

Bazı Pestisitlerin Balıkların Antioksidan Enzim Aktiviteleri Üzerine Etkileri

Gonca ALAK Adem Yavuz SÖNMEZ Olcay HİSAR

Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Su Ürünleri Mühendisliği Bölümü, 25240 Erzurum (galak@atauni.edu.tr)

Geliş Tarihi : 23.02.2011

Kabul Tarihi : 12.04.2011

ÖZET : Pestisitler, tarımdaki zararlı popülasyonu kontrol altına almak amacıyla kullanılırlar. Bu kimyasallar özelliklerine ve konsantrasyonlarına bağlı olarak sucul canlılara direk veya indirek etki etmektedir. Bu derlemede, bazı pestisitlerin özellikle balıklardaki antioksidan enzim aktiviteleri üzerine etkilerinin incelendiği çalışmalar bir araya getirilmiştir.

Anahtar kelimeler: pestisit, balık, antioksidan, enzim aktivitesi

Effect of Pesticide on Antioxidant Enzyme Activity of Fish

ABSTRACT : In agriculture, pesticides are commonly used for controlling pest population. This chemicals are effect direct or indirect ways on aquatic organisms due to emerge feature and conceration of pesticide. In this review, it was investigated effect of some pesticide especially on antioxidant enzyme activity of fish.

Keywords: pesticide, fish, antioxidant, enzyme activity

GİRİŞ

Pestisitler, zararlı organizmaların olumsuz etkilerini engellemek ya da kontrol altına alabilmek için kullanılan kimyasallardır. Kullanım alanları çok geniş olan bu kimyasalların toprağa uygulamada %10-30'u, püskürtmeli kullanımlarında ise %50-75'i hedef canlıların haricinde çevreye taşınarak ekosistemlere geçebilmektedir (Ribeiro vd 2005). Uzun süre çevrede kalabilen pestisitler, mutajen, teratojen ve daha önemlisi kanserojen olabilirler. Pestisitler diğer toksik materyallerden kimyasal ve sosyal olarak ayrı bir sınıfta tutulur. Çünkü onların toksik etkisi doğrudan belirli bir organizmayı etkilememektedir (Siemering vd. 2005; Güven 2005).

Bu yüzden pestisitler etkiledikleri organizma ve bileşimindeki etkili maddeye göre Öztürk ve Özge (1978), tarafından aşağıdaki gibi sınıflandırılmıştır;

A. Etkili Oldukları Canlı Gruplarına Göre:

İnsektisitler (böcek öldürücüler), **herbisitler** (bitki öldürücüler), **fungisitler** (mantar öldürücüler), **rodentisitler** (kemirgen öldürücüler), **nematositler** (yuvarlak solucan öldürücüler), **mollusitler** (yumuşakça öldürücüler), **algisitler** (alg öldürücüler), **akarasitler** (akar öldürücüler), **avisidler** (kuşları kaçırmak için kullanılır), **aktraktanlar** (çekiciler).

B. Bileşimindeki Etkili Madde Grubuna Göre;

I. Anorganik pestisitler:

Arsenikli, civalı, florürlü, pestisitler, bakırlı, elementer kükürt.

II. Sentetik organik pestisitler:

Organoklorürler, organofosfatlar, organosülfürler ve karbamatlar.

III. Doğal organik pestisitler:

Rotenonlar, pyrethrum, nikotin ve allethrin olup (Canyurt 1994), değişik şekillerde su kaynaklarına ulaşırlar. Kimyasal yapı ve bileşimindeki etkin maddelere göre su içerisinde taşınmaları ve kalış süreleri değişiklik göstermektedir (Yanık ve Atamanalp 2001). Bu zaman zarfında hedef organizmaya seçkin etkinlik gösteremedikleri için başka organizmalarda da çeşitli hastalıklara yol açar hatta öldürücü olabilirler.

Elektron afinitesi nedeniyle oksijen oldukça reaktif bir moleküldür ve O₂'nin H₂O'ya redüksiyonu sırasında çok daha reaktif ara bileşikler oluşmaktadır (Liedias vd. 1998). Bu yüzden canlılar oksidatif stresin etkilerinden korunabilmek için antioksidan savunma sistemi (ASS) ile donatılmışlardır. Antioksidan enzimler oksidatif stres tarafından indüklenen anahtar bileşenler (Oruç vd. 2004) olup, endojen enzimler (Süperoksitdismutaz(SOD), Glutasyonperoksidaz(GSH-Px), Glutasyon-S-Transferazlar(GST), Katalaz(CAT), Mitokondriyal sitokrom oksidaz sistemi, Hidroperoksidaz ve eksojen enzimlerden (Vitamin E ve C, bazı ilaçlar) oluşmaktadır.

Biyolojik sistemler, farklı radikallerin oluşumunu sağlayan karmaşık zincir mekanizmalardan serbest radikaller ve reaktif oksijen türleri (ROS) içermektedir (Zhang vd. 2005). O₂ yönünden zengin bir atmosferin varlığı ROS ve reaktif nitrojen türleri (RNS)'ne karşı çıkan endojen bir antioksidan sistemin gelişmesini sağlamıştır (Sen ve Packer 2000). Bu O₂ metabolizması ürünlerinin azaltılması enzimatik (SOD), (CAT) ve (GSH-Px) hücre sel savunma mekanizmalarıyla kontrol edilmektedir (Wohaieb ve Godin 1987; Wickens 2001).

Antioksidan savunma sisteminin en önemli özelliği, sistemin tüm bileşenlerinin ROS'a karşı bir sinerji oluşturacak şekilde görev almasıdır (Chaudiere ve Ferrari-Illiou 1999). Bu nedenle, antioksidan enzimler hücre dengesinin düzenlenmesinde yaşamsal bir öneme sahiptirler ve indüksiyonları kirleticilere karşı verilen tepkinin bir sonucudur (Doyotte vd. 1997). Bu derlemenin amacı, sucul canlılar için yüksek derecede toksik olan pestisitlere karşı özellikle balıkların geliştirdiği biyolojik cevaplardan antioksidan enzim aktivitelerinin araştırılmasıdır.

YAPILAN ÇALIŞMALAR

Yaygın olarak kullanılan pestisitlerin bazılarının balık antioksidan enzim aktiviteleri üzerine olan etkileri çalışmalar irdelenerek hazırlanmıştır.

Oruç vd (2004), tatlısu çipurasında (*Oreochromis niloticus*) ve sazanlarla (*Cyprinus carpio*) yaptıkları çalışmalarında her iki balık türüne 96 saat boyunca 2,4-D ve azinphosmethyl uygulayarak farklı dokulardaki enzim aktivitelerini araştırmışlar. Deneme süresi sonunda her iki balık türünde enzim aktivitelerinde artış gözlediklerini, özellikle sazanların solungaçlarında SOD aktivitesinin, böbrek dokularında ise katalaz ve GPx enzimlerinin artış gösterdiklerini bildirmişlerdir. Tatlısu çipurasında ise beyin dokularında katalaz aktivitesinin değişmediğini fakat GPx de artış olduğunu kaydetmişlerdir. Yine GST enzim aktivitesinin her iki türde bütün dokularda arttığını, MDA (molondialdehit) seviyelerinde herhangi bir değişim olmadığını ifade etmişlerdir. Aynı kimyasallarla yaptıkları bir başka çalışmada ise belirli dozlarda karıştırdıkları (27 ppm 2,4-D+ 0,003 ppm azinphos metil) kimyasalları 24, 48, 72 ve 96 saatlik peryotlarla uygulayarak *O. niloticus* hepatik antioksidan enzim aktiviteleri ve lipid peroksidasyon seviyelerini araştırmışlardır. Glukoz-6-fosfat dehidrogenaz (G6PD) ve glutatyon reduktaz (GR) aktivitelerinde kontrol grubuna nazaran yüksek bir artışın olduğunu, MDA seviyesinin değişmediği bildirilmiştir (Oruç ve Üner 2000). Sayeed vd. (2003), yeşil yılanbaş (*Channa punctatus*) balıkları ile yaptıkları çalışmalarında 48 saat boyunca deltametrinin tek dozajını (0,75 µg/L) uygulayarak karaciğer ve böbrek dokularındaki antioksidan enzim aktivitelerini araştırmışlardır. Deltametrinin tüm çalışma dokularında katalaz aktivitesini artırdığını, lipid peroksidasyonunu indüklediğini bildirmişlerdir. Nil tilapiyası (*Oreochromis niloticus*) yapılan bir çalışmada, balıklar farklı konsantrasyon (0,3 ve 0,6 mg/L) ve sürelerde (7, 14 ve 21 gün) oxyfluorfen maruz bırakılarak CAT, SOD, GR VE GST aktivitelerine bakılmış tüm çalışma gruplarında artış olduğu bildirilmiştir (Peixoto vd 2006). Sazan yavruları (*C. carpio*) ile yapılan bir çalışmada Sepici

vd. (2009), Cyfluthrin'in subletal dozajına (10 µg/L) 48 saat boyunca balıkları maruz bırakmışlar ve *C. carpio*' nun beyin dokusunda MDA düzeyinin arttığını kaydetmişlerdir. Propiconazole (PCZ) ile yapılan bir çalışmada, gökkuşağı alabalıkları (*O. mykiss*) farklı sürelerde (7, 20 ve 30 gün) ve subletal konsantrasyonlarda (0,2, 50 ve 500 µg/l) adı geçen fungusite maruz bırakılmış, oksidatif stres göstergeleri (LPO ve ROS) ve antioksidan (SOD, CAT, GR ve GPx) enzim aktivitelerine bakılmış, yedi günlük çalışmada antioksidan savunma sistemi bu etkiye adaptasyonla cevap vermiş, 20 ve 30 günlük sürelerde oksidatif stresin göstergelerinin yüksek seviyeleri ile antioksidan enzimlerde inhibisyon görülmüş, uzun süreli muamelelerin ise ciddi oksidatif hasara yol açtığı bildirilmiştir (Li vd. 2010).

Figueiredo-Fernandes vd. (2006), nil tilapiyası (*O. niloticus*) ile yaptıkları çalışmalarında, farklı sıcaklıklarda (17 ve 27°C) tek doz (0,5 mg L⁻¹) uyguladıkları paraquatın (PQ) antioksidan enzimler üzerindeki etkisine bakmışlar ve adı geçen herbisitinin SOD, GST ve GR aktivitelerinde artışa sebep olduğunu kaydetmişlerdir. Avrupa yılan balığı (*Anguilla anguilla*) ile yapılan bir çalışmada, balıklar 96 saat boyunca DDVP (2,2-dichlorovinyl dimethyl phosphate)' nin subletal dozuna maruz bırakmışlar ve deneme süresi sonunda GR aktivitesinde artış olduğunu bildirmişlerdir (Pena-Llopis vd. 2003). Kızılgöz (*Rutilus rutilus*) ile yapılan bir çalışmada, farklı sürelerde uygulanan diazonin CAT aktivitesi üzerine etkisine bakılmış, 24. saatte CAT aktivitesinin artışı adaptasyon olarak belirtilmiş, 48 ve 96. saatlerde ise CAT aktivitesinde azalma olduğu bildirilmiştir (Keramati vd. 2010). Aynı kimyasalla aynalı sazanlarda (*C. carpio*) Oruç ve Usta (2007) çalışmışlar ve farklı sürelerde (15 ve 30 gün) kullandıkları insektisit çeşitli dokulardaki antioksidan enzim aktiviteleri üzerinde etkili olduğunu, SOD, CAT ve GPx aktiviteleri ve MDA seviyesinde artışa neden olduğunu bildirmişlerdir. Diazoninin uygulandığı başka bir çalışmada ise, *O. niloticus* farklı peryotlarda (1, 7, 15 ve 30 gün) adı geçen kimyasala maruz bırakılmış, deneme süresi sonunda SOD, CAT ve GPx aktiviteleri ile MDA seviyesinde artış olduğu bildirilmiştir (Durmaz vd. 2005). Parves ve Raisuddin (2006), deltametrine maruz bıraktıkları *C. punctatus*' nun enzimatik olmayan antioksidan yapısının etkilendiğini ve glutatyon miktarında azalmalar olduğunu kaydetmişlerdir. Dorval ve Hontela (2003) yaptıkları çalışmalarında, bir organoklorlu pestisit olan endosulfanın farklı seviyelerdeki uygulama dozlarının *O. mykiss* enzim aktivitelerine bakmışlar, bu pestisitinin CAT, GST ve GPx aktiviteleri ile MDA seviyesini yükselttiğini bildirmişlerdir.

SONUÇ

Yapılan literatür taramaları sonucunda; pestisitlerin sucul organizmaların antioksidan savunma sisteminde birtakım değişikliklere ve bunun sonucunda hücresel düzeyde hasarlara sebep olduğu görülmektedir.

Sucul organizmalarda antioksidan sistemlerin içerdiği temel enzim (SOD, GPx, CAT) gruplarının (Kehrer 1993; Kerameti vd. 2010) ROS' u yok edici etkilerinin olduğu ve pestisitlerden kaynaklanan serbest radikallerin zararlı etkilerine karşı hücresel sistemi koruyabildikleri (Banerjee vd. 1999; Yarsan vd. 1999; Banerjee vd. 2001) ve söz konusu enzimlerin kirlilik çalışmaları ve ekotoksikolojik risk değerlendirmelerinde uygun ve güvenli indikatörler olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Banerjee, B.D., Seth, V., Ahmed, R.S., 2001. Pesticide-Induced Oxidative Stress: Perspectives and Trends. *Rev Environ Health*, 16(1):1-40.
- Banerjee, B.D., Seth, V., Bhattacharya, A., Pahsa, S.T., Chakraborty, A.K., 1999. Biochemical Effects of Some Pesticides on Lipid Peroxidation and Free-Radical Scavengers. *Toxicology Letters*, 107: 33-47.
- Canyurt, M. A., 1994. Tarımda pestisit kullanımının su ürünleri üzerine etkileri-kıyı sorunları ve çevre sempozyumu. Belediye Yayınları, Kuşadası.
- Chaudiere, J., Ferrai-Iliou, R. 1999. Intracellular antioxidants: from chemical to biochemical mechanism. *Food and Chemical Toxicology*, 37: 949- 962.
- Dorval, J., Hontela, A., 2003. Role of Glutathione Redox Cycle and Catalase in Defense Against Oxidative Stress Induced by Endosulfan in Adrenocortical Cells Of Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Toxicology And Applied Pharmacology*, 192 :191-200.
- Doyotte, A., Cossu, C., Jacquin, M.C., Babutb, M., Vaseural, P., 1997. Antioxidant Enzymes, Glutathione and Lipid Peroxidation as Relevant Biomarkers of Experimental or Field Exposure in The Gills and The Digestive Gland of The Freshwater Bivalve *Unio Tumidus*. *Aquatic Toxicology*, 39: 93-110.
- Durmaz, H., Sevgiler, Y., Uner, N., 2005. Tissue-specific antioxidative and neurotoxic responses to diazinon in *Oreochromis niloticus*. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 84: 215-226.
- Figueiredo-Fernandes, A., Fontar'nhas-Fernandes, A., Peixoto, F., Rocha, E., Reis-Henriques, M.A.2006. Effects of gender and temperature on oxidative stress enzymes in Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) exposed to paraquat. *Pesticide Biochemistry and Physiology* 85: 97-103.
- Güven, K. C., "Deniz kirliliği," Türk Deniz Araştırmaları Vakfı, İstanbul, 1 (2005).
- Kehrer, J.P., 1993. Free Radicals as Mediators of Tissue Injury and Disease. *Critical Reviews in Toxicology*, 23(1):21-48.
- Keramati, V., Shahla, J., Ramın, M. 2010. Effect of diazinon on catalase antioxidant enzyme activity in liver tissue of *Rutilus rutilus*. *Journal of fisheries and aquatic science*. 5(5): 368-376.
- Li, Z., Zlabeka, V., Grabica, R., Lia, P., Machovaa, J., Veliseka, J., Randak, T. 2010. Effects of exposure to sublethal propiconazole on the antioxidant defense system and Na⁺-K⁺-ATPase activity in brain of rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss*. *Aquatic Toxicology* 98: 297-303.
- Liedias, F., Rangel, P., Hansberg, W. 1998. Oxidation of catalase by singlet Oxygen. *J Biol Chem* 273:10630-10637.
- Oruç, E.Ö., Usta, D., 2007. Evaluation of oxidative stress responses and neurotoxicity potential of diazinon in different tissues of *Cyprinus carpio*. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 23: 48-55.
- Oruç, E.Ö., Sevgiler, Y., Uner, N. 2004. Tissue-specific oxidative stress responses in fish exposed to 2,4-D and azinphosmethyl. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C* 137: 43-51.
- Oruç, E.Ö., Üner, N., 2000. Combined effects of 2,4-D and azinphosmethyl on antioxidant enzymes and lipid peroxidation in liver of *Oreochromis niloticus*. *Comperative Biochemistry and Physiology Part C*, 127: 291-296.
- Öztürk, S., Özge, N., 1978. Bitki Koruma İlaçları. Eser yayıncılık, Ankara.
- Parves, S., Rasiuddin, S., 2006. Copper modulates non enzymatic antioxidant in the freshwater fish *Channa punctata* (Bloch) exposed to deltamethrin. *Chemosphere* 68: 1324-1332.
- Peixoto, F., Alves-Fernandes, D., Santos, D., Fontainhasfernandes, A., 2006. Toxicological Effects of Oxyfluorfen on Oxidative Stress Enzymes in Tilapia *Oreochromis Niloticus*. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 85: 91-96.
- Peña-Llopis, S., Dolores, F.M, Peña, J.B. 2003. Increased recovery of brain acetylcholinesterase activity in dichlorvos-intoxicated European eels *Anguilla anguilla* by bath treatment with N-acetylcysteine. *Diseases of Aquatic Organisms*. 55: 237-245.
- Ribeiro, C. A. O., Vollaire, Y., Sanchez-Chardi, A., Roche, H., 2005. Bioaccumulation and the effects of organochlorine pesticides, PAH and heavy metals in the Eel (*Anguilla anguilla*) at the Camargue Nature Reserve, France. *Aquatic Toxicology*, 1-17.
- Sayeed, I., Parvez, S., Pandey, S., Bin-Hafeez, B., Haque, R., Raisuddin, S., 2003. Oxidative stress biomarkers of exposure to deltamethrin in freshwater fish, *Channa punctatus* Bloch. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 56: 295-301.
- Sen, C.K., Packer, L., 2000. Thiol homeostasis and supplements in physical exercise. *American Journal of Clinical Nutrition*, 72: 653-669.
- Sepici, D. A., Benli, A.C., Selvi, M., Sarıkaya, R., Sahin, D., Ozkul, A., Erkoc, F., 2009. Sublethal Cyfluthrin Toxicity to Carp 66 (*Cyprinus Carpio* L.) Fingerlings: Biochemical, Hematological, Histopathological Alterations. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72 :1433-1439.
- Siemering, G., David, N., Hay worth, J., Franz, A., 2005. Aquatic Pesticides Monitoring Program Literature Review", San Francisco Estuary Institute, California, 10-20, 35-45.
- Yanık, T., M. Atamanalp, 2001. Su Ürünleri Yetiştiriciliğinde Su Kirliliğine Giriş, Atatürk Üniv., Ziraat Fak., Ders Yay. No: 226, Erzurum.
- Yarsan, E., Tanyuksel, M., Celik, S., Aydın, A., 1999. Effects of Aldicarb and Malathion on Lipid Peroxidation. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 63:575-581
- Wickens, A.P., 2001. Ageing and free radical theory. *Respiration Physiology*, 128: 379-391.
- Wohaieb, S.A., Godin, D.V. 1987. Starvation related alterations in free radical tissue defense mechanisms in rats. *Diabetes*, 36: 169-173.
- Zhang ,J.F., Liub, H., Sun, Y.Y., Wang, X.R., Wu, J.C., Xue, Y.Q., 2005. Responses of the antioxidant defenses of the Goldfish *Carassius auratus*, exposed to 2,4-dichlorophenol. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 19: 185-190.