değerlendirilir. Ayrıca balık ve kabuklu dokularında kimyasal toksik maddelerin miktarlarının belirlenmesi bu ürünleri tüketen insanların sağlığı açısından da son derece önemlidir (EPA, 2000).

Sucul ekosistemler tarımsal, endüstriyel, kentsel atıksulardan, madencilik faaliyetlerinden ve doğal kaynaklardan gelen metaller ile kontamine olmaktadır. Metal ve metaloidlerin su ortamındaki düzeylerinin belirli bir limit değerin üzerine çıkması, bu ortamda yaşayan canlıları ve nihai olarak insan sağlığını olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Organizmalar bazı metallere belirli miktarda ihtiyaç duyarlar, ancak bu metallerin düzeyleri sucul ortamda arttığında canlılara toksik etki oluşturabilirler. Özellikle Hg, Cr, Pb ve Cd gibi metaller canlılar için son derece toksiktirler. Metaller sucul ortamlarda çözülmüş, partikül halde bulunurlar ve balıkların vücuduna solungaçlar ile deriden absorbe olarak veya besin zinciri yoluyla geçerek çeşitli dokularda birikirler. Metallerin canlılar üzerine etkileri, metalin ve oluşturduğu bileşiğin türüne, konsantrasyonuna, etki mekanizmasına, etki süresine, diğer maddeler ile etkileşimine ve canlının tür ve yaşam evresine göre değişim göstermektedir (Manahan, 2000).

Sucul canlıların arsenik (As) bileşiklerine karşı hassasiyeti bu bileşiklerin türlerine göre geniş bir aralıkta değişmektedir. Biyotik ve abiyotik faktörler sucul canlıların arsenik bileşiklerine karşı duyarlılığını etkilemektedir. Genellikle inorganik arsenik bileşikleri organik olanlara göre daha toksiktir. Organizmalar tarafından arseğin alım mekanizması ve toksisitesi önemli oranda farklılık göstermektedir. Bu durum organizmaların arsenit [As(III)] ve arsenatlara [As(V)] karşı farklı tepki vermelerinden kaynaklanmaktadır (Smedley ve Kinniburgh, 2002).

Bu çalışma ile, pirinç ve kerevit yetiştiriciliği yapılan çeltik tarlalarında, arseniğin sediman-su arasındaki geçişi, dağılımı, canlılardaki akümülyasyonu ve biyomagnifikasyonu incelenmiştir. Ayrıca bu süreçlere, ekolojik faktörlerin ne gibi etkilerinin olduğu ve kerevitlerin farklı organlarında, arsenik birikim ve atılım kinetiği araştırılmıştır.

1.2. Metaloidler

Yarı metal olarak da adlandırılan bu grup elementler hem metaller hem de ametaller ile reaksiyona girerek değişik bileşikler oluştururlar. Yeryüzünde doğal olarak bulunan metaloidler biyojeokimyasal döngü içerisinde toprak, hava, su ve canlılar arasında geçiş göstermektedirler. Fakat madencilik, metal endüstrisi, fosil yakıtların kullanımı, evsel atıklar gibi üretim ve tüketim faaliyetleri sonucu çevreye bulaşan metaloidler önemli düzeyde çevre kirliliğine neden olurlar. Metaloidler, yüzey akışları, endüstriyel suların deşarjı, atmosferik çökeltiler ve metallerle kontamine olmuş toprakların erozyonu sonucunda sucul ortamlara girebilirler (Luoma vd., 2008). Metaloidler sucul sistemlere girdikten sonra su kolonunda, ya çözülmüş ya da askıdaki katı maddelere adsorbe olmuş olarak bulunurlar. Bir dizi süreç sonrasında adsorbe oldukları parçacıklar ile birlikte su kolonundan çökerek sedimanda birikirler (Försstner ve Wittmann, 1983; Tessier ve Campbell, 1987; Luoma, 1989).

Metaloidler kalıcı olarak sedimanlara veya yüzey suyuna geçmeden önce birkaç kez su-sediman fazları arasında döngü içerisine girebilirler (Sakellari vd., 2011). Bu metallerin geri çevriminin ve fazlar arasındaki değişiminin kontrol edildiği jeokimyasal süreçler, sediman-su arasındaki geçişleri düzenleyen önemli etkilere sahiptir. Geri çevrim genellikle gözenek suyundaki metal konsantrasyonunun fazla olduğu dip sularında, sediman-su ara yüzeyinde veya yakınında meydana gelir (Skrabal vd., 1997; Monterroso vd., 2007).

1.2.1. Arsenik

Yer kabuğunda en fazla bulunan yirminci element olan arsenik, yarı metal (metaloid) grubu içerisinde yer alır. Periyodik cetvelde 5A gurubunda bulunan arseniğin atom numarası 33, atom kütlesi ise 74.92 g mol^{-1} 'dir (Mandal ve Suzuki, 2002). Arsenik doğada 200'den fazla farklı mineral formunda bulunur ve bunların %60'ını arsenatlar, %20'sini sülfid ve sülfatlar, kalan %20'sini ise arsenürler, arsenitler, oksitler, silikatlar ve doğal element formları oluşturmaktadır (Mandal ve Suzuki, 2002; Prosun vd., 2002).

Çok farklı oksidasyon basamaklarında bulunan arsenik kimyasal olarak farklı bileşikler oluşturmaktadır.

Çevredeki kimyasal ve biyolojik reaksiyonlar süresince arseniğin oksidasyon durumu veya kimyasal formu kolaylıkla değişebilir. Bundan dolayı, arsenik dağılımı çözünürlük dengesinden ziyade, genellikle redoks potansiyeli, pH, biyolojik aktivite ile adsorpsiyon ve desorpsiyon reaksiyonları tarafından kontrol edilmektedir (Smith vd., 1998; Smedley ve Kinniburgh, 2002; Feng vd., 2013; Babaeiveli vd., 2014).

1.2.2. Arseniğin Kaynakları ve Döngüsü

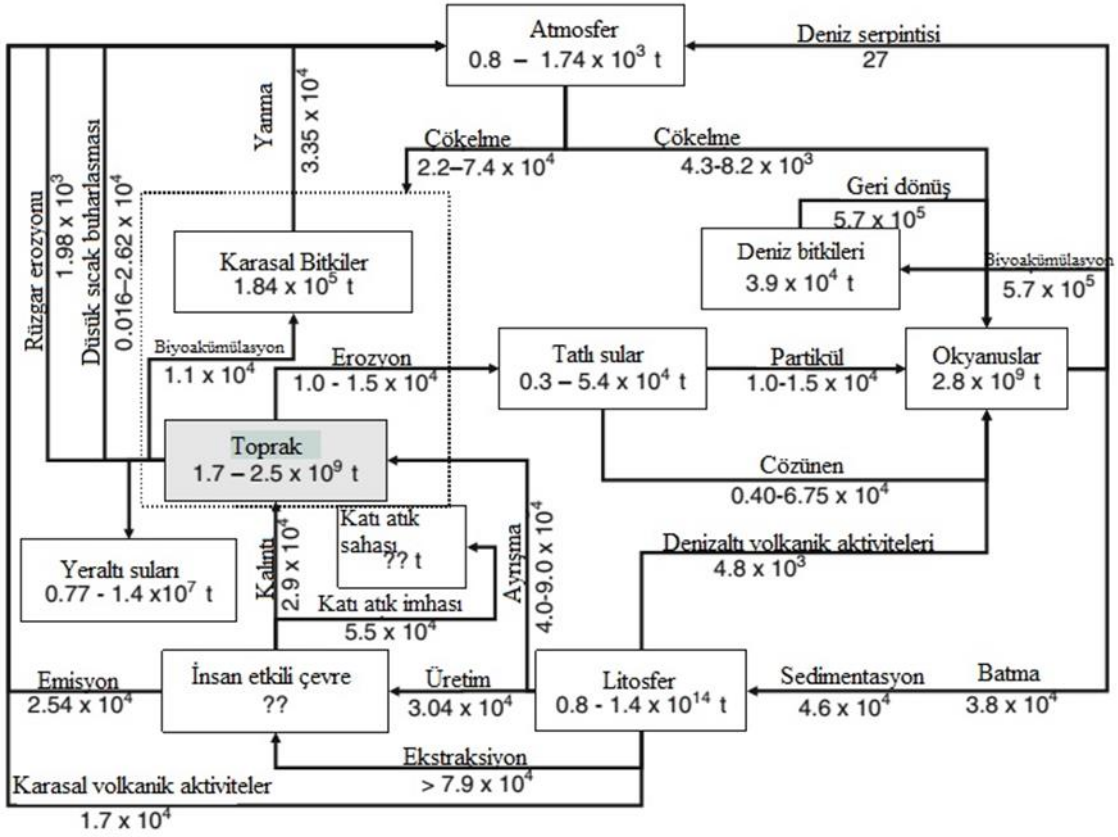
Doğadaki arsenik kaynakları ve döngüsü Şekil 1’de gösterilmiştir. Arsenik çevreye doğal süreçler ve antropojenik aktiviteler olmak üzere iki temel yol ile geçmektedir.

Kayaçlar ve toprağın (sediman) aşınması, arsenikçe zengin termal kaynaklar, volkanik patlamalar, jeotermal süreçler, orman yangınları, rüzgâr ile sürüklenen tozlar ve deniz tuzu serpintilerinin askıda parçacık olarak veya gaz formlarında su ve hava aracılığıyla uzak mesafelere taşınması, arseniğin doğal kaynaklarını oluşturmaktadır (Prosun vd., 2002; Nriagu vd., 2007).

Madencilik, eritme ve cevher işleme, pestisit ve gübre kullanımı, kimya endüstrisi, kömür ve turba kullanılan termal enerji santralleri, ahşap koruyucu endüstrileri, koruyuculu ahşap atık ürünlerinin yakılması gibi antropojenik aktiviteler sonucunda aşırı miktarda arsenik çevreye bulaşmaktadır (Prosun vd., 2002; Nriagu vd., 2007).

Toprak, sadece arseniği depolayan bir kompartıman değil, ayrıca küresel arsenik döngüsünde önemli bir role sahiptir (Wenzel, 2013). Küresel düzeyde toprakta bulunan arsenik miktarı $1.7-2.5 \times 10^9$ ton olup, bu miktar yer kabuğunda bulunan arsenik miktarından 4-5 kat az, deniz suyunda bulunan miktarın %25-30’u kadardır (Nriagu vd., 2007). Tatlı sular ve karasal bitkilerde sırasıyla $0.3-5.4 \times 10^4$ ton; 1.84×10^5 ton, atmosferde ise $0.8-1.74 \times 10^3$ ton arsenik bulunmaktadır (Matschullat, 2000; Nriagu vd., 2007).

Doğal süreçlerden kaynaklanan ve atmosfere taşınan arseniğin yaklaşık olarak yılda 1.98×10^3 tonu toz şeklinde bulunmaktadır. Doğal kaynaklar arasında rüzgâr erozyonu, orman yangınları, volkanlar ve deniz serpintileri en önemlileridir. Volkanik patlamalar toplam doğal kaynaklı arseniğin %20-40, atmosferik çökeltiler %30-50, deniz serpintileri ise <10 ’unu oluşturmaktadır (Nriagu vd., 2007; Wenzel, 2013).



Şekil 1. Doğadaki arsenik kaynakları ve döngüsü (Wenzel, 2013).

Arseniğin antropojenik emisyonu en yüksek 7.8×10^4 /yıl olarak hesaplanmış ve doğal kaynaklarla karşılaştırıldığında bu oranın önemli olduğu belirtilmiştir. Bundan dolayı arsenik derişimi antropojenik aktivitelerin yoğun olduğu bölgelerde yüksektir. Arseniğin önemli bir miktarı, fosil yakıtların yakılması (özellikle kömür) ve ahşap koruyucu endüstrilerinden gelmektedir (Mandal ve Suzuki, 2002; Wenzel, 2013). Madencilik, bakır, kurşun ve çinko sülfürlerini içeren cevher minerallerinin eritilmesi geçmişte arseniğin yoğun miktarda emisyonuna neden olmaktadır fakat değişen cevher işleme işlemleri dolayısıyla arsenik emisyonu önemli miktarda düşmüştür. Bu gelişmelere rağmen, cevher işleme bölgelerinde arsenik emisyonunun diğer bölgelere göre 10 kat daha fazla olduğu belirtilmiştir (Matschullat, 2000; Prosun vd., 2002).

1.2.3. Arseniğin Doğadaki Dağılımı

Doğal ve antropojenik kaynaklardan gelen arseniğin, yine bu kaynaklara bağlı olarak doğadaki dağılımı değişiklik göstermektedir. Yer kabuğunda bulunan 20. en fazla element olan arseniğin derişimi kayaç tiplerine göre değişiklik arz etmektedir. Tortul kayaçlarda

arsenik miktarı 1.7–400 mg kg⁻¹ arasında iken, volkanik kayalarda 1.5–3.0 mg kg⁻¹ arasında bulunmaktadır (Smith vd., 1998). Kayaçlar ile toprak arsenik derişimleri bakımından karşılaştırıldığında, topraktaki arsenik miktarının daha fazla olduğu belirlenmiştir (Mandal ve Suzuki, 2002). Yapılan araştırmalarda toprakta bulunan arseniğın 0.2 ile 40 (ortalama 6) mg kg⁻¹ (Caussy, 2003) ve 1 ile 50 (ortalama 5) mg kg⁻¹ arasında değiştiği tespit edilmiştir (Mandal ve Suzuki, 2002).

Atmosferde bulunan arsenik miktarı genellikle düşüktür, fakat endüstriyel faaliyetler, fosil yakıtların yakılması, maden eritme işlemleri ve volkanik aktiviteler atmosferde arsenik miktarını yükseltmektedir. Atmosferdeki arsenik miktarının kirliliğın olmadığı bölgelerde 10⁻⁵-10⁻³ mg m⁻³, kentsel bölgelerde 0.003-0.180 µg m⁻³ ve endüstriyel bölgelerde ise; 1 µg m⁻³'ten fazla olduğu tespit edilmiştir (WHO, 2001).

Arsenik canlı dokularında birikim gösteren bir elementir (Mandal ve Suzuki, 2002). Genellikle bitkiler arseniği köklerinden almaktadır, fakat sucul bitkiler bu elementi ayrıca su kolonundan da alabilirler (Wolterbeek ve Van der Meer, 2002). Genel olarak bitkilerdeki akümülyasyon farklılığı, bitki türüne ve toprak/sediman özelliğine göre değişmektedir. Bitkilerde arsenik genellikle köklerde, yapraklardan daha fazla miktarda birikir. Örneğın; arseniğın pirinç köklerinde yapraklarından 28-75 kat daha fazla biriktiği tespit edilmiştir (Rahman vd., 2007).

Pirinç dünya nüfusunun %50'si için temel gıda maddesidir. Yaygın olarak güney/güneydoğu Asya olmak üzere dünyanın çeşitli bölgelerinde yetiştirilmektedir. Diğer tahıl guruplarına göre arseniği daha fazla akümüle eden ve tüketimi çok fazla olan pirinç, bir gıda maddesi olarak insanlar açısından son derece önemlidir (Meharg vd., 2009). Belirtilen bu sebeplerden dolayı, pirinç-arsenik çalışmaları günümüzde büyük önem arz etmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmaları, pirinç tüketimiyle alınan arsenik miktarı üzerine yoğunlaşmıştır (Sahoo ve Kim, 2013). Pirinçte bulunan arsenik miktarı, ülkelere göre farklılık göstermektedir. En yüksek arsenik miktarı 2.05 mg kg⁻¹ olarak Bangladeş'in güneyinde belirlenmiştir (Islam vd., 2004).

Vücuttaki (doku ve organlar) arsenik derişimi hayvanlar ve insanlarda da bitkilerde olduğu gibi, birikerek artmaktadır. Fakat bu derişim, bölgelere bağlı olarak tüketilen besinlerden dolayı farklılık göstermektedir. Yapılan bazı çalışmaları, deniz canlılarından olan yumuşakçaların dış iskeletlerindeki arsenik derişiminin 0.005 ile 0.3 mg kg⁻¹ arasında değiştiği, tatlı su balıklarında ortalama 0.54 µg g⁻¹ olduğu, tatlı su levreğinin karaciğer dokusunda ise 77 µg g⁻¹'e kadar yükseldiği belirlenmiştir (Mandal ve Suzuki, 2002).

İnsan vücudunda bulunan toplam arseniğin 3-4 mg olduğu ve bu değerin yaşa bağlı olarak arttığı bildirilmiştir. Saç, tırnak ve diş haricinde, genel olarak dokularda arsenik miktarının 0.3-147 $\mu\text{g g}^{-1}$ (kuru ağırlık) olduğu tespit edilmiştir (WHO, 2001).

1.2.3.1. İç Sularda Arsenik ve Dağılımı

Doğal sularda arsenik derişimi kaynağa ve çevre kimyasına bağlı olarak değişiklik gösterebilir (Smedley ve Kinniburgh, 2002). Genel olarak arsenik derişimi doğal sularda 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ 'in altındadır, fakat bu değer nehirlerde 0.02-7900 $\mu\text{g L}^{-1}$, göllerde ise <0.2-21000 $\mu\text{g L}^{-1}$ arasında değişmektedir (Azizur Rahman ve Hasegawa, 2012).

Arseniğin nehirlerdeki referans konsantrasyonu 0.1 ile 2.1 $\mu\text{g L}^{-1}$ arasında değişmekle birlikte ortalama 0.8 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Bu değişimin kontaminasyon kaynağı, yüzeiden yüklenme, akıntı ve yatak kayaçlarının özellikleri ile ilgili olduğu rapor edilmiştir. Doğal kaynaklara bağlı en yüksek arsenik kontaminasyonunun jeotermal kaynaklı olduğu, antrepojenik kaynağın ise endüstriyel ve madencilik aktivitelerinden kaynaklandığı belirlenmiştir. Ayrıca nehir sularında arseniğin mevsimsel olarak değiştiği ve en yüksek miktarların ise debilerin düşük olduğu mevsimlerde görüldüğü belirlenmiştir. Bunun jeotermal sulardan kaynaklandığı rapor edilmiştir (Azizur Rahman ve Hasegawa, 2012).

Göl sularındaki arsenik miktarının nehirlerdeki miktar ile benzeştiği veya bu miktarın altında olduğu bildirilmiştir. Göller nehirlere nazaran daha durağan su yapıları olduğundan dolayı kontamine oldukları kaynaklardan gelen arsenik genellikle çökerek sedimanda birikme eğilimindedir. Göl sularında arsenik konsantrasyonu mevsimsel olarak değişim göstermekle birlikte yaz aylarında su yüzeyindeki konsantrasyonun kış aylarındakinden daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun sedimanda oksijensiz koşulların varlığından ve sedimandaki inorganik arseniğin yaz aylarında su kolonuna geçmesi, kış aylarında ise arseniğin demir ve mangan oksitlerine adsorbe olarak sediman içerisinde kalmasından kaynaklandığı bildirilmiştir (Azizur Rahman ve Hasegawa, 2012; Smedley ve Kinniburgh, 2002).

İç sulardaki arsenik dağılımını etkileyen diğer bir faktörün ise sucul canlıların biyolojik aktivitelerinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Yapılan çalışmalar, su kolonundaki arsenik türlenme üzerine, organik maddelerin bakteriler tarafından parçalanması ve fitoplanktonların birincil üretiminin, etkili olduğunu göstermiştir (Azizur Rahman ve Hasegawa, 2012; Smedley ve Kinniburgh, 2002).

Sucul sistemlerde arsenik, genellikle sedimanda suya nazaran daha fazla bulunmaktadır. Çünkü arsenik kolaylıkla süspanse veya çökmüş partiküllerle özellikle mangan ve demir oksitler, organik maddeler, sülfidler ve karbonatlarla bağ kurmakta veya bu partiküllere adsorbe olmaktadır (Azizur Rahman ve Hasegawa, 2012; Smedley ve Kinniburgh, 2002).

İç sularda yaşıyan canlılarda (balık, omurgasızlar vb.) arsenik biyoakümülyasyonu ve biyomagnifikasyonu birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Arsenik akümülyasyonu balık ve omurgasızlarda farklı şekilde meydana gelebilir. Akümülyasyon sucul besin zincirindeki basamaklar arasında farklılık arz eder. Sucul canlıların değişik beslenme rejimleri ve canlıların maruz kaldığı konsantrasyondaki farklılıklar, biyoakümülyasyonun da farklı seviyelerde olmasına neden olur (Williams vd., 2006). Yapılan birçok araştırmaya rağmen sucul canlılardaki arsenik akümülyasyonunun mekanizması hakkında hala netlik yoktur. Toplam arsenik miktarı anadrom ve nehir ağızlarında yaşıyan balıklarda iç sularda yaşıyanlara göre daha fazladır. Bu balıklarda arsenik genellikle organik formda bulunmaktadır. Buna ek olarak tatlı su balıklarında inorganik arseniğin de var olduğu belirlenmiştir. İnorganik arsenik konsantrasyonunun sardalye, kedi balığı, karides ve yengeçlerde sırasıyla 0.3; 0.2; 0.8; ve 0.9 $\mu\text{g g}^{-1}$ (kuru ağırlık) olduğu tespit edilmiş olup, bu miktarların toplam arsenik konsantrasyonlarının sırasıyla %6, %12, %7 ve %5'ini teşkil ettiği bildirilmiştir (Azizur Rahman ve Hasegawa, 2012). Ayrıca sucul canlılarda arsenik birikimi organlar arasında farklılıklar gösterebilir. Örneğin bu canlıların yenilebilir kısmındaki arsenik düzeyi (kas dokusu) tüm vücutlarında bulunan arsenik miktarı ile karşılaştırıldığında, sonuçların değişkenlik arz ettiği görülmüştür. Tatlı su ve deniz balıklarında yapılan araştırmalar, en yüksek arsenik konsantrasyonunun karaciğerde, en düşüğünün ise kas dokusunda olduğunu göstermiştir. Bununla ilgili yapılan bir diğer araştırmada, Columbia Nehri havzasında yaşıyan on adet anadrom balık türünün kas dokusundaki ortalama arsenik miktarının, bu balıkların tüm vücudunda bulunan arseniğin %86'sı olduğu tespit edilmiştir (EPA, 2002). Böylece sucul canlılarda, insanlar tarafından tüketilen kas dokusunun, kimyasal kontaminasyonların belirlenmesinde kullanılabileceği ifade edilmiştir. Bu konudaki bilgiler kısıtlı olmasına rağmen, biyoakümülyasyon verileri hem insan sağlığı açısından, hem de ekolojik risk tespitlerinde önemlidir (EPA, 2003).

1.2.4. Arsenik Toksisitesi

Arseniğin toksisitesi bu elementin oluşturduğu bileşiğe ve oksidasyon basamağına göre değişmektedir (Mandal ve Suzuki, 2002; Bissen ve Frimmel, 2003). Toksikite, arseniğin fiziksel yapısı (gaz, çözelti veya toz partikül boyutu), hücreye absorpsiyonu, eliminasyon oranı, toksik bileşiklerdeki durumu ve doğal olarak arseniğin etkilediği canlı türü gibi birçok faktöre bağlıdır (Bissen ve Frimmel, 2003; Wenzel, 2013).

Çevrede arseniğin türlenmesi kritik önem arz etmektedir. Çünkü bu elementin organik ve inorganik bileşiklerinin toksisitesi farklılık göstermektedir. Genel olarak çözülmüş inorganik arseniklerin, organiklere göre ve +3 oksidasyon basamağındaki arseniğin +5 basamağındaki arseniğe göre, daha toksik olduğu belirtilmiştir (Smith vd., 1998; Bissen ve Frimmel, 2003; Nriagu vd., 2007). Fakat Maeda (1994) hayvanlar ve insanlar için düşük toksik etkiye sahip arsenatın, bitkiler için daha fazla toksik olabileceğini bildirilmiştir. Buna göre, genel olarak arsenik bileşiklerinin toksisitesinin sırasıyla arsinler>inorganik As(III)>arsin oksitler (organik As(III))>As(V)>organik arsenik bileşikleride>arsenik şeklinde sıralandığı belirtilmiştir (Mandal ve Suzuki, 2002; Bissen ve Frimmel, 2003).

1.2.5. Arsenik Dağılımı, Biyoyararlanımı ve Biyoakümüülasyonu

Sediman/toprak ve suda bulunan arseniğin, tamamı canlılar tarafından alınıp biriktirmeye elverişli değildir. Şöyle ki; sedimanda bulunan arsenik, demir ve mangan oksitler, kalsiyum karbonat ve kil üzerine adsorbe veya absorbe olabilir. Ayrıca arsenik, organik maddelerin bozunmasına, redoks ve pH değerlerinin değişmesine, demir ve mangan oksit ve hidroksitlerinin çökme/çözünmesi gibi birçok fiziksel ve kimyasal koşullara bağlı olarak (Shaw vd., 1990; Lesven vd., 2010; Soto-Jiménez ve Páez-Osuna, 2010) sediman içerisinde kalabildiği gibi, gözenek suyuna da geçebilir (Soto-Jiménez ve Páez-Osuna, 2010). Biyoyararlanım, arseniğin organizmalar tarafından direkt (su) ve/veya dolaylı olarak (beslenme yoluyla) alınmasına bağlıdır. Biyoakümüülasyon (vücutta birikim) ise; arseniğin su ve beslenme yoluyla alınmasının haricinde, bileşik türü ile miktarına ve canlı türüne bağlı olarak değişmektedir (Wang ve Mulligan, 2006).

1.2.6. Arseniğin Dağılımı ve Biyoakümülyasyonu Etkileyen Faktörler

1.2.6.1. Arsenik Türlenmesi

Çevrede arseniğin türlenmesi kritik öneme sahiptir çünkü organik ve inorganik bileşiklerin toksisiteleri çok farklıdır (Leonard, 1991). Arsenik doğal olarak -3, 0, +3, +5 oksidasyon basamaklarında bulunabilir fakat genellikle inorganik formu olan As(III) oksijensiz, As(V) ise oksijenli ortamlarda baskın olarak bulunur (Mandal ve Suzuki, 2002; Smedley ve Kinniburgh, 2002; Zhang ve Selim, 2005). Ayrıca arsenik aerobik koşullarda, mikroorganizmalar tarafından metillenerek organik formlar olan monometil arsenik asit (MMA), dimetil arsenik asit (DMA) ve trimetil arsin oksit (TMAO) bileşiklerine dönüşür. (Takamatsu vd., 1982; Fitz ve Wenzel, 2002; Mandal ve Suzuki, 2002). Arsenit, arsenata göre ve ayrıca inorganik türler de organik türlere göre daha toksiktir. Bu sebeple Baig vd. (2010) arsenik toksikliğini As(III)>As(V)>MMA>DMA şeklinde sıralamıştır. Arsenik türleri farklı çözünebilir özelliklerine sahiptir, dolayısıyla arseniğin dağılımı ve buna bağlı olarak canlılar tarafından alınımı da farklıdır. Marin vd. (1992) arseniğin canlılar tarafından alınım sıralamasının As(III)>MMA>As(V)>DMA şeklinde olduğunu belirtmişlerdir.

1.2.6.2. Redoks ve Demir Plakası

Redoks potansiyeli, arsenik türlenmesini ve dağılımını kontrol eden en önemli faktörlerden biridir (Masscheleyn vd., 1991; Smith vd., 1998; Smedley ve Kinniburgh, 2002; Sahoo ve Kim, 2013). Oksijenli koşullar altında baskın miktarda bulunan As(V) demir oksit ve hidroksit fazlarına adsorbe olur (Bissen ve Frimmel, 2003; Sahoo ve Kim, 2013). Bu gibi koşullar altında adsorbe olan arsenik, genellikle biyoyararlanıma uygun değildir. Fakat su baskınları ve tarla taraklama gibi (oksik olmayan) kötüleşen koşullarda (DeLaune vd., 2013), As(III) daha baskın duruma geçer ve hızla çözünerek sudaki konsantrasyonu artırır (Takahashi vd., 2004; Xu vd., 2008; DeLaune vd., 2013). Redoks potansiyeli +200 ile +500 mV arasında iken, arseniğin çözünürlüğü düşüktür, ortam şartlarının değiştiği ve redoks potansiyelinin 0 ile 100 mV arasında olduğu zaman ise arseniğin çözünürlüğü demir hidroksit ve oksit bileşikleri tarafından belirlenir. Ortam şartlarının daha da değiştiği ve redoks potansiyelinin -200 mV düzeyinde olduğu durumlarda, arsenik çözünürlüğünün, +500 mV seviyesindeki çözünürlüğünden 10 kat

daha fazla olduğu belirlenmiş ve baskın türün bu durumda As(III) olduğu bildirilmiştir (Masscheleyn vd., 1991; Bissen ve Frimmel, 2003). Demir hidroksit ve oksitlerin ayrışmasından (Takahashi vd., 2004) ve mikrobiyal süreçlerden dolayı As(V) As(III)'e dönüşmektedir (Masscheleyn vd., 1991; Smith vd., 1998; Bissen ve Frimmel, 2003). Bu durum arseniğin canlılar tarafından kolayca alınabileceği anlamına gelmektedir (Xu vd., 2008). Yapılan çalışmalarda, demir plakalarının önemli miktarda arseniği adsorbe ettiği ve bunun da canlılar tarafından alınan arsenik miktarını düşürdüğü tespit edilmiştir (Hossain vd., 2009; Garnier vd., 2010; Seyfferth vd., 2010). Fakat bazı araştırmacılar demir plakalarıyla ilgili karışık sonuçlar elde etmişlerdir. Chen vd. (2005) canlılarda arsenat birikiminin düşük seviyelerde ancak arsenit birikiminin ise baskın olduğunu bildirmişlerdir. Zhao vd. (2010) arsenit alınımının arsenat ve arsenitin demir plakaları üzerine adsorpsiyonu ile ilgili olduğunu vurgulamışlardır. Bu durumun demir plakaları üzerine adsorbe olan arsenitin daha kolay desorbe olabileceğinden kaynaklandığı, Meng vd., (2002) tarafından bildirilmiştir.

1.2.6.3. pH

Sucul sistemlerde, arseniğin çözünürlüğü ve biyoelverişliliğini etkileyen en önemli faktörlerden biri de pH'dır. Çünkü pH arseniğin türleşmesini, çözelti içerisinde çözünmesini ve biyolojik olarak alıma uygunluğunu kontrol etmektedir (Masscheleyn vd., 1991; Adriano, 2001; Smedley ve Kinniburgh, 2002). pH değeri 2 ile 7 arasında olduğunda dihidrojen arsenatın ($H_2AsO_4^-$), pH değerinin 7'nin üzerinde olması durumunda ise hidrojen arsenatın ($HAsO_4^{2-}$) daha stabil duruma geçtiği belirtilmiştir (Sadiq, 1997; Smedley ve Kinniburgh, 2002; Wang ve Mulligan, 2006). Yapılan bazı çalışmalarda As(III)'ün çözünürlüğünün, pH değerinin düşmesi ile arttığı tespit edilmiştir. pH değeri yükseldiği durumda ise; As(V)'in, As(III)'ün yerini aldığı bildirilmiştir (Manning ve Goldberg, 1997; Smith vd., 1998). Marin vd. (1993) yapmış oldukları çalışmada pH değeri yükseldikçe sudaki arsenik derişiminin azaldığını saptamışlardır. Bunun demir oksit ve hidroksitlere adsorbe olan arseniğin, düşük pH'lerde daha fazla çözünebilir olabileceğinden kaynaklanabileceği belirtilmiştir (Carbonell-Barrachina vd., 1999). Bhattacharya vd. (2010) sularda arsenik derişimi ile pH arasında ters orantının olduğunu belirtmiştir. Bunların aksine pH ile arsenik dağılımı arasında pozitif bir ilişkinin olduğunu belirten çalışmalar da mevcuttur. pH değerinin yükselmesiyle birlikte demir oksitlerden hidroksil grupları ile arsenik desorbe olmaktadır (Marin vd., 1992) ve böylece arsenik

bitkiler ve hayvanlar tarafından alınımına uygun hale gelmektedir (Fitz ve Wenzel, 2002). Ahmed vd. (2011) bitkilerde bulunan arsenik miktarı ile topraktaki pH'nin pozitif ilişkisinin olduğunu tespit etmişlerdir.

1.2.6.4. Organik Maddeler

Çözünmüş ve çözünmemiş organik maddeler arsenik ile bileşik oluşturabilirler (Mandal ve Suzuki, 2002; Wang ve Mulligan, 2006; Williams vd., 2011; Wenzel, 2013). Ayrıca organik maddeler, arsenik türlenmesinde ve dağılımında önemli rol oynamaktadır (Azizur Rahman ve Hasegawa, 2012). Paikaray vd. (2005) organik arsenik bileşiklerinin biçimlendirilmesinden dolayı organik madde ile arsenik sorpsiyonu arasında önemli bir ilişkinin olduğunu bildirmişlerdir. Yüksek miktarda organik madde içeren toprakta, bitkiler tarafından alınabilecek olan arseniğin çözünürlüğü azalmaktadır (Lund ve Fobian, 1991). Rahaman vd. (2011) topraktaki organik maddenin pirinç tarafından alınan arseniği önemli derecede azalttığını belirlemiştir. Buna benzer sonuçlar Fu vd. (2011) tarafından da bulunmuş olup, çeltikteki arsenik miktarı ile organik madde arasında negatif yönde bir korelasyonun olduğu belirtilmiştir.

Organik madde artışının arseniğin katı fazdan desorpsiyonunun artışına sebep olabileceği de bildirilmiştir (Turpeinen vd., 1999; Redman vd., 2002; Smedley ve Kinniburgh, 2002; Buschmann vd., 2006). Çünkü organik maddenin artışıyla birlikte mikrobiyal aktivite de artar ve redoks potansiyeli düşer (Turpeinen vd., 1999), böylece arsenik, demir oksit ve hidrositlerinden desorbe olarak canlılar tarafından alınabilir duruma geçebilir (Harvey vd., 2002). Organik madde miktarı ile arsenik miktarı arasında pozitif ve önemli bir korelasyonun olduğu birçok araştırmacı tarafından da bildirilmiştir (Tseng vd., 1968; Kalbitz ve Wennrich, 1998). Bhattacharya vd. (2010) yaptıkları çalışmada. organik madde ile çeltikte bulunan arsenik miktarı arasında pozitif bir korelasyonun olduğunu tespit etmişlerdir.

1.2.6.5. Sediman Yapısı

Arseniğin biyoelverişliliğini etkileyen faktörlerden biri de sediman yapısıdır (Smith vd., 1998; Wang ve Mulligan, 2006). İnce tane boyuna sahip olan kil ve silt, kumdan daha fazla yüzey alanına sahiptir. Bunlara ek olarak, demir oksit ve hidrositler genellikle 'kil'de bulunur, bundan dolayı killer diğer fraksiyonlar ile karşılaştırıldığında daha fazla

arsenik adsorplama kapasitesine sahiptir (Fitz ve Wenzel, 2002; Mandal ve Suzuki, 2002; Smedley ve Kinniburgh, 2002; Bissen ve Frimmel, 2003; Wang ve Mulligan, 2006).

1.2.6.6. Demir ve Mangan Bileşikleri

Demir ile mangan oksit ve hidroksitleri sedimanda yaygın olarak bulunmaktadır. Bu bileşiklerin yüksek sorpsiyon kapasitelerinden dolayı, demir ve mangan oksit ve hidroksitlerinin bol bulunduğu sedimanda arsenik sorpsiyonu daha verimlidir. Aerobik koşullar altında, demir ve mangan bileşikleri arsenik dağılımını düşürür. Fakat su baskını (sel) gibi, bazı durumlarda, bu bileşikler arseniği bırakarak dağılımın artışına ve böylece arseniğin bitkiler tarafından alınma uygun hale gelmesine neden olurlar (Fitz ve Wenzel, 2002; Takahashi vd., 2004). Fu vd. (2011) demir ve mangan bileşikleri ile çeltikte bulunan arsenik arasında pozitif bir ilişkinin olduğunu saptamışlardır. Anaerobik koşullarda, zayıf kristal demir oksitlerine adsorbe olan arseniğin, kristal demir oksitlerine adsorbe olandan daha fazla mobilize olduğu bildirilmiştir (Smith vd., 1998). Ayrıca Ahmed vd. (2011) demirin amorf fraksiyonu ile çeltikteki arsenik miktarı arasında pozitif ve önemli bir ilişkinin olduğunu tespit etmişlerdir. Bu sonuçlara göre topraktaki amorf/zayıf kristal demir oksitlere bağlanan arseniğin, bitkilerdeki (özellikle çeltik) arsenik birikimi açısından en önemli faktörlerden biri olduğu belirtilmiştir (Sahoo ve Kim, 2013).

1.2.6.7. Fosfat

Fosfat, arsenik çözünürlüğünü ve bitkiler tarafından alınımını kontrol eden önemli parametrelerden biridir (Smith vd., 1998; Fitz ve Wenzel, 2002). Fosfat, kimyasal yapısı itibariyle arsenata benzemektedir (Beever ve Burns, 1980). Fosfat ve arsenat topraktaki demir oksit yüzeylerine adsorbe olma eğilimindedir (Smith vd., 1998; Qafoku vd., 1999; Sahoo ve Kim, 2013). Toprakta fosfat miktarının artışı, demir oksit yüzeylerine adsorbe olan arseniğin desorpsiyonuna sebep olur (Geng vd., 2005). Böylece fosfat, arsenik çözünürlüğünün ve biyoyararlanımının artmasına neden olmaktadır (Smith vd., 2002; Bogdan ve Schenk, 2009; Hossain vd., 2009). Fosfatın topraktaki arsenik ile yer değiştirebildiği bildirilmiştir (Smith vd., 1998). Yüksek miktarda fosfat eklenen arsenik ile kontamine toprakta, yaklaşık olarak toplam arseniğin %77'sinin fosfat ile yer değiştirdiği belirlenmiştir (Woolson, 1973).

1.2.6.8. Ağır Metaller

Arsenik ile kontamine olan bölgeler genelde kurşun, kadmiyum, çinko ve nikel gibi metaller ile de kontamine olmaktadır (Chirenje vd., 2003). Ağır metaller arsenat ile birlikte demir ve aliminyum oksit yüzeylerinde üçlü bileşik oluşturabilirler (McBride, 1994). Bu oluşum arseniğin biyoyararlanımını azaltır (Sahoo ve Kim, 2013). Ağır metallerin arsenik akümülyasyonu üzerine etkisinin belirlenmesine yönelik yapılan çalışmalarda, kadmiyum, nikel, kurşun ve çinko ile kontamine edilen topraklarda eğrelti otu (*P. vittata*) tarafından alınan arsenik miktarının, sadece arsenik ile kontamine edilmiş topraktakine göre daha az olduğu belirlenmiştir (Fayiga vd., 2004; Fayiga vd., 2007).

1.3. Besin Zincirinde Arsenik ve İnsanlara Etkisi

İnsanlar; solunum, beslenme ve su tüketimi ile arseniğe maruz kalmaktadırlar (Smith vd., 1998; Mandal ve Suzuki, 2002). Bu kaynaklardan en önemlisinin, arsenik ile kontamine olmuş yeraltı sularının olduğu rapor edilmiştir (WHO, 2001; Mandal ve Suzuki, 2002; Sahoo ve Kim, 2013). Ayrıca yeraltı suları dolaylı olarak insan sağlığı açısından önem arz etmektedir. Örneğin; kontamine olmuş yeraltı sularıyla sulanan pirinç tarlalarında, arsenik ilk etapta toprakta birikir, daha sonra pirinç tarafından alınarak besin zinciri yoluyla insana kadar geçebilir (Peralta-Videa vd., 2009). Yapılan son araştırmalarda, insanların tükettiği gıdalardan, özellikle de pirinçten yüksek miktarda arseniğe maruz kalabileceği belirlenmiştir (Lee vd., 2008; Mondal ve Polya, 2008; Rahman vd., 2008; Zavala ve Duxbury, 2008). İnsan vücuduna giren arsenik, kan akışıyla birlikte diğer organlara geçer. Organlarda biriken arsenik, ciltte değişikliğe (pigmentasyon, hiperkeratoz, ülser), akciğer, kalp, mide ve üreme organlarında; hematolojik, gelişimsel, mutajenik, genotoksik etkiler göstermekle beraber, kanser gibi kronik rahatsızlıklara da sebep olmaktadır (Mandal ve Suzuki, 2002).

1.4. Biyoindikatörler ve Bunların Metal Kirliliği Çalışmalarında Kullanımı

Hodkinson ve Jackson'e (2005) göre; çevredeki biyotik ve abiyotik kontaminasyon seviyesini yansıtan türler veya tür guruplarına biyoindikatör denir. Hava, su, ve topraktaki metal seviyeleri ölçülerek, organizmalar ve ekosistem üzerine potansiyel etkileri değerlendirilebilir (Stankovic vd., 2014). Organizmaları devamlı etkileyen çevresel koşulların belirlenmesi için kullanılan hayvanlar, bitkiler veya mikrobiyal sistemler

biyoindikatör olabilirler (Stankovic ve Stankovic, 2013). Metal kirliliğinde kullanılan biyoindikatör organizmaları belli kriterleri karşılamaları gerekmektedir. Biyoindikatör organizmalar, vücutlarında yüksek miktarda toksik metali akümüle ve tolere edebilmeli, toprak, hava ve su gibi tek bir yaşam ögesi ile ilişkili olabilmeli, toplanmaya, tanımlanmaya ve işlem yapılmaya elverişli, dokuları kimyasal analize uygun ve farklı dönemlerde örneklenebilir özellikte olmalıdırlar (hayat döngüsünün yeteri kadar uzun olması) (Stankovic vd., 2014).

Sucul sistemlerde genellikle hayvan türleri biyoindikatör olarak kullanılmaktadır. Zooplankton, omurgasız ve omurgalı hayvanlar genellikle biyoindikatör olarak kullanılan türlerdir (Stankovic vd., 2014).

1.4.1. Sucul Ortamlardaki Metal Kirliliğinde Biyoindikatör Kullanımı

Sucul ekosistemlerde omurgasızlar, yumuşakçalar ve omurgalıların biyoindikatör olarak kullanımı 1960'larda başlamıştır (Stankovic ve Stankovic, 2013). Ağır metaller sucul organizmaları etkileyen önemli önemli kirleticilerdir. Sucul çevrede ağır metal kirliliği genellikle organizmalar için yüksek toksik etkiye sahip Hg, Cr, Pb, Cd, Cu, Zn ve arsenik gibi elementlerle belirtilmektedir (Zhou vd., 2008). Sucul sistemlerdeki çoğu kirletici sedimanla ilişkilidir (Förstner ve Wittmann, 1983; Tessier ve Campbell, 1987). Bu nedenle sucul sistemlerde biyoindikatör tür seçilirken sedimanla ilişkisi olan türler seçilmelidir.

1.4.1.1. Kerevitlerin Biyoindikatör Olarak Kullanımı

Genel olarak kerevitler; su ve sediman ile fiziksel ilişkileri, çevresel faktörlere toleransları, biyomagnifikasyon için besin piramitinde yeteri kadar üst sırada bulunmaları ve de tüm canlılarla beslenebilmeleri, kolay tespit edilebilmeleri, farklı vücut dokularından rahatlıkla örnek alınabilecek kadar büyük olmaları, göç etmemeleri, yumurta sayıları ve kısa nesil süresi (2 yıl) gibi özelliklerinden dolayı birçok kirlilik izleme çalışmalarında biyoindikatör olarak kullanılmışlardır (Alcorlo vd., 2006; Richert ve Sneddon, 2007; Suárez-Serrano vd., 2010).

1.4.1.1.1. Kırmızı Bataklık Kereviti (*Procambarus clarkii*)

Kuzey Amerika'da dağılım gösteren *P. clarkii* (kırmızı bataklık kereviti, buradan itibaren kerevit olarak bahsedilecektir) ılıman iklimlere adapte olmuş bir tür olmasına rağmen soğuk iklimlerde de hayatını sürdürebilir. İki yıl veya daha az yaşam döngüsüne sahip olan kerevitler eşeyli olarak ürerler. Düşük yumurta verimine karşın, yavruları yüksek yaşam oranına sahiptir. Yıl boyunca üreyebilen kerevit, yıl içerisinde birden fazla dönemlerde yumurtlayabilmektedir. Sulak ve kurak ortamlara adapte olabilirler (Sneddon ve Richert, 2011).

Omnivor beslenme özelliğine sahip olan kerevitler, canlı veya çürümüş bitki, tohum, alg, mikroorganizmalar ile böcek ve salyangoz gibi omurgasızlarla beslenirler. Canlı bitkiler kerevitlerin en fazla tükettiği besin kaynağını oluşturmaktadır (McClain vd., 2007).

Günümüzdeki kerevit yetiştiriciliği, su döngüsü ve durumuna bağlı olarak milyonlarca yıllık adaptasyon sonucu sistemli hale getirilmiştir. Louisiana'da kerevit yetiştiriciliği, Atchafalaya Nehri havzasında doğanın kurak ve sulak dönemleri taklit edilerek, yani kerevit yetiştiriciliği yapılan alanlar sular altında bırakılarak ve hasat sonrasında suların boşaltılarak bu alanların kurutulması sonucu gerçekleştirilmektedir (McClain vd., 2007).

Kerevit yetiştiriciliğinde iki farklı üretim stratejisi kullanılmaktadır. Bunlarda ilki, yetiştiricilik yapılan alanın sadece kerevit üretiminde kullanıldığı monokültürdür. Bu stratejide kullanılan toprak havuzlar yılın belli dönemlerinde sular altında bırakılır ve kerevitler doğal bitki örtüsüyle beslenir. Hasat sonrasında su uzaklaştırılarak arazi kurumaya bırakılır ve sonrasında toprağın havalandırılması için taraklama işlemi gerçekleştirilir. Bu döngü üretim süresi boyunca devam eder. İkinci üretim stratejisi olan dönüşümlü sistemde ise, kerevit hasatından sonra birinci stratejide olduğu gibi bölgeden su uzaklaştırılarak arazi kurutulur ve toprak havalandırılır. Daha sonra yaz aylarında genellikle pirinç olmak üzere bazen de soya fasülyesi ekilerek bölge değerlendirilir. Ürünlerin hasatından sonra yeni kerevit sezonu başlamaktadır. Bu üretim stratejisinde genelde pirinç-kerevit üretimi birbirini takip etmekte ve birim alandan tüm yıl boyunca yararlanılmaktadır. Pirinç hasatından sonra kalan çeltikler kerevitlerin besin kaynaklarını oluşturduğundan sunni yemlemeye gerek kalmamaktadır (McClain vd., 2007).

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Araştırma Planı

Çalışma, Kasım 2013-Nisan 2014 tarihleri arasında, ABD'nin Louisiana eyaletine bağlı Crowley şehrinde, yaygın olarak pirinç ve kerevit yetiştiriciliği yapılan alanlardaki toprak havuzlardan alınan örnekler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Araştırma aşamasında uygulanan örnekleme planı Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Örnekleme planı

Örnekleme Adı	Örnekleme Tarihi	Örnek Çeşidi												
		Kerevit			^a Vejetasyon			Sediman			Su			
		*1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
Kasım-1	07.11.2013	◆	◆									◆	◆	◆
Kasım-2	21.11.2013	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆
Aralık-1	05.12.2013	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆
Aralık-2	17.12.2013		◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆
Ocak-1	23.01.2014	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆
Şubat-1	06.02.2014	◆	◆	◆	◆		◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆
Şubat-2	27.02.2014	◆	◆	◆				◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆
Mart-1	13.03.2014	◆	◆	◆				◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆
Mart-2	27.03.2014	◆	◆	◆										
Nisan-1	10.04.2014	◆	◆	◆				◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆
Nisan-2	24.04.2014	◆	◆	◆										

*Örnekleme istasyonları

◆Örneklemenin yapıldığını belirtir

^aDoğal bitki, pirinç ve çeltik

2.2. Örnekleme İstasyonlarının Belirlenmesi

Örnekleme istasyonlarının belirlenmesinde farklı su kaynağı, vejetasyon, sediman ve kerevit üretim stratejisi özelliklerine sahip olan toprak havuzlar dikkate alınmıştır. Buna göre; 1. istasyon (30°11.474' N, 092° 24.475' W) doğal bitki ve kerevit bulunan alanda, 2. istasyon 30°11.706' N, 092° 24.539' W) pirinç ekili (hasat edilmeyen) ve ayrıca kerevit yetiştiriciliği yapılan bölgede ve 3. istasyon (30°10.716' N, 092° 21.065' W) ise rotasyon sistemiyle (pirinç hasatından diğer pirinç dönemine kadar) kerevit yetiştiriciliği yapılan sahada belirlenmiştir (Şekil 2).



Şekil 2. Örnekleme istasyonları

2.3. Örnekleme ve Analizlerde Kullanılan Malzemenin Hazırlanması

Örnekleme şişeleri ve deneylerde kullanılan tüm malzemeler öncelikle kalıntı bırakmayan laboratuvar deterjanı ile yıkanıp, çeşme suyu ile durulandıktan sonra %10'luk nitrik asitte 3 gün bekletilmiş, daha sonra ultra saf su ile yıkanıp oda sıcaklığında kurutularak, kullanılıncaya kadar muhafaza edilmiştir (EPA, 1994).

2.4. Saha Çalışmaları

2.4.1. Örneklerin Toplanması ve Taşınması

Su örnekleri, ağzı geniş kapaklı 1 L'lik polietilen (PE) şişeler kullanılarak, sediman örnekleri kürek yardımıyla ve vejetasyon örnekleri ise el ile toplanarak alınmıştır. Ayrıca sedimanda pH ve redoks potansiyeli ölçümleri için 20 cm'lik kor tüpleri ile sediman örnekleme yapılmıştır. Kerevit örnekleme ise, büyüklüklerine göre ebatları seçilen tuzakların, örnekleme yapacağı tarihten bir gün önce toprak havuzlara yerleştirilmesi ve daha sonra bu tuzaklardan kerevitlerin el ile toplanması şeklinde yapılmıştır. Toplanan tüm örnekler buz kutusu içerisinde laboratuvara taşınmıştır (EPA, 2001; Csuros ve Csuros, 2002).

2.4.2. Fiziko-Kimyasal Parametrelerin Ölçümü

Örnekleme yapıldığı toprak havuzlarda su sıcaklığı ve pH değerleri Accuamet AP62 model çoklu parametre ölçüm cihazı kullanılarak örnekleme esnasında ölçülmüştür (Eaton vd., 2005).

2.5. Laboratuvar Çalışmaları

2.5.1. Örneklerin Muhafazası

Metal analizleri için alınan su örnekleri 0.45 µm'lik membran filtreden geçirildikten sonra, pH değerleri ultra saf nitrik asit (HNO₃) ile 2'nin altına indirilmiş ve örnekler analiz edilene kadar 4°C'de muhafaza edilmiştir. Vejetasyon ve kerevit örnekleri toprak vb. gibi maddelerden arındırılmak için su ile yıkandıktan sonra, sediman örnekleri ise direkt olarak analize kadar -20°C'de tutulmuştur (EPA, 1994; Csuros ve Csuros, 2002).

2.5.2. Kerevit Örneklerinin Morfometrik Karakterizasyonu ve Diseksiyonu

Muhafaza amaçlı dondurulan kerevit örnekleri çözünmeleri ve kurumaları için oda koşullarında bekletilmiştir. Kuruduktan sonra hassas terazi kullanılarak ağırlıkları belirlenen kerevitler, ölçekli kâğıt üzerine sırasıyla yerleştirilmiş ve Nikon Coolpix S9200 (Japonya) ile fotoğrafları çekilerek, ImageJ (Ulusal Sağlık Enstitüsü, ABD) yazılımı yardımıyla toplam (TB) ve başlıgöğüs (sefalotoraks, SB) boyları belirlenmiştir.

Kerevitlerin dış iskelet (D), solungaç (S), hepatopankreas (H) ve kas (K) dokuları diseksiyon seti kullanılarak çıkartılmıştır.

2.5.3. Sediman Analizleri

2.5.3.1. pH ve Redoks Potansiyeli Tayini

Sediman örneklerinin redoks potansiyeli ve pH ölçümleri, Accuamet AP62 model çoklu parametre cihazı kullanılarak yapılmıştır (Carter ve Gregorich, 2007).

2.5.3.2. Organik Madde Tayini

Organik maddenin belirlenmesinde kullanılan porselen krozeler kül fırınında 550°C'de 10 saat bekletildikten sonra desikatör içerisinde soğumaya bırakılmış ve hassas

terazi ile tartım yapılarak daraları alınmıştır. Krozeler içerisine oda sıcaklığında kurutulan sediman örneklerinden 10-15 g konularak, etüvde 105°C'de 3 saat bekletilmiştir. Soğuması için desikatöre alınan krozeler daha sonra tartılmış ve kül fırınına yerleştirilerek, kül fırınının sıcaklığı kademeli olarak 550°C'ye kadar yükseltilmiştir. Bu durumda 5 saat bekletildikten sonra, soğumaları için desikatöre alınan örnekler daha sonra tekrar tartılmıştır. Sonuçlar, yakma işlemi sonrasında elde edilen ağırlığın, ilk ağırlığa oranlanması ile hesaplanmıştır (Schulte ve Hopkins, 1996; Carter ve Gregorich, 2007).

2.5.3.3. Demir ile Alüminyum Oksit ve Hidroksitlerinin Tayini

Amorf demir ve alüminyum ekstraksiyonu için amonyum oksalat tamponu (0.2 M $C_2H_8N_2O_4$ + 0.2 M $C_2H_2O_4$, 4:3, pH 3) kullanılmıştır. Kurutulmuş ve 2 mm'de elenmiş sediman örneğinden 0.5 g alınarak 50 mL'lik plastik tüp içerisi konulmuş ve üzerine 30 mL amonyum oksalat tamponu eklenerek, karanlık ortamda 4 saat 150 rpm hızda yatay karıştırıcıda bekletilmiştir (Jackson vd., 1986; Loeppert ve Inskeep, 1996).

Kristal demir ve alüminyum ekstraksiyonu ise Sitrat-Bikarbonat-Dithionit metodu kullanılarak yapılmıştır. Bu amaçla, kurutulmuş ve 2 mm elekten geçirilmiş sediman örneğinden 0.5 g alınarak 50 mL'lik plastik tüp içerisine konulmuş ve üzerine 30 mL sitrat-bikarbonat (0.3 M sodyum sitrat $Na_3C_6H_5O_7$ + 1 M $NaHCO_3$, 4:1) ve 0.8 g sodyum dithionit ($Na_2S_2O_4$) eklenerek 16 saat 150 rpm hızda yatay karıştırıcı kullanılarak çalkalanmıştır (Jackson vd., 1986; Manning ve Goldberg, 1997).

Ekstraksiyon işlemleri sonrasında tüpler 3000 rpm hızda 15 dakika santrifüj (Fisher Scianific, accuSpin 3, ABD) edilmiş ve berrak kısım alınarak analize kadar 4°C'de muhafaza edilmiştir.

2.5.3.4. Arsenik Fraksiyonlarının Belirlenmesi

Sedimandaki arsenik fraksiyonlarının tespitinde Wenzel vd. (2001) tarafından geliştirilen metot kullanılmıştır. Oda sıcaklığında kurutulan sediman örnekleri 2 mm'lik elekten geçirilmiş ve elekten geçirilen sedimandan 1 g, 50 ml'lik santrifüj tüpe konulduktan sonra üzerine 25 ml ekstraksiyon çözeltisi eklenerek karıştırıcıya yerleştirilmiştir. Ekstraksiyon aşamaları ve koşulları Tablo 2'de detaylı olarak verilmiştir. Her aşamadan sonra örnekler 15 dakika santrifüj (1700 x g) edilip, çözelti 0.45 µm'lik

filtreden geçirilerek analiz edilene kadar 4°C’de saklanmıştır. Santrifüj sonrasında kalan sediman bir sonraki aşamada kullanılmıştır.

Tablo 2. Arseniğin ardışık ekstraksiyon yöntemi (Wenzel vd., 2001).

Fraksiyon No	Ekstraktant	Ekstraksiyon Koşulu	SÇO _a	Yıkama Aşaması
1	(NH ₄) ₂ SO ₄ (0.05 M)	4 saat çalkalama, 20°C	1:25	
2	(NH ₄)H ₂ PO ₄ (0.05 M)	16 saat çalkalama, 20°C	1:25	
3	NH ₄ -okzalat tamponu (0.2 M); pH 3.25	4 saat çalkalama (karanlık), 20°C	1:25	NH ₄ -okzalat (0.2 M); pH 3.25; SÇO 1:12.5; 10 dakika çalkalama (karanlık)
4	NH ₄ -okzalat tamponu (0.2 M); + askorbik asit (0.1 M) _c pH 3.25	30 dakika, 96 ± 3°C (su banyosu)	1:25	NH ₄ -okzalat (0.2 M); pH 3.25; SÇO 1:12.5; 10 dakika çalkalama (karanlık)
5	HNO ₃ /H ₂ O ₂	Mikroalg parçalama	1:50 _b	

^aSediman-çözelti oranı

^bParçalama sonrası

2.5.3.5. Sediman Tekstür Analizi

Sediman tekstür analizinde kullanılacak olan eleklerin (2 mm, 1 mm, 0.5 mm, 0.25 mm, 0.125 mm ve 0.063 mm) daraları alındıktan sonra üzerine belirli bir miktar (50 g) kuru sediman örneği yerleştirilerek mekanik karıştırıcı ile 10 dakika karıştırılmış ve tekrar tartılmıştır. Eleklerin son ağırlığından ilk dara ağırlıkları çıkartılarak tane boyu 63 µm’nin üzerinde olan sediman miktarları belirlenmiştir. Tava kısmında kalan örnek alınarak pipet metodu ile 63 µm’nin altındaki tane boyuna sahip sediman sınıflandırması yapılmıştır. Bu amaçla tane boyutu 63 µm’nin altında olan sedimandan 15 g bir beher içerisine konularak üzerine %40’lık heksametafosfat çözeltisinden 125 mL eklenmiş ve tamamen ıslanincaya kadar karıştırıldıktan sonra 15 dakika kadar bekletilmiştir. Saf su eklenerek 1 gün boyunca karıştırıcı yardımıyla karıştırılan örnekler, mezüre alınarak üzerleri 1 L’ye tamamlanmış ve bir çubuk yardımıyla homojen olana kadar karıştırılmaya devam edilmiştir. Tablo 3’te verilen zaman, derinlik ve miktarlara göre alınan örnekler, önceden darası alınan beherlere konulup 1 gün boyunca 105°C’de sabit tartıma getirilerek tartılmıştır. Tartımlar arasındaki fark alınarak sonuçlar hesaplanmıştır (Folk, 1974).

Tablo 3. Pipet metodu örnekleme detayı (Folk, 1974).

Tane çapı (mm)	Örnek alma derinliği (cm)	Örnek alma zamanı	Alınan miktar (mL)
< 0.0625	20	20 sn.	20
< 0.0310	10	1 d. 56 sn.	20
< 0.0156	10	7 d. 58 sn.	20
< 0.0078	10	31 d.	20
< 0.0039	10	2 s. 3 d.	20
< 0.0020	10	4 s. 6 d.	20

2.5.4. Sedimanda Arsenik Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Kinetiğinin Belirlenmesi

Sedimanda arsenik adsorpsiyonu; üç farklı istasyondan alınan sedimanlar ile, belirli bir sürede sabit sıcaklık ($24\pm 1^\circ\text{C}$) ve oksijenli (aerobik) koşullar altında, farklı derişimlerde arsenik çözeltilerinin karıştırılıp çalkalanması sonucunda, çözeltide meydana gelen derişim kaybının hesaplanması ile belirlenmiştir (Zhang ve Selim, 2005; Seo vd., 2008). Bu amaçla, sabit ağırlık elde edilinceye kadar kurutulmuş sedimandan 2.5 g tartılıp 50 mL'lik deney tüpleri içerisine yerleştirilmiştir. Farklı derişimlerde (0, 2.5, 5, 10, 20, 40, 80, 160 ve 320 mg L^{-1}) As(V) çözeltilerinden (KH_2AsO_4 kullanılarak 0.01 M KNO_3 içerisinde hazırlanmış) tüpler içerisindeki sedimanların üzerine 25 mL eklenmiştir. Yatay bir karıştırıcıya konulan tüpler 150 rpm hızda 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Örnekler daha sonra 10 dakika 4000 rpm hızda santrifüj (Fisher Scientific, accuSpin 3, ABD) edilerek çöktürülmüş ve çözelti kısmı $0.45 \mu\text{m}$ 'lik filtrelerden geçirilmiştir.

Adsorpsiyon deneyini takiben yapılan desorpsiyon uygulamasında 80 mg L^{-1} As(V) çözeltilere maruz bırakılan sedimanlar kullanılmıştır. Bu sedimanlar üzerine 25 mL 0.01 M KNO_3 eklenerek mekanik karıştırıcıya yerleştirilmiştir. Karıştırılmaya bırakılan örnekler birinci günün sonunda santrifüj edilerek sediman çöktürülmüş ve tüplerden 2 mL çözelti alınarak ultra saf su ile 10 mL'ye tamamlanıp, $0.45 \mu\text{m}$ 'lik filtrelerden geçirilmiştir. Örnekleme sonrasında tüpler tekrar mekanik karıştırıcıya yerleştirilmiş karıştırılmaya devam ettirilmiştir. Tüplerden 3, 7, 14, 21, 35 ve 46. günlerde de bahsedilen şekilde örnek alımları tekrarlanmıştır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon miktarı, çözelti derişimlerindeki farklardan yararlanmak suretiyle sırasıyla Formül 1 ve 2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$S_a = C_1 - C_2 \quad (1)$$

$$S_d = S - c S_{sr} \quad (2)$$

- S_a : Adsorpsiyon miktarı
 C_1 : Çözeltinin ilk konsantrasyonu
 C_2 : Çözeltinin son konsantrasyonu
 S_d : Desorpsiyon sonrası sedimandaki konsantrasyon
 S : Sedimandaki konsantrasyon
 c : Çözeltideki konsantrasyon
 S_{sr} : Çözelti sediman oranı

Adsorpsiyon izoterminin belirlenmesinde Freundlich ve Langmuir izoterm modelleri kullanılmıştır (Formül 3 ve 4).

$$q = K C_e^{1/n} \quad (3)$$

- q : Adsorbe edilen toplam arsenik (mg kg^{-1})
 K : Freundlich sabiti; adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti (L kg^{-1})
 C_e : Adsorplanmadan çözültide kalan arsenik derişimi (mg L^{-1})
 n : Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesi

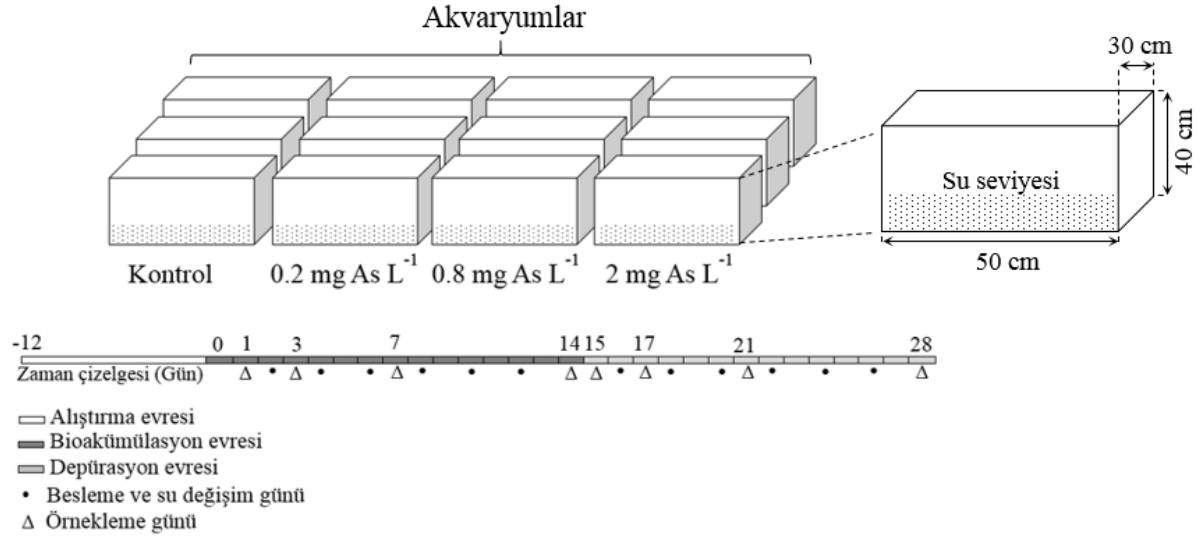
$$q = \frac{a b C_e}{1 + b C_e} \quad (4)$$

- Q : Adsorbe edilen toplam arsenik (mg kg^{-1})
 a : En yüksek adsorpsiyon kapasitesi (mg kg^{-1})
 b : Langmuir adsorpsiyon sabiti (L mg^{-1})
 C_e : Adsorplanmadan çözültide kalan arsenik derişimi (mg L^{-1})

2.5.5. Arseniğin Kerevit Dokularında Birikimi ve Eliminasyonu

Arseniğin kerevit dokularında birikimi ve eliminasyonu için yapılan deneylerde, birinci istasyondan alınan ortalama ağırlıkları 4.30 ± 1.58 g ve boyları 5.96 ± 0.78 cm olan kerevitler kullanılmıştır. Kerevitler, devamlı havalandırma altında şebeke suyu ile doldurulmuş olan akvaryumlarda, 12 gün boyunca 12'şer saat gündüz ve gece şartları sağlanarak $21 \pm 1^\circ\text{C}$ 'de ortama alıştırmak için bekletilmiştir.

Daha sonra kerevitler farklı konsantrasyonda arsenik çözeltisi ihtiva eden akvaryumlar içerisine yerleştirilmiştir (Şekil 3).



Şekil 3. Deney düzeneği ve örnekleme şeması

Her bir akvaryuma 30 adet kerevit konulmuş ve kontrol grubu olarak çeşme suyu kullanılmıştır. Kerevitler (3'er adet) ve su örnekleri 1, 3, 7 ve 14. günlerde akvaryumlardan alınmış, ayrıca çözeltilerdeki derişim değişimlerini ve kirliliği gidermek amacıyla yemlemeden belli bir saat sonra çözeltiler belirtilen konsantrasyonlarda hazırlanarak her iki günde bir değiştirilmiştir (Şekil 3). Biyoakümülyasyon evresinin tamamlanmasından sonra (14. gün) çözeltiler akvaryumlardan alınarak yerine çeşme suyu (5 L) kullanılıp eliminasyon evresine geçilmiştir. Kerevit ile su örnekleme, su değişimi ve yemleme, biyoakümülyasyon evresinde örnekleme yapıldığı aynı günlerde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3). Alınan kerevit örneklerinin dokuları (dış iskelet, hepatopankreas, solungaç ve kas) çıkartılarak -20°C'de, su örnekleri ise 0.45 µm'lik filtrelerden geçirilerek 4°C'de analize kadar muhafaza edilmiştir (EPA, 1994; Csuros ve Csuros, 2002).

2.5.6. Metal ve Metaloid Konsantrasyonlarının Belirlenmesi

2.5.6.1. Örneklerin Hazırlanması

Metal analizleri için örneklerin hazırlanmasında EPA (1996) ve CEM asit parçalama ünitesi uygulama notlarından (URL-1, 2014) yararlanılmıştır. Alınan örnekler oda sıcaklığında veya etüvde (<40 °C) kurutulmuş ve ardından havanda ezilerek homojen hale

getirilmiştir. Hassas terazide tartımları yapılan örnekler, PFA tüpler içerisine konularak üzerlerine nitrik asit ilave edilmiştir. İlave edilen asit miktarı parçalanacak olan örneğin miktarına göre hesaplanmıştır (Tablo 4). Daha sonra tüpler sırasıyla yükleme standına (MARSPress, CEM) dizilmiş ve stand mikrodalga parçalama ünitesine (MARS 5, CEM) yerleştirilmiştir. Kontrol amacıyla her set için 3 tüp, içerisine örnek konulmadan sadece asit eklenerek parçalama ünitesine yerleştirilmiştir. Örnekler göre sıcaklık ve süre ayarlanarak parçalama işlemi başlatılmış (Tablo 4) ve işlem sonrasında tüpler çıkartılarak oda koşullarında soğumaları için bekletilmiştir. Daha sonra temiz tüplere aktarılan örnekler ultra saf su ile seyreltilmiştir. (Tablo 4). Seyreltme işleminden sonra tüpler 3000 rpm hızda 15 dakika santrifüj (Fisher Scientific, accuSpin 3, ABD) edildikten sonra berrak kısım (≈15 mL) bir tüp içerisine alınarak analize kadar 4°C’de muhafaza edilmiştir.

Tablo 4. Mikrodalga parçalama metodu detayı

Örnek Türü	Örnek Miktarı g	HNO ₃ Miktarı mL	Güç		Isınma Süresi d:sn	Sıcaklık °C	Bekletme Süresi d:sn	Seyreltme mL
			W	%				
Kerevit	0.50	10.0	1600	100	15:00	200	15:00	50.0
	0.25	5.0						25.0
	0.10	2.5						10.0
	0.05	1						5.0
Sediman	0.50	10.0	1600	100	5:30	180	9:30	50.0
Vejetasyon	0.50	10.0	1600	100	15:00	200	15:00	50.0

2.5.6.2. Arsenik, Cd, Cu, Pb ve Zn Tayinleri

Arsenik ve metal konsantrasyonlarının (Cd, Zn, Cu, Pb) belirlenmesinde ICP-OES (Spectro Arcos, Almanya) cihazları kullanılmıştır. Öncelikle ICP-OES çoklu element stok çözeltisinden (1000 ppm) seyreltmeler yapılarak (0.05–2.5 ppm) cihazlar kalibre edilmiştir. Ayrıca girişim tespiti için her 15 örnekte bir kör örnek, skandiyum (Sc) ve indiyum (In) ise internal standart olarak kullanılmıştır (EPA, 1994).

Vejetasyon, biyota ve sedimandaki metaloid ve metallerin derişimleri Formül 5 kullanılarak mg kg^{-1} olarak hesaplanmıştır.

$$\text{Metaloid derişimi (mg kg}^{-1}\text{)} = \frac{\left(\text{Metaloid derişimi (mg L}^{-1}\text{)} - \left(\frac{\text{Kör1} + \dots + \text{Kör}(n)}{n} \right) \right) \times \text{Örnek hacmi (mL)}}{\text{Örnek ağırlığı (kg)} \times 1000} \quad (5)$$

2.5.6.3. Tespit Limitinin Belirlenmesi

Analitik olarak tespit edilebilen en düşük limiti belirten tespit limiti, kör örneklerin sonuçlarının standart sapmaları üzerinden Formül 6 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$X_{LOD} = 3K_s \quad (6)$$

K_s : Kör örneklerin sonuçlarının standart sapmaları

2.5.6.4. Verilerin Doğrulanması

ICP ölçümlerinin doğrulanması amacıyla referans çözeltiler (SCP Science, ABD) kullanılmıştır. Ayrıca mikrodalga ile parçalama sonuçlarının doğrulanması ise standart referans maddeler (Ulusal Bilim ve Teknoloji Enstitüsü, ABD); sediman (SRM, 2586), ıstiridye dokusu (SRM 1566b) ve pirinç unu (SRM, 1568b) kullanılarak yapılmıştır (EPA, 1996). Yapılan ölçümlerde elde edilen değerlere göre arsenik ve diğer metallerin geri kazanımları Tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 5. Sertifikalı referans maddelerindeki metal ve metaloid konsantrasyonları (mg kg⁻¹ kuru ağırlık)

Elementler	Sediman _a		İstiridye _b		Pirinç unu _c	
	Referans	Okunan	Referans	Okunan	Referans	Okunan
Arsenik	8.70	8.32	7.65	7.34	0.29	0.28
Cd	2.71	2.61	2.48	2.30	0.02	0.02
Pb	432.00	410.06	0.31	0.30	0.008	0.008
Cu	81.00	75.47	71.60	68.15	2.35	2.25
Zn	352.00	335.35	1424.00	1370.74	19.42	18.01

_aSRM 2586, _bSRM 1566b, _cSRM 1568b sertifikalı referans maddeleri olarak kullanılmıştır.

2.6. Akümülayon Faktörlerinin Belirlenmesi

Birikim düzeyinin belirlenmesinde kullanılan Biyoakümülayon faktörü (BAF), doğal çevrede herhangi bir kaynaktan (su, sediman, besin) canlıya geçen ve canlıda kalan kirletici miktarını belirtmektedir (Rand, 1995). BAF kerevit dokusundaki arsenik miktarının kaynaktaki arsenik miktarına bölünmesiyle elde edilmiştir (Formül 7).

$$BAF = \text{Arsenik}_{\text{biyota}} (\text{mg kg}^{-1}) / \text{Arsenik}_{\text{sediman}} (\text{mg kg}^{-1}) \quad (7)$$

Bu çalışmada yararlanılan bir diğer akümülayon faktörü olan Biyomagnifikasyon faktörü (BMF), kerevit dokusundaki arseniğin besin zincirinden gelen kısmını açıklamak için kullanılmıştır (NRC, 2003). BMF hesaplaması Formül 8'de verilmiştir.

$$BMF = \text{Arsenik}_{\text{kerevit dokusu}} (\text{mg kg}^{-1}) / \text{Arsenik}_{\text{pirinç, çeltik}} (\text{mg kg}^{-1}) \quad (8)$$

Biyokonsantrasyon faktörü (BKF), sucul organizma tarafından solunum veya vücut yüzeyinden alınan kirleticilerin dokulardaki miktarına oranlanması ile hesaplanır (Weisbrod vd., 2007). Bu çalışmada, kerevitlerin arsenik için BKF değerleri Formül 9 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$BKF = \frac{AS_{\text{Doku}}}{AS_{\text{Su}}} \quad (9)$$

2.7. Sağlık Risk İndeksi

İnsanların besin yoluyla aldıkları arsenik miktarının tahmini için Sağlık Risk İndeksi (SRİ) kullanılmakta ve bu değer Formül 10'da verilen eşitlikle hesaplanmıştır (Kar vd., 2013).

$$SRİ = \frac{Cn \times Dn}{RfD \times Bw} \quad (10)$$

Cn: kas dokusu ve pirinçteki arsenik derişimi, Dn: ortalama günlük tüketim, RfD: referans doz; arsenik için 0.0003 mg/kg/gün (Kar vd., 2013), Bw: ortalama vücut ağırlığı (55 kg).

2.8. İstatistiksel Analizler

Aykırı verileri tespit etmek için *Boxplot* tekniği kullanılmış ve aykırı bulunan veriler çıkarılmıştır. Verilerin normal dağılıma uygunluğu *Shapiro-Wilk* testi, varyansların homojenliği ise *Levene* testi ile incelenmiştir. Normal dağılım ve homojen olmayan veri gurupları transforme edilerek normal ve homojen dağılıma uygun hale getirilmiştir.

İki veri grubu arasındaki karşılaştırmalarda *t-testi* kullanılmıştır. Üç veya daha fazla veri grubunun karşılaştırılmasında, örneğin; farklı dokulardaki metal birikimlerinin gerek aynı istasyondan örneklenen kerevitlerin organları arasında, gerek ise farklı istasyonlardan örneklenen kerevitlerin benzer dokuları arasındaki karşılaştırma için, tek yönlü varyans analizi (*ANOVA*) yapılmıştır. Önemli farklar görüldüğünde, bu farklılıkların belirlenmesi için *TUKEY* testi uygulanmıştır.

Dokulardaki arsenik miktarı ile kerevit ağırlıkları arasındaki ilişkinin belirlenmesi için *basit doğrusal regresyon* analizi, ayrıca metallerin diğer parametrelerle ilişkilerinin tespiti için ise *Pearson* korelasyon testi uygulanmıştır. Dancey ve Reidy (2004)'e göre korelasyon (*r*) pozitif ve negatif yönde 0 ile 1 arasında değerler alır. “*r*”nin aldığı değere göre parametreler arasındaki ilişki; $r=0$ ise yok, $0.1 \leq r \leq 0.3$ ise zayıf, $0.4 \leq r \leq 0.6$ ise orta, $0.7 \leq r \leq 0.9$ ise güçlü, $r=1$ ise mükemmel olarak sınıflandırılmıştır.

Kas dokusundaki arsenik miktarına etki eden faktörlerin tespiti için *aşamalı doğrusal regresyon* analizi kullanılmıştır. Bu testte kas dokusundaki arsenik miktarı bağımlı değişken, diğer parametreler ise bağımsız değişken olarak alınmıştır. Değişkenler arasındaki ilişkiyi belirlemek ve etkili değişkenlerin gruplandırılarak azaltılmasına yardımcı olmak için yapılan faktör analizi, dik döndürme tekniklerinden olan *varimax* kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Farklı derişimdeki arsenik çözeltilerinin ve biyoakümülyasyon süresinin dokulardaki arsenik birikimine olan etkisi çift yönlü varyans analizi kullanılarak değerlendirilmiştir (Milner ve Milner, 2005).

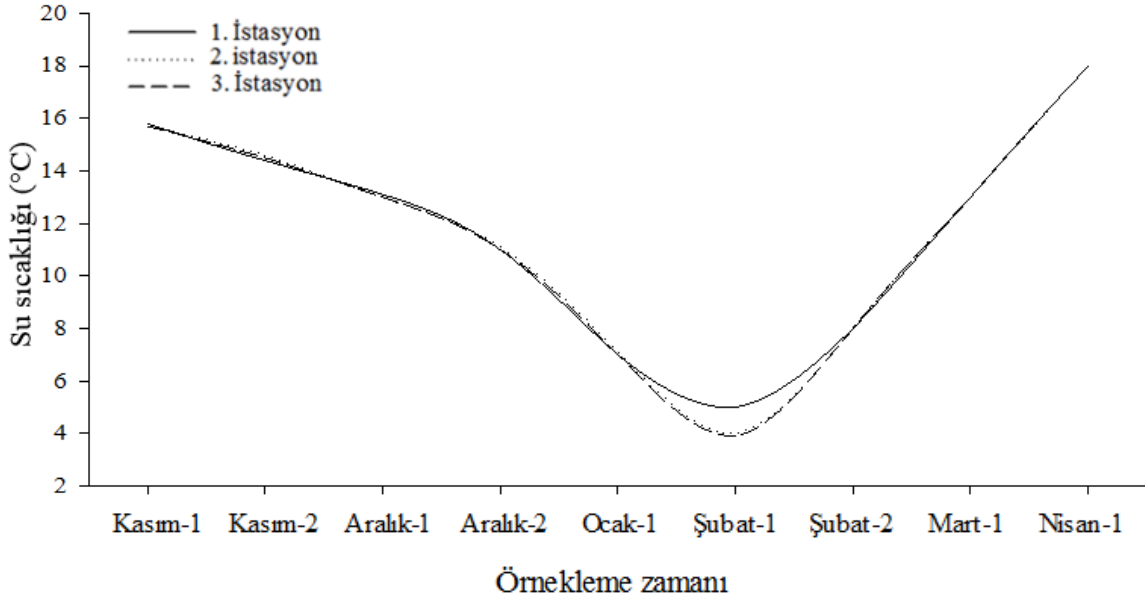
Tüm istatistik analizleri IBM SPSS 22 paket programı kullanılarak ve önem seviyesi %5 olarak ($p<0.05$) ayarlanmıştır.

3. BULGULAR

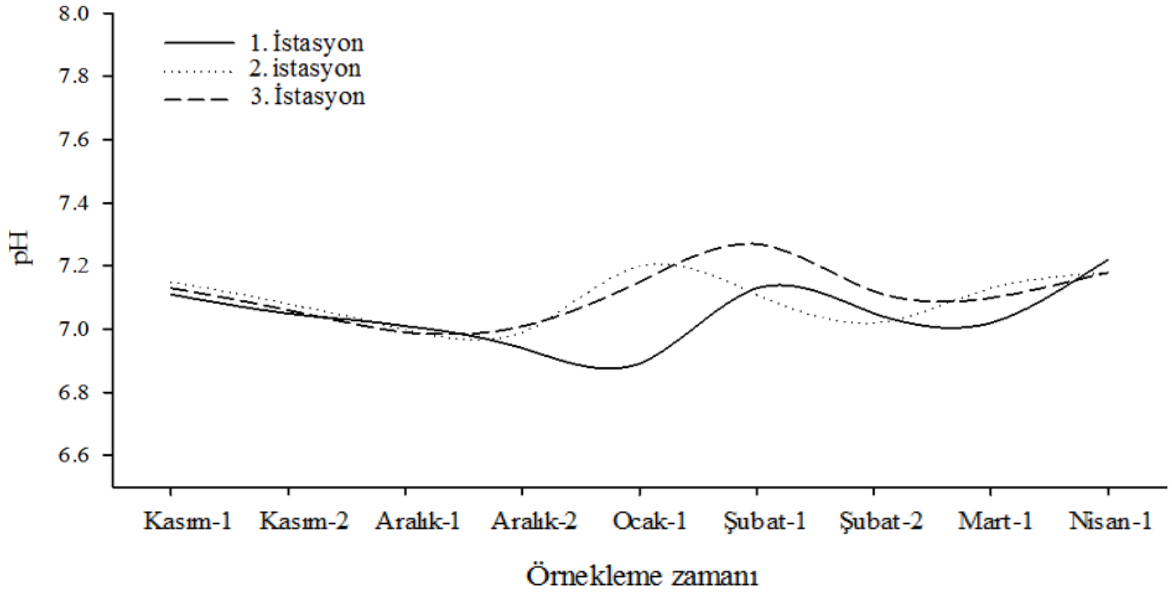
Kasım 2013-Nisan 2014 tarihleri arasında yürütülen bu çalışmada elde edilen bulgular, tablo ve şekiller ile verilmiştir.

3.1. Su Sıcaklığı ve pH

Çalışma istasyonlarında ölçülen en düşük su sıcaklığının 3. istasyonda Şubat-1 örnekleme döneminde 3.9°C, en yüksek su sıcaklığının ise tüm istasyonlarda Nisan-1 döneminde 18°C olduğu belirlenmiştir (Şekil 4). Aynı istasyonlarda örnekleme esnasında yerinde ölçülen en düşük pH değerinin 1. istasyonda Ocak-1, en yüksek pH değerinin ise Şubat-1 döneminde 3. istasyonda sırasıyla 6.89 ve 7.27 olduğu saptanmıştır (Şekil 5). Araştırmada ölçülen sıcaklık ve pH değerlerinin zamansal değişiminin önemli olduğu ($p<0.05$) ancak, istasyonlar arasındaki değişimin ise istatistiksel olarak önemli olmadığı tespit edilmiştir.



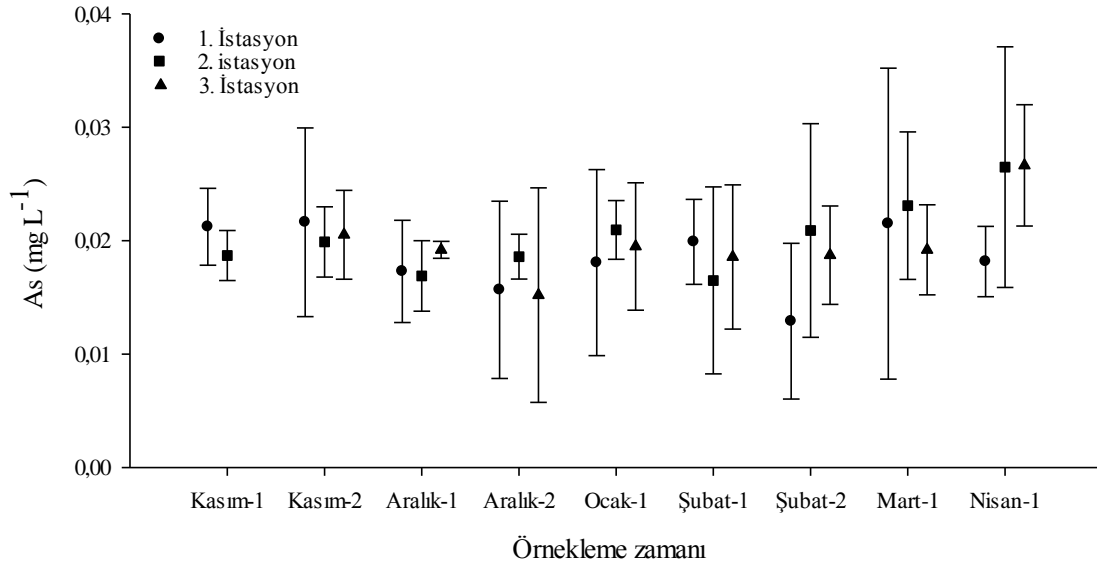
Şekil 4. Örnekleme alanlarında su sıcaklığının (°C) değişimi



Şekil 5. Örneklenme alanlarında sudaki pH'nin değişimi

3.2. Sularda Arsenik Derişimi

Örneklenme istasyonlarından alınan su örneklerinde ölçülen arsenik değerleri Şekil 6'da verilmiştir. Veriler incelendiğinde en yüksek arsenik miktarının Nisan-1 döneminde 2. istasyonda $29.5 \mu\text{g L}^{-1}$ ve en düşük değer ise Aralık-2 döneminde 3. istasyonda $11.6 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak ölçüldüğü belirlenmiştir. Her bir istasyonda farklı dönemlerde ölçülen çözünmüş arsenik değerlerinin ortalaması alındığında 1, 2, ve 3. istasyonlarda bu değerlerin sırasıyla 18.5 ± 1.5 , 20.2 ± 1.5 , $19.7 \pm 1.5 \mu\text{g L}^{-1}$ olduğu hesaplanmıştır. Farklı istasyon ve dönemlerde ölçülen arsenik değerlerinin zamansal ve alansal değişiminin önemli olmadığı görülmüştür (Şekil 6).



Şekil 6. Su örneklerindeki toplam çözülmüş arsenik miktarları. Sonuçlar ortalamaları, hata çubukları ise %95 güven aralığını belirtmektedir (n=3).

3.3. Sedimana Ait Analiz Bulguları

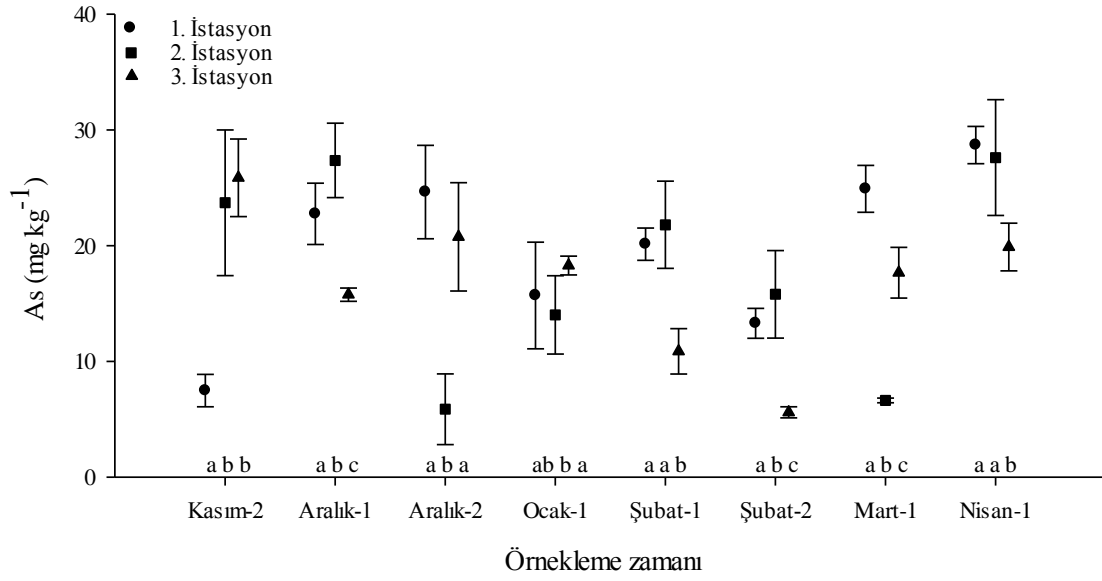
Örneklenen sedimanlara ait pH, redoks potansiyeli ve organik madde değerleri Tablo 6'da verilmiştir. Sediman numunelerinin pH değerlerinin 6.28 ile 7.19, redoks potansiyellerinin ise -197 ile 126 mV arasında değiştiği tespit edilmiştir. Bu örneklerde belirlenen en düşük organik madde oranının %1.41 ve en yüksek organik madde oranının ise %3.75 olduğu saptanmıştır. Farklı üç noktadan değişik dönemlerde alınan sediman örneklerinde kadmiyum, bakır, kurşun, nikel, selenyum, çinko değerlerinin sırasıyla 0.01-0.30, 0.16-23.06, 2.00-18.39, 0.05-3.72, 0.43-4.72 ve 8.09-51.84 mg kg⁻¹ arasında dağılım gösterdiği görülmüştür. Aynı örneklerde ölçülen en düşük fosfor değerinin 127.00 mg kg⁻¹ ve en yüksek fosfor miktarının ise 278.69 mg kg⁻¹ olduğu tespit edilmiştir. Belirlenen üç farklı bölgeden alınan sediman örneklerinde en yüksek değerler amorf demir ve alüminyum için sırasıyla 5.15 g kg⁻¹, 0.41 g kg⁻¹ en düşük değerler ise 3.10 g kg⁻¹ ve 0.20 g kg⁻¹ olarak ölçülmüştür. Ayrıca kristal demir ve alüminyum düzeylerinin ise sırasıyla 2.11-4.05 g kg⁻¹ ve 0.68-1.24 g kg⁻¹ arasında değiştiği saptanmıştır. Yapılan analizler sonucu sediman tekstür yapısının %8-10 kum, %69-73 silt ve %17-19 kil olduğu hesaplanmıştır (Tablo 6).

Tablo 6. Sediman örneklerinin fiziko-kimyasal özellikleri

Parametre	Birim	İstasyonlar		
		1. İstasyon	2. İstasyon	3. İstasyon
pH		6.57±0.20	6.86±0.13	6.67±0.26
ORP	mV	6.82±90.33	-63.65±82.82	5.57±61.52
OM	%	1.92±0.24	2.59±0.82	1.78±0.32
As	mg kg ⁻¹	19.71±6.80	17.85±8.37	16.84±6.01
Cd	mg kg ⁻¹	0.08±0.06	0.04±0.03	0.08±0.08
Cu	mg kg ⁻¹	9.46±3.88	7.47±3.73	6.76±1.98
Pb	mg kg ⁻¹	14.13±4.06	11.97±4.37	13.83±3.00
Ni	mg kg ⁻¹	1.41±0.67	1.49±1.22	0.96±0.76
P	mg kg ⁻¹	191.49±38.02	181.42±44.85	167.25±22.67
Se	mg kg ⁻¹	2.79±0.87	2.44±1.12	2.45±0.64
Zn	mg kg ⁻¹	33.48±8.25	28.28±9.93	35.012±3.31
Amorf Fe	g kg ⁻¹	3.30±0.75	4.98±1.01	3.96±1.01
Amorf Al	g kg ⁻¹	0.24±0.09	0.28±0.11	0.34±0.31
Kristal Fe	g kg ⁻¹	2.29±0.71	3.50±0.93	3.90±0.97
Kristal Al	g kg ⁻¹	0.82±0.25	0.92±0.26	1.07±0.31
Kum	%	9	8	10
Silt	%	72	69	73
Kil	%	19	23	17

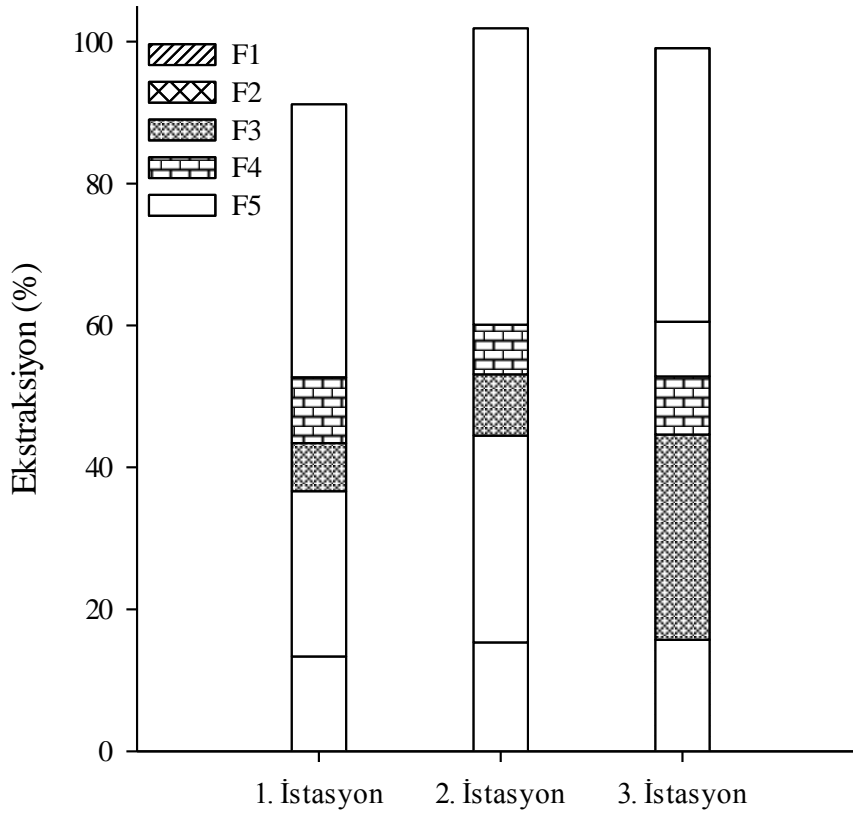
*Sonnular ortalama ± standart sapma Şeklinde verilmiştir.

Sediman 6rneklerinde d6nemsel olarak 6lç6len ve ortalamaları alınarak istasyonlara g6re dağılımları belirlenen arsenik miktarları Tablo 6’da ve arseniğin 6rneklenme d6nemine g6re deđiŐimini ise Şekil 7’de verilmiştir. Buna g6re arsenik konsantrasyonunun birinci istasyonda 6.85 ile 29.45 mg kg⁻¹, ikinci istasyonda 4.45 ile 29.20 mg kg⁻¹, 6ç6nc6 istasyonda ise 5.39 ile 27.24 mg kg⁻¹ arasında değiştiği tespit edilmiştir. Yapılan istatistiksel testlerde sediman 6rneklerinde arsenik değerini değişiminin, alansal ve d6nemsel açıdan anlamlı olduğu belirlenmiştir (p<0.05; Şekil 7).



Şekil 7. Sediman örneklerindeki ortalama arsenik miktarları. Hata çubukları %95 güven aralığını belirtmektedir (n=3). Farklı harfler (a, b, c) belli bir örnekleme zamanında istasyonlar arasındaki farkı belirtir (p<0.05).

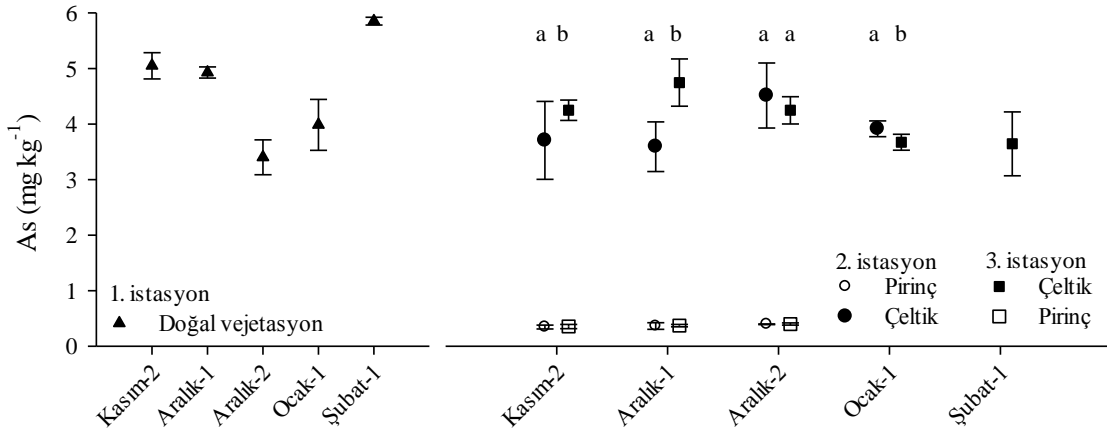
Sediman numunelerindeki arsenik fraksiyonlarını belirlemek için gerçekleştirilen ardışık ekstraksiyon sonuçları Şekil 8'de verilmiştir. İstasyonlardaki toplam arsenik fraksiyon geri kazanım oranlarının %91.17 ile %101.87 arasında değiştiği belirlenmiştir. Fraksiyonların miktarlarına göre istasyonlardaki sıralamanın, birinci istasyon için; F5 (kalıntı)>F2 (spesifik absorbe)>F1 (spesifik olmayan absorbe)>F4 (kristal alüminyum ve demir)>F3 (amorfor alüminyum ve demir), ikinci istasyon için; F5>F2>F1>F3>F4 ve üçüncü istasyon için ise; F5>F2>F1>F3>F4 şeklinde olduğu saptanmıştır.



Şekil 8. Sediman örneklerinde arsenik fraksiyonları. F1: spesifik olmayan adsorbe, F2: spesifik adsorbe, F3: amorf Al ve Fe, F4: kristal Al ve Fe, F5: Kalıntı (Wenzel vd., 2001).

3.4. Vejetasyondaki Arsenik Derişimi

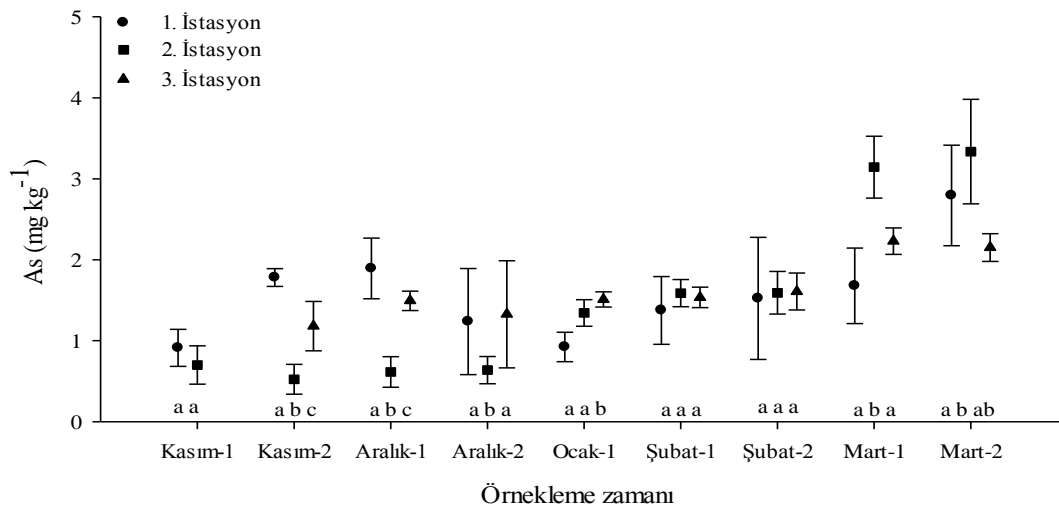
Çalışma süresince toplanan vejetasyon örneklerinde ölçülen arsenik miktarları Şekil 9'da verilmiştir. Birinci istasyondan toplanan doğal vejetasyonda (yabani ot) bulunan arsenik miktarının 3.26 ile 5.89 mg kg⁻¹ arasında değiştiği ve bu değişimlerin istatistiksel olarak önemli olduğu (p<0.05) tespit edilmiştir. Pirinç ve çeltik örneklerinin toplandığı 2. istasyonda arsenik değerlerinin sırasıyla 0.33-0.40 mg kg⁻¹ ile 3.39-4.73 mg kg⁻¹, 3. istasyonda ise bu değerlerin; 0.35-0.41 ve 3.14-4.93 mg kg⁻¹ arasında değiştiği saptanmıştır. Pirinç örneklerinde arsenik değerlerinin istasyonlara ve çalışma dönemlerine göre değişiminin istatistiksel olarak önemli olmadığı belirlenmiştir. Fakat çeltik örneklerinde ölçülen arsenik derişimlerinin, alansal ve zamansal değişimlerinin önemli olduğu tespit edilmiştir (p<0.05).



Şekil 9. Vejetasyon örneklerinde ortalama arsenik miktarları. Hata çubukları %95 güven aralığını belirtmektedir (n=3). Farklı harfler (a, b, c) belli bir örnekleme zamanında istasyonlar arasındaki farkı belirtir (p<0.05)

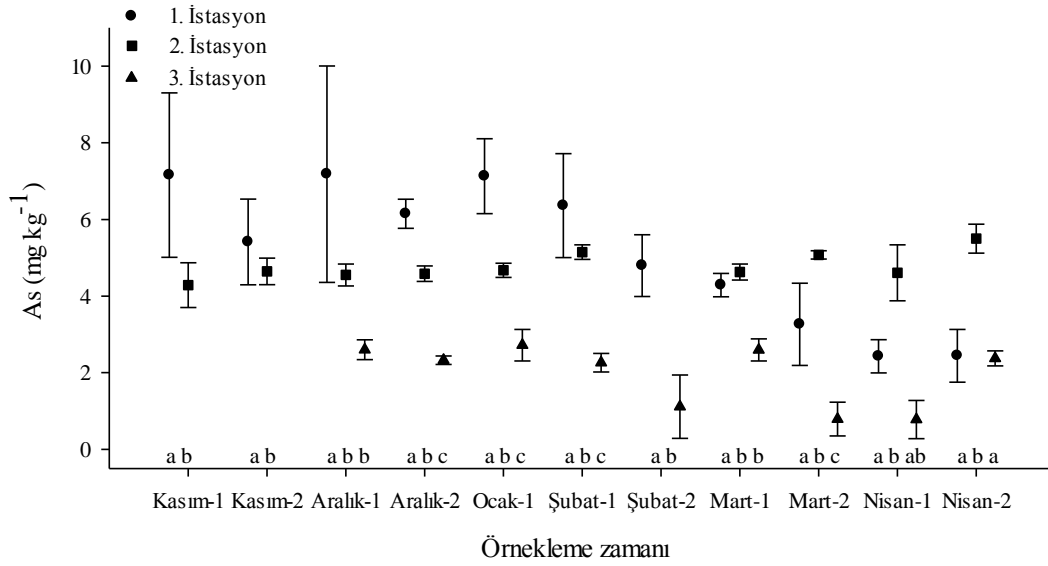
3.5. Kerevit Dokularında Arsenik ve Metal (Cd, Pb, Zn ve Cu) Miktarları

Araştırmada örneklenen kerevit dokularındaki (solungaç, hepatopankreas, dış iskelet ve kas) arsenik miktarları Şekil 10-13’de verilmiştir. Kerevitlerin kas dokusundaki arsenik derişimlerinin, birinci istasyonda 0.32-3.36 mg kg⁻¹, ikinci istasyonda 0.15-3.67 mg kg⁻¹, üçüncü istasyonda ise 1.04-2.36 mg kg⁻¹ arasında değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Kerevitlerin kas dokusunda ölçülen arsenik değerlerinin istasyonlara göre değişimleri istatistiksel olarak incelendiğinde, Kasım-1 ve Şubat-1 örnekleme dönemleri dışındaki zamanlarda farkların önemli olduğu belirlenmiştir (p<0.05, Şekil 10).



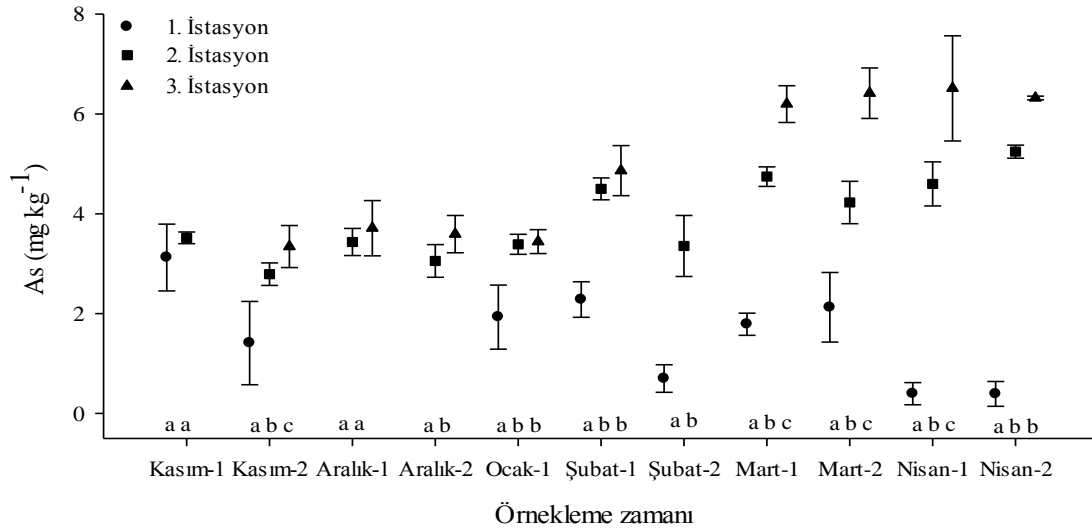
Şekil 10. Kerevitin kas dokusundaki ortalama arsenik miktarları. Hata çubukları %95 güven aralığını belirtmektedir (n≥3). Farklı harfler (a, b, c) belli bir örnekleme zamanında istasyonlar arasındaki farkı belirtir (ANOVA, p<0.05).

Farklı dönemlerde örneklenen kerevitlerin solungaç dokularında belirlenen arsenik konsantrasyonları Şekil 11’de verilmiştir. Kerevitlerin solungaç dokularındaki arsenik miktarının 1, 2, ve 3. istasyonlarda sırasıyla, en yüksek 8.70 mg kg⁻¹, 5.72 mg kg⁻¹ ve 3.75 mg kg⁻¹, en düşük ise 1.76 mg kg⁻¹, 4.09 mg kg⁻¹, ve 0.612 mg kg⁻¹ olduğu saptanmıştır. Solungaç dokularında belirlenen arsenik konsantrasyonlarındaki değişimler, istatistiksel olarak incelendiğinde istasyonlara göre ve dönemsel farklılıkların anlamlı olduğu görülmüştür (p<0.05, Şekil 11).



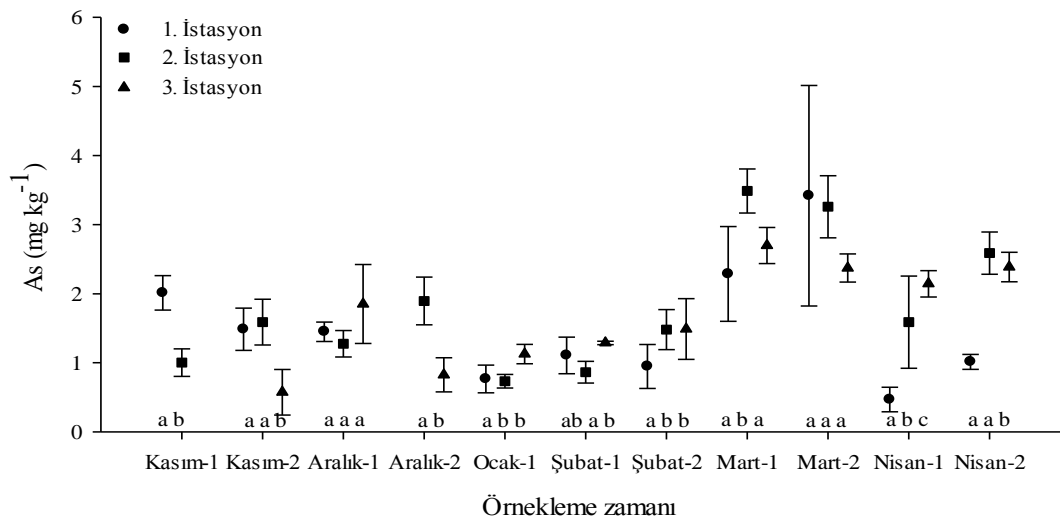
Şekil 11. Kerevitin solungaç dokusundaki ortalama arsenik miktarları. Hata çubukları %95 güven aralığını belirtmektedir (n≥3). Farklı harfler (a, b, c) belli bir örnekleme zamanında istasyonlar arasındaki farkı belirtir (p<0.05).

Çalışmada örneklenen kerevitlerin hepatopankreas dokularında belirlenen arsenik değerleri Şekil 12’de verilmiştir. Hepatopankreas dokusundaki en yüksek arsenik miktarı Nisan-1 döneminde 3. istasyonda 6.78 mg kg⁻¹ ve en düşük değer ise yine aynı dönemde 1. istasyonda 0.18 mg kg⁻¹ olarak ölçülmüştür. İstasyonlardan örneklenen kerevitlerin hepatopankreas dokusundaki arsenik konsantrasyonlarının ortalaması hesaplandığında 1, 2, ve 3. istasyonlarda bu değerlerin sırasıyla 1.51±0.95, 3.85±0.76, 4.47±1.29 mg kg⁻¹ olduğu tespit edilmiştir. Bu dokulardaki arsenik konsantrasyonlarının, zamansal ve alansal değişimlerinin istatistiksel olarak önemli olduğu saptanmıştır (p<0.05).



Şekil 12. Kerevitin hepatopankreas dokusundaki ortalama arsenik miktarları. Hata çubukları %95 güven aralığını belirtmektedir ($n \geq 3$). Farklı harfler (a, b, c) belli bir örnekleme zamanında istasyonlar arasındaki farkı belirtir ($p < 0.05$).

Araştırma boyunca üç farklı örnekleme noktasından alınan kerevitlerin dış iskelet dokusunda bulunan arsenik miktarının 1, 2, ve 3. istasyonlar için sırasıyla 0.07-4.10 mg kg⁻¹, 0.15-4.35 mg kg⁻¹, 0.44-2.92 mg kg⁻¹ arasında değiştiği tespit edilmiştir. Bu istasyonlardan örneklenen kerevitlerin dış iskeletteki arsenik konsantrasyonları zamansal ve bölgesel olarak karşılaştırılıp incelendiğinde ortaya çıkan farklılıkların istatistiksel olarak önemli olduğu saptanmıştır ($p < 0.05$, Şekil 13).



Şekil 13. Kerevitin dış iskelet dokusundaki ortalama arsenik miktarları. Hata çubukları %95 güven aralığını belirtmektedir ($n \geq 3$). Farklı harfler (a, b, c) belli bir örnekleme zamanında istasyonlar arasındaki farkı belirtir ($p < 0.05$).

Çalışmada toplanan kerevit örneklerinin dokularında ayrıca Cd, Cu, Pb ve Zn konsantrasyonları da belirlenmiş ve bunların ortalamaları Tablo 7’de verilmiştir. Farklı üç istasyondan değişik zamanlarda alınan kerevit örneklerinin kas (K), solungaç (S), hepatopankreas (H), dış iskelet (D)’lerinde, kadmiyum konsantrasyonunun sırasıyla, 0.01-0.14 mg kg⁻¹, 0.01-0.77 mg kg⁻¹, 0.02-1.54 mg kg⁻¹ ve 0.01-0.13 mg kg⁻¹ arasında değiştiği belirlenmiştir. Aynı örneklerin K, S, H, D dokularında Cu miktarının ise sırasıyla, 19.77-51.77 mg kg⁻¹, 0.15-338.52 mg kg⁻¹, 3.40-31.29 mg kg⁻¹, 6.69-38.6 mg kg⁻¹ arasında dağılım gösterdiği saptanmıştır. Kurşun konsantrasyonlarının kerevitin farklı dokularındaki dağılımları incelendiğinde, bu dokularda en yüksek ve en düşük değerlerin K için 0.04-7.11 mg kg⁻¹, S için 0.02-17.25 mg kg⁻¹, H için 0.17-20.21 mg kg⁻¹ ve D için 0.05-3.56 mg kg⁻¹ arasında olduğu tespit edilmiştir. Aynı dokularda Zn konsantrasyonlarının ise sırasıyla 2.63-78.55 mg kg⁻¹, 3.28-252.02 mg kg⁻¹; 4.87-206.32 mg kg⁻¹; 4.79-55.22 mg kg⁻¹ aralığında dağılım gösterdiği saptanmıştır. Kerevitlerin K, S, H, D dokularındaki metal konsantrasyonları incelendiğinde, istasyonlara göre önemli fark bulunmazken, organlara göre metal konsantrasyonu değişimlerinin istatistiksel açıdan anlamlı olduğu tespit edilmiştir (p<0.05).

Tablo 7. Kerevitlerin dokularındaki metal miktarları

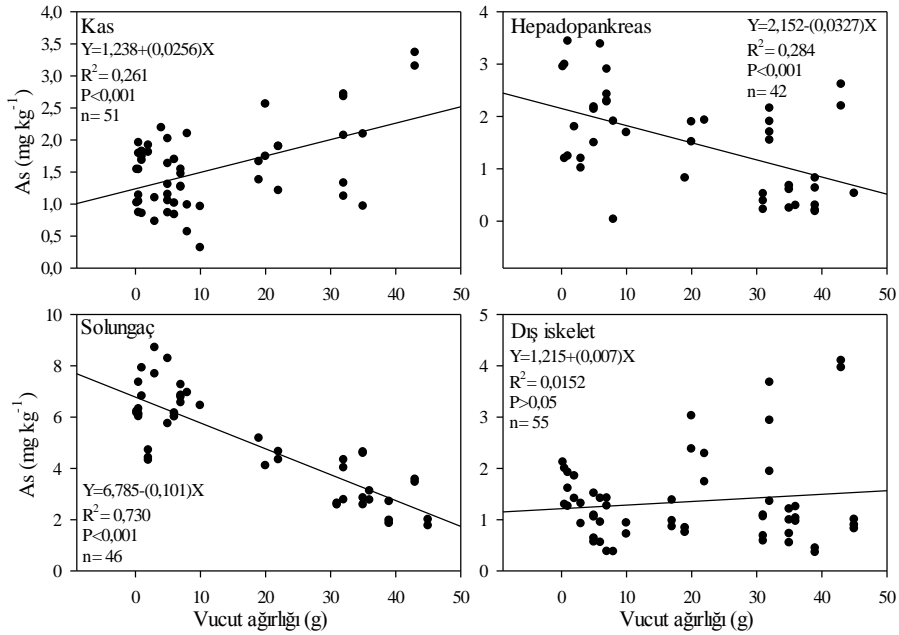
		N	1. İstasyon	2. İstasyon	3. İstasyon
Hepatopankreas	Cd	52	a0.43±0.26	a0.65±0.40	a0.22±0.14
	Cu	51	b23.95±12.98	bc18.46±6.46	ac21.14±19.55
	Pb	53	a10.03±4.88	a9.74±4.08	a9.15±4.38
	Zn	42	a58.20±22.90	a100.89±45.75	a86.69±41.71
Solungaç	Cd	37	b0.23±0.13	c0.23±0.19	a0.15±0.10
	Cu	35	a204.18±92.59	a171.36±98.09	b161.92±90.93
	Pb	40	b8.65±4.71	a7.77±4.04	a7.26±0.62
	Zn	43	b112.75±95.38	a93.54±64.66	a95.57±78.53
Dış iskelet	Cd	57	c0.07±0.05	b0.05±0.03	b0.06±0.04
	Cu	60	b14.97±7.85	b20.46±6.70	a11.84±4.15
	Pb	58	c1.46±0.82	b1.38±0.72	b1.18±0.70
	Zn	57	c14.98±9.15	b24.45±10.81	b14.85±7.79
Kas	Cd	61	c0.06±0.04	b0.06±0.03	b0.06±0.04
	Cu	61	b31.04±7.49	c34.28±6.07	c23.96±5.34
	Pb	57	a4.49±2.20	b2.44±2.26	c3.56±2.51
	Zn	57	a61.60±7.01	c57.52±12.15	a58.17±9.67

*Sonnular ortalama ± standart sapma şeklinde verilmiştir.

a, b, c farklı harfler metal derişimlerinin organlar arasındaki istatistiksel farkı belirtir (p<0.05).

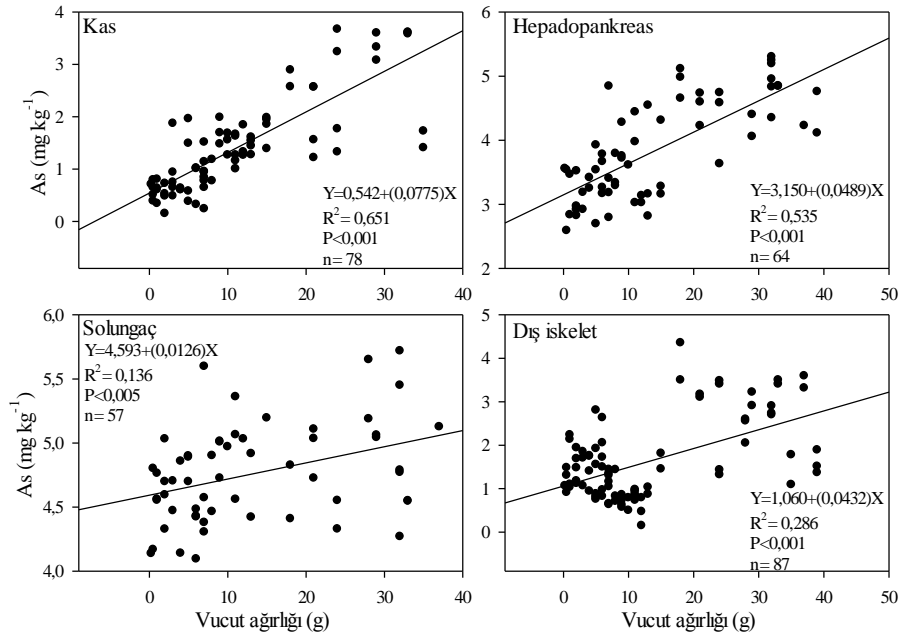
3.6. Kerevit Dokularındaki Arsenik Derişimi ile Ağırlık Artışı İlişkisi

İncelenen kerevitlerin ağırlık artışları ile dokularında belirlenen arsenik birikimi arasındaki ilişkiyi ortaya koymak için gerçekleştirilen basit doğrusal regresyon analizinin sonuçları Şekil 14, 15 ve 16'da verilmiştir. Sonuçlara göre birinci istasyondan örneklenen kerevitlerin kas dokusunda tespit edilen arsenik miktarının, kerevitlerin ağırlık artışı ile pozitif bir ilişkisinin olduğu, yani ağırlık artışı ile beraber kas dokusundaki arsenik miktarının da arttığı saptanmıştır ($p < 0.001$). Kerevitlerin dış iskelet dokusunda bulunan arseniğin de ağırlık artışıyla birlikte arttığı, fakat bunun istatistiksel olarak anlamlı olmadığı belirlenmiştir. Aynı istasyondan örneklenen kerevitlerin hepatopankreas ve solungaç dokularındaki arsenik konsantrasyonlarının ise, boy artışı ile negatif ilişkili olduğu ve bu ilişkinin de önemli bulunduğu tespit edilmiştir ($p < 0.001$, Şekil 14).



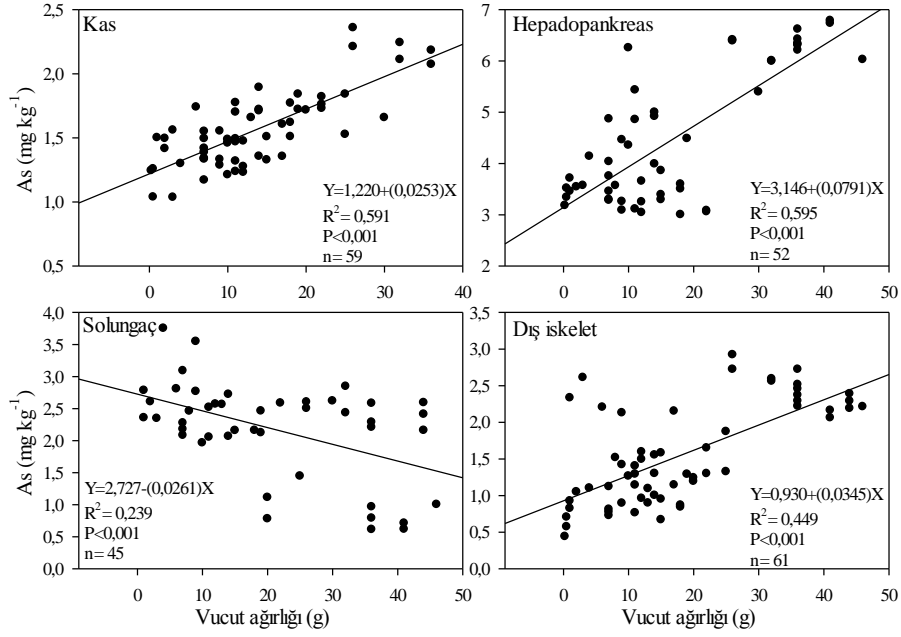
Şekil 14. Birinci istasyondan örneklenen kerevit dokularındaki arsenik miktarı ile vücut ağırlıklarının ilişkisi

İkinci istasyondan örneklenen kerevit dokularındaki arsenik miktarı ile kerevit ağırlıkları arasındaki ilişki Şekil 15’te gösterilmiştir. Sonuçlara göre, tüm dokulardaki arsenik birikimi ile kerevitlerin ağırlık artışı arasında istatistiksel açıdan pozitif ve önemli bir ilişki olduğu saptanmıştır ($p<0.001$). İlişkilerin derecelerine bakıldığında, kas dokusu ($R^2=0.65$)> hepatopankreas ($R^2=0.54$)>dış iskelet ($R^2=0.29$)>solungaç ($R^2=0.14$) şeklinde bir sıralamanın olduğu görülmektedir.



Şekil 15. İkinci istasyondan örneklenen kerevit dokularındaki arsenik miktarı ile vücut ağırlıklarının ilişkisi

Bir diğer istasyon olan 3. istasyondan alınan kerevit örneklerinin ağırlıkları ile dokularında ölçülen arsenik miktarları arasındaki ilişkiyi gösteren regresyon analizinin sonuçları Şekil 16’da verilmiştir. Kas, hepatopankreas ve dış iskelet dokularında biriken arsenik ile kerevit ağırlıkları arasında önemli pozitif ve lineer bir ilişki tespit edilmiştir ($p<0.001$). Bu ilişkinin, kas dokusunda %59, hepatopankreas dokusunda %60, dış iskelet dokusunda ise %45 düzeyinde olduğu hesaplanmıştır. Kerevitlerin solungaç dokularındaki arsenik konsantrasyonu ve ağırlıkları arasında ise negatif yönde ve önemli ($R^2=0.24$) bir ilişki saptanmıştır ($p<0.001$).



Şekil 16. Üçüncü istasyondan örneklenen kerevit dokularındaki arsenik miktarı ile vücut ağırlıklarının ilişkisi

3.7. Çalışmada Ölçülen Bazı Değişkenler Arasındaki İlişkiler

Tüm istasyonlardan örneklenen su, sediman, vejetasyon ve kerevit dokularında ölçülen parametreler arasındaki ilişkinin tespiti için, korelasyon analizi uygulanmış ve sonuçlar tüm istasyonlar için ayrı ayrı Tablo 8, 9 ve 10'da belirtilmiştir. Bu tablolar incelendiğinde, birçok parametrenin birbiriyle pozitif veya negatif yönde önemli derecede ilişkili olduğu tespit edilmiştir ($p<0.05$). Korelasyon sonuçlarına göre, kerevitlerin kas dokularındaki arsenik derişimi ile çevresel parametreler arasındaki ilişkiler incelendiğinde, birinci istasyonda, arsenik miktarı ile kristal demir ve organik madde arasında negatif, amorf demir ile ise pozitif bir korelasyonun olduğu belirlenmiştir ($p<0.01$, Tablo 8). Kerevitlerin kas dokularındaki arsenik derişimi ile ikinci istasyonda ölçülen organik madde, redoks potansiyeli ve kristal demir değerleri, üçüncü istasyonda belirlenen As_{sed} , pH ve kristal demir düzeyleri arasında negatif ve önemli bir ilişkinin olduğu saptanmıştır ($p<0.05$, Tablo 9-10).

Tablo 8. Birinci istasyonda ölçülen parametreler arası korelasyon sonuçları

	As _{su}	As _{sed}	Cd _{sed}	Cu _{sed}	Pb _{sed}	Ni _{sed}	P _{sed}	Se _{sed}	Zn _{sed}	pH _{sed}	ORP _{sed}	OM	Amorf Fe	Kristal Fe	As _{kas}
AS _{bitki}	0.380	0.209	-0.431	0.302	-0.142	0.539	0.182	-0.169	0.125	*-0.595	-0.315	0.099	-0.036	*-0.579	0.405
AS _{su}		0.359	*-0.703	0.351	-0.603*	0.579*	*0.639	*-0.584	0.062	** -0.661	-0.034	0.087	-0.054	-0.258	0.049
AS _{sed}			0.303	-0.088	0.490	-0.108	*-0.310	0.455	0.320	**0.721	0.250	0.357	0.267	-0.338	0.277
Cd _{sed}				0.433	0.481	-0.484	-0.376	0.051	-0.071	-0.548	0.219	0.055	-0.058	0.217	-0.096
Cu _{sed}					-0.305	0.150	0.454	-0.360	0.123	0.359	0.197	-0.031	0.021	-0.405	0.422
Pb _{sed}						0.003	** -0.961	**0.853	0.429	*-0.715	-0.476	-0.020	-0.219	0.237	-0.078
Ni _{sed}							**0.841	0.097	0.506	0.426	-0.507	0.114	** -0.723	-0.058	-0.261
P _{sed}								** -0.870	-0.325	*0.641	*0.520	0.108	0.271	-0.378	0.203
Se _{sed}									0.425	*-0.598	-0.254	0.281	-0.202	0.174	-0.139
Zn _{sed}										-0.120	-0.098	0.233	-0.137	-0.083	0.053
pH _{sed}											0.109	-0.109	0.018	0.311	0.208
ORP _{sed}												0.208	**0.688	0.473	0.474
OM _{sed}													0.026	-0.361	-0.441
Amorf Fe														*-0.577	**0.760
Kristal Fe															** -0.863

*p<0.05

**p<0.01

Tablo 9. İkinci istasyonda ölçülen parametreler arası korelasyon sonuçları

	As _{çeltik}	As _{su}	As _{sed}	Cd _{sed}	Cu _{sed}	Pb _{sed}	Ni _{sed}	P _{sed}	Se _{sed}	Zn _{sed}	pH _{sed}	ORP _{sed}	OM	Amorf Fe	Kristal Fe	As _{kas}
AS _{pirinç}	0.670	0.466	0.624	0.132	0.489	*-0.754	0.525	0.642	-0.453	-0.637	-0.589	*-0.776	*0.831	-0.540	-0.619	0.438
AS _{çeltik}		0.550	**0.833	-0.671	*0.636	**0.809	-0.195	0.536	**0.832	*-0.595	-0.684	-0.208	0.164	**0.732	-0.540	0.173
AS _{su}			0.338	-0.386	-0.087	-0.126	*-0.742	0.067	-0.444	0.194	-0.263	-0.299	-0.187	0.158	0.096	-0.012
AS _{sed}				**0.913	-0.488	**0.909	0.244	0.442	**0.941	*0.522	0.043	-0.052	0.010	*0.610	-0.124	-0.141
Cd _{sed}					0.314	-0.398	0.409	*0.828	0.522	0.592	-0.603	*0.725	0.536	0.652	0.577	-0.464
Cu _{sed}						*-0.633	-0.321	0.597	*-0.562	*-0.616	-0.227	**0.709	**0.695	*-0.561	*0.613	-0.464
Pb _{sed}							**0.854	-0.071	**0.877	*0.618	0.372	-0.343	-0.174	*0.587	-0.354	-0.042
Ni _{sed}								0.252	*0.779	0.085	-0.661	0.033	-0.532	0.032	-0.210	0.616
P _{sed}									0.288	0.377	**0.759	*0.752	0.447	*0.707	**0.850	-0.508
Se _{sed}										*0.530	0.027	-0.135	-0.110	0.512	-0.269	-0.004
Zn _{sed}											0.058	*-0.601	*-0.615	**0.741	-0.305	0.290
pH _{sed}												*0.528	-0.149	0.775	*0.623	0.076
ORP _{sed}													**0.914	0.619	**0.850	**0.748
OM _{sed}														-0.388	**0.726	**0.877
Amorf Fe															-0.026	0.098
Kristal Fe																**0.733

*p<0.05

**p<0.01

Tablo 10. Üçüncü istasyonda ölçülen parametreler arası korelasyon sonuçları

	As _{çeltik}	As _{su}	As _{sed}	Cd _{sed}	Cu _{sed}	Pb _{sed}	Ni _{sed}	P _{sed}	Se _{sed}	Zn _{sed}	pH _{sed}	ORP _{sed}	OM	Amorf Fe	Kristal Fe	As _{kas}
AS _{pirinç}	0.245	*0.740	0.229	-0.064	-0.509	-0.334	-0.688	0.247	** -0.833	* -0.701	-0.609	* -0.795	** -0.881	-0.641	-0.599	0.122
AS _{çeltik}		0.513	0.319	0.262	-0.121	-0.403	-0.156	0.084	-0.306	0.199	-0.652	-0.223	-0.051	-0.609	-0.554	0.422
AS _{su}			0.60	0.032	0.320	0.377	0.497	0.058	0.364	-0.001	-0.172	-0.444	0.060	*0.524	0.417	-0.358
AS _{sed}				-0.550	*0.622	**0.704	*0.721	-0.284	0.489	-0.417	**0.791	-0.161	0.158	0.538	0.330	* -0.558
Cd _{sed}					-0.381	-0.594	-0.699	*0.638	0.170	0.507	-0.147	0.127	0.403	0.541	-0.304	0.499
Cu _{sed}						**0.819	*0.674	-0.318	**0.719	** -0.655	*0.559	-0.133	0.121	-0.064	*0.636	-0.469
Pb _{sed}							**0.903	-0.225	*0.639	* -0.591	0.490	-0.047	0.020	0.023	*0.542	-0.510
Ni _{sed}								-0.527	0.582	0.052	*0.672	** -0.861	0.169	-0.155	*0.647	* -0.722
P _{sed}									0.134	*0.602	-0.023	0.094	0.511	0.272	-0.005	0.215
Se _{sed}										-0.129	*0.626	-0.315	0.415	0.287	**0.705	-0.450
Zn _{sed}											0.006	-0.426	0.469	0.176	-0.087	0.265
pH _{sed}												0.584	**0.671	0.534	*0.623	* -0.592
ORP _{sed}													-0.472	*0.550	*0.796	0.280
OM _{sed}														-0.142	*0.535	-0.292
Amorf Fe															-0.183	0.219
Kristal Fe																** -0.730

*p<0.05

**p<0.01

Belirlenen istasyonlarda örneklenen kerevitlerin kas dokularında biriken arsenik ile bu birikime etki eden parametrelerin tespiti için aşamalı çoklu doğrusal regresyon analizi yapılmıştır. Bu analizde bağımlı değişken olarak kas dokularındaki arsenik, bağımsız değişken olarak da ölçülen diğer parametreler (pH, redoks potansiyeli, AS_{su} , $AS_{pirinç}$ vb.) kullanılmıştır. Analiz sonucunda kerevitlerin kas dokularındaki arsenik miktarına etki eden istatistiki olarak en önemli parametreler ($p < 0.01$) ve bu parametrelerden oluşan denklemler Tablo 11’de verilmiştir. Kristal demirin tüm istasyonlar için en önemli yordayıcı değişken olduğu ve kas dokularındaki arsenik varyansını tek başına 1, 2, ve 3. istasyonlarda sırasıyla %75, %46, %31 oranında açıkladığı ortaya konulmuştur. Ayrıca birinci istasyon için etkili diğer değişkenlerin amorf demir ve organik madde olduğu ve bu parametrelerin bağımlı değişken varyansını %95 oranında açıkladığı belirlenmiştir (Tablo 11). İkinci istasyon için en önemli diğer yordayıcı değişkenlerin ise $AS_{çeltik}$ ve $AS_{pirinç}$ olduğu ve AS_{kas} varyansını %95 oranında açıkladığı tespit edilmiştir.

Tablo 11. Aşamalı doğrusal regresyon model özetleri

No	Model	Çoklu doğrusal denklemler	R ²	S.H.
1	1	$AS_{kas} = 13.321 - 5.169$ (Kristal Fe)	0.75	0.24
	2	$AS_{kas} = 6.263 - 3.811$ (Kristal Fe) + 1.191 (Amorf Fe)	0.85	0.19
	3	$AS_{kas} = 9.363 - 4.755$ (Kristal Fe) + 1.012 (Amorf Fe) - 1.018 (OM)	0.95	0.16
2	1	$AS_{kas} = -2.166 + 0.529$ Kristal Fe)	0.46	0.08
	2	$AS_{kas} = -2.253 + 0.436$ (Kristal Fe) + 0.109 ($AS_{çeltik}$)	0.75	0.06
	3	$AS_{kas} = -2.629 + 0.773$ (Kristal Fe) + 0.201 ($AS_{çeltik}$) - 3.297 ($AS_{pirinç}$)	0.95	0.03
3	1	$AS_{kas} = 8.019 - 1.752$ (Kristal Fe)	0.31	0.19

S.H.= Standart Hata

Aşamalı çoklu doğrusal regresyon analizine ek olarak değişkenler arasındaki ilişkiyi belirlemek ve bu değişkenlerin gruplandırılarak azaltılmasına yardımcı olmak için yapılan faktör analizinin sonuçları Tablo 12’de verilmiştir. Analiz sonucunda değişkenlerin 3 farklı faktör gurubu oluşturduğu ve bu faktörlerin AS_{kas} varyansını %73.30 oranında açıkladığı hesaplanmıştır. Çoklu doğrusal regresyon analizinde olduğu gibi faktör analizinde de en etkili parametrelerin kristal ve amorf demir olduğu görülmüştür.

Tablo 12. Faktör analiz sonuçları

Değişkenler	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3
Amorf Fe	0.884		
Kristal Fe	0.817		
pH	0.761		
AS _(ot, pirinç ve çeltik)		0.736	
AS _{Su}		0.653	
AS _{Sediman}			0.844
OM			0.637
Toplam Özdeğer	3.135	1.468	1.261
Kümülatif varyans (%)	39.182	57.527	73.295

Ekstraksiyon metodu olarak Temel Bileşenler Analizi kullanılmıştır. Varimax dik döndürme uygulanmıştır.

3.8. Akümülayon Faktörleri

Kerevit dokularında ve örnekleme istasyonlarından alınan pirinç, çeltik ve doğal vejetasyondaki (ot) biyoakümülayon faktörlerinin (BAF) ortalama, en yüksek ve en düşük değerleri Tablo 13 ve 14'te verilmiştir. Tablo 13 incelendiğinde en yüksek ortalama biyoakümülayon faktörünün 2. istasyondan örneklenen kerevitlerin solungaçlarında 0.50 olarak belirlendiği görülmektedir. En düşük BAF değeri ise yine aynı istasyondan alınan kerevitlerin kas dokusunda 0.08 olarak saptanmıştır.

Tablo 13. Kerevit dokularında biyoakümülayon faktörü (BAF)

	1. istasyon	2. istasyon	3. istasyon
Kas	(0.12) 0.06-0.25	(0.08) 0.03-0.13	(0.12) 0.05-0.29
Solungaç	(0.41) 0.09-1.05	(0.50) 0.16-2.09	(0.24) 0.04-0.97
Hepatopankreas	(0.10) 0.01-0.27	(0.41) 0.12-1.99	(0.15) 0.01-0.45
Dış iskelet	(0.10) 0.02-0.34	(0.19) 0.04-0.98	(0.21) 0.02-0.97

Ortalama BAF parantez içinde verilmiştir.

İstasyonlardan örneklenen vejetasyonda BAF incelendiğinde en yüksek biyoakümülyasyon faktörünün 1. istasyondan örneklenen doğal vejetasyonda (ot) 0.58, en düşük BAF değerinin ise 3. istasyondan alınan pirinç örneklerinde 0.01 olduğu hesaplanmıştır.

Tablo 14. Vejetasyon örneklerinde biyoakümülyasyon faktörü (BAF)

	1. istasyon	2. istasyon	3. istasyon
Pirinç	-	(0.03) 0.02-0.05	(0.02) 0.01-0.02
Çeltik	-	(0.27) 0.16-0.49	(0.24) 0.16-0.34
Doğal bitki	(0.31) 0.18-0.58	-	-

Ortalama BAF parantez içinde verilmiştir.

Kerevit dokularındaki biyomagnifikasyon faktör sonuçları Tablo 15'te verilmiştir. Sonuçlara göre en düşük BMF'nin 2. istasyondan örneklenen kerevitlerin kas dokusunda (0.20), en yüksek BMF'nin ise 1. istasyondan toplanan kerevitlerin solungaç dokusunda (1.41) olduğu belirlenmiştir (Tablo 15).

Tablo 15. Kerevit dokularındaki biyomagnifikasyon faktörü (BMF)

	1. istasyon	2. istasyon	3. istasyon
Kas	(0.31) 0.23-0.38	(0.20) 0.14-0.34	(0.35) 0.28-0.42
Solungaç	(1.44) 1.07-1.81	(1.18) 1.02-1.27	(0.61) 0.55-0.74
Hepatopankreas	(0.37) 0.28-0.45	(0.81) 0.68-0.96	(0.94) 0.78-1.33
Dış iskelet	(0.24) 0.19-0.29	(0.35) 0.19-0.43	(0.28) 0.13-0.39

Ortalama BMF parantez içinde verilmiştir.

3.9. Sağlık Risk İndeksi (SRİ)

Çalışmamızda SRİ insanlar tarafından tüketilen pirinç ve kerevitlerin kas dokusunda bulunan arsenik derişimleri kullanılarak hesaplanmıştır (Formül 10). Yapılan hesaplamada pirinç ve kerevitin kas dokusu için SRİ değerlerinin sırasıyla 0.24-0.29 ile 0.008-0.19

arasında değiştiği ve bu değerlerin SRİ kritik değeri olan “1”den küçük olduğu belirlenmiştir.

3.10. Arsenik Adsorpsiyon-Desorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon ve desorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi için kullanılan sedimanların fiziko-kimyasal özelliklerine ait ölçülen değerler Tablo 16’da verilmiştir. Örneklenen sedimanlardaki pH değerlerinin 6.93 ile 7.19, redoks potansiyel düzeylerinin ise -149 ile -66 (mV) arasında değiştiği tespit edilmiştir. Bu örneklerde belirlenen en dşuk organik madde oranının %2.1 ve en yüksek organik madde oranının ise %2.35 olduğu saptanmıştır. Arsenik konsantrasyonunun ise adsorpsiyon ve desorpsiyon kinetiğini saptamak için kullanılan sedimanlarda 6.84 mg kg⁻¹ ile 27.24 mg kg⁻¹ arasında değiştiği belirlenmiştir. Bu sedimanlarda amorf demir ve alüminyum miktarının sırasıyla en dşuk 3.16 g kg⁻¹ ve 0.23 g kg⁻¹, en yüksek ise 5.13 g kg⁻¹ ve 0.33 g kg⁻¹ olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca aynı örneklerde kristal demir ve alüminyum konsantrasyonları belirlenmiş olup, bunların sırasıyla 2.21-3.9 g kg⁻¹ ve 0.82-1.08 g kg⁻¹ arasında değişim gösterdiği saptanmıştır. Bu sedimanların tekstür yapısının %8-10 kum, %69-73 silt ve %17-23’ünün ise kil olduğu hesaplanmıştır (Tablo 16).

Tablo 16. Sediman rneklerinin fiziko-kimyasal zellikleri

		1. İstasyon	2. İstasyon	3. İstasyon
pH		7.11	7.17	6.94
ORP	(mV)	-82.4	-67.6	-146.1
OM	(%)	2.32	2.11	2.15
As	mg kg ⁻¹	23.72	25.87	7.38
Amorf Fe	g kg ⁻¹	4.98	3.96	3.30
Amorf Al	g kg ⁻¹	0.28	0.34	0.24
Kristal Fe	g kg ⁻¹	3.50	3.90	2.29
Kristal Al	g kg ⁻¹	0.92	1.07	0.82
Kum	(%)	8	10	9
Silt	(%)	69	73	72
Kil	(%)	23	17	19

Adsorpsiyon izoterminin belirlenmesi için örneklenen sedimanlarda Freundlich sabiti değerlerinin (K) birinci istasyon için 186.896, ikinci istasyon için 187.542 ve üçüncü istasyon için 188.148 L kg⁻¹ (ortalama 187.53) olduğu saptanmıştır. (Tablo 17). K değerlerinin, amorf alüminyum (r=0.99), kristal demir (r= 0.96) ve kristal alüminyum

($r= 0.98$) değerleri ile pozitif korelasyon gösterdiği belirlenmiştir (Tablo 18). Diğer bir Freundlich izoterm parametresi olan $1/n$ değerlerinin 1, 2 ve 3. istasyonlardan örneklenen sedimanlar sırasıyla 0.605, 0.553 ve 0.656 olduğu tespit edilmiştir. Sediman adsorpsiyonunu etkileyen en önemli parametrelerden olan amorf ve kristal demir ve alüminyum miktarları ile $1/n$ değerleri arasında pozitif bir korelasyonun (sırasıyla $r^2=0.75, 0.87, 0.98, 0.79$) olduğu belirlenmiştir (Tablo 18).

Tablo 17. Sediman örneklerinde Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri

İstasyonlar	Langmuir izoterm			Freundlich izoterm		
	a^a	b^b	r^2	K^c	$1/n^d$	r^2
1	1428.571	0.077	*0.888	186.896	0.605	*0.966
2	1428.571	0.086	*0.907	187.542	0.653	*0.963
3	1428.571	0.080	*0.894	188.148	0.656	*0.959

* İstatistiksel önem seviyesi %5'i belirtmektedir.

^a a: En yüksek adsorpsiyon kapasitesi (mg kg^{-1})

^b b: Langmuir adsorpsiyon sabiti (L mg^{-1})

^c K: Freundlich sabiti (L kg^{-1}).

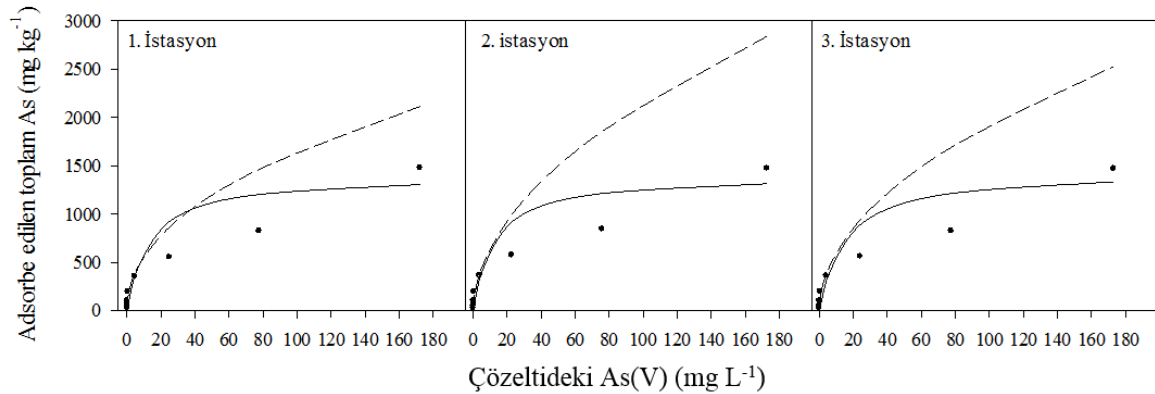
^d $1/n$: Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesi

Sediman örneklerindeki adsorpsiyon izotermine belirlenmesinde Langmuir izoterm denklemi kullanılmıştır. Bu denkleme göre; hesaplanan en yüksek adsorpsiyon kapasitesi tüm istasyonlar için $1428.571 \text{ mg kg}^{-1}$ olarak belirlenmiştir (Tablo 17). En yüksek adsorpsiyon kapasitesi değerleri (a) ile organik madde ($r=0.93$), amorf demir ($r=0.91$), amorf alüminyum ($r= 0.89$), kristal demir ($r=0.91$), kristal alüminyum ($r=0.82$) ve kil ($r=0.79$) miktarları arasında pozitif güçlü bir korelasyonun varlığı tespit edilmiştir (Tablo 18). Langmuir adsorpsiyon sabiti değerlerinin (b) ise 1, 2 ve 3. istasyonlardan örneklenen sedimanlar için sırasıyla 0.077, 0.086, 0.080 olduğu saptanmıştır (Tablo 17). Bu değerler (b) ile organik madde ($r= 0.85$), amorf demir ($r=0.99$), kristal demir ($r=0.61$) ve silt ($r= 0.79$) arasında pozitif güçlü bir korelasyonun bulunduğu belirlenmiştir (Tablo 18).

Tablo 18. Sediman parametreleri ile Langmuir ve Freundlich izoterm parametrelerinin korelasyonu

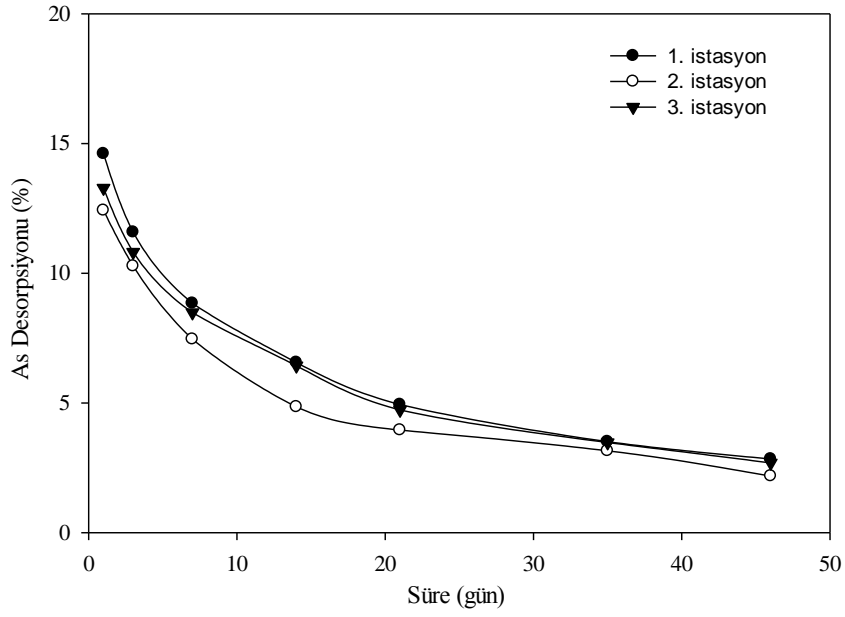
	Eh	OM	As	Amorf Fe	Amorf Al	Krsital Fe	Krsital Al	Clay	a	b	K	1/n
pH	0.99	0.12	0.97	0.62	0.94	0.99	0.89	0.11	0.02	0.62	0.96	0.98
Eh		0.17	0.98	0.67	0.96	0.99	0.85	0.13	0.01	0.66	0.95	0.99
OM			0.23	0.83	-0.20	0.11	-0.38	0.93	0.93	0.85	-0.16	0.29
As				0.71	0.88	0.97	0.79	0.21	0.86	0.70	0.91	0.98
Amorf Fe					0.37	0.62	0.13	0.73	0.91	0.99	0.40	0.75
Amorf Al						0.94	0.96	-0.23	0.89	0.34	0.99	0.87
Krsital Fe							0.89	0.08	0.91	0.61	0.96	0.98
Krsital Al								-0.27	0.82	0.12	0.98	0.79
Silt								0.88	0.79	-0.16	0.25	
a									-0.26	0.11	-0.04	
b										0.39	0.75	
K											0.90	

Freundlich ve Langmuir izoterm denklemleri kullanılarak hesaplanan ve adsorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen veriler Şekil 17’de gösterilmiştir.



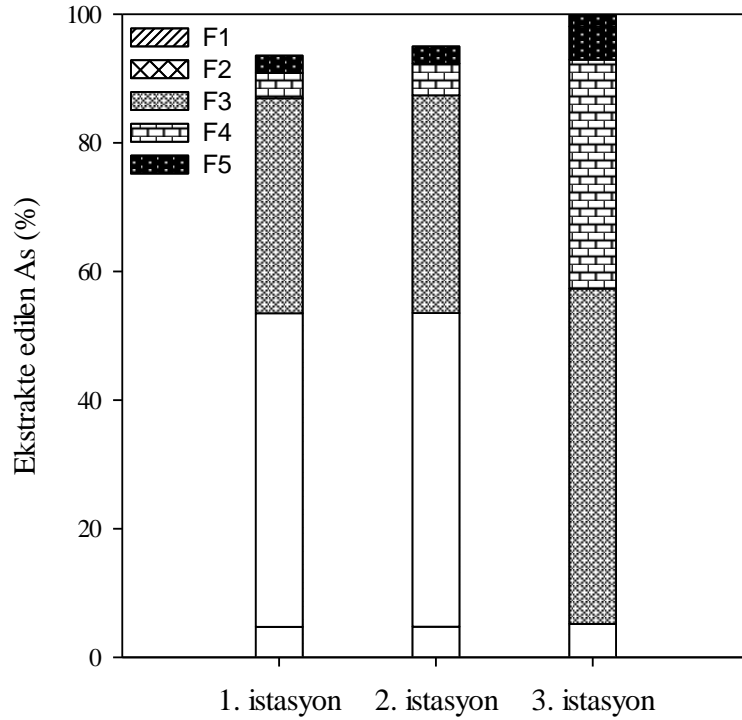
Şekil 17. Sediman örneklerinde arsenik adsorpsiyon izoterm ve deney sonuçları. ●: deney sonuçları, kesikli çizgi Freundlich, devamlı çizgi Langmuir izoterm sonuçlarını belirtir.

Çalışmada, sediman örneklerinde yapılan desorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen veriler Şekil 18’de verilmiştir. Şekil 18 incelendiğinde 1, 2, ve 3. istasyonlardan alınan sediman örneklerinde süreye bağlı desorpsiyon sonucu, arsenik değerlerinin sırasıyla 81.51 mg L⁻¹’den 15.81 mg L⁻¹, 74.23 mg L⁻¹’den 13.03 mg L⁻¹’ye, 76.92 mg L⁻¹’den 15.55 mg L⁻¹’ye düştüğü belirlenmiştir (Şekil 18).



Şekil 18. Sediman örneklerinde arsenik desorpsiyonu

Desorpsiyon deneylerinden sonra sedimanda kalan arseniğin fraksiyonları belirlenmiş olup elde edilen sonuçlar Şekil 19'da verilmiştir. Tüm fraksiyonlar için toplam arsenik geri kazanım oranının %93.59 ile %99.82 arasında değiştiği hesaplanmıştır. Analiz sonuçlarına göre desorpsiyon sonrasında sedimandaki baskın fraksiyonun, spesifik adsorbe arsenik (F2, %48.79-52.17) olduğu, bunu amorf alüminyum ve demir (F3, %33.41-34.61), spesifik olmayan adsorbe arsenik (F1, %4.74-5.18), kristal alüminyum ve demir (F4, %3.93-5.15) ve kalıntı (F5, %2.64-2.71) fazlarının izlediği tespit edilmiştir.

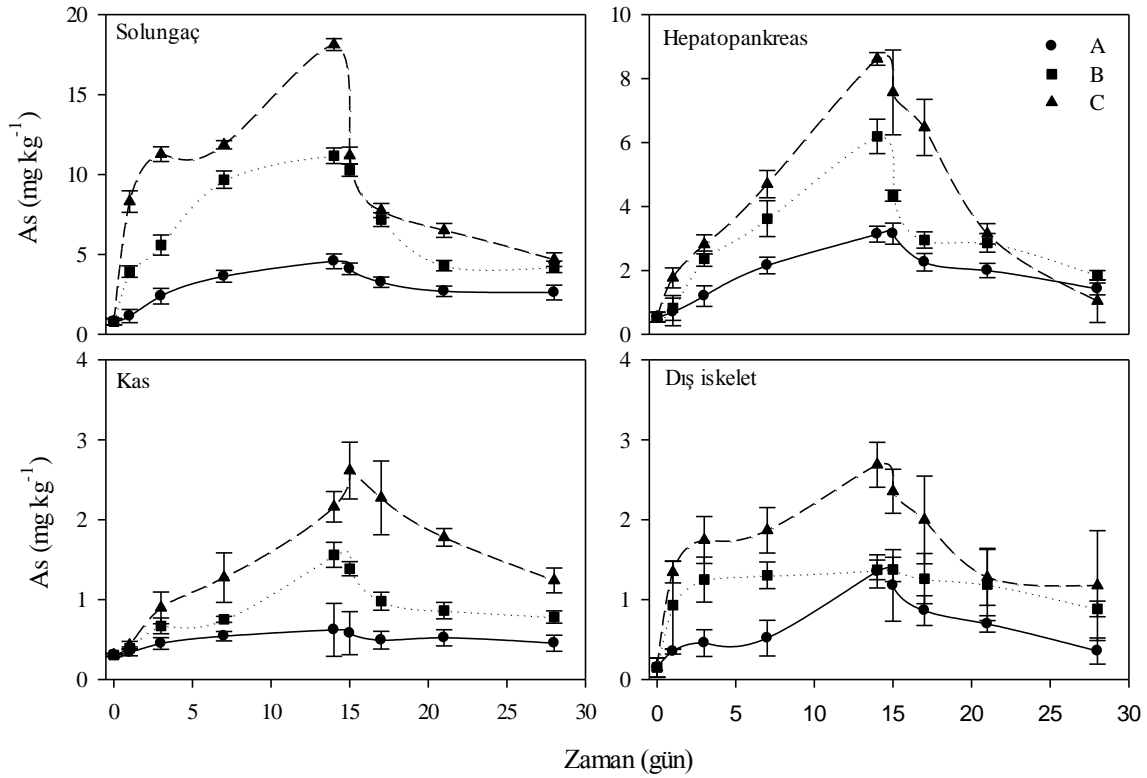


Şekil 19. Desorpsiyon sonrası sediman örneklerinde arsenik fraksiyonları. F1: spesifik olmayan adsorbe, F2: spesifik adsorbe, F3: Amorf Al Fe, F4: Krsital Al ve Fe, F5: Kalıntı (Wenzel vd., 2001).

3.11. Arseniğin Kerevit Dokularında Birikimi ve Dokulardan Eliminasyonu

Arseniğin kerevit dokularında akümülyasyonu ve eliminasyonu sürecinde su sıcaklığının ve pH değerlerinin sırasıyla 20.8-21.2 °C ve 7.16-7.21 arasında değiştiği ancak bu değişimlerin istatistiksel açıdan anlamlı olmadığı belirlenmiştir. Kullanılan kerevitlerin ağırlıklarının ortalama olarak uygulama öncesinde 4.30 ± 1.58 g olduğu, 28 gün sonra 4.45 ± 1.03 g'na (n=27) ulaştığı, kontrol grubundaki kerevitlerin ağırlıklarının ise; 4.40 ± 1.86 g'dan 4.94 ± 1.54 g'a (n=12) yükseldiği saptanmıştır. Kerevitlerde 28 gün sonunda ağırlık artışı meydana gelmiş olmasına rağmen, gruplar arasında istatistiksel olarak önemli bir farkın olmadığı tespit edilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan arsenik çözeltilerinden (0.2, 0.8, 2 mg L⁻¹) alınan örneklerde, arsenik düzeyinin sırasıyla 0.19 ± 0.1 , 0.77 ± 0.2 ve 1.95 ± 0.4 mg L⁻¹, kontrol grubunda arsenik miktarının tayin sınırının altında (<2.0 µg L⁻¹) olduğu tespit edilmiştir. Deney süresince kontrol grubundan örneklenen kerevit dokularındaki arsenik konsantrasyon değişimlerinin istatistiksel olarak önemli olmadığı saptanmıştır.

Arsenik düzeyi farklı olan çözeltilere maruz bırakılan ve 1, 3, 7, 14, 15, 17, 21 ve 28. günlerde örneklenen kerevitlerin dokularında biyoakümülyasyon ve eliminasyon sırasındaki arsenik miktarı değişimleri Şekil 20’de verilmiştir. Tüm dokulardaki arsenik birikiminin biyoakümülyasyon süresince (0-14. gün) artarak 14. günde en yüksek seviyeye ulaştığı ve eliminasyon süresince (15-28. gün arasında) azaldığı tespit edilmiştir (Şekil 20). Farklı (0.2, 0.8, 2 mg L⁻¹) arsenik derişimine sahip çözeltiler içerisinde tutulan kerevitlerin sırasıyla, solungaç dokusunda 4.70 mg kg⁻¹; 11.39 mg kg⁻¹ ve 18.24 mg kg⁻¹, kas dokusunda 0.76 mg kg⁻¹, 1.61 mg kg⁻¹ ve 2.76 mg kg⁻¹, hepatopankreas dokusunda 3.27 mg kg⁻¹, 6.40 mg kg⁻¹ ve 8.71 mg kg⁻¹, iskelet dokusunda ise 1.43 mg kg⁻¹, 1.43 mg kg⁻¹ ve 2.80 mg kg⁻¹ arsenik tespit edilmiştir.



Şekil 20. Arseniğin kerevit dokularındaki birikimi ve eliminasyonu. A: 0.2 mg L⁻¹, B: 0.8 mg L⁻¹, C: 2 mg L⁻¹ arsenik çözeltilerine maruz bırakılan grupları belirtmektedir. Kerevitler 0-14. günler arasında belirtilen konsantrasyonlardaki çözeltilere, 14-28. günler arasında ise çeşme suyuna maruz bırakılmıştır. Hata çubukları %95 güven aralığını belirtmektedir (n≥3).

Değişik (0.2, 0.8, 2 mg L⁻¹) arsenik konsantrasyonlarına maruz bırakılan ve 1, 3, 7, 14. günlerde örneklenen kerevitlerin dokularındaki arsenik derişimine, sürenin ve çözelti konsantrasyonu farklılıklarının etkisi iki yönlü varyans analizi ile incelenmiştir. Bu analiz

sonucuna göre süre ve konsantrasyon farkının hem tek başına hem de birlikte olmak üzere dokulardaki arsenik birikimine etkisinin önemli olduğu saptanmıştır (Tablo 19).

Tablo 19. İki yönlü varyans analizi sonuçları

Bağımlı Değişken	Arsenik	Süre	arsenik	R ²
As solungaç	p<0.01	p<0.01	p<0.01	0.99
As kas _a	p<0.01	p<0.01	p<0.01	0.98
As hepatopankreas	p<0.01	p<0.01	p<0.01	0.99
As dış iskelet	p<0.01	p<0.01	p<0.01	0.98

^alog transformasyon uygulanmıştır.

Bağımlı değişken olarak dokulardaki arsenik miktarı, bağımsız değişken olarak ise süre (0, 1, 3, 7 ve 14. günler) ve çözeltideki konsantrasyonlar (0.2, 0.8, 2 mg L⁻¹) kullanılmıştır.

On dört gün boyunca farklı derişimlerdeki (0.2, 0.8, 2 mg L⁻¹) arsenik çözeltilerine maruz bırakılan kerevit dokuları için hesaplanan biyokonsantrasyon faktörleri, 0.2 mg L⁻¹ arsenik ihtiva eden çözeltiye maruz bırakılan kerevitler için solungaç (S) (24.06)>hepatopankreas (H) (16.50)> dış iskelet (D) (7.12)> kas (K) (3.28) olarak belirlenmiştir. Bu değerlerin 0.8 mg L⁻¹ arsenik çözeltisine maruz bırakılan kerevitler için; S (14.52)>H (8.04)>K (2.03)>D (1.78), ve 2 mg L⁻¹ arsenik çözeltisine maruz bırakılan kerevitler için ise; S (9.30)>H (4.42)>D (1.38)>K (1.11) şeklinde sıralandığı tespit edilmiştir.

4. TARTIŞMA

4.1. Su Sıcaklığı ve pH

Pirinç tarımı ve kerevit yetiştiriciliğinin birlikte yapıldığı toprak havuzlarda yerinde ölçüm ve örneklemeler yapılarak yürütülen bu çalışmada, su sıcaklığının dönemsel olarak farklılık gösterdiği ve çalışma süresince en düşük sıcaklığın şubat ayında, en yüksek sıcaklığın ise nisan ayında ölçüldüğü belirlenmiştir. Toprak havuzlarda ölçülen su sıcaklığının zamansal değişiminin tamamen mevsim şartlarına bağlı hava sıcaklığının etkisinden kaynaklandığı tespit edilmiştir. Sıcaklığın alansal değişiminin önemli olmadığı saptanmış ve bunun ölçüm yapılan üç istasyonun birbirine yakınlığı ve dolayısıyla aynı iklimsel koşulların etkisi altında olmasından kaynaklandığı söylenebilir.

Tatlı sularda pH değerinin sucul organizmaların fizyolojik fonksiyonları üzerine etkili olduğu ve bu değer 6-9 arasında olması durumunda birçok sucul canlılarının normal fizyolojik faaliyetlerini sürdürdüğü bildirilmiştir. Bütün sucul canlıların zarar görmeden hayatını sürdürebileceği bir pH aralığı tanımlanmamıştır. Ancak tatlısu ortamlarında pH değerinin yüksek oranda değişmesinin bu ortamlarda yaşayan canlıları olumsuz etkileyeceği ve bu etkinin su sıcaklığı, çözünmüş oksijen miktarı ve çeşitli anyon ve kationların konsantrasyonu ile bunların birbirine oranlarına göre değişebileceği belirtilmiştir (Iwama vd., 2011). Bu çalışmada pirinç ve kerevit yetiştiriciliği yapılan toprak havuzlarda pH değerinin 6.87 ile 7.27 arasında değiştiği tespit edilmiş ve alansal değişimin önemli olmadığı ancak zamansal değişimin önemli olduğu belirlenmiştir ($p < 0.05$). Alabaster ve Lloyd (1980) tatlı sularda pH değerinin 5-9 arasında değişmesinin balıklar üzerinde direkt letal etki yapmayacağını belirtmişlerdir. Aynı araştırmacılar pH değerinin 10'un üzerine çıkmasının salmonidler dâhil birçok balık türü için zararlı etkilere neden olduğunu, hatta bazı türlerin bu değer 9'un üzerinde olması durumunda dahi olumsuz etkilendiğini belirlemişlerdir. Çalışmamızda elde edilen pH değerleri dikkate alındığında, bu değerlerin havuzlardaki sucul canlılar ve özellikle yetiştiriciliği yapılan kerevitler için olumsuz bir etki oluşturacak düzeyde olmadığı görülmektedir.

Smedley ve Kinniburgh (2002) redoks potansiyeli ve pH'nin arsenik bileşiklerinin türleşmesinde önemli etkisinin olduğunu ve oksidasyon potansiyeli yüksek pH'si 6.9 dan düşük ortamlarda $H_2AsO_4^-$ 'ün dominant, yüksek pH değerine sahip ortamlarda ise $HAsO_4^{2-}$ 'ün baskın olduğunu belirtmişlerdir. Aynı araştırmacılar redüksiyon potansiyeli ve

pH değeri yüksek sucul ortamlarda yüksüz olan H_3AsO_3 bileşiğinin baskın olduğunu bildirmişlerdir.

4.2. Sularda Arsenik Dağılımı

Pirinç tarımı yapılan topraklarda arsenik birikimi gerek arsenik ile kontamine olmuş yüzey sularından gerekse yeraltı sularından kaynaklanmaktadır. Böylece besin zincirine giren arsenik bu zinciri oluşturan canlılar bakımından son derece önemlidir. (Suárez-Serrano vd., 2010). Bu çalışmada, pirinç ve kerevit yetiştiriciliği yapılan ve örneklemelerin yapıldığı alanlardan 1. istasyonun yer aldığı havuz kaynak olarak yüzey suyunu, diğer havuzlar ise yeraltı suyunu kullanmaktadır. Birinci, 2 ve 3. istasyonlarda ölçülen ortalama arsenik değerlerinin sırasıyla 18.5, 20.2, 19.7 $\mu g L^{-1}$ olduğu saptanmıştır. Buna göre yüzey suyunun kullanıldığı birinci istasyonda ortalama arsenik değerinin yeraltı sularının kullanıldığı 2. ve 3. istasyondakinden az da olsa düşük olduğu görülmektedir. Yapılan bir çalışmada yeraltı sularında bulunan arsenik miktarının yüzey sularında bulunan arsenik miktarından daha fazla olduğu ortaya konulmuştur (ATSDR, 2007). İç sularda arsenik miktarının antropojenik girdilerden başka lokal jeokimyasal çevre gibi doğal bazı süreçlere göre değiştiği ve normal doğal koşullarda su kayaç etkileşiminden dolayı yeraltı sularında arsenik miktarının daha fazla olduğu bildirilmiştir (Smedley ve Kinniburgh, 2002). Bangladeş'te yapılan bir çalışmada, yeraltı sularında arsenik miktarının 2 $mg L^{-1}$ 'nin üzerine çıktığı ve özellikle pirinç yetiştirilen alanlarda toprakta 4-8 $mg kg^{-1}$ olan arsenik miktarının, yeraltı sularının kullanımı sonucunda 83 $mg arsenik kg^{-1}$ düzeyine ulaştığı belirlenmiştir (Abedin, vd., 2002). Arseniğin iç sulardaki referans konsantrasyonunun 0.1 ile 2.1 $\mu g L^{-1}$ arasında değişmekle birlikte, ortalama 0.8 $\mu g L^{-1}$ olduğu bildirilmiştir (Azizur Rahman ve Hasegawa, 2012). Mevcut çalışmada, sulardaki arsenik miktarının, arseniğin iç sulardaki referans değerlerinden yüksek olduğu görülmektedir. Bunun çalışma alanında tarımsal faaliyetlerde kullanılan pestisitlerden ve gübrelerden kaynaklandığı söylenebilir.

4.3. Sedimanda Ölçülen Fiziko-Kimyasal Değişkenler ve Arsenik

Sedimanlar su kolonunda bulunan çeşitli biyolojik ve kimyasal maddelerin depolandığı ortamı oluştururlar. Özellikle biyolojik olarak parçalanmayan kirleticiler grubunda yer alan kirleticiler genelde sediman içerisinde birikirler. Sediman içerisindeki kirletici maddelerin düzeyleri arttığında sediman potansiyel kirletici haline

dönüşebilmektedir. Bu nedenle sedimanın kompozisyonu, üzerindeki su tabakasının kalitesini belirgin olarak etkilemektedir. Ayrıca sucul ortamda, sediman, su ve biyotaya bulaşan bazı kirleticiler canlılar tarafından alınarak dokularda birikmekte ve besin zinciri yoluyla insana kadar ulaşabilmektedir (Manahan, 2000).

Sediman içerisinde yer alan metal oksitler özellikle demir, alüminyum ve mangan oksitler, arsenit ve arsenat bileşiklerini bağlarlar. Ayrıca sediman içerisinde arsenik mobilizasyonu ve biyoakümüülasyonunu etkileyen en önemli faktörler, pH, redoks potansiyeli, organik madde miktarı amorf ve kristal demir ile alüminyumdur (Smith vd., 1998; Smedley ve Kinniburgh, 2002; Feng vd., 2013; Babaeiveli vd., 2014).

Topraktaki arsenik miktarının coğrafik bölgelere bağlı olarak değişmekle birlikte 0.1 ile 40 mg kg⁻¹ (Bowen, 1979), diğer bir kaynakta ise 1-50 mg kg⁻¹ arasında değiştiği ve ortalamanın 6 mg kg⁻¹ olduğu bildirilmiştir (Baker ve Chesnin, 1975; Bowen, 1979). Bu çalışmada sediman örneklerinde toplam arsenik miktarının 4.45 ile 29.45 mg kg⁻¹ arasında değiştiği belirlenmiştir. Sedimanın arseniği adsorpsiyonu ve desorpsiyonu, arsenik mobilizasyonunu etkileyen parametrelere göre değişmektedir (Smith vd., 1998). Mevcut çalışmada incelenen sedimanlardaki arsenik konsantrasyonlarının zamansal ve alansal değişimlerinde söz konusu parametrelerin etkili olduğu söylenebilir.

Çalışmamızda sediman örneklerinde tespit edilen ortalama arsenik konsantrasyonunun dünya ortalamasından (6 mg kg⁻¹) ve Louisiana'nın arka plan seviyesi olan 12 mg kg⁻¹'dan (RECAP, 2003) yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Sheppard (1992) 40 mg kg⁻¹ arsenik düzeyini, tarımsal arazilerde toksiklik eşik seviyesi olarak belirtmiştir. Mandal ve Suzuki (2002) 1-40 mg kg⁻¹ arasında arsenik bulunan toprakları kontamine olmamış topraklar olarak sınıflandırmaktadır Bu sınıflandırmalara bakıldığında mevcut çalışmada örneklemlerin yapılmış olduğu alanlar kontamine olmamış tarıma elverişli bölgeler olarak değerlendirilebilir.

Arsenik, sedimanda farklı katı fazlara (fraksiyon) bağlanarak bulunmaktadır. Bu fazlar sedimanda bulunan arseniğin mobilizasyonu hakkında bilgi verir (Keon vd., 2001). Bazı araştırmacılar farklı fazlarda bulunan arseniğin tespiti için ardışık ekstraksiyon metodu geliştirmiş ve bu metodu başarıyla kullanmışlardır (Keon vd., 2001; Wenzel vd., 2001; Javed vd., 2013). Bu çalışmada elde edilen analiz sonuçlarına göre; sedimanlarda bulunan arseniğin %38–42'sinin kalıntı şeklinde (F5) yani litojenik minerallere bağlı olarak bulunduğu saptanmıştır. Song (2011) ile Tessier vd. (1979) sediman içerisinde yer alan arsenik fraksiyonlarından en düşük mobilizasyona F5 (kalıntı) fazının sahip olduğunu

belirtmişlerdir En yüksek düzeyde mobilize olabilen faz olarak gösterilen F1 fazının (spesifik olmayan adsorbe) (Hsu vd., 2012; Ko vd., 2012) bu çalışmada örneklenen sedimanlardaki oranının %13-16 arasında olduğu tespit edilmiştir. Hsu vd. (2012) arseniğin topraktan mobilize olarak, toprak-pirinç sistemlerinde toksik olabileceğini belirtmişlerdir. Mobilize olan arseniğin, pirinç bitkisinin kök, çeltik ve mahsulünde (pirinç taneleri) akümüle olarak, pirinç tarlasında yaşayan ve bu ürünlerle beslenen hayvanlar ile besin zincirinin üst basamağında yer alan insanlar için risk oluşturabileceği belirtilmiştir (Meharg vd., 2009; Su vd., 2010; Hsu vd., 2012). Şimdiki çalışmada fraksiyon analizi ile elde edilen sonuçlara göre F2 fraksiyonunun (%23-29) en baskın ikinci faz olduğu belirlenmiştir. Bu fraksiyonda adsorbe olan arseniğin, fosfat ile aralarındaki yer değiştirme rekabetinden dolayı, fosfat tarafından mobilize olabileceği bildirilmiştir (Keon vd., 2001; Wenzel vd., 2001; Hudson-Edwards vd., 2004). F3 ve F4 fraksiyonlarında bulunan arsenik, amorf ve kristal Fe ile Al oksit ve hidroksitlere güçlü şekilde bağlı bulunmaktadır. Bu fazda bulunan arseniğin, sediman koşullarının kötüleşmesi (redoks potansiyelinin düşmesi) haricinde kolaylıkla mobilize olamayacağı (Keon vd., 2001; Zhang ve Selim, 2005; Hsu vd., 2012) ve F2, F3 ile F4 fazlarının çevresel faktörlerin ve jeokimyasal süreçlerin değişimi ile mobilize olabilecek arsenik miktarı hakkında da bilgi verebileceği belirtilmiştir (Wenzel vd., 2001).

4.4. Vejetasyondaki Arsenik Derişimi

Pirinç yetiştirilen alanlarda arsenik, köklerden alınarak gövde (çeltik) aracılığıyla mahsul olan pirince kadar geçer (Liu vd., 2007). Ayrıca, arsenik derişimi kökten pirinç tanesine doğru azalmaktadır (Lei vd., 2013). Bu çalışmada arsenik derişiminin, çeltikte 3.14-4.93 mg kg⁻¹, pirinçte ise 0.33-0.41 mg kg⁻¹ arasında değiştiği bulunmuştur. Yapılan bazı çalışmalarda benzer şekilde çeltikteki arsenik miktarının pirinçtekinden daha fazla olduğu tespit edilmiştir (Abedin vd., 2002; Smith vd., 2008; Bhattacharya vd., 2010; Hsu vd., 2012; Lei vd., 2013). Arsenik miktarının kökten uca doğru neden azaldığı tamamen anlaşılacakla birlikte bu azalışta köklerin bulunmuş olduğu toprakta redoks potansiyelinin yüksek olması nedeniyle demir oksit ve hidroksitlerinden açığa çıkan arseniğin etkili olduğu düşünülmektedir (Liu vd., 2006; Garnier vd., 2010).

Pirinçte arsenik miktarının belirlenmesine yönelik yapılan çalışmalarda, bölgelere göre farklılıklar görülmekle birlikte en yüksek arsenik değeri 2.05 mg kg⁻¹ olarak güney Bangladeş'te yetiştirilen pirinçlerde tespit edilmiştir (Islam vd., 2004). Bu ülkede yapılan

diğer çalışmalarda, pirinçte arsenik değerlerini, Ohno vd. (2007) 0.26–0.58 mg kg⁻¹, Rahman vd. (2007) 0.6–0.7 mg kg⁻¹, Rahman vd. (2009) 0.02–0.56 mg kg⁻¹, Sun vd., (2008) 0.41–0.98 mg kg⁻¹ ve Williams vd. (2009a) ise 0.42 mg kg⁻¹ olarak belirlemişlerdir. Dünya geneli için bir değerlendirme yapıldığında pirinçte düşük arsenik değerleri, Avusturya'da 0.02-0.04 mg kg⁻¹ (Williams vd., 2006), Kanada'da 0.02 mg kg⁻¹ (Williams vd., 2005), Mısır'da 0.02–0.08 mg kg⁻¹ (Meharg ve Zhao, 2012), ve Lübnan'da 0.01–0.07 mg kg⁻¹ (Adomako vd., 2011) olarak ölçülmüştür.

Amerika'da pirinç yetiştirilen bölgelerde yapılan birçok çalışmada ortalama arsenik değerlerini, Zavala vd. (2008) 0.20 mg kg⁻¹, Meharg vd. (2009) 0.25 mg kg⁻¹, Schoof vd. (1999) 0.3 mg kg⁻¹, Heitkemper vd. (2001) 0.28 mg kg⁻¹ ve Williams vd. (2005) 0.26 mg kg⁻¹ olarak belirlemişlerdir. Bu çalışmada pirinçte ortalama 0.37 mg kg⁻¹ olarak belirlenen arsenik değerinin, Amerika'da diğer bölgelerde ölçülen miktarardan yüksek olduğu görülmüştür.

4.5. Kerevit Dokularında Arsenik ve Bazı Metallerin (Cd, Pb, Zn ve Cu) Derişimi

Kerevit metabolizması için esansiyel olmayan arseniğin, çevredeki derişimin artışıyla ve canlının maruz kaldığı süreye bağlı olarak kerevit dokularında birikme eğiliminde olduğu bildirilmiştir (Alcorlo vd., 2006; Suarez-Serrano vd., 2010). Bu nedenle, sulak alanlarda arsenik gibi kirleticiler için kerevitler biyoindikatör olarak kullanılabilirler (Alcorlo vd., 2006). Sediman ve su ile direkt temas halinde olan kerevitler beslenme ile de diğer kirleticiler gibi arseniğe maruz kalmaktadır. Arsenik kerevitin tüm dokularında birikmektedir. Yapılan çalışmalarda arseniğin kerevitlerin genellikle dış iskelet, solungaç, hepatopankreas ve kas dokularındaki birikimleri incelenmiştir (Devesa vd., 2002; Alcorlo vd., 2006; Williams ve Snow, 2006; Williams vd., 2009b; Tunca vd., 2013a).

Bu çalışmada, örneklenen kerevitlerin kas, solungaç, hepatopankreas ve dış iskelet dokularındaki arsenik derişimi sırasıyla 1.50±0.69 mg kg⁻¹, 4.04±1.70 mg kg⁻¹, 3.42±1.57 mg kg⁻¹ ve 1.52±0.85 mg kg⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Söz konusu dokulardan en önemlisi insanlar tarafından tüketilmesi sebebiyle kas dokusudur. Yapılan birçok çalışmada da arseniğin en az kas dokusunda biriktiği rapor edilmiştir (Richert ve Sneddon, 2007; Richert ve Sneddon, 2008; Suarez-Serrano vd., 2010; Tunca vd., 2012; Alcorlo ve Baltanas, 2013; Tunca vd., 2013b)

Çevre ile direkt ilişki halinde olan solungaçlar, yüksek geçirgenliğe sahiptir ve solunum aracılığıyla gaz değişiminde ve iyon akışının düzenlenmesinde rol oynayarak osmotik denge ve asit-baz dengesinin düzenlenmesine katkı sağlarlar (Vogt ve Holdich, 2002). Bundan dolayı solungaçlar metal akümülyasyonunu yansıtır ve bazı araştırmacılarca biyoindikatör olarak kullanılırlar (Alcorlo vd., 2006). Bu çalışmada 1, 2, ve 3. istasyonlardan örneklenen kerevitlerin solungaçlarında arsenik değerlerinin sırasıyla $4.96 \pm 1.93 \text{ mg kg}^{-1}$, $4.76 \pm 0.38 \text{ mg kg}^{-1}$, $2.18 \pm 0.75 \text{ mg kg}^{-1}$ olduğu belirlenmiş ve solungaç dokularında arsenik miktarları ile sudaki arsenik miktarları arasındaki ilişkinin önemli olduğu tespit edilmiştir ($p < 0.05$).

Birinci, 2 ve 3. istasyonlardan alınan kerevitlerin hepatopankreas dokusundaki arsenik derişiminin istasyonlara göre ortalama olarak sırasıyla $1.49 \pm 0.96 \text{ mg kg}^{-1}$, $3.84 \pm 0.76 \text{ mg kg}^{-1}$, $4.47 \pm 1.29 \text{ mg kg}^{-1}$ olduğu saptanmıştır. Hepatopankreas sindirilmiş öz suların salgılanması, absorplanması ve sindirilmiş besinlerin depolanması ile ağır metallerin eliminasyonu ve depolanması gibi çok çeşitli fizyolojik süreçlerde yer alır (Anderson vd., 1997). Metallerin depolandığı temel dokulardan biri olan hepatopankreas (Bagatto ve Alikhan, 1987) bu sebeple arsenik için de akümülyasyonun meydana geldiği en temel dokudur (Alcorlo vd., 2006). Bunun, arseniğin de diğer metaller gibi yağ dokularda depolanabileceğinden ileri geldiği bildirilmiştir (Williams vd., 2009b). Ayrıca Yang vd. (2007) çalışmalarında, hepatopankreasta arsenik birikiminin, çevresel kirleticilere maruz kalan kerevitlerin, bu organında meydana gelen değişimlerden de kaynaklanabileceğini bildirmiştir.

Kerevitlerde, solungaçlar gibi dış iskelet de bu canlıların yaşadığı çevredeki metal kirliliğinin bir göstergesi olarak kullanılabilir. Çünkü dış iskeletteki metal düzeyi pasif adsorpsiyon ile ilgilidir (Alcorlo vd., 2006). Çoğu zaman canlıda beslenme yoluyla alınan metaller, dış iskelet oluşumu sürecine aktarılarak da birikebilir (Devesa vd., 2002). Fakat kerevitler dış iskeletlerini değiştirdiklerinden dolayı bu canlıların dış iskeletlerinde bulunan metal düzeylerinin adsorpsiyona bağlı olarak değiştiği belirtilmektedir (Knowlton vd., 1983; Anderson vd., 1997). Mevcut çalışmada 1, 2 ve 3. istasyondan örneklenen kerevitlerin dış iskelet dokusundaki arsenik konsantrasyonları sırasıyla 1.31 ± 0.87 , 1.63 ± 0.93 , $1.55 \pm 0.68 \text{ mg kg}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Dış iskeletteki arsenik miktarı ile sularda bulunan arsenik miktarı arasında pozitif güçlü ($r=0.86$) bir ilişkinin olduğu ($p < 0.05$) tespit edilmiştir. Buna göre kerevitlerin dış iskeletlerinde bulunan arseniğin adsorbe yoluyla bu canlılara geçtiği söylenebilir.

Çalışmamızda arseniğin kerevit dokularındaki birikimine bakıldığında genel olarak dağılımın solungaç>hepatopankreas>diş iskelet>kas dokusu olarak sıralandığı belirlenmiştir. Yapılan birçok çalışmada da gerek arsenik ve gerekse de diğer metaller için benzer bir sıralama tespit edilmiştir (Anderson vd., 1997; Naqvi vd., 1998; Alcorlo vd., 2006; Guner, 2007; Guner, 2010).

Kerevit dokularında arsenik düzeyi çeşitli araştırmacılar tarafında da incelenmiştir. Naqvi ve Flagge (1990) Louisiana'da gerçekleştirdikleri çalışmada, bütün olarak inceledikleri kerevitlerde arsenik derişiminin 0.38-2.65 mg kg⁻¹ arasında değiştiğini belirlemişlerdir. Kerevit dokusunda arsenik düzeyinin araştırıldığı diğer bir çalışmada ise arsenik miktarının 1 mg kg⁻¹'in üzerinde olduğu saptanmıştır (Mason vd., 2000). Bu çalışmada belirlenen arsenik düzeylerinin, Naqvi ve Flagge (1990) ile Mason vd.'nin (2000) elde ettiği değerlerden yüksek olduğu tespit edilmiştir. Kas ve hepatopankreas dokularında arseniğin araştırıldığı bir çalışmada, konsantrasyonun sırasıyla 1.47 mg kg⁻¹ ve 1.98 mg kg⁻¹ olduğu rapor edilmiştir (Finerty vd., 1990). Louisiana'da doğadan ve kerevit çiftliklerinden örnekler alınarak yapılan bir başka çalışmada ise kerevitlerin hepatopankreas ve kas dokularında arsenik derişiminin sırasıyla 3.4-3.9 mg kg⁻¹ ve 3.3-3.7 mg kg⁻¹ arasında değiştiği tespit edilmiştir (Madden vd., 1991). Bu sonuçların, çalışmamızda kerevitlerin kas ve hepatopankreas dokularında tespit etmiş olduğumuz arsenik değerleri ile benzerlik gösterdiği saptanmıştır. Bir diğer çalışmada ise arsenik, kerevitlerin hepatopankreas ve kas dokusunda sırasıyla 9.2-12 mg kg⁻¹ ve 2.5-2.6 mg kg⁻¹ olarak tespit edilmiş (Devesa vd., 2002) ve hepatopankreas dokusundaki arsenik miktarının çalışmamızda elde edilen değerlerden yüksek olduğu görülmüştür. Naqvi ve Flagge (1990) tarafından Louisiana'da yapılan bir çalışmada, arseniğin kerevitlerde 0.38-2.65 mg kg⁻¹ arasında değiştiği belirlenmiş ve diğer bir araştırmada ise kerevitlerde ortalama arsenik düzeyi 1.47 mg kg⁻¹ olarak saptanmıştır (Finerty vd., 1990). Madden vd. (1991) gerek kültür ortamından, gerekse doğadan örnekler alarak gerçekleştirmiş oldukları çalışmada, kerevitlerin kas dokusunda arsenik düzeyinin 3.3-3.7 mg kg⁻¹ arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Söz konusu çalışmalarda elde edilen sonuçlarla, mevcut çalışmada kerevitlerin kas dokusunda 0.15-3.67 mg kg⁻¹ olarak belirlediğimiz arsenik düzeylerinin benzer olduğu görülmektedir.

Çalışmada kerevit dokularında ölçülen Cd, Cu, Pb ve Zn değerlerinin hepatopankreasta sırasıyla 0.01-1.54 mg kg⁻¹, 3.4-98.58 mg kg⁻¹, 0.17-24.11 mg kg⁻¹, 4.87-206.32 mg kg⁻¹; solungaçta tespit sınırının altında (TSA)-0.77 mg kg⁻¹, 0.12-399.42 mg kg⁻¹, 0.02-21.78 mg kg⁻¹, 1.24-391.43 mg kg⁻¹; dış iskelette TSA-0.21 mg kg⁻¹, 2.6-38 mg kg⁻¹, 0.05-4.09 mg kg⁻¹, 2.72-55.22 mg kg⁻¹; kas dokusunda ise TSA-0.18 mg kg⁻¹, 11.35-51.77 mg kg⁻¹, TSA-0.4 mg kg⁻¹, 2.63-87.91 mg kg⁻¹ arasında değiştiği tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre kerevitlerin farklı kısımlarında ölçülen metal düzeylerinin, Cd için H>S>D>K, Cu için S>K>H>D, Pb için H>S>K>D, ve Zn için ise S>H>K>D şeklinde sıralandığı belirlenmiştir. Gale vd. (1973) yapmış oldukları çalışmada, kerevitlerin tüm dokularında Cd derişiminin 0.54-1.39 mg kg⁻¹ arasında değiştiğini rapor etmişlerdir. Bir diğer çalışmada ise kadmiyumun kerevitlerin tüm dokularında 0.31-0.66 mg kg⁻¹ arasında dağılım gösterdiği saptanmıştır (Anderson ve Brower, 1978). Mason vd. (2000) kerevit dokularındaki Cd değerlerinin en fazla hepatopankreas ve solungaçlarda biriktiğini belirtmiştir. Güneybatı Louisiana'da yapılan bir diğer çalışmada ise kadmiyumun tüm dokularda 0.34-0.79 mg kg⁻¹ arasında değiştiği tespit edilmiştir (Moss vd., 2010). Mevcut çalışmada kerevitlerde ölçülen Cd değerlerinin, Gale vd. (1973), Anderson ve Brower (1978), Mason vd. (2000) ve Moss vd.'nin (2010) kerevitlerde belirledikleri Cd düzeyleri ile benzerlik gösterdiği saptanmıştır. Moss vd., (2010) yaptıkları çalışmada kerevitlerin kas dokularında Cu ve Zn miktarlarının 23.8–44.2 mg kg⁻¹ ve 41.3–55.8 mg kg⁻¹ arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Bu çalışmada kerevit dokularında belirlenen Cu ve Zn değerlerinin Moss vd.'nin (2010) elde ettikleri değerler ile benzerlik gösterdiği saptanmıştır. Hagen ve Sneddon (2009) yaptıkları çalışmada, kerevitlerin kas dokusundabakır ve çinko düzeyinin sırasıyla 52-83 mg kg⁻¹ ve 77–314 mg kg⁻¹ arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Gale vd. (1973) tarafından yapılan bir çalışmada ise kerevitlerin tüm dokularında kurşun miktarının 6.30-46.50 mg kg⁻¹ arasında dağılım gösterdiği bildirmiştir. Kerevitlerde kurşun konsantrasyonunu belirlemek amacıyla yapılan başka bir çalışmada ise bu değer 0.36-42 mg kg⁻¹ arasında değiştiği saptanmıştır (USFWS, 2000). Çalışmamızda elde edilen Pb değerlerinin USFWS (2000) ve Gale vd.'nin (1973) belirledikleri değerler ile benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir.

4.6. Kerevit Dokularındaki Arsenik Derişiminin Vücut Ağırlığı ile İlişkisi

Kabuklu canlılarda vücut ağırlığı ve boyu, dokularındaki metal derişimlerini etkileyen en önemli faktörlerdendir (Marsden ve Rainbow, 2004). Vücut ağırlığı ile

kerevitlerin farklı dokularındaki arsenik derişimleri arasındaki ilişkiyi incelemek için basit doğrusal regresyon analizi gerçekleştirilmiştir. Kerevitlerin dokularında biriken metaller ile vücut ağırlıkları arasındaki ilişkiye dair detaylı bilgi olmadığından bu çalışmadaki karşılaştırmalar genellikle balıklar ile ilgili araştırmalarla yapılmıştır.

Kerevitlerin solungaçları, yaşadıkları ortamlarda bulunan kirleticilerle devamlı olarak ilişki içerisindedir. Bundan dolayı solungaçlar genellikle araştırmacılar tarafından indikatör doku olarak kullanılmışlardır (Vogt ve Holdich, 2002; Farkas vd., 2003; Alcorlo vd., 2006). Bu çalışmada, 1 ve 3. istasyonlardan örneklenen kerevitlerin solungaç dokularında ölçülen arsenik düzeyi ile ağırlıkları arasında negatif bir ilişkinin bulunduğu ve bu ilişkinin derecesinin sırasıyla $R^2=0.73$, $R^2=0.24$ olduğu belirlenmiştir ($p<0.01$). Kerevit örneklemelelerinin yapıldığı istasyonlardan alınan su örneklerindeki arsenik konsantrasyonu ile kerevitlerin solungaç dokusunda bulunan arsenik derişimi arasında güçlü bir ilişkinin bulunduğu ($p<0.05$) tespit edilmiştir. Bundan dolayı, kerevitlerin solungaç dokularındaki arsenik düzeyinin bunların ağırlıklarından çok, yaşamış oldukları su ortamındaki arsenik derişimine bağlı olarak değiştiği düşünülmektedir. Liao vd. (2003) tarafından yapılan bir çalışmada tilapia solungaçlarındaki arsenik derişimi ile vücut ağırlığı arasındaki ilişki de benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Alcorlo vd. (2006) kerevitlerin dış iskeletine, bunların yaşadıkları su ortamında bulunan metallerin pasif adsorpsiyon yolu ile tutunabileceğini ve bundan dolayı dış iskelet dokusunun indikatör doku olarak kullanılabileceğini bildirmişlerdir. Ayrıca, kerevitler tarafından beslenme yolu ile alınan metallerin de dış iskelette birikebileceği birçok araştırmacı tarafından ortaya konulmuştur (Lirås vd., 1998; Devesa vd., 2002). Bu çalışmada, yapılan analizlerde kerevitlerin dış iskelet dokusunda belirlenen arsenik değerleri ile, vücut ağırlıkları arasında zayıf ve orta derecede pozitif bir ilişkinin olduğu bulunmuştur. Fakat bunun aksine kerevitlerin dış iskeletlerindeki arsenik değerleri ile bunların yaşadığı su ortamlarında bulunan arsenik konsantrasyonları arasında pozitif ve güçlü ($r=0.86$) bir ilişkinin olduğu ($p<0.05$) saptanmıştır. Buna göre kerevitlerin dış iskeletinde biriken arseniğin daha çok sudan adsorbe yoluyla alındığı söylenebilir.

Hepatopankreas dokusu birçok araştırmacı tarafından kerevitlerde arseniğin biriktiği başlıca doku olarak belirtilmiştir (Alcorlo vd., 2006; Alcorlo ve Baltanas, 2013; Tunca vd., 2013a). Çalışmamızda 2 ve 3. istasyonlardan örneklenen kerevitlerin hepatopankreas dokularındaki arsenik miktarının, ağırlık artışıyla birlikte arttığı ve aralarındaki ilişkinin orta düzeyde pozitif olduğu tespit edilmiştir.

Örneklemelemlerin yapıldığı tüm istasyonlarda, kerevitlerin kas dokularındaki arsenik düzeyleri ile vücut ağırlıkları arasında pozitif bir ilişkinin varlığı tespit edilmiştir. Bu ilişkinin birinci istasyondan alınan kerevitlerde zayıf, ikinci ve üçüncü istasyonlardan toplanan örneklerde ise orta dereceli olduğu saptanmıştır. Louisiana'da yapılan çalışmalarda kerevitlerin kas dokusunda çinko ve bakır düzeylerinin zamana bağılı olarak arttığı belirlenmiş, fakat bu artışın ağırlık artışıyla zayıf derecede pozitif ilişkili olduğu rapor edilmiştir (Richert ve Sneddon, 2008; Moss vd., 2010). Kerevitlerde arsenik düzeyi ile vücut ağırlıkları arasında ilişkisinin orta derecede olması, arseniğin kerevit metabolizması için esansiyel element olmaması ile açıklanabilir. Böylece kerevit dokularında arsenik birikiminin daha çok bunların yaşam ortamındaki arsenik düzeyi ve maruz kaldıkları süre ile ilişkili olduğu söylenebilir. Benzer sonuçlar bazı araştırmacılar tarafından yapılan ve canlılar için esansiyel olmayan Hg, Cd gibi metalleri içeren araştırmalarda da ortaya koyulmuştur (Prosi, 1981; Ward ve Neumann, 1999; Farkas vd., 2003). Al-Yousuf vd. (2000) yaptıkları çalışmada esansiyel olmayan metallerden kadmiyum ve cıvanın sucul canlıların karaciğer, deri ve kas dokularındaki miktarının vücut ağırlığının artışı ile birlikte arttığını bildirmişlerdir. Bazı araştırmacılar ise sucul canlıların dokularındaki metal birikimi ile ağırlık artışı arasındaki ilişkinin negatif yönde olduğunu belirtmişlerdir (Canli ve Atli, 2003; Mortazavi ve Sharifian, 2012). Bu karşıt görüşlerden dolayı sucul canlıların dokularındaki metal birikimleri ile vücut ağırlıkları arasındaki ilişkinin; su kütlelerinde bulunan metallerin derişimi ile türüne, canlının fizyolojik durumuna ve hedef dokular gibi birçok faktöre bağılı olarak değişebileceği belirtilmiştir (Yi ve Zhang, 2012).

4.7. Çalışmada Ölçülen Değişkenlerin Arsenik Akümülayonuna Etkileri

Araştırmada örneklenen sulardaki arsenik değerleri ile sediman, ot, çeltik ve pirinçte belirlenen arsenik miktarları arasındaki ilişkinin pozitif ve ilişki derecelerinin sırasıyla $r=0.34-0.60$, $r=0.38$, $r=0.55-0.5$, $r=0.47-0.74$ olduğu saptanmıştır. Meharg ve Rahman (2003) pirinç tarlalarında sulama suyu olarak kullanılan yüzey suları ve yeraltı sularını arsenik kontaminasyon kaynağı olarak belirtmiş, pirinç, çeltik ve topraktaki arsenik derişimi ile sudaki arsenik derişimi arasında pozitif bir ilişkinin olduğunu saptamışlardır. Diğer bazı araştırmacılar da arsenik ile kontamine olmuş sulama suları ile topraktaki ve pirinç ürünleri arasındaki pozitif korelasyonun varlığından bahsetmişlerdir (Abedin vd., 2002; Hossain vd., 2008; Adomako vd., 2011).

Bu çalışmada, sedimanda arsenik mobilitesini kontrol eden en önemli faktörlerden biri olduğu belirtilen redoks potansiyeli (ORP) (Masscheleyn vd., 1991; Smith vd., 1998; Smedley ve Kinniburgh, 2002; Sahoo ve Kim, 2013) ile tüm istasyonlardan alınan bitki ve su örneklerinde ölçülen arsenik değerleri arasında negatif bir ilişki olduğu tespit edilmiştir. Özellikle 2 ve 3. istasyonlarda pirinçteki arsenik değerleri ile ORP arasında negatif güçlü ($r = -0.78, -0.80, p < 0.05$) bir ilişki varlığı saptanmıştır.

Oksijenli koşullar altında baskın miktarda bulunan arsenatın demir oksit ve hidroksit fazlarına adsorbe olduğu bilinmektedir (Bissen ve Frimmel, 2003; Sahoo ve Kim, 2013). Bu gibi koşullar altında adsorbe olan arsenik genellikle bitkiler tarafından biyoyararlanıma uygun değildir (DeLaune vd., 2013). Fakat su baskınları ve tarla tarama gibi kötüleşen koşullarda çözünürlüğü fazla olan As(III) daha baskın duruma gelir ve böylece arseniğin sudaki miktarı artış gösterir (Takahashi vd., 2004; Xu vd., 2008; DeLaune vd., 2013). Bu durum arseniğin canlılar tarafından alınmaya uygun hale gelmesi anlamını taşımaktadır. Çalışmamızda, arsenik mobilitesini kontrol eden diğer bir önemli parametre olduğu vurgulanan pH değeri ile (Masscheleyn vd., 1991; Adriano, 2001; Smedley ve Kinniburgh, 2002) tüm istasyonlardan alınan ot, pirinç, çeltik ve su örneklerinde belirlenen arsenik miktarları arasında negatif yönlü bir ilişkinin olduğu tespit edilmiştir. Yapılan bazı çalışmalarda arsenik çözünürlüğünün, pH'nin düşmesi ile arttığı tespit edilmiştir (Manning ve Goldberg, 1997; Smith vd., 1998). Marin vd. (1993) sudaki arsenik derişiminin pH değeri ile ters orantılı olduğunu bildirmişlerdir. Carbonell-Barrachina vd. (1999) ve Signes-Pastor vd. (2007) demir oksit ve hidroksit bileşiklerine adsorbe olan arseniğin, düşük pH'lerde daha fazla çözüldüğünü belirtmişlerdir. Farklı üç istasyondan alınan bitki örneklerinde ölçülen arsenik değerleri ile amorf ve kristal demir oksit ve hidroksit değerleri arasında negatif yönde bir ilişkili olduğu tespit edilmiştir. Oksijenli koşullar altında demir oksit ve hidroksitleri arsenik mobilitesini azaltmaktadır, oksijenin azaldığı koşullarda ise, arsenik bu fazdan ayrılarak mobilize olabilir ve özellikle bitkiler tarafından alınabilecek duruma geçebilir (Fitz ve Wenzel, 2002; Takahashi vd., 2004). Buna göre, amorf ve kristal demir oksit ile hidroksitlerine bağlı bulunan arseniğin canlılardaki arsenik akümülyasyonunda etkili olduğu söylenebilir.

Fosfat ve arsenat kimyasal olarak birbirlerine çok benzemekte ve ikisi de demir oksit ve hidroksitlerine güçlü bir şekilde bağlanmaktadır (Smith vd., 1998). Yapılan bazı çalışmalar, topraktaki fosfat miktarının artması sonucu, aynı ortamda bulunan arseniğin önce suya oradan da pirince geçerek birikim yaptığını göstermiştir (Fitz ve Wenzel, 2002; Zhang ve Selim, 2005; Bogdan ve Schenk, 2009). Çalışmamızda sedimanda bulunan fosfor ile vejetasyon ve suda bulunan arsenik miktarları arasında pozitif bir ilişkinin olduğu tespit edilmiştir. Buna göre araştırmamızda fosfat miktarı ile canlılarda arsenik birikimine yönelik elde ettiğimiz bulguların Fitz ve Wenzel (2002), Zhang ve Selim (2005), Bogdan ve Schenk'in (2009) bulgularıyla benzerlik gösterdiği görülmektedir.

McClain vd. (2007) kerevitlerin kas dokusunda biriken arseniğin diğer metallerde olduğu gibi beslenme kaynaklı olduğunu bildirmişlerdir. Bu çalışmada, kerevitlerin en fazla tükettiği besin kaynağı olan canlı bitkiler yani yabancı ot, çeltik ve pirinçte bulunan arsenik değerleri ile kerevitlerin kas dokusunda ölçülen arsenik konsantrasyonları arasında pozitif bir ilişkinin olduğu saptanmıştır. Bu çalışmada ölçülen pH, redoks potansiyeli, amorf ve kristal demir ile alüminyum değerlerinin kerevitlerin kas dokusunda arsenik biyoakümülyasyonuna etkileri çoklu doğrusal regresyon analizi yapılarak incelenmiştir. Analiz sonucunda, her üç istasyondan örneklenen kerevitlerin kas dokularında arsenik birikimine etki eden en önemli faktörün negatif olarak kristal demir oksit ve hidroksitlerinin olduğu saptanmıştır. Bazı araştırmacılar demir oksit ve hidroksitlerinin arseniği adsorplayarak sediment içerisinde tuttuğunu ve böylece arseniğin suya geçişini önlediğini bildirmişlerdir (Manning ve Goldberg, 1997; Smith vd., 1999; Jiang vd., 2005). Birinci istasyondan örneklenen kerevitlerin kas dokusundaki arsenik birikimine etki eden en önemli ikinci parametre amorf demir oksit ve hidroksitlerinin olduğu belirlenmiştir. Amorf demir oksit ve hidroksitlerine bağlı arseniğin, olumsuzlaşan ortam koşullarında (redoks potansiyelinin düşmesi gibi) mobilize olabileceği belirtilmiştir (Keon vd., 2001; Zhang ve Selim, 2005; Hsu vd., 2012). Pirinç tarlalarında yapılan çalışmalarda, sedimandaki redoks koşullarının değişken olmasının pirinç ve çeltikte arsenik akümülyasyonunu artırdığı saptanmıştır (Takahashi vd., 2004; Williams vd., 2009a). Bu çalışmada 1. istasyondan toplanan kerevitlerin kas dokusunda arsenik birikimine etki eden bir diğer parametrenin ise organik madde olduğu belirlenmiştir. Manning ve Goldberg (1997), Smith vd. (1999) ve Sahu vd. (2011 sedimandaki OM artışının arsenik adsorpsiyonunu arttırdığını ve bu durumun arseniğin suya geçişini önleyerek canlılarda arsenik birikimini azalttığını rapor etmişlerdir. İkinci istasyondan örneklenen kerevitlerin

kas dokusunda arsenik biyoakümülyasyonuna çeltik ve pirinçte ölçülen arsenik düzeylerinin önemli etkisinin olduğu belirlenmiştir.

Kerevitlerin kas dokusundaki arsenik birikimini etkileyen değişkenler (pH, redoks potansiyeli, organik madde, demir-alüminum oksit ve hidroksitleri, tekstür yapısı, diğer metaller vb. ölçülen parametreler) arasındaki ilişkiyi belirlemek ve etkili değişkenlerin gruplandırılarak azaltılmasına yardımcı olmak için gerçekleştirilen faktör analizine göre değişkenlerin 3 grup oluşturduğu tespit edilmiştir. Kerevitlerin kas dokusunda bulunan arsenik varyansını ilk grubun (amorf ve demir oksit ve hidroksitler ile pH) %39.18, ikinci grubun (vegetasyon ve suda bulunan arsenik) %18.35, üçüncü grubun (sedimandaki arsenik ve organik madde) ise %15.77 oranında açıkladığı saptanmıştır. Yapılan bazı çalışmalarda amorf demir oksit ve hidroksitleri ile pH'nin arsenik adsorpsiyonunda önemli olduğu ve dolayısıyla mobilitiyi etkiledikleri belirtilmiştir (Manning ve Goldberg, 1997; Smith vd., 1999; Naidu vd., 2009). Wang ve Mulligan (2006) sucul canlılar metal ve metaloidleri vücutlarına beslenme veya solunum yoluyla aldıklarını belirtmişlerdir. Smith vd. (1998) ise sedimandaki arsenik ve organik maddenin arsenik mobilizasyonda etkili olduğunu vurgulamışlardır.

4.8. Akümülyasyon Faktörleri

Sucul organizmalar için akümülyasyon faktörü, çevrede bulunan kirletici miktarı ile canlının vücudunda bulunan miktar arasında hesaplanan basit bir matematiksel orandır (Schwarzenbach vd., 2003). Akümülyasyon faktörleri sıklıkla araştırmacılar tarafından gerek vegetasyon gerekse sucul canlılar için kullanılmaktadır (Liu vd., 2005; Williams vd., 2006; Azizur Rahman ve Hasegawa, 2012; Kar vd., 2013). Bu çalışmada 1, 2 ve 3. istasyonlardan toplanan kerevitlerin arsenik için hesaplanan biyoakümülyasyon faktörü (BAF) değerlerinin sırasıyla, dış iskelet (D)≈hepatopankreas (H)<kas (K)<solungaç (S), K<D<H<S, K<H<D<S şeklinde dağılım gösterdiği belirlenmiştir. Birinci istasyondan alınan doğal vegetasyon örneklerinde arsenik için BAF değerlerinin 0.18-0.58 arasında değiştiği saptanmıştır. İkinci ve 3. istasyondan alınan pirinç ve çeltik örneklerinde bu değerlerin sırasıyla 0.01-0.05, 0.16-0.49 arasında dağılım gösterdiği tespit edilmiştir. Akümülyasyon faktörlerinden olan biyomagnifikasyon faktörü (BMF) canlı dokularındaki kirleticinin besin ağından gelen kısmını açıklamak için kullanılmaktadır. Sucul canlılarda metal birikiminin en önemli yolunun metal akümülyasyonuna uğramış besinlerin tüketilmesi olduğu ve bu durumun BMF değerlerini önemli kıldığı çeşitli araştırmacılar tarafından

belirtilmiştir (Wang ve Mulligan, 2006; Azizur Rahman ve Hasegawa, 2012). Mevcut çalışmada kerevitlerin kas dokusunda belirlenen arsenik miktarları ile bunların yaşam ortamından toplanan vejetasyon örneklerinde ölçülen arsenik değerleri arasında pozitif korelasyonun olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca bu tespitin çoklu doğrusal regresyon analiz sonuçlarıyla da desteklendiği saptanmıştır. Kerevit dokuları ve vejetasyonda ölçülen arsenik değerleri kullanılarak hesaplanan BMF'nin kerevit dokularında dağılımının 1, 2 ve 3. istasyonlarda sırasıyla, $D < K < H < S$, $K < D < H < S$, $D < K < S < H$ şeklinde olduğu saptanmıştır. Cheng vd. (2013) yaptıkları çalışmada canlılarda biyomagnifikasyonun gerçekleşmesi için $BMF > 1$ olması gerektiğini rapor etmişlerdir. Bu çalışmada, 1 ve 2. istasyonlarda örneklenen kerevitlerin solungaç dokularında, 3. istasyondan örneklenenlerde ise hepatopankreas dokusunda BMF'nin 1 değerini geçtiği tespit edilmiştir.

4.9. Vejetasyon ve Kerevit Dokularındaki Arseniğin İnsan Sağlığı Açısından Değerlendirilmesi

Arsenik insan vücudunda direkt veya dolaylı yollarla akümüle olabilmektedir. Bu yollardan en önemlisi arseniğin beslenme yoluyla insan vücudunda birikmesidir. İnsanların besin yoluyla aldıkları arsenik miktarının tahmini için Sağlık Risk İndeksi (SRİ) kullanılmaktadır (Kar vd., 2013). Gıdaların günlük tüketim miktarı ve diğer bazı faktörler kullanılarak hesaplanan SRİ değerinin ≥ 1 olması insan sağlığı açısından risk oluşturmaktadır. Bu çalışmada, ABD'de ortalama kişi başı pirinç tüketimi alınarak 2. ve 3. istasyonlarda pirinçte ölçülen arsenik düzeylerine göre belirlenen SRİ değerlerinin 0.24-0.29 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Kerevitlerin kas dokusundaki arsenik miktarı insan sağlığı açısından risk oluşturup oluşturmadığının belirlenmesi için SRİ değerinin hesaplanmasında kullanılan Louisiana'daki günlük tüketim değeri, toplam üretilen (avcılık ve yetiştiricilik) kerevit miktarının nüfus sayısına oranlanması ile elde edilmiştir. Çalışma sahasında toplanan kerevitlerdeki arsenik miktarları kullanılarak belirlenen SRİ değerlerinin 0.008 ile 0.19 arasında değiştiği saptanmıştır. Buna göre çalışmada örneklenen kerevit ve pirinçlerdeki arsenik düzeylerinin SRİ değerlerine göre insan sağlığı açısından herhangi bir risk oluşturmayacağı belirlenmiştir.

Sahoo ve Kim (2013) tarafından yapılan araştırmada, AB ve ABD tarafından gerek pirinç gerekse kerevitte arsenik için tüketilebilir en yüksek limitin belirtilmediği vurgulanmıştır. Fakat Çin, pirinçte arsenik için tüketilebilirlik limit değerini 0.15 mg kg^{-1} olarak belirlemiştir (Zhu vd., 2008). Çalışmamızda pirinç örneklerinde belirlenen arsenik

düzeyleminin, Çin tarafından verilen limit değerleri aştığı belirlenmiştir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) gıdalarda arsenik için bir üst limit belirtmemesine rağmen, haftalık olarak tolere edilebilir arsenik değerini $15 \mu\text{g kg}^{-1}$ vücut ağırlığı ve buna göre ortalama insan ağırlığı 55 kg alınarak haftalık tolere edilebilir arsenik limitini 0.825 mg/kişi olarak belirlemiştir (WHO, 2010). Bu çalışmada, pirinç ve kerevitin kas dokusundan insan vücuduna bir haftalık süreçte alınan arseniğin sırasıyla 0.028-0.034 ve 0.001-0.022 mg/kişi olduğu hesaplanmıştır. Böylece çalışmamızda pirinç ve kerevitlerde ölçülen arsenik düzeylerinden hesaplanan haftalık tolere edilebilir değerlerin WHO'nun (2010) belirttiği limit değerini aşmadığı görülmüştür.

4.10. Sedimanda Arsenik Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Kinetiği

Sedimanlarda arsenik adsorpsiyonunun ortaya konulduğu bu çalışmada, elde edilen sonuçların açıklanmasında en uygun olan modelin Langmuir izoterm modeli olduğu belirlenmiştir. Seo vd. (2008) ve Jiang vd. (2005) arsenik adsorpsiyonunun belirlenmesine yönelik yaptıkları çalışmalarda, elde ettikleri sonuçlara en yakın değerlerin Langmuir izoterm modeli ile açıklandığını öne sürmüşlerdir. Bu çalışmada, arsenik adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesinde, Freundlich izoterm modelinin düşük arsenat derişimleri için uygun ancak yüksek arsenat derişimleri için ise uygun olmadığı belirlenmiştir. Seo vd. (2008) tarafından yapılan çalışmada, benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Sedimanlarda demir ve alüminyum oksit ile hidroksitler, kil ve organik maddenin arsenat adsorpsiyonunu kontrol eden en önemli parametlerden olduğu bildirilmiştir (Manning ve Goldberg, 1997; Smith vd., 1999). Çalışmamızda, sedimanlarda arseniğin adsorpsiyon kapasitesini demir-alüminyum oksit ve hidroksitler ile kilin kontrol ettiği saptanmıştır. Arsenat sorpsiyonu ile demir-alüminyum oksit ile hidroksitler, kil ve organik madde arasındaki ilişki geçmişte yapılan çalışmalarda da tespit edilmiştir (Zhang ve Selim, 2005; Naidu vd., 2009; Sahu vd., 2011; Feng vd., 2013). Zhang ve Selim (2005) Langmuir izoterm parametrelerinden olan adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon sabiti değerleri ile kristal demir ve alüminyum değerleri arasında pozitif bir ilişkinin olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca, Manning ve Goldberg (1997) arsenat adsorpsiyonunun kristal demir ile pozitif bir ilişkisinin olduğunu saptamıştır. Organik madde ve kil içeriğinin sedimanda adsorpsiyon kapasitesini kontrol ettiğini belirten Sahu vd. (2011), organik madde ve kil içeriğinin artışıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığını gözlemlemişlerdir.

Bu çalışmada, 1, 2, ve 3. istasyonlardan alınan sediman örneklerinde, arsenik desorpsiyonunun 46 günlük sürede sırasıyla %14.61-2.83, %12.43-2.18 ve %13.29-2.69 arasında değiştiği ve arseniğin desorpsiyon oranının adsorpsiyon oranından daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bazı araştırmacılar sedimanlarda arsenik desorpsiyonunun zamana bağlı olarak azaldığını bildirmişlerdir (Arai ve Sparks, 2002; Zhang ve Selim, 2005; Naidu vd., 2009; Feng vd., 2012). Birçok çalışmada, arseniğin sedimanda desorpsiyon oranının, oksik veya kil yüzeyleriyle yeniden kompleks oluşturma ve adsorpsiyon reaksiyonları gibi farklı yaşlandırma mekanizmalarının etkisi altında olduğunu ortaya konulmuştur (Driehaus vd., 1995; Lin ve Puls, 2000; Arai ve Sparks, 2002; Pigna vd., 2006). Arai ve Sparks (2002) sedimanda arseniğin desorpsiyon süresinin artmasıyla alüminyum oksitlerden arsenat desorpsiyonunun azaldığını belirtmişlerdir. Ayrıca Lin ve Puls (2000) arsenatın kil yüzeylerinden ayrılmasının inkübasyon süresiyle ters orantılı olduğunu bildirmiştir.

Arsenik desorpsiyonundan sonra sedimanda kalan arsenatın fraksiyonlara göre dağılımının tüm örneklerde $F_2 > F_3 > F_1 > F_4 > F_5$ şeklinde sıralandığı tespit edilmiştir. Desorpsiyon sonrası sedimanda kalan arsenik fraksiyonlarından en baskın olan F2 (spesifik adsorbe)'nin oransal olarak %48.79-52.17 arasında değiştiği belirlenmiştir. Keon vd. (2001) ve Zhang ve Selim (2005) sedimanlarda arseniğin desorpsiyonundan sonra kalan kısımda F2 fraksiyonunun diğerlerine göre daha yüksek olduğunu saptamışlardır. Aynı araştırmacılar bu fraksiyonda adsorbe olan arseniğin, fosfat ile yer değiştirmesinden dolayı sedimandan ayrılarak suya geçebileceğini ileri sürmüşlerdir. F3 ve F4 fraksiyonlarında bulunan arsenik amorf-kristal demir ve alüminyum oksit ile hidroksitlere güçlü şekilde bağlı olduğundan sediman koşullarının kötüleşmesi (redoks potansiyelinin düşmesi vb.) haricinde kolaylıkla mobilize olamazlar (Keon vd., 2001; Zhang ve Selim, 2005; Hsu vd., 2012).

4.11. Arseniğin Kerevit Dokularında Birikimi ve Eliminasyonu

Bu amaçla 14 gün boyunca farklı derişimlerde arsenik çözeltilerine maruz bırakılan ve 1, 3, 7 ve 14. günlerde alınan kerevit örneklerinde belirlenen arsenik değerlerinin zamansal değişiminin önemli oldu belirlenmiştir ($p < 0.01$). Yapılan analizlerde en yüksek arsenik değeri 14. gün sonunda 2 mg L^{-1} 'lik arsenik çözeltisine maruz bırakılan örneklerde ölçülmüştür. Knowlton vd. (1983), Naqvi vd. (1990) ve Guner (2010) kerevitleri metal çözeltilerine maruz bırakarak yaptıkları çalışmalarda, metabolizma için gerekli olmayan metallerin kerevit dokularındaki birikimine, çözeltideki metal düzeylerinin önemli

etkisinin olduğunu belirlemişlerdir. Neelam vd. (2010) esansiyel metallere olan Cu ve Zn için optimum akümülyasyon düzeyinin 32-52 ppm olduğunu ancak esansiyel element olmayan Pb için ise çözelti derişiminin artışıyla, akümülyasyon oranının arttığını belirlemişlerdir.

Bu çalışmada, farklı arsenik derişimlerine sahip çözeltilere maruz bırakılan kerevitlerin dokularında biriken arsenik düzeyinin S>H>D>K şeklinde dağılım gösterdiği tespit edilmiştir. Anderson vd. (1997) ve Naqvi vd. (1998) metal ve metaloid çözeltilerine maruz bırakılan kerevitlerde, en fazla birikimin solungaçlarda olduğunu belirlemişlerdir. Anderson vd., (1997) kerevitlerde solungaçların çevre ile direkt ilişki halinde olduğunu, iyon ve gaz değişiminin bu organlar kullanılarak yapıldığını ifade etmişlerdir. Bu durum çalışmamızda arsenik çözeltilerine maruz bırakılmış kerevitlerin solungaçlarında, arsenik düzeyinin diğer organlara göre yüksek olmasının nedeni olarak gösterilebilir.

Farklı konsantrasyonlardaki çözeltilere maruz bırakıldıktan sonra, arsenik atılımını belirlemek amacıyla temiz sularda bekletilen kerevitlerden 1, 3, 7 ve 14. günlerde alınan örneklerde, ölçülen arsenik değerlerinin zamansal değişiminin önemli ($p<0.05$) olduğu saptanmıştır.

Eliminasyon süresinin sonunda (14 gün) yapılan analizlerde, kerevit dokularındaki arsenik düzeyinin bu canlıların maruz bırakıldığı çözeltilerin arsenik konsantrasyonlarına ve dokulara göre değişim gösterdiği belirlenmiştir. Arsenik atılımının kerevitlerin solungaçlarında %42.69-74.21, kaslarında %26.75-49.84, hepatopankreaslarında %54.63-87.91, dış iskeletlerinde %35.56-73.55 arasında değiştiiği tespit edilmiştir. Kerevitlerde arsenik, kadmiyum ve kurşun eliminasyonuna yönelik yapılan bazı araştırmalarda, bu çalışmada arsenik eliminasyonuna yönelik ortaya konulan sonuçlara benzer atılım oranları elde edilmiştir (Naqvi vd., 1990; Naqvi vd., 1993; Guner, 2010; Soedarini vd., 2012).

Çalışmamızda, farklı konsantrasyonlarda arsenik derişimlerine maruz bırakılmış kerevitler için arsenik biyokonsantrasyon faktörü (BKF) değerlerinin dokulara göre, 0.2 mg L⁻¹ için solungaç (S)>hepatopankreas (H)>dış iskelet D> kas (K), 0.8 mg L⁻¹ için S>H>K>D ve 2 mg L⁻¹ için ise S>H>D>K şeklinde olduğu belirlenmiştir. Bu faktör genellikle araştırmacılar tarafından kontrollü şartlar altında yapılan biyobirikim çalışmalarında kullanılır (Weisbrod vd., 2007; Soedarini vd., 2012). Kerevit dokularında arsenik için hesaplanan BKF değerlerine göre, kerevitlerin maruz bırakıldığı çözeltide arsenik derişiminin artmasıyla BKF değerlerinin azaldığı gözlenmiştir.

Soedarini vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada, BKF değerinin vücut büyüklüğü ve maruz bırakılan çözeltideki metal derişimi ile ters orantılı olduğu bildirilmiştir.

5. SONUÇLAR

Ekolojik indikatörler, farklı yaşam alanlarının kirlilik durumunun belirlenmesinde önemli yere sahiptirler. Bu indikatörler kullanılarak çevresel değişimler izlenebilmekte ve böylece gelecekte söz konusu değişimlerin ne tür çevresel problemler oluşturabileceği belirlenmektedir. Sucul canlılar yaşadıkları ortamda maruz kaldıkları bazı kirleticileri çeşitli yollarla alarak vücutlarında biriktirirler. Yarı metal özelliği taşıyan arsenik çeşitli yollarla suya, havaya ve toprağa bulaşarak canlı sağlığı bakımından önemli problemler oluşturmaktadır. Özellikle içme sularında, çeltik tarlalarında ve sucul ekosistemlerde arsenik kirliliği insan sağlığı bakımından da son derece önemlidir. Çalışma sahası olarak ABD'nin Louisiana eyaletine bağlı Crowley şehrinde, pirinç ve kerevit yetiştiriciliği yapılan alanlardaki toprak havuzlar kullanılarak yürütülen bu araştırmada, arseniğin su, sediman arasındaki geçişi, dağılımı, canlılardaki birikimi ve biyomagnifikasyonu ile bunları etkileyen faktörler belirlenmiştir.

Kasım 2013 ile Nisan 2014 tarihleri arasında gerçekleştirilen bu çalışmada, araştırma alanını oluşturan toprak havuzlarda su sıcaklığının mevsim şartlarına göre hava sıcaklığına bağlı olarak 3°C ile 18°C arasında değiştiği ancak çalışma istasyonlarının fiziki olarak birbirine yakın olması nedeniyle sıcaklık değerlerinin alansal değişiminin önemli olmadığı saptanmıştır. Çalışmada ölçülen pH değerlerinin 6.89 ile 7.27 arasında değiştiği, alansal varyasyonlar önemli bulunmazken zamansal değişimlerin önemli ($p < 0.05$) olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca ölçülen pH değerlerinin örnekleme sahasında yaşayan sucul canlılar için olumsuz bir etki oluşturmayacağı belirlenmiştir.

Pirinç ve kerevit yetiştiriciliği yapılan ve farklı su kaynakları kullanılan çalışma sahasında, 1, 2 ve 3. istasyonlarda ölçülen çözünmüş arsenik düzeylerinin sırasıyla 18.5 ± 1.5 , 20.2 ± 1.5 , 19.7 ± 1.5 $\mu\text{g L}^{-1}$ olduğu belirlenmiştir. Her üç istasyonda belirlenen ortalama arsenik düzeyinin, arseniğin iç sular için verilen referans değerden yüksek olduğu ve bunun çalışma bölgesinde tarımsal faaliyetler için kullanılan pestisit ve gübrelerden kaynaklandığı ortaya koyulmuştur.

Çalışmada örnekleme noktalarından alınan sedimanda pH değerinin 6.28 ile 7.19, oksidasyon-redüksiyon potansiyelinin ise -197 ile 126 (mV) arasında değiştiği ve sedimandaki en yüksek organik madde oranının %3.75 olduğu tespit edilmiştir. Birinci, 2. ve 3. istasyonlarda ölçülen en yüksek arsenik değerlerinin sırasıyla 29.45, 29.20 ve 27.24 mg kg^{-1} olduğu belirlenmiş ve bu değerlerin dünya ortalaması olarak verilen 6 mg kg^{-1} ile

Louisiana'nın arka plan seviyesi olan 12 mg kg^{-1} 'dan (RECAP, 2003) yüksek olduğu saptanmıştır. Ancak çalışma alanında ölçülen en yüksek arsenik değerlerinin, tarımsal araziler için verilen arsenik toksiklik eşik seviyesini (Sheppard, 1992) aşmadığı görülmüştür. Sediman içerisinde arsenik mobilizasyonunu etkileyen en önemli faktör arseniğin hangi katı fazlara bağlı olduğudur (Keon vd., 2001). Bu çalışmada en yüksek düzeyde mobilize olabilen faz olarak gösterilen F1 fazının (spesifik olmayan adsorbe) sediman örneklerindeki oranının %13-16 arasında değiştiği ve bu faza ait oransal değerlerin tüm istasyonlarda F5 (kalıntı) ve F2 (spesifik adsorbe) fraksiyonlarından sonra 3. sırada yer aldığı tespit edilmiştir.

Kerevit yetiştiriciliği yapılan toprak havuzlardan alınan pirinç ve çeltik örneklerinde arsenik düzeylerinin farklı olduğu saptanmıştır. Çeltikte en yüksek arsenik değeri 4.93 mg kg^{-1} olarak belirlenirken bu değer pirinçte 0.41 mg kg^{-1} olduğu saptanmıştır. Bu çalışmada, pirinçte ölçülen arsenik miktarının, ABD'nin diğer bölgelerinde yetiştirilen pirinçlerde ölçülen değerlerden yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Kerevitlerin farklı dokularında arsenik ve bazı ağır metallerin (Cd, Pb, Zn ve Cu) konsantrasyonlarının belirlendiği bu çalışmada, en yüksek arsenik miktarı solungaçlarda 8.70 mg kg^{-1} olarak saptanmıştır. Bu canlıların insanlar tarafından tüketilen kas dokularında ise arsenik düzeyinin 1.50 mg kg^{-1} olduğu tespit edilmiştir. Kerevit dokularında bulunan arsenik miktarına göre bir değerlendirme yapıldığında, dağılımın solungaç (S)>hepatopankreas (H)>dış iskelet (D)>kas (K) dokusu şeklinde olduğu belirlenmiştir. Araştırmada ayrıca kerevitlerin farklı kısımlarında ölçülen metal düzeylerinin, Cd için H>S>D>K, Cu için S>K>H>D, Pb için H>S>K>D, ve Zn için ise S>H>K>D olarak sıralandığı görülmüştür.

Basit doğrusal regresyon analizi yapılarak, kerevitlerin farklı dokularındaki arsenik düzeyleri ile ağırlıkları arasındaki ilişkiler incelenmiş ve bu ilişkilerin solungaçlar için negatif, dış iskelet için zayıf ve orta derecede pozitif, hepatopankreas için orta düzeyde pozitif ve kas dokuları için pozitif, olduğu tespit edilmiştir. Kerevit örneklemelerinin yapıldığı noktalardan alınan su örneklerindeki arsenik miktarı ile kerevitlerin farklı dokularında ölçülen arsenik değerleri arasında genel olarak güçlü bir ilişkinin bulunduğu tespit edilmiştir. Buna göre, kerevitlerin farklı dokularındaki arsenik düzeyinin bunların ağırlıklarından çok, yaşamış oldukları su ortamındaki arsenik derişimine bağlı olarak değiştiği ortaya koyulmuştur.

Araştırmada, su örneklerinde ölçülen arsenik değerleri ile sediman, ot, çeltik ve pirinçte belirlenen arsenik miktarları arasındaki pozitif bir ilişkinin varlığı tespit edilirken, sedimanda ölçülen redoks potansiyeli ile bitki ve su örneklerinde ölçülen arsenik miktarları arasında negatif bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Kerevitlerin en fazla tükettiği besin kaynağı olan canlı bitkiler yani yabani ot, çeltik ve pirinçte bulunan arsenik değerleri ile kerevitlerin kas dokusunda ölçülen arsenik konsantrasyonları arasında pozitif bir ilişkinin olduğu saptanmıştır. Ayrıca kerevitlerin kas dokularındaki arsenik birikimine negatif olarak etki eden en önemli faktörün sedimandaki kristal demir oksit ve hidroksitlerinin olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışmada, toprak havuzlarda belirlenen istasyonlardan toplanan kerevitlerin farklı dokularında arsenik için hesaplanan biyoakümülyasyon faktörünün (BAF) istasyonlara ve dokulara göre değişiklik gösterdiği fakat 1, 2 ve 3. istasyonlarda en yüksek BAF değerlerinin kerevitlerin solungaç dokularında olduğu tespit edilmiştir. Kerevit dokuları ve vejetasyonda ölçülen arsenik değerleri kullanılarak hesaplanan biyomagnifikasyon faktörü (BMF) değerlerinin kerevit dokularında dağılımının 1, 2 ve 3. istasyonlarda sırasıyla, $D < K < H < S$, $K < D < H < S$, $D < K < S < H$ şeklinde olduğu saptanmıştır.

Çalışmada sahasında yetiştirilen kerevit ve pirinçlerdeki arsenik düzeylerinin insan sağlığı açısından riskli olup olmadığını belirlemek için, sağlık risk indeksi (SRI) değerleri hesaplanmış ve bu değerlere göre söz konusu ürünlerin tüketiminin insan sağlığı bakımından risk oluşturmayacağı saptanmıştır.

Sedimanlarda arsenik adsorpsiyonu ve bunu etkileyen faktörlerin belirlendiği bu çalışmada, arseniğin adsorpsiyon kapasitesi üzerine demir-alüminyum oksit ve hidroksitler ile kilin önemli etkisinin olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca sedimanda arseniğin adsorpsiyon oranının desorpsiyon oranından çok daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Desorpsiyondan sonra sedimanda kalan arsenatın fraksiyonlara göre dağılımı incelenmiş ve fazların tüm örneklerde $F2 > F3 > F1 > F4 > F5$ şeklinde sıralandığı tespit edilmiştir.

Farklı konsantrasyonlara sahip arsenik çözeltileri içerisinde tutulan kerevitlerin değişik dokularında yapılan arsenik analizleri sonuçlarına göre, en yüksek arsenik düzeyinin, arsenik miktarı en fazla olan çözeltide tutulan kerevitlerde, en uzun maruz kalma süresi sonunda, ölçüldüğü saptanmıştır.

6. ÖNERİLER

Arsenik kontaminasyonuna maruz kalmış yer üstü ve yer altı sularının çeltik tarlalarında kullanımı, bu alanlarda yetiştirilen ürünler açısından önemli problemler oluşturmaktadır. Bu çalışmada, hem pirinç ve hem de kerevit yetiştiriciliği yapılan alanlarda arsenik biyoakümüülasyonu ve biyomagnifikasyonu incelenmiş ve elde edilen bulgular ışığında aşağıda belirtilen önerilerde bulunulmuştur.

Çeltik tarlalarında kullanılan sulardaki arsenik düzeyinin, bu alanlarda yetiştirilen pirinç ve kerevitlerdeki arsenik kontaminasyonu ile bire bir ilişkili olması nedeniyle söz konusu tarlalarda arsenik kontaminasyonuna maruz kalmış suların kullanılmaması gerekmektedir. Ayrıca bu tür alanlarda gerek çevresel ortamda ve gerekse de yetiştirilen ürünlerde tüketici sağlığının korunması amacıyla izleme çalışmaları yapılmalıdır.

Bu araştırmada ve farklı ülkelerde yapılan birçok çalışmada, çeltik tarlalarında kullanılan yer altı sularında arsenik düzeyinin yüzey sularına göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Çeltik üretiminde, arsenik düzeyi yüksek olan suların kullanılması pirinç ve bu alanlarda yetiştirilen diğer ürünlerde de arsenik miktarının yüksek olmasına sebep olmaktadır. Buna göre çeltik tarlalarında daha çok yüzey suları kullanılmalıdır.

Su kaynaklarının arsenik bileşikleri ile kirletilmesinde arseniğin kullanıldığı endüstriyel faaliyetlerin önemli yeri vardır. Dolayısıyla bu tür endüstriyel faaliyetler sonucu su kaynaklarının kirlenmesinin mutlaka önlenmesi gerekmektedir. Ayrıca çeltik tarlalarında kullanılan suların kalite ölçütlerinin gerek arsenik ve gereksede diğer kirlenmeler bakımından belirlenmesi ve böylece kirletilmiş suların çeltik tarlalarında kullanılmaması gerekmektedir.

İnsan sağlığını ilgilendiren bir diğer husus ise arseniğin türüdür. Bu sebeple arseniğin toprakta türleşmesine etki eden faktörler detaylı şekilde incelenmeli, oluşturulan laboratuvar koşullarında gerek pirinç gerekse sucul canlılara arsenik geçişleri ve bu geçişlerin canlılar üzerindeki etkileri araştırılmalıdır.

Kerevit dokularında arseniğin hücre içerisindeki fraksiyonları ve kimyasal türleri tespit edilerek buna bağlı toksisite limitleri belirlenmelidir.

Türkiye’de pirinç yetiştirilen arazilerin kerevit yetiştiriciliği açısından uygun olup olmadığı araştırılmalı, şayet uygun ise yetiştiricilik denemeleri gerçekleştirilmelidir.

7. KAYNAKLAR

- Abedin, M., J., Cresser, M., S., Meharg, A., A., Feldmann, J. ve Cotter-Howells, J., 2002. Arsenic Accumulation and Metabolism in Rice (*Oryza sativa L.*), Environmental Science & Technology, 36, 5, 962-968.
- Adomako, E., E., Williams, P., N., Deacon, C. ve Meharg, A., A., 2011. Inorganic Arsenic and Trace Elements in Ghanaian Grain Staples, Environ. Pollut., 159, 10, 2435-2442.
- Adriano, D., C., 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals, Springer-Verlag, New York, 864 s.
- Ahmed, Z., Panaullah, G., Gauch, H., Jr., McCouch, S., Tyagi, W., Kabir, M. ve Duxbury, J., 2011. Genotype and Environment Effects on Rice (*Oryza sativa L.*) Grain Arsenic Concentration in Bangladesh, Plant and Soil, 338, 1-2, 367-382.
- Alabaster, J., S. ve Lloyd, R., 1980. Water quality criteria for freshwater fish. European Inland Fisheries Advisory Commission Report (FAO). Butterworth, London-Boston. 297 s.
- Al-Yousuf, M., H., El-Shahawi, M., S. ve Al-Ghais, S., M., 2000. Trace Metals in Liver, Skin and Muscle of Lethrinus Lanjan Fish Species in Relation to Body Length and Sex, Science of The Total Environment, 256, 2-3, 87-94.
- Alcorlo, P. ve Baltanas, A., 2013. The Trophic Ecology of the Red Swamp Crayfish (*Procambarus Clarkii*) in Mediterranean Aquatic Ecosystems: A Stable Isotope Study, Limnetica, 32, 1, 121-138.
- Alcorlo, P., Otero, M., Crehuet, M., Baltanas, A. ve Montes, C., 2006. The Use of the Red Swamp Crayfish (*Procambarus clarkii*, Girard) as Indicator of the Bioavailability of Heavy Metals in Environmental Monitoring in the River Guadiamar (Sw, Spain), Science of the Total Environment, 366, 1, 380-390.
- Anderson, M., B., Reddy, P., Preslan, J., E., Fingerman, M., Bollinger, J., Jolibois, L., Maheshwarudu, G. ve George, W., J., 1997. Metal Accumulation in Crayfish, *Procambarus Clarkii*, Exposed to a Petroleum-Contaminated Bayou in Louisiana, Ecotoxicology and Environmental Safety, 37, 3, 267-272.
- Anderson, R., V. ve Brower, J., E., 1978. Patterns of Trace Metal Accumulation in Crayfish Populations, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 20, 1, 120-127.
- Arai, Y. ve Sparks, D., L., 2002. Residence Time Effects on Arsenate Surface Speciation at the Aluminum Oxide-Water Interface, Soil Science, 167, 5, 303-314.
- ATSDR, 2007. Toxicological Profile for Arsenic. Atlanta, Ga: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- Azizur Rahman, M. ve Hasegawa, H., 2012. Arsenic in Freshwater Systems: Influence of Eutrophication on Occurrence, Distribution, Speciation, and Bioaccumulation, Applied Geochemistry, 27, 1, 304-314.

- Babaeivelni, K., Khodadoust, A., P. ve Bogdan, D., 2014. Adsorption and Removal of Arsenic (V) Using Crystalline Manganese (II,III) Oxide: Kinetics, Equilibrium, Effect of Ph and Ionic Strength, Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, 49, 13, 1462-1473.
- Bagatto, G. ve Alikhan, M., A., 1987. Copper, Cadmium, and Nickel Accumulation in Crayfish Populations near Copper-Nickel Smelters at Sudbury, Ontario, Canada, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 38, 3, 540-545.
- Baig, J., A., Kazi, T., G., Shah, A., Q., Kandhro, G., A., Afridi, H., I., Khan, S. ve Kolachi, N., F., 2010. Biosorption Studies on Powder of Stem of *Acacia Nilotica*: Removal of Arsenic from Surface Water, Journal of Hazardous Materials, 178, 1-3, 941-948.
- Baker, D., E. ve Chesnin, L., 1975. Chemical Monitoring of Soils for Environmental Quality and Animal and Human Health. Advances in Agronomy, 27, 305-374.
- Beever, R., E. ve Burns, D. J. W., 1981. Phosphorus Uptake, Storage and Utilization by Fungi, Advances in Botanical Research, 8, 127-219.
- Bhattacharya, P., Samal, A., C., Majumdar, J. ve Santra, S., C., 2010. Accumulation of Arsenic and Its Distribution in Rice Plant (*Oryza Sativa L.*) in Gangetic West Bengal, India, Paddy and Water Environment, 8, 1, 63-70.
- Bissen, M. ve Frimmel, F., H., 2003. Arsenic-a Review. Part I: Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility, Acta Hydrochimica et Hydrobiologica, 31, 1, 9-18.
- Bogdan, K. ve Schenk, M., K., 2009. Evaluation of Soil Characteristics Potentially Affecting Arsenic Concentration in Paddy Rice (*Oryza sativa L.*), Environmental Pollution, 157, 10, 2617-2621.
- Bowen, H., J., M., 1979. Environmental Chemistry of the Elements, Academic Press, London, 333 s.
- Buschman, J., Kappeler, A., Lindauer, U., Kistler, D., Berg, M. ve Sigg, L., 2006. Arsenite and Arsenate Binding to Dissolved Humic Acids: Influence of Ph, Type of Humic Acid, and Aluminum, Environmental Science & Technology, 40, 19, 6015-6020.
- Canli, M. ve 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, 1, 129-136.
- Carbonell-Barrachina, A., Jugsujinda, A., DeLaune, R., D., Patrick Jr, W., H., Burló, F., Sirisukhodom, S. ve Anurakpongsatorn, P., 1999. The Influence of Redox Chemistry and Ph on Chemically Active Forms of Arsenic in Sewage Sludge-Amended Soil, Environment International, 25, 5, 613-618.
- Carter, R. ve Gregorich, E., G., 2007. Soil Sampling and Methods of Analysis, Second Edition, CRC Press, Boca Raton, 1262 s.
- Caussy, D., 2003. Case Studies of the Impact of Understanding Bioavailability: Arsenic, Ecotoxicology and Environmental Safety, 56, 1, 164-173.
- Chen, Z., Zhu, Y., G., Liu, W., J. ve Meharg, A., A., 2005. Direct Evidence Showing the Effect of Root Surface Iron Plaque on Arsenite and Arsenate Uptake into Rice (*Oryza sativa*) Roots, New. Phytol., 165, 1, 91-97.

- Cheng, Z., Chen, K., C., Li, K., B., Nie, X., P., Wu, S., C., Wong, C., K., C. ve Wong, M., H., 2013. Arsenic Contamination in the Freshwater Fish Ponds of Pearl River Delta: Bioaccumulation and Health Risk Assessment, Environmental Science and Pollution Research, 20, 7, 4484-4495.
- Chirenje, T., Ma, L., Q., Szulczewski, M., Littell, R., Portier, K., M. ve Zillioux, E., 2003. Arsenic Distribution in Florida Urban Soils: Comparison between Gainesville and Miami, J. Environ. Qual., 32, 1, 109-119.
- Csuros, M. ve Csuros, C., 2002. Environmental Sampling and Analysis for Metals, Lewis, Boca Raton, 372 s.
- Dancey, C., P. ve Reidy, J., 2004. Statistics Without Maths for Psychology: Using Spss for Windows, Pranice Hall, New York, 612 s.
- DeLaune, R., D., Reddy, K., R., Richardson, C., J. ve Megonigal, J., P., 2013. Methods in Biogeochemistry of Wetlands, Soil Science Society of America, Madison, 1024 s.
- Devesa, V., S  ner, M., A., Lai, V., W., M., Granchinho, S., C., R., Mart  nez, J., M., V  lez, D., Cullen, W., R. ve Montoro, R., 2002. Determination of Arsenic Species in a Freshwater Crustacean *Procambarus clarkii*, Applied Organometallic Chemistry, 16, 3, 123-132.
- Driehaus, W., Seith, R. ve Jekel, M., 1995. Oxidation of Arsenate(III) with Manganese Oxides in Water Treatment, Water Research, 29, 1, 297-305.
- Eaton, A., D., Franson, M., A., H., Association, A. P. H., Association, A. W. W. ve Federation, W. E., 2005. Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater, American Public Health Association, 1496 s.
- EPA, 1994. Determination of Trace Elements in Waters and Wastes by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Cincinnati, Ohio, Environmental Protection Agency, Environmental Monitoring Systems Lab.: 57 s.
- EPA, 1996. Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices, Environmental Protection Agency: 20 s.
- EPA, 2000. Guidance for Assessing Chemical Contaminant Data for Use in Fish Advisories, Volume 1, Fish Sampling and Analysis, Third Edition. United States Environmental Protection Agency, Office of Water, 4305.
- EPA, 2001. Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC, 208 s.
- EPA, 2002. Columbia River Basin Fish Contaminant Survey 1996–1998. EPA 910-R-02-006. U.S. Environmental Protection Agency, Region 10, Seattle, WA, USA.
- EPA, 2003. Technical Summary of Information Available on the Bioaccumulation of Arsenic in Aquatic Organisms. EPA-822-R-03-032. Office of Science and Technology & Office of Water, Washington, DC, USA.
- Farkas, A., Sal  nki, J. ve Speczi  r, A., 2003. Age and Size-Specific Patterns of Heavy Metals in the Organs of Freshwater Fish *Abramis brama* L. Populating a Low-Contaminated Site, Water Research, 37, 5, 959-964.

- Fayiga, A., O., Ma, L., Q., Cao, X. ve Rathinasabapathi, B., 2004. Effects of Heavy Metals on Growth and Arsenic Accumulation in the Arsenic Hyperaccumulator *Pteris vittata* L, Environ. Pollut., 132, 2, 289-296.
- Fayiga, A., O., Ma, L., Q. ve Zhou, Q., 2007. Effects of Plant Arsenic Uptake and Heavy Metals on Arsenic Distribution in an Arsenic-Contaminated Soil, Environmental Pollution, 147, 3, 737-742.
- Feng, Q., Zhang, Z., Chen, Y., Liu, L., Zhang, Z. ve Chen, C., 2013. Adsorption and Desorption Characteristics of Arsenic on Soils: Kinetics, Equilibrium, and Effect of Fe(OH)₃ Colloid, H₂SiO₃ Colloid and Phosphate, Procedia Environmental Sciences, 18, 26-36.
- Feng, Q., Z., Zhang, Z., Y., Ma, Y., H., He, X., Zhao, Y., L. ve Chai, Z., F., 2012. Adsorption and Desorption Characteristics of Arsenic onto Ceria Nanoparticles, Nanoscale Research Letters, 7, 1-8.
- Finerty, M., W., Madden, J., D., Feagley, S., E. ve Grodner, R., M., 1990. Effect of Environs and Seasonality on Metal Residues in Tissues of Wild and Pond-Raised Crayfish in Southern Louisiana, Arch. Environ. Contam. Toxicol., 19, 1, 94-100.
- Fitz, W., J. ve Wenzel, W., W., 2002. Arsenic Transformations in the Soil–Rhizosphere–Plant System: Fundamentals and Potanial Application to Phytoremediation, Journal of Biotechnology, 99, 3, 259-278.
- Folk, R., L., 1974. Petrology of Sedimentary Rocks, Hemphill's, Austin, 182 s.
- Förstner, U. ve Wittman, G., T., W., 1983. Metal Pollution in the Aquatic Environment, Springer Verlag, Berlin, 486 s.
- Fu, Y., Chen, M., Bi, X., He, Y., Ren, L., Xiang, W., Qiao, S., Yan, S., Li, Z. ve Ma, Z., 2011. Occurrence of Arsenic in Brown Rice and Its Relationship to Soil Properties from Hainan Island, China, Environ. Pollut., 159, 7, 1757-1762.
- Gale, N., L., Wixson, B., G., Hardie, M., G. ve Jennett, J., C., 1973. Aquatic Organisms and Heavy Metals in Missouri's New Lead Belt, JAWRA Journal of the American Water Resources Association, 9, 4, 673-688.
- Garnier, J., M., Travassac, F., Lenoble, V., Rose, J., Zheng, Y., Hossain, M., S., Chowdhury, S., H., Biswas, A., K., Ahmed, K., M., Cheng, Z. ve Van Geen, A., 2010. Temporal Variations in Arsenic Uptake by Rice Plants in Bangladesh: The Role of Iron Plaque in Paddy Fields Irrigated with Groundwater, Sci. Total. Environ., 408, 19, 4185-4193.
- Geng, C., N., Zhu, Y., G., Liu, W., J. ve Smith, S., E., 2005. Arsenate Uptake and Translocation in Seedlings of Two Genotypes of Rice Is Affected by External Phosphate Concentrations, Aquatic Botany, 83, 4, 321-331.
- Guner, U., 2007. Freshwater Crayfish *Astacus leptodactylus* (Eschscholtz, 1823) Accumulates and Depurates Copper, Environmental Monitoring and Assessment, 133, 1-3, 365-369.
- Guner, U., 2010. Cadmium Bioaccumulation and Depuration by Freshwater Crayfish, *Astacus leptodactylus*, Ekoloji, 19, 77, 23-28.

- Hagen, J., P. ve Sneddon, J., 2009. Determination of Copper, Iron, and Zinc in Crayfish (*Procambrus clarkii*) by Inductively Coupled Plasma–Optical Emission Spectrometry, Spectroscopy Letters, 42, 1, 58-61.
- Harvey, C., F., Swartz, C., H., Badruzzaman, A., B., M., Keon-Blute, N., Yu, W., Ali, M., A., Jay, J., Beckie, R., Niedan, V., Brabander, D., Oates, P., M., Ashfaque, K., N., Islam, S., Hemond, H., F. ve Ahmed, M., F., 2002. Arsenic Mobility and Groundwater Extraction in Bangladesh, Science, 298, 5598, 1602-1606.
- Heitkemper, D., T., Vela, N., P., Stewart, K., R. ve Westphal, C., S., 2001. Determination of Total and Speciated Arsenic in Rice by Ion Chromatography and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 16, 4, 299-306.
- Hodkinson, I., D. ve Jackson, J., K., 2005. Terrestrial and Aquatic Invertebrates as Bioindicators for Environmental Monitoring, with Particular Reference to Mountain Ecosystems, Environ. Manage., 35, 5, 649-666.
- Hossain, M., B., Jahiruddin, M., Loeppert, R., H., Panaullah, G., M., Islam, M., R. ve Duxbury, J., M., 2009. The Effects of Iron Plaque and Phosphorus on Yield and Arsenic Accumulation in Rice, Plant and Soil, 317, 1-2, 167-176.
- Hossain, M., B., Jahiruddin, M., Panaullah, G., M., Loeppert, R., H., Islam, M., R. ve Duxbury, J., M., 2008. Spatial Variability of Arsenic Concentration in Soils and Plants, and Its Relationship with Iron, Manganese and Phosphorus, Environ. Pollut., 156, 3, 739-744.
- Hsu, W., M., Hsi, H., C., Huang, Y., T., Liao, C., S. ve Hseu, Z., Y., 2012. Partitioning of Arsenic in Soil-Crop Systems Irrigated Using Groundwater: A Case Study of Rice Paddy Soils in Southwestern Taiwan, Chemosphere, 86, 6, 606-613.
- Hudson-Edwards, K., A., Houghton, S., L. ve Osborn, A., 2004. Extraction and Analysis of Arsenic in Soils and Sediments, Trends in Analytical Chemistry, 23, 745-752.
- Islam, M., Jahiruddin, M. ve Islam, S., 2004. Assessment of Arsenic in the Water-Soil-Plant Systems in Gangetic, Asian Journal of Plant Sciences, 3, 4, 489-493.
- Iwama, G., K., Pickering, A., D., Sumpter, J., P. ve Schreck, C., B., 2011. Fish Stress and Health in Aquaculture, Cambridge University Press, Cambridge, 290 s.
- Jackson, M., L., Lim, C., H. ve Zelazny, L., W., 1986. Oxides, Hydroxides, and Aluminosilicates1. Methods of Soil Analysis: Part 1-Physical and Mineralogical Methods. A. Klute, Ed., Soil Science Society of America, American Society of Agronomy, Madison, 101-150 s.
- Javed, M., B., Kachanoski, G. ve Siddique, T., 2013. A Modified Sequential Extraction Method for Arsenic Fractionation in Sediments, Analytica Chimica Acta, 787, 102-110.
- Jiang, W., Zhang, S., Shan, X., Q., Feng, M., Zhu, Y., G. ve McLaren, R., G., 2005. Adsorption of Arsenate on Soils. Part 2: Modeling the Relationship between Adsorption Capacity and Soil Physiochemical Properties Using 16 Chinese Soils, Environmental Pollution, 138, 2, 285-289.
- Kalbitz, K. ve Wennrich, R., 1998. Mobilization of Heavy Metals and Arsenic in Polluted Wetland Soils and Its Dependence on Dissolved Organic Matter, Science of The Total Environment, 209, 1, 27-39.

- Kar, S., Das, S., Jean, J., S., Chakraborty, S. ve Liu, C., C., 2013. Arsenic in the Water-Soil-Plant System and the Potential Health Risks in the Coastal Part of Chianan Plain, Southwestern Taiwan, Journal of Asian Earth Sciences, 77, 295-302.
- Keon, N., E., Swartz, C., H., Brabander, D., J., Harvey, C. ve Hemond, H., F., 2001. Validation of an Arsenic Sequantial Extraction Method for Evaluating Mobility in Sediments, Environmental Science and Technology, 35, 13, 2778-2784.
- Knowlton, M., F., Boyle, T., P. ve Jones, J., R., 1983. Uptake of Lead from Aquatic Sediment by Submersed Macrophytes and Crayfish, Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 12, 5, 535-541.
- Ko, M., S., Kim, J., Y., Bang, S., Lee, J., S., Ko, J., I. ve Kim, K., W., 2012. Stabilization of the as-Contaminated Soil from the Metal Mining Areas in Korea, Environmental Geochemistry and Health, 34, 143-149.
- Lee, J., S., Lee, S., W., Chon, H., T. ve Kim, K., W., 2008. Evaluation of Human Exposure to Arsenic Due to Rice Ingestion in the Vicinity of Abandoned Myungbong Au-Ag Mine Site, Korea, Journal of Geochemical Exploration, 96, 2-3, 231-235.
- Lei, M., Tie, B., Q., Zeng, M., Qing, P., F., Song, Z., G., Williams, P., N. ve Huang, Y., Z., 2013. An Arsenic-Contaminated Field Trial to Assess the Uptake and Translocation of Arsenic by Genotypes of Rice, Environmental Geochemistry and Health, 35, 3, 379-390.
- Leonard, A., 1991. Arsenic. Metals and Their Compounds in the Environment: Occurrence, Analysis, and Biological Relevance. E. Merian and T. W. Clarkson, Eds., VCH, 751-753 s.
- Lesven, L., Lourino-Cabana, B., Billon, G., Recourt, P., Ouddane, B., Mikkelsen, O. ve Boughriet, A., 2010. On Metal Diagenesis in Contaminated Sediments of the Deûle River (Northern France), Applied Geochemistry, 25, 9, 1361-1373.
- Liao, C., M., Chen, B., C., Singh, S., Lin, M., C., Liu, C., W. ve Han, B., C., 2003. Acute Toxicity and Bioaccumulation of Arsenic in Tilapia (*Oreochromis Mossambicus*) from a Blackfoot Disease Area in Taiwan, Environ. Toxicol., 18, 4, 252-259.
- Lin, Z. ve Puls, R., W., 2000. Adsorption, Desorption and Oxidation of Arsenic Affected by Clay Minerals and Aging Process, Environmental Geology, 39, 7, 753-759.
- Lirås, V., Lindberg, M., Nyström, P., Annadotter, H., Lawton, L., A. ve Graf, B., 1998. Can Ingested Cyanobacteria Be Harmful to the Signal Crayfish (*Pacifastacus leniusculus*)?, Freshwater Biology, 39, 2, 233-242.
- Liu, H., Probst, A. ve Liao, B., 2005. Metal Contamination of Soils and Crops Affected by the Chenzhou Lead/Zinc Mine Spill (Hunan, China), Sci. Total. Environ., 339, 1-3, 153-166.
- Liu, J., Qian, M., Cai, G., Yang, J. ve Zhu, Q., 2007. Uptake and Translocation of Cd in Differan Rice Cultivars and the Relation with Cd Accumulation in Rice Grain, Journal of Hazardous Materials, 143, 1-2, 443-447.
- Liu, W., J., Zhu, Y., G., Hu, Y., Williams, P., N., Gault, A., G., Meharg, A., A., Charnock, J., M. ve Smith, F., A., 2006. Arsenic Sequestration in Iron Plaque, Its Accumulation and Speciation in Mature Rice Plants (*Oryza sativa* L.), Environmental Science & Technology, 40, 18, 5730-5736.

- Loeppert, R., H. ve Inskeep, W., P., 1996. Iron. Methods of Soil Analysis Part 3— Chemical Methods. D. L. Sparks, A. L. Page, P. A. Helmke and R. H. Loeppert, Eds., Soil Science Society of America, American Society of Agronomy, Madison, 639-664 s.
- Lund, U. ve Fobian, A., 1991. Pollution of Two Soils by Arsenic, Chromium and Copper, Denmark, Geoderma, 49, 1–2, 83-103.
- Luoma, S., 1989. Can We Determine the Biological Availability of Sediments-Bound Trace Elements?, Hydrobiologia, 176-177, 1, 379-396.
- Luoma, S., N., Rainbow, P., S. ve Luoma, S., 2008. Metal Contamination in Aquatic Environments: Science and Lateral Management, Cambridge University Press, Cambridge, 588 s.
- Madden, J., D., Grodner, R., M., Feagley, S., E., Finerty, M., W. ve Andrews, L., S., 1991. Minerals and Xenobiotic Residues in the Edible Tissues of Wild and Pond-Raised Louisiana Crayfish, Journal of Food Safety, 12, 1, 1-15.
- Maeda, S., 1994. Biotransformation of Arsenic in the Freshwater Environment. Arsenic in the Environment, Part 1, Cycling and Characterization. Nriagu J., Ed., Wiley, New York, 155-187 s.
- Manahan, S., E., 2000. Environmental Chemistry, CRC Press, Boca Raton, 876 s.
- Mandal, B., K. ve Suzuki, K., T., 2002. Arsenic Round the World: A Review, Talanta, 58, 1, 201-235.
- Manning, B., A. ve Goldberg, S., 1997. Arsenic(III) and Arsenic(V) Adsorption on Three California Soils, Soil Science, 162, 12, 886-895.
- Marin, A., R., Masscheleyn, P., H. ve Patrick, W., H., Jr., 1992. The Influence of Chemical Form and Concentration of Arsenic on Rice Growth and Tissue Arsenic Concentration, Plant and Soil, 139, 2, 175-183.
- Marin, A., R., Masscheleyn, P., H. ve Patrick, W., H., Jr., 1993. Soil Redox-Ph Stability of Arsenic Species and Its Influence on Arsenic Uptake by Rice, Plant and Soil, 152, 2, 245-253.
- Marsden, I., D. ve Rainbow, P., S., 2004. Does the Accumulation of Trace Metals in Crustaceans Affect Their Ecology—the Amphipod Example?, Journal of Experimental Marine Biology and Ecology, 300, 1–2, 373-408.
- Mason, R., P., Laporte, J. ve Andres, S., 2000. Factors Controlling the Bioaccumulation of Mercury, Methylmercury, Arsenic, Selenium, and Cadmium by Freshwater Invertebrates and Fish, Arch. Environ. Contam. Toxicol., 38, 3, 283-297.
- Masscheleyn, P., H., Delaune, R., D. ve Patrick, W., H., 1991. Effect of Redox Potential and Ph on Arsenic Speciation and Solubility in a Contaminated Soil, Environmental Science & Technology, 25, 8, 1414-1419.
- Matschullat, J., 2000. Arsenic in the Geosphere—a Review, Science of The Total Environment, 249, 1–3, 297-312.
- McBride, M., B., 1994. Environmental Chemistry of Soils, Oxford University Press, Oxford, 406 s.

- McClain, W., R., Romain, R., P., Lutz, C., G. ve Shirley, M., G., 2007. Louisiana Crawfish Production Manual, Louisiana State University Agriculture Center and Louisiana Crawfish Production Board. Publication, 60 s.
- Meharg, A. ve Zhao, F., J., 2012. Introduction. Arsenic & Rice, Springer Netherlands: 1-9.
- Meharg, A., A. ve Rahman, M., 2003. Arsenic Contamination of Bangladesh Paddy Field Soils: Implications for Rice Contribution to Arsenic Consumption, Environmental Science & Technology, 37, 2, 229-234.
- Meharg, A., A., Williams, P., N., Adomako, E., Lawgali, Y., Y., Deacon, C., Villada, A., Cambell, R., C., Sun, G., Zhu, Y., G., Feldman, J., Raab, A., Zhao, F., J., Islam, R., Hossain, S. ve Yanai, J., 2009. Geographical Variation in Total and Inorganic Arsenic Contan of Polished (White) Rice, Environ. Sci. Technol., 43, 5, 1612-1617.
- Meng, X., Korfiatis, G., P., Bang, S. ve Bang, K., W., 2002. Combined Effects of Anions on Arsenic Removal by Iron Hydroxides, Toxicology Letters, 133, 1, 103-111.
- Miller, J., N. ve Miller, J., C., 2005. Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry, Pearson/Prentice Hall, Atlanta, 268 s.
- Mondal, D. ve Polya, D., A., 2008. Rice Is a Major Exposure Route for Arsenic in Chakdaha Block, Nadia District, West Bengal, India: A Probabilistic Risk Assessment, Applied Geochemistry, 23, 11, 2987-2998.
- Monterroso, P., Pato, P., Pereira, M., Millward, G., Vale, C. ve Duarte, A., 2007. Metal-Contaminated Sediments in a Semi-Closed Basin: Implications for Recovery, Estuarine, Coastal and Shelf Science, 71, 1, 148-158.
- Mortazavi, M. ve Sharifian, S., 2012. Metal Concentrations in Two Commercial Fish from Persian Gulf, in Relation to Body Length and Sex, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 89, 3, 450-454.
- Moss, J., C., Hardaway, C., J., Richert, J., C. ve Sneddon, J., 2010. Determination of Cadmium Copper, Iron, Nickel, Lead and Zinc in Crawfish [*Procambrus clarkii*] by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry: A Study over the 2009 Season in Southwest Louisiana, Microchemical Journal, 95, 1, 5-10.
- Naidu, R., Smith, E., Huq, S., M., I. ve Owens, G., 2009. Sorption and Bioavailability of Arsenic in Selected Bangladesh Soils, Environmental Geochemistry and Health, 31, 61-68.
- Naqvi, S., M., Devalraju, I. ve Naqvi, N., H., 1998. Copper Bioaccumulation and Depuration by Red Swamp Crayfish, *Procambarus Clarkii*, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 61, 1, 65-71.
- Naqvi, S., M. ve Flagge, C., T., 1990. Chronic Effects of Arsenic on American Red Crayfish, *Procambarus Clarkii*, Exposed to Monosodium Methanearsonate (MSMA) Herbicide, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 45, 1, 101-106.
- Naqvi, S., M., Flagge, C., T. ve Hawkins, R., L., 1990. Arsenic Uptake and Depuration by Red Crayfish, *Procambarus-Clarkii*, Exposed to Various Concentrations of Monosodium Methanearsonate (MSMA) Herbicide, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 45, 1, 94-100.

- Naqvi, S., M., Howell, R., D. ve Sholas, M., 1993. Cadmium and Lead Residues in Field-Collected Red Swamp Crayfish (*Procambarus-clarkii*) and Uptake by Alligator Weed, *Alternanthera-Philoxiroides*, Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes, 28, 4, 473-485.
- Neelam, V., Hardaway, C., J., Richert, J., C. ve Sneddon, J., 2010. A Laboratory Controlled Study of Uptake of Copper, Lead, and Zinc in Crawfish (*Procambrus clarkii*) by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, Analytical Letters, 43, 10-11, 1770-1779.
- NRC, 2003. Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments: Processes, Tools and Applications. National Research Council. Washington, D.C., National Academies Press.
- Nriagu, J., O., Bhattacharya, P., Mukherjee, A., B., Bundschuh, J., Zevenhoven, R. ve Loeppert, R., H., 2007. Arsenic in Soil and Groundwater: An Overview. Trace Metals and Other Contaminants in the Environment. Bhattacharya P., and Richard, H. L., Ed., Elsevier, 3-60 s.
- Ohno, K., Yanase, T., Matsuo, Y., Kimura, T., Rahman, M., H., Magara, Y. ve Matsui, Y., 2007. Arsenic Intake Via Water and Food by a Population Living in an Arsenic-Affected Area of Bangladesh, Sci. Total. Environ., 381, 1-3, 68-76.
- Paikaray, S., Banerjee, S. ve Mukherji, S., 2005. Sorption of Arsenic onto Vindhyan Shales: Role of Pyrite and Organic Carbon, Curran Science, 88, 1580-1585.
- Peralta-Videa, J., R., Lopez, M., L., Narayan, M., Saupe, G. ve Gardea-Torresdey, J., 2009. The Biochemistry of Environmental Heavy Metal Uptake by Plants: Implications for the Food Chain, International Journal of Biochemistry & Cell Biology, 41, 8-9, 1665-1677.
- Pigna, M., Krishnamurti, G., S., R. ve Violante, A., 2006. Kinetics of Arsenate Sorption–Desorption from Metal Oxides, Soil. Sci. Soc. Am. J., 70, 6, 2017-2027.
- Prosi, F., 1981. Heavy Metals in Aquatic Organisms. Metal Pollution in the Aquatic Environment, Springer Heidelberg, Berlin, 271-323 s.
- Prosun, B., Gunnar, J., Seth, H., F., Euan, S., Ravendra, N. ve Bibudhendra, S., 2002. Arsenic in the Environment. Heavy Metals in the Environment, CRC Press, Baco Raton, 147-216 s.
- Qafoku, N., Kukier, U., Sumner, M., Miller, W. ve Radcliffe, D., 1999. Arsenate Displacement from Fly Ash in Amended Soils, Water, Air, and Soil Pollution, 114, 1-2, 185-198.
- Rahaman, S., Sinha, A., C. ve Mukhopadhyay, D., 2011. Effect of Water Regimes and Organic Matters on Transport of Arsenic in Summer Rice (*Oryza sativa* L.), J. Environ. Sci. (China), 23, 4, 633-639.
- Rahman, A., M., Hasegawa, H., Mahfuzur Rahman, M., Mazid Miah, M., A. ve Tasmin, A., 2008. Arsenic Accumulation in Rice (*Oryza Sativa* L.): Human Exposure through Food Chain, Ecotoxicology and Environmental Safety, 69, 2, 317-324.
- Rahman, M., A., Hasegawa, H., Rahman, M., M., Rahman, M., A. ve Miah, M., A., 2007. Accumulation of Arsenic in Tissues of Rice Plant (*Oryza sativa* L.) and Its Distribution in Fractions of Rice Grain, Chemosphere, 69, 6, 942-948.

- Rahman, M., M., Owens, G. ve Naidu, R., 2009. Arsenic Levels in Rice Grain and Assessment of Daily Dietary Intake of Arsenic from Rice in Arsenic-Contaminated Regions of Bangladesh-Implications to Groundwater Irrigation, Environ. Geochem. Health., 31, 179-187.
- Rand, G., M., 1995. Fundamentals of Aquatic Toxicology: Effects, Environmental Fate and Risk Assessment, Taylor & Francis, New York, 1148 s.
- RECAP, 2003. Risk Evaluation/Corrective Action Program. Louisiana, USA, Louisiana Department of Environmental Quality Corrective Action Group.
- Redman, A., D., Macalady, D., L. ve Ahmann, D., 2002. Natural Organic Matter Affects Arsenic Speciation and Sorption onto Hematite, Environmental Science & Technology, 36, 13, 2889-2896.
- Richert, J., C. ve Sneddon, J., 2007. Determination of Inorganics and Organics in Crawfish, Applied Spectroscopy Reviews, 43, 1, 51-67.
- Richert, J., C. ve Sneddon, J., 2008. Determination of Heavy Metals in Crawfish (*Procambrus clarkii*) by Inductively Coupled Plasma–Optical Emission Spectrometry: A Study over the Season in Southwest Louisiana, Analytical Letters, 41, 17, 3198-3209.
- Sadiq, M., 1997. Arsenic Chemistry in Soils: An Overview of Thermodynamic Predictions and Field Observations, Water, Air, and Soil Pollution, 93, 1-4, 117-136.
- Sahoo, P., K. ve Kim, K., 2013. A Review of the Arsenic Concentration in Paddy Rice from the Perspective of Geoscience, Geosciences Journal, 17, 1, 107-122.
- Sahu, S., J., Nath, B., Roy, S., Mandal, B. ve Chatterjee, D., 2011. A Laboratory Batch Study on Arsenic Sorption and Desorption on Guava Orchard Soils of Baruipur, West Bengal, India, Journal of Geochemical Exploration, 108, 2, 157-162.
- Sakellari, A., Plavšić, M., Karavoltos, S., Dassenakis, M. ve Scoullou, M., 2011. Assessment of Copper, Cadmium and Zinc Remobilization in Mediterranean Marine Coastal Sediments, Estuarine, Coastal and Shelf Science, 91, 1, 1-12.
- Schoof, R., A., Yost, L., J., Eickhoff, J., Crecelius, E., A., Cragin, D., W., Meacher, D., M. ve Menzel, D., B., 1999. A Market Basket Survey of Inorganic Arsenic in Food, Food. Chem. Toxicol., 37, 8, 839-846.
- Schulte, E., E. ve Hopkins, B., G., 1996. Estimation of Soil Organic Matter by Weight Loss-on-Ignition. Soil Organic Matter: Analysis and Interpretation. F. R. Magdoff, M. A. Tabatabai and E. A. Hanlon, Eds., Soil Science Society of America, Madison, 21-31.
- Schwarzenbach, R., P., Gschwend, P., M. ve Imboden, D., M., 2003. Environmental Organic Chemistry, Wiley, Hoboken New Jersey, 1328 s.
- Seo, D., C., Yu, K. ve DeLaune, R., D., 2008. Comparison of Monometal and Multimetal Adsorption in Mississippi River Alluvial Wetland Sediment: Batch and Column Experiments, Chemosphere, 73, 11, 1757-1764.
- Seyfferth, A., L., Webb, S., M., Andrews, J., C. ve Fendorf, S., 2010. Arsenic Localization, Speciation, and Co-Occurrence with Iron on Rice (*Oryza sativa* L.) Roots Having Variable Fe Coatings, Environ. Sci. Technol., 44, 21, 8108-8113.

- Shaw, T., J., Gieskes, J., M. ve Jahnke, R., A., 1990. Early Diagenesis in Differing Depositional Environments: The Response of Transition Metals in Pore Water, Geochimica et Cosmochimica Acta, 54, 5, 1233-1246.
- Sheppard, S., C., 1992. Summary of Phytotoxic Levels of Soil Arsenic, Water, Air, and Soil Pollution, 64, 3-4, 539-550.
- Signes-Pastor, A., Burló, F., Mitra, K. ve Carbonell-Barrachina, A., A., 2007. Arsenic Biogeochemistry as Affected by Phosphorus Fertilizer Addition, Redox Potential and Ph in a West Bengal (India) Soil, Geoderma, 137, 3-4, 504-510.
- Skrabal, S., A., Donat, J., R. ve Burdige, D., J., 1997. Fluxes of Copper-Complexing Ligands from Estuarine Sediments, Limnology and Oceanography, 992-996.
- Smedley, P., L. ve Kinniburgh, D., G., 2002. A Review of the Source, Behaviour and Distribution of Arsenic in Natural Waters, Applied Geochemistry, 17, 5, 517-568.
- Smith, E., Juhasz, A., L., Weber, J. ve Naidu, R., 2008. Arsenic Uptake and Speciation in Rice Plants Grown under Greenhouse Conditions with Arsenic Contaminated Irrigation Water, Science of The Total Environment, 392, 2-3, 277-283.
- Smith, E., Naidu, R. ve Alston, A., M., 1998. Arsenic in the Soil Environment: A Review. Advances in Agronomy, 64, 149-195.
- Smith, E., Naidu, R. ve Alston, A., M., 1999. Chemistry of Arsenic in Soils: I. Sorption of Arsenate and Arsenite by Four Australian Soils, J. Environ. Qual., 28, 6, 1719-1726.
- Smith, E., Naidu, R. ve Alston, A., M., 2002. Chemistry of Inorganic Arsenic in Soils: II. Effect of Phosphorus, Sodium, and Calcium on Arsenic Sorption, J. Environ. Qual., 31, 2, 557-563.
- Sneddon, J. ve Richert, J., C., 2011. Metals in Crawfish, Aquaculture and the Environment, 195-215.
- Soedarini, B., Klaver, L., Roessink, I., Widianarko, B., Van Straalen, N., M. ve Van Gestel, C., A., M., 2012. Copper Kinetics and Internal Distribution in the Marbled Crayfish (*Procambarus* sp.), Chemosphere, 87, 4, 333-338.
- Song, J., 2011. Biogeochemical Processes of Biogenic Elements in China Marginal Seas, Springer Heidelberg, Berlin, 662 s.
- Soto-Jiménez, M. ve Páez-Osuna, F., 2010. A First Approach to Study the Mobility and Behavior of Lead in Hypersaline Salt Marsh Sediments: Diffusive and Advective Fluxes, Geochemical Partitioning and Pb Isotopes, Journal of Geochemical Exploration, 104, 3, 87-96.
- Stankovic, S., Kalaba, P. ve Stankovic, A., 2014. Biota as Toxic Metal Indicators, Environmental Chemistry Letters, 12, 1, 63-84.
- Stankovic, S. ve Stankovic, A., 2013. Bioindicators of Toxic Metals. Green Materials for Energy, Products and Depollution. E. Lichtfouse, J. Schwarzbauer and D. Robert, Eds., Springer, Netherlands, 151-228 s.
- Su, Y., H., McGrath, S., P. ve Zhao, F., J., 2010. Rice Is More Efficient in Arsenite Uptake and Translocation Than Wheat and Barley, Plant and Soil, 328, 1-2, 27-34.

- Suarez-Serrano, A., Alcaraz, C., Ibanez, C., Trobajo, R. ve Barata, C., 2010. *Procambarus clarkii* as a Bioindicator of Heavy Metal Pollution Sources in the Lower Ebro River and Delta, Ecotoxicology and Environmental Safety, 73, 3, 280-286.
- Sun, G., X., Williams, P., N., Carey, A., M., Zhu, Y., G., Deacon, C., Raab, A., Feldmann, J., Islam, R., M. ve Meharg, A., A., 2008. Inorganic Arsenic in Rice Bran and Its Products Are an Order of Magnitude Higher Than in Bulk Grain, Environmental Science & Technology, 42, 19, 7542-7546.
- Takahashi, Y., Minamikawa, R., Hattori, K., H., Kurishima, K., Kihou, N. ve Yuita, K., 2004. Arsenic Behavior in Paddy Fields During the Cycle of Flooded and Non-Flooded Periods, Environmental Science & Technology, 38, 4, 1038-1044.
- Takamatsu, T., Aoki, H. ve Yoshida, T., 1982. Determination of Arsenate, Arsenite, Monomethylarsonate, and Dimethylarsinate in Soil Polluted with Arsenic, Soil Science, 133, 4, 239-246.
- Tessier, A. ve Campbell, P., G., C., 1987. Partitioning of Trace Metals in Sediments: Relationships with Bioavailability, Hydrobiologia, 149, 1, 43-52.
- Tessier, A., Campbell, P., G., C. ve Bisson, M., 1979. Sequal Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, Analytical Chemistry, 51, 7, 844-851.
- Tseng, W., P., Chu, H., M., How, S., W., Fong, J., M., Lin, C., S. ve Yeh, S., 1968. Prevalence of Skin Cancer in an Endemic Area of Chronic Arsenicism in Taiwan, Journal of the National Cancer Institute, 40, 3, 453-463.
- Tunca, E., Atasagun, S. ve Saygi, Y., 2012. Pre-Investigation of Some Heavy Metal Accumulation in the Water, Sediment and Crayfish (*Astacus leptodactylus*) in Yenicaga Lake (Bolu-Turkey), Ekoloji, 21, 83, 68-76.
- Tunca, E., Ucuncu, E., Ozkan, A., D., Ulger, Z., E., Cansizoglu, A., E. ve Tekinay, T., 2013a. Differences in the Accumulation and Distribution Profile of Heavy Metals and Metalloid between Male and Female Crayfish (*Astacus leptodactylus*), Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 90, 5, 570-577.
- Tunca, E., Ucuncu, E., Ozkan, A., D., Ulger, Z., E. ve Tekinay, T., 2013b. Tissue Distribution and Correlation Profiles of Heavy-Metal Accumulation in the Freshwater Crayfish *Astacus Leptodactylus*, Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 64, 4, 676-691.
- Turpeinen, R., Pantsar-Kallio, M., Häggblom, M. ve Kairesalo, T., 1999. Influence of Microbes on the Mobilization, Toxicity and Biomethylation of Arsenic in Soil, Science of The Total Environment, 236, 1-3, 173-180.
- URL-1, <https://www.cem.com/download20.html>/Application Notes for Acid Digestion. 14 Nisan 2013.
- USFWS, 2000. Trace Element Exposure in Banhic Invertebrates from Grove Pond, Plow Shop Pond, and Nonacoicus Brook, Special Project Report.
- Vogt, G. ve Holdich, D., 2002. Functional Anatomy, Biology of freshwater crayfish, 53-151.
- Wang, S. ve Mulligan, C., N., 2006. Occurrence of Arsenic Contamination in Canada: Sources, Behavior and Distribution, Science of The Total Environment, 366, 2-3, 701-721.

- Ward, S., M. ve Neumann, R., M., 1999. Seasonal Variations in Concentrations of Mercury in Axial Muscle Tissue of Largemouth Bass, North American Journal of Fisheries Management, 19, 1, 89-96.
- Weisbrod, A., V., Burkhard, L., P., Arnot, J., Mekenyan, O., Howard, P., H., Russom, C., Boethling, R., Sakuratani, Y., Traas, T., Bridges, T., Lutz, C., Bonnell, M., Woodburn, K. ve Parkerton, T., 2007. Workgroup Report: Review of Fish Bioaccumulation Databases Used to Identify Persistent, Bioaccumulative, Toxic Substances, Environmental Health Perspectives, 115, 2, 255-261.
- Wenzel, W., 2013. Arsenic. Heavy Metals in Soils. Alloway, B., J., Ed., Springer, Netherlands, 241-282.
- Wenzel, W., W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stinger, G., Lombi, E. ve Adriano, D. C., 2001. Arsenic Fractionation in Soils Using an Improved Sequential Extraction Procedure, Analytica Chimica Acta, 436, 2, 309-323.
- WHO, 2001. Environmental Health Criteria 224: Arsenic and Arsenic Compounds, World Health Organization, Geneva, 114 s.
- WHO, 2010. Exposure to Arsenic: A Major Public Health Concern. Public Health and Environment, World Health Organization. Geneva, 5 s.
- Williams, G. ve Snow, E., 2006. Total Arsenic Concentrations in Native Freshwater Crayfish from Gold Mining Regions of Australia, Environmental and Molecular Mutagenesis, 47, 6, 472-472.
- Williams, G., West, J., M., Koch, I., Reimer, K., J. ve Snow, E., T., 2009b. Arsenic Speciation in the Freshwater Crayfish, *Cherax destructor* Clark, Science of the Total Environment, 407, 8, 2650-2658.
- Williams, L., Schoof, R., A., Yager, J., W. ve Goodrich-Mahoney, J., W., 2006. Arsenic Bioaccumulation in Freshwater Fishes, Human and Ecological Risk Assessment, 12, 5, 904-923.
- Williams, P., N., Islam, S., Islam, R., Jahiruddin, M., Adomako, E., Soliamann, A., R., M., Rahman, G., K., M., M., Lu, Y., Deacon, C., Zhu, Y.-G. ve Meharg, A., A., 2009a. Arsenic Limits Trace Mineral Nutrition (Selenium, Zinc, and Nickel) in Bangladesh Rice Grain, Environmental Science & Technology, 43, 21, 8430-8436.
- Williams, P., N., Price, A., H., Raab, A., Hossain, S., A., Feldmann, J. ve Meharg, A., A., 2005. Variation in Arsenic Speciation and Concentration in Paddy Rice Related to Dietary Exposure, Environmental Science & Technology, 39, 15, 5531-5540.
- Williams, P., N., Zhang, H., Davison, W., Meharg, A., A., Hossain, M., Norton, G., J., Brammer, H. ve Islam, M., R., 2011. Organic Matter—Solid Phase Interactions Are Critical for Predicting Arsenic Release and Plant Uptake in Bangladesh Paddy Soils, Environmental Science & Technology, 45, 14, 6080-6087.
- Wolterbeek, H., T. ve Van Der Meer, A., J., G., M., 2002. Transport Rate of Arsenic, Cadmium, Copper and Zinc in *Potamogeton pectinatus* L.: Radiotracer Experiments with ^{76}As , $^{109,115}\text{Cd}$, ^{64}Cu and $^{65,69}\text{Zn}$, Science of The Total Environment, 287, 1-2, 13-30.
- Woolson, E., A., 1973. Arsenic Phytotoxicity and Uptake in Six Vegetable Crops, Weed Science, 21, 6, 524-527.

- Xu, X., Y., McGrath, S., P., Meharg, A., A. ve Zhao, F., J., 2008. Growing Rice Aerobically Markedly Decreases Arsenic Accumulation, Environmental Science & Technology, 42, 15, 5574-5579.
- Yang, Z., B., Zhao, Y., L., Li, N. ve Yang, J., 2007. Effect of Waterborne Copper on the Microstructures of Gill and Hepatopancreas in Eriocheir Sinensis and Its Induction of Metallothionein Synthesis, Arch. Environ. Contam. Toxicol., 52, 2, 222-228.
- Yi, Y., J. ve Zhang, S., H., 2012. The Relationships between Fish Heavy Metal Concentrations and Fish Size in the Upper and Middle Reach of Yangtze River, Procedia Environmental Sciences, 13, 1699-1707.
- Zavala, Y., J. ve Duxbury, J., M., 2008. Arsenic in Rice: I. Estimating Normal Levels of Total Arsenic in Rice Grain, Environ. Sci. Technol., 42, 10, 3856-3860.
- Zavala, Y., J., Gerads, R., Gorleyok, H. ve Duxbury, J., M., 2008. Arsenic in Rice: II. Arsenic Speciation in USA Grain and Implications for Human Health, Environ. Sci. Technol., 42, 10, 3861-3866.
- Zhang, H. ve Selim, H., M., 2005. Kinetics of Arsenate Adsorption-Desorption in Soils, Environmental Science & Technology, 39, 16, 6101-6108.
- Zhao, F., J., McGrath, S., P. ve Meharg, A., A., 2010. Arsenic as a Food Chain Contaminant: Mechanisms of Plant Uptake and Metabolism and Mitigation Strategies, Annu. Rev. Plant. Biol., 61, 535-559.
- Zhou, Q., Zhang, J., Fu, J., Shi, J. ve Jiang, G., 2008. Biomonitoring: An Appealing Tool for Assessment of Metal Pollution in the Aquatic Ecosystem, Anal. Chim. Acta., 606, 2, 135-150.
- Zhu, Y., G., Williams, P., N. ve Meharg, A., A., 2008. Exposure to Inorganic Arsenic from Rice: A Global Health Issue?, Environmental pollution, 154, 2, 169-171.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Mersin’de doğdu. İlk ve orta öğretimini Mersin’de tamamladı. 2003 yılında KTÜ Rize Su Ürünleri Fakültesi’nde başlamış olduğu lisans eğitimini tamamlayarak 2007 yılında Su Ürünleri Mühendisi unvanıyla mezun oldu. Aynı yıl içerisinde lisansüstü eğitime başladı. 2009’da Rize Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi’ne araştırma görevlisi olarak atandı ve lisansüstü eğitimini sürdürmek üzere 2547 Sayılı Kanununun 35. Maddesine göre KTÜ Sürmene Deniz Bilimleri Fakültesi, Balıkçılık Teknolojisi Mühendisliği Bölümü’de görevlendirildi. 2013-2014 yılları arasında Yüksek Öğretim Kurumu tarafından sağlanan burs ile Amerika Birleşik Devletleri’nde bulunan Louisiana State Üniversitesi’nde doktora çalışmaları ile ilgili araştırmalarda bulundu. Halen KTÜ Sürmene Deniz Bilimleri Fakültesi, Balıkçılık Teknolojisi Mühendisliği Bölümü’de araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

Tezden Üretilmiş Bilimsel Yayınlar;

1. Gedik, K., Kongchum, M., Boran, M. ve DeLaune R., D., 2015. Adsorption and Desorption of Arsenate in Louisiana Rice Soils. Archives of Agronomy and Soil Science. (Kabul Edildi, 19.08.2015).