

Balıklarda Çinko (Zn) İhtiyacı ve Toksikitesi

Osman ÇETİNKAYA¹

¹Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Su Ürünleri Bölümü - VAN

ÖZET

Çinko balıklar için esansiyeldir ve balıkta diğer iz elementlerden daha yüksek oranda bulunur. Zn doğada sülfid, karbonat formlarında ve hidrate silikatlar içinde bazı metallerle birlikte bulunur, madencilik ve diğer endüstriyel işlemlerle suya girer, önemli bir çevre kirleticidir, balıklar üzerinde toksik etkiye sahiptir. Fonksiyonları, metalloenzimlerde, enzim aktivitelerinde ve nükleoproteinlerdeki yapısal ve fonksiyonel görevleri ile ilgilidir. Balıkta Zn solungaçtan ve daha etkin olarak sindirim kanalı yoluyla emilir. Zn eksikliğinde gözde katarakt, büyüme gerilemesi, yüksek mortalite, yüzgeç ve deride aşınma ile cücelik semptomları görülür. Balıklarda Zn ihtiyacı tür, yaş, cinsel olgunluk, rasyonun bileşimi, su sıcaklığı ve su kalitesine göre 15-200 mg/kg yem arasında değişir. Balık yemlerinde Zn'nun biyoelverişliliği rasyon bileşenlerine bağlıdır, yemde aşırı kalsiyum ve fitik asit elverişliliği düşürür. Zn Toksikitesi balık türü ve yaşına, özellikle suyun sertliğine ve diğer su kalitesi kriterlerine, Zn konsantrasyonlarına alıştırmaya bağlıdır. Sertliğin artışı Toksikiteyi azaltır. Zn subletal konsantrasyonlarda balıklarda üreme, büyüme ve immunitiyi geriletir, davranışı değiştirir. Suda tolere edilebilir maksimum Zn alabalukgiller için 0.03-0.5 mg/l; sazangiller için 0.3-2.0 mg/l olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Balık Besleme, Çinko İhtiyacı, Su Kalitesi, Çinko Toksikitesi

Zinc (Zn) Requirement and Toxicity in Fishes

SUMMARY

Zinc is essential for fishes and occurred relatively higher amount than others trace elements in the body. It occurs in nature as sulphides and carbonates and in hydrated silicates with other metals. Zinc is an environmental pollutant, added to waters by mining and industrial activities and has toxic effects on fishes. Its functions are related to structural and functional roles in metalloenzymes, enzyme activities and nucleoproteins. Zinc is absorbed via gills and more efficiently intestine in fish. Clinic symptoms of zinc deficiency are cataract, poor growth, high mortality, erosion on fins and skin and dwarfism. Zinc requirement of fish depends on species, age, maturity, diet composition, water quality and temperature, and varies between 15-200 mg/kg feed. In commercial fish feeds the bioavailability of zinc depends on ingredients. Excess calcium and phytic substances occurring in diets reduce bioavailability. The toxicity of zinc on fish varies with species and age, especially water hardness and other water quality criteria and acclimatisation to zinc concentrations. Increasing of water hardness decreases toxicity. In sub-lethal concentrations zinc can reduce reproduction, growth and immune capacity and changes behaviour of fish. Tolerable maximum zinc concentrations in fresh waters were established 0.03-0.5 mg/l for salmonids and 0.3-2.0 mg/l for cyprinids.

Key Words: Fish Nutrition, Trace elements, Zinc requirement, Zinc Toxicity, Water Quality

GİRİŞ

Kültür balıkçılığının gelişebilmesi için en önemli unsurlardan biri kültürü yapılan türlerin besin maddesi ihtiyaçlarının karşılanmasıdır. Bu nedenle için her balık türü için besin maddesi ihtiyaçlarını kantitatif olarak belirlenip, balıklara en uygun biçimde verilmesi gereklidir. Balıklar ihtiyaç duydukları mineralleri belli düzeyde sadan ve tükettikleri yemden absorbe edebilirler. Absorbsiyonun seviyesi mineralin ortamda bulunan miktarı, formları, balığın büyük-lüğü, su kalitesi kriterleri gibi faktörlere bağlıdır. Çinko balıklar için esansiyel bir iz element olması yanında, yemde ve özellikle suda belirli bir konsantrasyonu aştığında letal toksik etki ve subletal etkiler gösterdiğinden dikkat çeken bir maddedir. Bu çalışmada ekosistemde çinko, balıklardaki fonksiyonları, ihtiyaç duyulan miktarlar, eksiklik semptomları, elverişlilik ve kullanılacak formlar, Toksikite ve Toksikiteyi etkileyen faktörler incelenmektedir.

Ekosistemde Çinko: Kaynakları ve Formları

Çinko doğada ve maden yataklarında genellikle bland veya sphærelit (ZnS) ve kalamın (ZnCO₃) şeklinde bulunur.

Element şeklinde bu filizlerin ekstraksiyonuyla hazırlanır. Başlıca çinko ve galvanizli kaplar, bronz, çinko oksit ve karbonatlı beyaz boya, lastik sanayii, sırlanmış ve emaye çşya, cam, kağıt ve ahşap koruyucuların üretimiyle ilgili sanayii kollarında kullanılır. Bu üretim dalları ve elde edilen mamullerin kullanımı yoluyla insan ve hayvanların, ekosistemlerin sık karşılaştığı elementlerden biridir (15). Çinko toprakta % 0.005 bitkide % 0.0003 oranlarında bulunur (5).

Zn doğada sülfid, karbonat ve hidrate silikat yataklarında, diğer metallerle genellikle demir ve kadmiyumla birlikte yaygın olarak bulunur. Zn pirinç ve diğer alışıların galvanizlenmesinde, oksit, kromat ve sülfidler gibi çinko bileşiklerinin yapımında ve diğer endüstri kollarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun sonucu olarak, Zn madencilik ve endüstriyel proseslerden kaynaklanan önemli bir kirlenici haline gelebilmektedir. Sularda Zn, serbest katyon halinde, çözünebilir çinko kompleksleri halinde veya süspanse maddelerce absorbe edilmiş halde bulunabilmektedir. Çinko kapsayan atıklar su canlıları üzerinde doğrudan toksik etkiye sahiptir. Balıklar yalnız başına çinkodan, çinko- bakır veya çinko diğer metal bileşiklerinden etkilenirler (1).

Çevrede havada, su ekosistemlerinde ve bütün canlılarda Zn varlığına rastlanır. Çinko bileşiklerinin oransal olarak yüksek çözünürlüğe sahip olmaları nedeniyle Zn tatl sularda yaygın olarak rastlanan bir metaldir. Gerek doğal gerek bulaşmış ortamlarda olsun Zn'nun kadmiyumla beraber bulunması ilginç bir durumdur. Galvanizli, bakırlı ve plastik borulardan geçen sular Zn içeriği bakımından zenginleşir. Özellikle deniz ürünleri, et çeşitleri, tahıllar, süt ürünleri, fındık ve sebze Zn bakımından zengindirler. Toprağa gübre olarak verilen Zn, sanayi bölgelerinin atmosferinde daha yoğun olarak bulunan Zn, bitkilere yansiyabilir (15).

Çinko ve bileşikleri sanayide, insan ve hayvan sağlığında yoğun olarak kullanılır. Çinko özellikle yumuşak sularda çok iyi çözünür. İçme sularının 6-8 mg/l Zn kapsadığı durumlarda bu suyu içen evcil hayvanlarda hastalık belirtilerine, elde edilen ürün miktarının düşmesine tanık olunmuştur. Zn aynı şekilde organik asitlerde de çözünür, bu nedenle bir çok besin maddesinin bünyesinde bulunabilir. Zn kapsayan boyalarla boyanmış kaplardan, bu kaplarda tutulan sıvılar veya besinler içine Zn geçebilir, bu boyaları kemiren hayvanlarda zehirlenmeler görülebilir (3).

Çinkonun Fonksiyonları ve Metabolizması

Çinko temel iz elementlerden biri olarak, çevrede ve canlı organizmalarda yaygın bir şekilde bulunur. Balık vücudunda en yüksek konsantrasyonda bulunan iz element çinkodur. Sazan balığında iz elementlerden Zn 62.9 mg/kg, Fe 20.4 mg/kg, Cu 1.12 mg/kg, Mn 0.70 mg/kg olarak belirlenmiştir (16). Zn sucul hayat için esansiyel bir elementtir, canlılarda normal bir büyüme ve gelişme için zorunludur, suda ve yemlerin içinde az miktarda bulunması esansiyeldir. Hayvanlarda Zn'nun esansiyel fonksiyonu, çok sayıda metalloenzimin tamamlayıcı parçası olarak üstlendiği rol ve çinkoya bağımlı özel enzimlerin aktivitelerini düzenlemesiyle ilgilidir. Yaklaşık 20 ayrı Zn-metallo enzimi belirlenmiş olup bunlardan başlıcaları Karbonik anhidraz, karboksipeptidaz, alkol dehidrojenaz, glutamik dehidrojenaz, laktik dehidrojenaz ve alkalik fosfatazlardır (7,15,19). Bu nedenle Zn karbonhidrat, yağ ve protein metabolizması ile ilgili birçok metabolik işlemi regüle edebilmektedir. Çinko balıklarda A vitamini metabolizması için gereklidir. Enzim fonksiyonlarındaki rolüne ilaveten Zn, nükleoproteinlerde yapısal bir role sahiptir ve prostoglandinlerin metabolizmaları ile de ilgilidir. Metabolik proseslerde Zn'nun rolleri bilinmekle birlikte, Zn ile biyokimyasal fonksiyonlar ve patolojik olaylar arasındaki ilişkiler konusunda henüz çok az şey bilinmektedir. Zn eksikliği durumunda ortaya çıkan klinik semptomların bazıları nükleik asit ve protein metabolizmasındaki rahatsızlıklardan kaynaklanmaktadır (7,19). Çinko-geen interaksyonları üzerinde yapılan araştırmalara göre çinko büyüme kontrolünde temel role sahip bir elementtir (19).

Balıklar çinkoyu sudan ve yemle birlikte alırlar. Suyun Zn kapsamı balık vücudundaki Zn durumu üzerinde kayda değer bir öneme sahiptir. Suda Zn artışı alabalıkta vücut ve plazma Zn kapsamını yükseltmektedir. Suda bulunan yeterli Zn yemdeki eksikliği önemli ölçüde karşılayabilir (16). Çevre kirlenmesi ve insan besinlerindeki ağır metal birikimine olan artan ilgi, su canlılarında çinko birikimi ve dağılımı konusunda da araştırmaların yapılması sonucunu doğurmuştur. Balıklarda çinko asıl olarak solungaçlar ve sindirim

kanalından absorbe edilir. Bununla birlikte yemle alınan Zn daha etkin olarak kullanılmaktadır. Balıklarda Zn absorpsiyonu ve regülasyonu ilgili mekanizmalar konusunda henüz çok az bilgi vardır. Memelilerde Zn absorpsiyonu ve dengesini, absorpsiyon yerlerindeki aktif mekanizmalar ve sindirim kanalındaki sekresyonların sağladığı düşünülmektedir. Pisi balıklarında (*Pleuronectes* sp.) tüm sindirim kanalında Zn'nun absorbe edildiği, absorpsiyonun ön barsak bölümünde en fazla iken midede en az olduğu belirlenmiştir (7). Su hayvanları mineralleri sudan kolayca absorbe edebildikleri halde, ortamdaki çok yüksek konsantrasyonların regülasyon kabiliyeti türlere göre değişmektedir. Bazı balıklar ve krusteseler yüksek oranlarda aşırı alınmış Zn, Cu ve Fe gibi elementleri boşaltabilmekte ve vücutlarında normal seviyelerini sağlayıp koruyabilmektedirler. Larva ve fingerlingler ise bu elementleri Hg Cd ve Pb'a göre daha zor regüle edebilirler. Solungaçlar, sindirim kanalı, dışkı ve idrar bu elementlerin alımı, düzenlenmesi ve boşaltımıyla ilgilidir (7).

Balıklar Zn'yu vücutlarında belli düzeylerde depolayabilirler. Gökkuşuğu alası ve sazın yemle alınan 1700-1900 mg/kg yem Zn'yu herhangi bir Toksikite sinyali vermeden tolere edebildiği belirlenmiştir. Sazan yüksek oranlarda Zn'yu absorbe edip iç organlarında biriktirebilir. Alabalığın sudaki çinkoya toleransı oldukça sınırlıdır (96 saatlik LC₅₀ 0.15-50 µg/ml Zn). Görüldüğü kadarıyla Zn homeostasis'inin sağlanmasında boşaltım mekanizmaları ve gastrointestinal kanaldan absorpsiyonun kontrolü önemli bir rol oynamaktadır. Balık pullarının Zn kapsamı ortamda bulunan Zn konsantrasyonunu yansıtmaktadır. Balık vücudundan Zn normal olarak böbrek ve solungaçlarda bulunan klorür hücreleri vasıtasıyla boşaltılır (7).

Alabalıkta Zn metabolizması yemle Zn-65 verilerek incelenmiştir. Çalışmada Zn boşaltımının önemli bir bölümünün fekal yolla (endojen+absorbe edilmiş) ve solungaçlar yoluyla gerçekleştiği, idrarla boşaltılan Zn'nun ihmal edilebilir olduğu belirlenmiştir. Barsak mukozasının ve özellikle solungaçların Zn kapsamı balıkta Zn durumunun en iyi göstergeleridir. Her ikisi de Zn'nun en fazla yer aldığı, sirküle olduğu organlardır. Zn absorpsiyon oranları yemdeki Zn artınca azalmakta, su ve yemdeki Zn yükselirken vücutta Zn kapsamı sabit kalmaktadır. Bu bulgulara göre vücutta Zn metabolizmasında hemoostatik bir regülasyonun varlığı muhtemeldir. Kas ve karaciğer Zn kapsamı değişimlerden hemen hiç etkilenmezken; plazma, pul, deri, kuyruk yüzgeci ve vücudun bütünü için Zn konsantrasyonu Zn kaynağındaki değişimlerden etkilenmektedir. Bu nedenle tüm vücudun Zn kapsamı Zn temin durumunun en çok kullanılan göstergesidir. Ancak plazma Zn konsantrasyonları veya Zn-meatallo enzim konsantrasyonları daha hassas indikatörler olarak kullanılabilir (16).

Eksiklik Semptomları

Pratikte tüm balık rasyonlarında gerekli mineraller bulunabilir ve balık bu mineralleri sudan belli ölçüde temin edebilirse de, zaman zaman kültür balıklarında mineral eksiklikleri görülebilir. Eksikliğin nedeni mineralin ortamda bulunmamasından çok biyolojik elverişliliğinin yetersizliğine bağlıdır. Balıklarda görülen Zn eksikliği normalde rasyonda kalsiyum ve fitik asit gibi Zn bağlayıcı maddelerle ilgilidir

(14).Zn eksikliği azalan büyüme oranı ve önemli ölçüde azalan yem tüketimiyle süratle ortaya çıkar (16). Zn eksikliğinin genel özellikleri birçok kültür balığı türünde tanımlanmıştır. En sık rastlanılan eksiklik semptomları, yetersiz büyüme, deri ve yüzgeç lezyonları olup, bunlar gözlerde görülen bilateral lentiküler katarakt gelişimiyle desteklenir. Salmonidlerde katarakt gelişimi özellikle riboflavin ve amino asitlerden metionin eksikliğiyle, çok düşük sıcaklıklara ve bazı kimyasal maddelere maruz kalma ile ortaya çıkan fiziksel travmalarla ilgilidir. Ancak Zn eksikliğinde katarakt olguları daha yoğun ve belirgin olarak ortaya çıkmaktadır.

Göz lensi hassas gri renkli bulanık bir görünüş kazanmaktadır (14).

Muhtemelen karboksipeptidaz enzimi aktivitesindeki azalmaya bağlı olarak Zn eksikliğinde protein ve karbonhidrat sindirilebilirliği düşmektedir. Alabalıkta rasyonda bulunan nispeten yüksek düzeyde Zn (600 mg/kg) büyüme, yem değerlendirme ve balık sağlığı üzerinde olumsuz etki yapmazken 1 mg/kg Zn kapsayan rasyonla yapılan beslemede eksiklik belirtileri hemen ortaya çıkmakta, büyüme gerilemektedir (19). Çeşitli balık türlerinde Zn eksikliğinde ortaya çıkan semptomlar Tablo 1 de verilmiştir.

Tablo 1. Balıklarda çinko (Zn) eksikliğinde ortaya çıkan semptomlar

Balık türleri	Eksiklik semptomları	Kaynaklar
Kanal yayını (<i>Ictalurus punctatus</i>)	Anoreksi, büyümede yavaşlama, kemik Ca ve Zn ile serum Zn kapsamlarında düşme, fekundite ve çıkış gücünde azalma	7,10, 17, 19
Sazan (<i>Cyprinus carpio</i>)	Anoreksi, büyümede yavaşlama, yüksek ölüm oranı, katarakt, yüzgeçler ve deride aşınma, barsak ve hepatopankreas'ın Fe ve Cu kapsamında yükselmeLenste katarakt, deri ve yüzgeçte aşınma	7, 17, 19
Gökkuşuğu alabalığı (<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	*büyümede yavaşlama, ölüm oranının yükselmesi , katarakt, cücelik, yüzgeçlerde aşınma * cücelik, bağışıklık sisteminde zayıflama	7, 17, 19
Kültür balıkları	yetersiz büyüme, deri ve yüzgeç lezyonları, katarakt	14, 18

Çinko Kaynakları ve Bioelverişliliği

Farklı coğrafik bölgelerden alınan omurgalı-omurgasız çok sayıda deniz hayvanında ve bitkilerde çeşitli düzeylerde Zn belirlenmiştir. En zengin Zn kaynakları besinlerini suyu süzerek alan bivalve mollusklar(midyeler), özellikle istiridye yelerdir (>1200 mg/kg Zn). Eğer herhangi bir bulaşmaya maruz kalmamışlarsa çoğu bitki ve hayvan dokuları kuru madde esasına göre yaklaşık 30 mg/kg Zn kapsarlar. Yem hammaddelerinden tahıllarda 15-30 mg/kg Zn vardır ve bu miktar kavuzda ve embriyo kısmında yoğunlaşmış haldedir. Tipik bitkisel protein konsantreleri (küspeler) 40-80 mg/kg, balık unları 80-100 mg/kg Zn kapsar. Yumurta albümini oldukça düşük Zn kapsadığından (<3 mg/kg) deneysel rasyonlarda kullanılabilir (7)

Minerallerin biyolojik elverişlilikleri (biyoyararlılık) üzerinde çok sayıda faktör etkilidir. Bunlar mineralin yemle alınan miktarı, kimyasal formu, minerali kapsayan yemin sindirilebilirliği, yemin partikül büyüklüğü, elementin diğer besinlerle olan interaksyonları, kelat yapıcılar, inhibitörler, canlının fizyolojik ve patolojik durumu, su kalitesi, yem üretim metodu ve canlının türüdür (7).

Bitkisel ve hayvansal kaynaklı yemlerde Zn'nun elverişliliği farklılık gösterir. Bitkisel kaynaklı proteinler fitat ihtiva ederler. Çözünbilir fitatlar deneysel olarak hayvansal proteinlere de ilave edildiğinde Zn'nun elverişliliğini düşürmektedirler. Bitkisel yağ üretimi yan ürünleri olan küspelerde Zn elverişliliğinin düşük olduğu dikkate alınmalıdır (7). Rasyonda fitik asit düzeyinin yüksek oluşu, fitik asidin Zn ile çözünmez bileşik oluşturması ve bu bileşiğin sindirim enzimlerine dayanıklı olması nedeniyle, elverişliliği azaltır. Zn rasyonda organik bileşikler içinde bulunuyorsa oransal olarak elverişliliği daha yüksek seviyededir (16).

Zn'nun absorpsiyonu ve kullanımı rasyonda bulunan Zn'nun kimyasal formuna, proteinin kaynağına, rasyondaki

Ca, P, ve fitik asit gibi bileşenlerinin varlığından etkilenebilmektedir. Rasyonda beyaz balık unu kullanımında ortaya çıkan yetersiz Zn absorpsiyonu, sert dokular olan kemik ve kılıçlardan orijin alan hidroksiapatit (esas olarak trikalsiyum fosfat) miktarının yüksek olmasıyla ilgilidir. Zn elverişliliğindeki bu azalma rasyonlara optimal düzeyde Zn ilave edilmesini gerekli hale getirmektedir (19).

Minerallerin ve bu bağlamda Zn'nun biyolojik elverişliliğinin düşük olması, rasyondaki dengesizlikler, bazı elementlerin uygun olmayan formlarda bulunmaları ayrıca minerallerin diğer bazı vitaminler ve sellülozla interaksyonlarından kaynaklanmaktadır. Sazangillerde asit salgılayan bir midenin bulunmaması, organik bileşiklere bağlı bulunan minerallerin absorpsiyonunu engellemektedir. Bitkisel protein kaynaklarında bulunan fitik asit, Fe, Cu ve Zn ile kelat oluşturarak bunları bağlar. Balık rasyonlarına katılan beyaz balık unu yüksek düzeyde Ca kapsar ve Ca iz elementlerin biyolojik elverişliliğini, absorpsiyon ve kullanımını önemli ölçüde azaltır. Bazı durumlarda klinik vakalar halinde de gözlenebilen mineral eksiklikleri ortaya çıkabilir (14). Yemde fitik asit varlığı Zn elverişliliğini önemli düzeyde azalttığından yüksek oranda bitkisel yem hammaddesi kapsayan rasyonlarda Zn ihtiyacının karşılanabilmesi için detaylı araştırmaların yapılmasına ihtiyaç vardır (16).

Alabalık ve sazan için hazırlanmış yarı sentetik rasyonlarla yapılan çalışmalarda 15-20 mg Zn ihtiyacın karşılanması için yeterli bulunmuştur. Ancak alabalık beslemede kullanılan ve beyaz balık unu katılan rasyonların en azından 60-80 mg/kg Zn ile takviyesi gereklidir (16).Rasyona farklı düzeylerde Ca ve P ayrıca ilave edildiğinde de alabalıkta Zn elverişliliğini önemli düzeyde azaltmaktadır. Alabalıkta rasyona aşırı Fe ve Cu ilavesi de Zn elverişliliği üzerinde olumsuz etki yapmaktadır. Öte

yandan vücutta Fe konsantrasyonunun artışı Zn eksikliğine yol açmaktadır (16).

Kanal yayınında (*Ictalurus punctatus*) aminoasitlerden metionin ile kelatlaştırılmış çinko (ZnMET) ile inorganik bir çinko kaynağı olan ZnSO₄ ın biyolojik elverişliliğini karşılaştırıldığı çalışmada, organik Zn kaynağının saflaştırılmış rasyonlarda Zn ihtiyacının karşılanmasında yaklaşık 3 kat; fitat kapsayan klasik rasyonlarda ise 4-5 kat daha yüksek bir potansiyele sahip olduğu ortaya çıkarmıştır (.12). Kanal yayınında Zn ihtiyacı rasyona ilave edilen Zn'nun kaynağı ve rasyonun bileşimine göre değişmektedir. Organik Zn kaynakları kullanıldığında ihtiyaç miktarı azalırken, soya unu gibi fitik asit kapsayan bitkisel bileşenlerin fazla miktarda katıldığı rasyonlarda Zn'nun bloke edilmesinden dolayı ihtiyaç artmaktadır (12). Bu nedenle ihtiyacın karşılanması için organik formların kullanılması tavsiye edilmektedir.

Çinko İhtiyacı ve Karşlanması

Normal olarak, Zn yetmezliği ortaya çıkmasa bile marjinal veya optimal değerlerin altındaki Zn yetmezliği hayvanların verimlerinin etkiler. Bundan dolayı Zn tüm hayvan yemlerine ek olarak katılmaktadır. Halen yem sanayinde en çok kulla-

nılan Zn kaynakları çinko oksit (ZnO, % 72 Zn) ve çinko sülfat monohidrat (ZnSO₄H₂O, % 35 Zn). Bundan başka Çinko klörür (ZnCl₂ % 48 Zn), Çinko karbonat (ZnCO₃, % 52 Zn) ve çinko sülfat hepta hidrat (ZnSO₄.7H₂O, %22 Zn) bileşikleri de bulunmaktadır(4). Son zamanlarda hayvan beslenmesinde metionin ve lizin amino asitlerinin önemi anlaşıldıktan sonra çinkonun bunlarla kompleks ürünleri de (ZnMET ve ZnLYS) yem sanayinin faydalanmasına sunulmuştur (4)

Balıklarda minimum Zn ihtiyacı yaş, cinsel olgunluk, rasyonun kompozisyonu su sıcaklığı ve diğer su kalitesi parametrelerine göre değişmektedir. Rasyonla ilgili faktörler arasında rasyonun Ca ve P seviyeleri, fitik asit oranı, rasyon proteininin kaynağı ve rasyona ilave edilen Zn formu absorpsiyon ve kullanımı etkilemektedir (7). Bazı balık türlerinde Zn ihtiyaçları ve özel şartlar Tablo 2 de verilmiştir. Zn eksikliğinde ortaya çıkan semptomların büyük bir bölümü rasyona 200 mg/kg ZnSO₄ ilavesiyle giderilebilmektedir. Sazan ve kanal yayınında görülen zayıf büyüme ve yüksek orandaki ölüm rasyona 15-30 mg/kg Zn ilavesiyle önenebilir.

Tablo 2. Bazı kültür balıklarının Çinko ihtiyaçları

Balık türleri	İhtiyaç miktarları ve özel şartlar	Kaynaklar
Kanal yayını (<i>Ictalurus punctatus</i>)	*saflaştırılmış rasyonlarda 20 mg/kg yem /fitat kapsayan klasik rasyonlarda 150 mg/kg, ihtiyacı belirlemede ZnSO ₄ kullanılmış	12
	*20 mg/kg	7
Gökkuşuğu alabalığı	15-30	7
Sazan	15-30	7
Atlantik ve Pasifik salmonları	İhtiyaç var ancak kesin belirlenmemiş	7
Kültür balıkları	15-40 mg/l	19

Çinko Toksikitesi

Su Kaynaklarında Bulunan Çinkonun Kaynakları

Sulardaki çinkonun en önemli kaynakları geçmişte ve halen bazı ülkelerde maden drenaj suları, çökeltme ve zenginleştirme havuzlarının akıntıları, cüruf yığınlarının drenaj suları gibi madencilik endüstri suları atık sularıdır. Orijinal maden çıkarma faaliyetleri sona erdiril-dikten çok sonraları bile bu kaynaklardan su havzalarına yükleme devam etmektedir. Bu problem son yüzyılda fark edilmiş ve kirlenmenin balık üzerindeki etkilerinin araştırıldığı araştırmaların ilk konularından biri haline gelmiştir.

Diğer bir Zn kaynağı çeşitli metal işleme proses-lerinde kullanılan atık suların herhangi bir arıtmadan geçmeden sulara verilmesidir. Bu atıkların sıkı bir şekil-de kontrolü gelişmiş ülkelerde bu problemi önemli ölçü-de azaltmaktadır. Bununla birlikte Zn'nun da içinde bu-lunduğu ağır metallerin geniş bir kullanım alanına sahip olmaları, bu metallerin ve bunların türevlerinin yavaş korozyonu ve erozyonuyla su kaynaklarına yükleme ve yayılma devam etmektedir. Mesela insan ihtiyaçları ve içme suyu naklinde galvanizli demir ve bakır boruların kullanımı artan seviyelerde çinko ve bakırın kanalizasyon sularına geçmesine yol açmaktadır. Bu metaller element olduklarından çevrede kayba, bozulma-parçalanmaya uğramazlar, sadece bir yerden bir başka yere taşınırlar. Böylece, bazı metaller çözeltide kalırken bir kısmı karşı vücutta şekillenen bir savunma mekanizması, bir detoksifikasyon tarzıdır (9).

da tatlı su, acı su veya deniz eko-sistemlerinde sediment içinde birikirler. birkaç on yılda bu metallerin özellikle denizel ortamda sedimentte birikmesi üzerinde artan ilgiyle durulmaktadır(9).

Çinkonun Toksik Etki Mekanizması

Çinkonun balık üzerindeki direk toksik etkisinin solungaç yüzeyinde bulunan mukusu çökeltmek asfeksiye yol açması olarak düşünülmüyordu. Bu tespit bol miktarda mucus üreten balık türleri için hala geçerli olmakla birlikte, gökkuşuğu alabalığında ölüme bağlı solungaçlar üzerindeki beyaz çökeltinin, epitel hücrelerin düzensiz dizilmiş yığınlarından ileri geldiği görülmektedir. Bunun yanında Zn proteinlerle reaksiyona girerek belli miktarda doku zararlanmasına da yol açabilir. Bu zararlanma solunum etkinliğini ve solungaçların osmoregülasyon fonksiyonlarını da etkileyip geriletebilir(9). Akut Toksikiteye sahip Zn konsantrasyonları solungaç epitel dokusunu tahrip ederek balığın ölümüne yol açar. Kronik etkileri ise çeşitli organlar ve enzim sistemleri üzerinde görülebilir. Zn nun toksik etkisi temel olarak Zn iyonuna bağlıdır, ancak suda süspanse halde bulunan bazik karakterli çinko karbonat ve çinko hidroksit toksik etki yapabilir (1). Zn vücuda girdikten sonra kanda bulunan özel proteinlere bağlanabilir çözünmeyen granüller haline gelerek depolanabilir veya vücuttan boşaltılabilir. Bu sistem ağır metaller

Eğer Zn'nun sudaki seviyesi yükselecek ve balıklarda solungaçlara alınan Zn miktarı, vücudun ihtiyacından daha

yüksek bir seviyeye ulaşacak olursa bu fazlalığın boşaltılması ve bu boşaltımında ilave bir enerji sarfiyatını gerekli kılacaktır. Yüksek seviyelerde Zn varlığında bu detoksifikasyon mekanizması vücuda alınacak fazlalığı bertaraf etmede yetersiz kalacak ve bu durumda Zn direk toksik etki sergileyecektir(9).

Balıklarda Çinko Toksikitesi Semptomları

Çinko ve kadmiyumun sazanda embriyonik gelişim, çıkış kabiliyeti, larva dönemi yaşama oranı üzerine etkileri biyodenylerle araştırılmıştır. Zn ve Cd konsantrasyonları arttıkça yumurta ve larvaların yaşama oranları düşmekte, farklı konsantrasyonlarda bu elementlere maruz bırakılan yumurtalardan çıkan bazı larvalarda anomaliler görülmekte ve 72 saatlik LC₅₀ değerleri karşılaştırıldığında yumurtaların larvalardan daha hassas olduğu kaydedilmektedir(6) Çinko sülfat subletal konsantrasyonlarda Hint sazalarında oogenesisi ve gonad aktivitesini olumsuz yönde etkilemekte, ovaryumda membran inceliği ve atretik yumurta sayısında artış gözlenmektedir (13).

Sazanda çinko için subletal konsantrasyon 0.4 mg/l, toksik konsantrasyon 2 mg/l LC₅₀ ise 0.78 mg/l olarak belirlenmiştir. LC₅₀ değeri su sertliğinin artışıyla artmış, sırasıyla 160, 385 ve 768 mg/l sertlikte LC₅₀ değerleri 3.82, 9.40 ve 12.32 mg/l olarak belirlenmiştir(11).

Zn'nun subletal konsantrasyonlarının çeşitli balık türlerinde büyüme oranını ve fekunditeyi düşürdüğü görülmektedir (9). Çinko kapsamayan bir ortamda yetiştirilen sazan yavrularında günde 4.49 mg canlı ağırlık artışı gözlenirken, 0.4 mg/l Zn içeren suda günlük büyüme 1.34 mg seviyesine düşmüştür. Aynı konsantrasyonda su sertliğinin artmasıyla büyümede de artış kaydedilmiştir (11). Görülen bu olumsuz etkilerin azalan yem alımından mı, doku tamiri ve detoksifikasyon için artan enerji sarfiyatından mı kaynaklandığı henüz açık değildir. Muhtemelen Zn solungaç epiteli üzerinde irritant bir etki yapmaktadır, çünkü Zn'ya maruz bırakılmış balıklarda artan düzeyde bir düzensiz solunum, öksürme benzeri bir davranış gözlenmektedir. Bu balığın çinko ile bulaşmış sulara gösterdiği kaçınma reaksiyonunun da bir sebebi olabilir (9). Genelde subletal etki, sınır LC₅₀ değerinin onda birinin altında ortaya çıkar. Daha düşük Zn konsantrasyonlarında ise, vücuttaki ihtiyaç duyulan Zn düzeyini ayarlama görev alan normal fizyolojik işlemler vücuda alınan fazla Zn ile baş edebilir, fazla Zn'yu zararsız hale getirebilir. Kısmen geliştirilip teşvik edilebilen bir detoksifikasyon kapasitesine sahip olduklarından, balıklar sudaki daha yüksek seviyedeki Zn değerlerine alıştırılabilir. Galler'de Ysturyty nehrinde yaşayan dere alabalıkları, alıştırılmamış balıklara toksik olan değerlere yakın Zn konsantrasyonlarında rahatça yaşayabilmektedirler. Bununla birlikte bu balıklar, yavru dönemlerinde bu metale çok daha hassas olduğu için, başarılı bir üreme yapamamakta verdikleri nesil Zn nedeniyle yok olmaktadır(9).

Çinko balıklarda hareket ve göçleri de olumsuz yönde etkilemektedir. Nehirlerin yukarı bölümlerine, üreme alanlarına doğru göç etmekte olan salmonların geçtikleri bölgelerde Zn'nun letal konsantrasyona yakın bir değerde olduğunda göçlerini devam ettirmeyip geriye döndükleri görülmüştür. Daha düşük konsantrasyonlarda yapılan laboratuvar testlerinde ise balıklarda kaçınma reaksiyonları görülmektedir (9).

Çinkonun Toksikitesini Etkileyen Faktörler

Su Sıcaklığı:Sert suda toksik konsantrasyonlarda çinko sülfata maruz bırakılan gökkuşuğu alabalıklarında sıcaklık 13,5°C den 21,5°C ye yükseldiğinde yaşama süresi kısalmakta, ancak daha düşük konsantrasyonlar sıcaklık değişim önemli bir farklılık oluşturmamaktadır. Genelde sıcaklık 15° C' nin altına düştüğünde yaşama süresi uzamakta, toksik etki zayıflamaktadır (1,8,9).

Çözünmüş Oksijen (ÇO): Düşük çözünmüş oksijene alıştırılmamış gökkuşuğu alabalığında, ÇO değeri düşükçe çinkonun LC₅₀ değeri de azalmaktadır. Ancak balık önceden düşük ÇO ne alıştırılmışsa bu etki görülmemektedir (1,8).

Suyun Sertliği : Balıkta Zn Toksikitesini etkileyen temel faktör suyun sertliğidir. Suda sertliği oluşturan kalsiyum, çinko gibi iki değerlikli bir katyondur ve ikisi arasında protein moleküllerindeki bağlanma yerleri için bir rekabet vardır. Solungaç yüzeyinde de kısmen rekabet olursa da bu olayın asıl gerçekleştiği yer, kalsiyum konsantrasyonunun dış ortam suyuyla dengede olduğu iç kısımdaki epitel hücreleridir. Bu nedenle, eğer balık, kalsiyumca zengin sert bir sudan alınır, yumuşak bir suya konulursa, vücutlarındaki Ca seviyesi, düşük Ca'lu bu yeni ortama uyum için daha düşük bir denge haline düşeceğinden Zn Toksikitesine karşı dirençleri azalır. Tatlısu balıkları için akut toksik Zn konsantrasyonları (LC₅₀) suyun sertliği arttıkça yükselmektedir (1, bkz Tablo 3.)

Organik Madde ve Süspanse Katılar: Suda bulunan kelat yapıcı organik bileşikler (NTA, EDTA gibi), humik ve amino asitler, popipeptitler ve benzer maddeler Zn ile kompleksler oluşturduklarından Zn'nun toksik etkisini azaltırlar. Aynı şekilde süspanse katılar absorpsiyon ve flotasyon yoluyla Zn'nun etkisini düşürür (1).

Balık Türü ve Büyüklüğü: Sazangiller alabalıkgillere göre çinko Toksikitesine daha dayanıklıdır. Bir türün farklı hayat dönemlerinin Toksikiteye hassasiyetleri farklıdır. Gökkuşuğu alabalığında yavrular ergin fertlere göre daha hassastır, gözlü yumurtaların ise erginlere göre 5 kat daha toleranslı olduğu belirlenmiştir (1,8). Bazı türlerde ise yumurtalar larvalardan daha hassastır (6)

Sularda Çinkonun İzlenmesi Koruyucu Önlemler ve Atık su Standartları

Maden havzalarının sularıyla beslenen nehirlerde Zn seviyesi yağışlara bağlı olarak önemli değişimler gösterir. Yoğun yağışların başlangıcında, yataklarda, havuzlarda, durgun sulara bulunan, çeşitli yerlerde biriken Zn'nun yağmurun yıkama, taşıma ve taşıma etkisiyle nehir yatağına ulaşması sonucu konsantrasyon değerlerinde bir pik gözlenir. Bu pik değeri yağışın ilerlemesiyle yerini seyrelme nedeniyle, düşük konsantrasyon değerlerine bırakır. Bu pik değerlerine karşı yaşlı ve büyük balıklar kısa bir periyot için daha hassas olan yavrulardan daha dayanıklıdır. Su kalite standardını belirlerken böyle nehirlerdeki değişimleri, yükselme ve alçalmaları hesaba katarak, mevcut balıkların tümünü korumaya yönelik bir değer ortaya konulmalıdır. Örneklem programları sporadik yüksek Zn konsantrasyonları ile girişim yapılmamalıdır. Pik değerlerin devam ettiği

sürenin belirlenmemesi balık popülasyonları üzerinde belirsizliklere, karışıklıklara yol açmaktadır(9).

Zn girişlerinin daha sabit kaynaklardan geldiği akarsularda değişimler daha az fark edilebilir haldedir ve normal örneklem programları balığın maruz kaldığı seviyeleri tanımak, ortaya koymak için yeterlidir. Avrupa Topluluğunun Zn için ortaya koyduğu standart direktifi suyun sertliğini dikkate almaktadır (Tablo 3). Ancak yumuşak sularda sertlik yağış yoğunluğuna bağlı olarak önemli oynamalar gösterebilir. Bu nedenle tam mükemmel bir standart belirlemek zorlaşabilir.

Türkiye'de alıcı sudaki kirlenme etkileri 0.003 mg/l Zn'yu geçen çinko bileşiklerinin iç sulara ve denizlerdeki üretim yerlerine dökülmesi, deşarjı yasaktır. Gerekli durumlarda bu sınır daha aşağı çekilebilir. Sulara boşaltılacak atıksular için kabul edilebilir üst sınır da 2.0 mg/l Zn olarak öngörülmüştür (2).

Tablo 3. Avrupa Topluluğu ülkelerinde uygulanan Zn ile ilgili su kalitesi standart değerleri (1,9)

Suyun sertliği mg/l Ca CO ₃ (*)	Maksimum çözünebilir Zn konsantrasyonları(mg/l) (**)	
	Salmonidler (Alabalıklar)	Cyprinidler (Sazangiller ve diğer türler)
10	≤0.03	≤ 0.3
50	≤ 0.20	≤ 0.7
100	≤ 0.30	≤ 1.0
500	≤ 0.50	≤ 2.0

(*) Suyun sertliği arttıkça Zn Toksisitesinin azaldığı açıkça görülmektedir.
(**) Örneklerin en az % 95 inde gözlenmesi zorunlu değerler

KAYNAKLAR

- 1-Alabaster, J.S., Lloyd, R., (1982): Water Quality Criteria for Freshwater Fish (2nd Ed.): FAO, Butterworth Sci. London, 361 p.
2-Anonim, (1989): Su Ürünleri Koruma Kontrol Hizmetleri El Kitabı, TOKB. K.K.Gn. Md. Yay. Ankara 97 s.
3-Clarke, M.L.,Harvey, D.G., Humphreys, D.J., (1981): Veterinary Toxicology. Bailliere Tindall Publ. New York 1981.

4-Doğan, K. (1998): Çinkonun Hayvan Beslenmesindeki Yeri ve Önemi, I. Ulusal Çinko Kongresi Tebliği 25-30s.

5-Halilova, H., (1996): Mikroelementlerin Biyokimyası ve Çevredeki Yeri, Tarım ve Köy (111) Eyl-Ek 1996, 52-56.

6-Kaur, K., Bajwa, K., (1987): Effect of zinc and cadmium on early life stages of common carp, *Cyprinus carpio* Linn. Ann. Biol. Vol. 3 no 2 28-33.

7-Lall, S.P.(1989): The Minerals In: Fish Nutrition 2nd Ed. (Ed. J. Halver) Academic Press London New York 219-258p.

8-Lloyd, R., (1961): The toxicity of mixtures of zinc and copper sulphates to trout (*Salmo gairdneri*) Ann. Appl. Biol. 49, 535-538

9-Lloyd, R., (1992):Pollution and Freshwater Fish, Fishing News Books Blackwell Sci. Oxford 176 p.

10-N.R.C., (1983): Nutrient Requirements of Warmwater Fishes and Shellfishes, National Academy Press Washington D.C. 102 p.

11-Palanichamy, S., Moni, D., Arunachalam, S., Balasubramanian, M.P., (1986): Interaction of Water Hardness and Heavy Metal (Zinc) on Food Utilisation and Growth in *Cyprinus carpio* In: Aquaculture of Cyprinids (Eds. Billard, R., Marcel, J) INRA, Paris 315-321.

12-Paripatananont, T., Lovell, R.T., (1995): Chelated zinc reduces the dietary zinc requirement of Channel catfish, *Ictalurus punctatus* Aquaculture 133 (1995) 73-82.

13-Pathak, C.K., (1986): Effects of Some Pollutants (Copper sulphate and zinc sulphate) on the oogenetic stages of an Indian Major Carp, *Labeo rohita* (Ham.) In: Aquaculture of Cyprinids (Eds. Billard, R., Marcel, J.) INRA, Paris 166-173.

14-Roberts, J.R., Bullock, M.A., (1989): Nutritional Pathology. In: Fish Nutrition 2nd Ed. (Ed. J. Halver) Academic Press London New York 423-474p.

15-Şanlı Y., (1994): Özel Toksikoloji: Metaller ve Diğer İnorganik Maddeler 61-122 s.

16-Schwarz, F.J., (1995): Determination of Mineral Requirements of Fish. J. Appl. Ichtyol. 11(1995), 164-174

17-Tacon, A.G.J., (1985): Nutritional Fish Pathology, FAO, ADCP Rep. 85/22, Rome, 32 p.

18-Watanebe, T., (1992): Nutrition and Growth In: Intensive fish farming (Eds. Sheperd, J., Bromage, N.) Blackwell Sci. Oxford, 154-197 p.

19-Watanebe, T., Kiron V., Satoh S., (1997): Trace minerals in fish nutrition. Aquaculture 151