

**T.C.**  
**RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOĞU KARADENİZ KIYILARINDA DENİZ SALYANGOZU**  
**(*Rapana venosa*) TÜRÜNDE AĞIR METAL**  
**KONSANTRASYONLARININ EDXRF YÖNTEMİ İLE**  
**BELİRLENMESİ**

**AYSEL AKDENİZ**

**TEZ DANIŞMANI**

**PROF.DR. HASAN BALTAŞ**

**TEZ JÜRİLERİ**

**PROF. DR. GÖKHAN APAYDIN**

**DOÇ. DR. ERHAN CENGİZ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**RİZE-2016**

**Her Hakkı Saklıdır**

T.C.  
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DOĞU KARADENİZ KIYILARINDA DENİZ SALYANGOZU (*Rapana Venosa*)  
TÜRÜNDE AĞIR METAL KONSANTRASYONLARININ EDXRF YÖNTEMİ  
İLE BELİRLENMESİ**

Prof. Dr. Hasan BALTAŞ danışmanlığında, Aysel AKDENİZ tarafından hazırlanan bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulu kararıyla oluşturulan jüri tarafından 15/02/2016 tarihinde Fizik Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak kabul edilmiştir.

**Jüri Üyeleri**

**Unvanı Adı Soyadı**

**İmzası**

Başkan:

Prof. Dr. Gökhan APAYDIN

Üye:

Prof. Dr. Hasan BALTAŞ

Üye:

Doç. Dr. Erhan CENGİZ

**Prof. Dr. Selami ŞAŞMAZ**  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ



## ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezi olarak hazırlanan bu çalışmada Doğu Karadeniz Bölgesi'nin denizel ortamının ağır metal kirliliğinin tespiti mevsimsel olarak seçilen 12 istasyondan yapılmış ve ağır metallerin elemental konsantrasyonları belirlenmiştir.

Deniz salyangozu (*Rapana venosa*) örneklerinin ağır metal ölçümü için hazır hale getirilmesi çalışmaları Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Atom ve Molekül Fiziği Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Tüm örneklerin ağır metal analizleri, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan EDXRF (Epsilon5, PANalytical, Almelo, the Netherlands) spektrometresi cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Sadece tez aşamamda değil yüksek lisansa başladığım günden beri her konuda benden yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen ve bu tezin hazırlanmasıyla yakından ilgilenen değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Hasan BALTAŞ ve doktora öğrencisi olan değerli arkadaşım Esra YILMAZ BAYRAK ve Uzm. MURAT ŞİRİN en içten dileklerle teşekkürlerimi sunarım.

Doğduğum günden beri yanımda olan, bulunduğum yeri ona borçlu olduğum canım ANNEM ve desteğini hep yanımda hissettiğim ablama sonsuz şükranlarımı sunarım.

Bu yüksek lisans tezi, **113Y148** proje koduyla **TÜBİTAK**, Çevre Atmosfer Yer ve Deniz Bilimleri Araştırma Grubu (**ÇAYDAG**) tarafından desteklenmiştir. Verdikleri destekten dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

Aysel AKDENİZ

## TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Tarafımdan hazırlanan “Doğu Karadeniz Kıyılarında Deniz Salyangozu (*Rapana venosa*) Türünde Ağır Metal Konsantrasyonlarının EDXRF Yöntemi ile Belirlenmesi” başlıklı bu tezin, Yükseköğretim Kurulu Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiđi Yönergesindeki hususlara uygun olarak hazırladığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal işlemi kabul ettiğimi beyan ederim. 24/02/2016

Aysel AKDENİZ

*Uyarı: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan sunulan içeriğin kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.*

## ÖZET

### DOĞU KARADENİZ KIYILARINDA DENİZ SALYANGOZU (*Rapana venosa*) TÜRÜNDE AĞIR METAL KONSANTRASYONLARININ EDXRF YÖNTEMİ İLE BELİRLENMESİ

Aysel AKDENİZ

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi  
Danışmanı: Prof. Dr. Hasan BALTAŞ

Doğu Karadeniz Bölgesi'nde Artvin, Rize, Trabzon ve Giresun illerinden 12 istasyondan deniz salyangozu (*Rapana venosa*) örnekleri mevsimsel [yaz (Temmuz), kış (Şubat), sonbahar (Kasım) ve ilkbahar (Mayıs)] olarak toplanmıştır. Örneklerin metal konsantrasyonları EDXRF spektrometresi (Epsilon5, PANalytical, Almelo, the Netherlands) ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan metal konsantrasyon analizi sonucunda tüm örneklerde Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd ve Pb'un elemental konsantrasyonları belirlenmeye çalışılmıştır. Cr konsantrasyonu, deniz salyangozu yumuşak dokularında en yüksek konsantrasyon  $339 \mu\text{g.g}^{-1}$  ile Kasım ayında T1 istasyonunda, en düşük ise  $27 \mu\text{g.g}^{-1}$  ile Mayıs ayında R1 istasyonunda gözlenmiştir. Mn konsantrasyonu, deniz salyangozu yumuşak dokularında en yüksek olarak  $1397 \mu\text{g.g}^{-1}$  ile Şubat ayında A2 istasyonunda gözlenirken, en düşük  $87 \mu\text{g.g}^{-1}$  Kasım ayında A1'de gözlenmiştir. Fe konsantrasyonları, deniz salyangozu yumuşak dokularında  $26287 \mu\text{g.g}^{-1}$  ile Şubat ayında T1 istasyonunda en yüksek,  $3313 \mu\text{g.g}^{-1}$  ile Şubat'ta R3'de en düşük olarak gözlenmiştir. Deniz salyangozu yumuşak dokularında Ni konsantrasyonu en yüksek  $82 \mu\text{g.g}^{-1}$  ile Şubat ayında A2'de gözlenirken, en düşük  $5,04 \mu\text{g.g}^{-1}$  ile Şubat ayında R3'de gözlenmiştir. Cu konsantrasyonu deniz salyangozu yumuşak dokusunda en yüksek  $2874 \mu\text{g.g}^{-1}$  ile Mayıs ayında T4 istasyonunda, en düşük konsantrasyon ise  $373 \mu\text{g.g}^{-1}$  ile Kasım ayında G1 istasyonunda görüldü. Zn konsantrasyonu yumuşak dokuda en yüksek  $2068 \mu\text{g.g}^{-1}$  olarak Kasım ayında T2 istasyonunda gözlenirken, en düşük  $689 \mu\text{g.g}^{-1}$  olarak Şubat ayında T3'de gözlenmiştir. Deniz salyangozu yumuşak dokusunda As konsantrasyonu  $374 \mu\text{g.g}^{-1}$  ile Mayıs ayında T4 istasyonunda en yüksek gözlenirken,  $80 \mu\text{g.g}^{-1}$  ile Mayıs ayında T2'de en düşük olarak gözlenmiştir. Cd yumuşak dokularda en yüksek konsantrasyon  $123 \mu\text{g.g}^{-1}$  ile Temmuz ayında G2 istasyonunda, en düşük konsantrasyon ise  $10 \mu\text{g.g}^{-1}$  ile Mayıs ayında T2 istasyonunda belirlenmiştir. Pb konsantrasyonu yumuşak dokularda en yüksek  $695 \mu\text{g.g}^{-1}$  ile Kasım ayında T2 istasyonunda, en düşük  $32 \mu\text{g.g}^{-1}$  ile Şubat ayında T4 istasyonunda belirlenmiştir. Elde edilen ağır metal sonuçlarına bakıldığında kirliliğin çevresel etkenlerle birlikte antropojenik yani insan faaliyetlerinden kaynaklandığı kolayca söylenebilir. Ayrıca sonuçlar, kirliliği tetikleyen birçok sanayi faaliyetinin de bölgede bulunmasından kaynaklandığını göstermektedir.

2016, 83 sayfa

**Anahtar Kelimeler:** Deniz Salyangozu (*Rapana venosa*), Ağır Metal, Doğu Karadeniz

## ABSTRACT

### DETERMINATION OF HEAVY METAL CONCENTRATIONS WITH EDXRF METHOD IN SEA SNAIL (*RAPANA VENOSA*) SPECIES IN EASTERN BLACK SEA COAST

Aysel AKDENİZ

Recep Tayyip Erdoğan University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Physics  
Master Thesis  
Supervisor: Prof. Dr. Hasan BALTAŞ

Sea snail samples were collected seasonally [Summer (July), Winter (February), Fall (November) and Spring (May)] from 12 stations located at the seaside of Artvin, Rize, Trabzon and Giresun in the Eastern Black Sea Region. The heavy metal concentrations of the samples were determined by EDXRF spectrometer (Epsilon5, PANalytical, Almelo, the Netherlands). From the results of heavy metal analyzes of all samples it was tried to determine the elemental concentrations of Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd and Pb. The Cr concentration in the soft tissues of sea snail was the highest with  $339 \mu\text{g g}^{-1}$  in November at T1 station and the lowest with  $27 \mu\text{g g}^{-1}$  in May at R1 station. Mn concentration in the soft tissues of sea snail was the highest with  $1397 \mu\text{g g}^{-1}$  in February at A2 station and the lowest with  $87 \mu\text{g g}^{-1}$  in November at A1 station. The Fe concentration in the soft tissues of sea snail was observed the highest with  $26287 \mu\text{g g}^{-1}$  in February at T1 station and the lowest with  $3313 \mu\text{g g}^{-1}$  in February at R3 station. The highest Ni in the soft tissues of sea snail concentration was determined as  $82 \mu\text{g g}^{-1}$  in February at A2 station while the lowest was  $5,04 \mu\text{g g}^{-1}$  in February at R3 station. The Cu concentration in the soft tissue of the sea snail was observed  $2874 \mu\text{g g}^{-1}$  as the highest in May at T4 station and the lowest as  $373 \mu\text{g g}^{-1}$  in November at G1 station. The highest Zn concentration in the soft tissue of the sea snail was determined as  $2068 \mu\text{g g}^{-1}$  in November at T2 station and the lowest was as  $689 \mu\text{g g}^{-1}$  in February at T3 station. The As concentration of the soft tissue of the sea snail was the highest in May at T4 station with  $374 \mu\text{g g}^{-1}$  while it was the lowest in May at T2 station with  $80 \mu\text{g g}^{-1}$ . The highest Cd concentration in the soft tissue of the sea snail was determined as  $123 \mu\text{g g}^{-1}$  in July at G2 station and the lowest was as  $10 \mu\text{g g}^{-1}$  in May at T2 station. The highest Pb concentration in the soft tissue was  $695 \mu\text{g g}^{-1}$  in November at T2 station while the lowest was  $32 \mu\text{g g}^{-1}$  in February at T4 station. According to the results of the heavy metals, it is easily argued that the environmental pollution is sources anthropologic means human sourced. Also results show several industrial activities trigger the pollution.

2016, 83 page

**Keywords:** Sea Snail (*Rapana venosa*), Heavy Metal, Eastern Black Sea

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ .....	I
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	II
ÖZET.....	III
ABSTRACT.....	IV
İÇİNDEKİLER .....	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	VII
TABLolar DİZİNİ.....	IX
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	XII
1. GENEL BİLGİLER .....	1
1.1. Giriş .....	1
1.2. Literatür Özeti.....	3
1.3. X-Işınlarnın Oluşumu ve Enerji Seviyeleri .....	5
1.4. EDXRF Spektrometreleri .....	10
1.5. 3D Optikli EDXRF Spektrometreleri .....	11
1.6. XRF Analizi.....	12
1.7. EDXRF' de Nitelik Analizi .....	13
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	14
2.1. Örnekleme Noktaları.....	14
2.2. Araziden Örnekleme Çalışmaları.....	15
2.3. Deniz Salyangozu ( <i>Rapana venosa</i> ) Örnekleri.....	16
2.4. Örneklerin Kimyasal Analizi İçin Hazır Hale Getirilmesi .....	22
2.5. ED-XRF (Energy- Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry) Sistemi (Metodu) ve Çalışma Şartları .....	23
2.5.1. EDXRF Tanıtım.....	23
2.5.1.1. 2D Optikli EDXRF Spektrometreleri .....	24
2.5.1.2. 3D Optikli EDXRF Spektrometreleri .....	24
2.6. Deniz Salyangozu ( <i>Rapana venosa</i> ) Örneklerinin Ağır Metal Analizi .....	25
3. BULGULAR.....	27
3.1. Örneklerin Ağır Metal Analizleri .....	27
3.2. Deniz Salyangozu Yumuşak Doku Örnekleri.....	36
3.2.1. Deniz Salyangozu Yumuşak Dokusunda Cr.....	36
3.2.2. Deniz Salyangozu Yumuşak Dokusunda Mn .....	37
3.2.3. Deniz Salyangozu Yumuşak Dokusunda Fe.....	39

3.2.4.	Deniz Salyangozu Yumuşak Dokusunda Ni.....	40
3.2.5.	Deniz Salyangozu Yumuşak Dokusunda Cu.....	42
3.2.6.	Deniz Salyangozu Yumuşak Dokusunda Zn.....	43
3.2.7.	Deniz Salyangozu Yumuşak Dokusunda As.....	45
3.2.8.	Deniz Salyangozu Yumuşak Dokusunda Cd.....	46
3.2.9.	Deniz Salyangozu Yumuşak Dokusunda Pb.....	48
3.3.	Deniz Salyangozu Kabuk Örneklerinin Değerlendirilmesi.....	49
3.3.1.	Deniz Salyangozu Kabuklarında Mn.....	49
3.3.2.	Deniz Salyangozu Kabuklarında Fe.....	51
3.3.3.	Deniz Salyangozu Kabuklarında Cu.....	52
3.3.4.	Deniz Salyangozu Kabuklarında Zn.....	54
3.3.5.	Deniz Salyangozu Kabuklarında As.....	55
3.3.6.	Deniz Salyangozu Kabuklarında Pb.....	57
3.4.	Deniz Salyangozu Örneklerinde Korelasyon Analiz Sonuçları.....	59
4.	TARTIŞMA ve SONUÇLAR.....	61
4.1.	Deniz Salyangozu Örneklerinin Değerlendirilmesi.....	61
4.1.1.	Deniz Salyangozu Yumuşak Doku Örneklerinin Değerlendirilmesi.....	61
4.1.2.	Deniz Salyangozu Kabuk Örneklerinin Değerlendirilmesi.....	64
5.	ÖNERİLER.....	65
	KAYNAKLAR.....	66
	ÖZGEÇMİŞ.....	69



## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b>Şekil 1.</b> Elektronların elastik ve inelastik saçılması ve Bremsstrahlung ışınlarının üretilmesi .....	6
<b>Şekil 2.</b> Karakteristik X-ışınlarının ve Auger elektronunun meydana gelmesi .....	6
<b>Şekil 3.</b> Atomlarda elektron geçişleri ve karakteristik x-ışını yayımlanmasının şematik olarak gösterimi .....	8
<b>Şekil 4.</b> EDXRF ve WDXRF spektrometrelerinin temel planları (Brouwer, 2003).....	10
<b>Şekil 5.</b> Doğrudan uyarmsız ve 3D optikli enerji dağıtıcı spektrometre (Brouwer, 2003) .....	11
<b>Şekil 6.</b> Doğrudan uyarmsız ve 3D optiğine sahip EDXRF spektrometresiyle ölçülmüş olan Deniz Salyangozu yumuşak dokusu için örnek spektrum..	12
<b>Şekil 7.</b> Doğu Karadeniz bölgesinde örnek alınan istasyonlar .....	14
<b>Şekil 8.</b> Deniz salyangozu örnekleme, Mekanik direç ile (A); Dalarak (B) .....	15
<b>Şekil 9.</b> Taşınabilir soğutucu ile laboratuvar ortamına getirilen deniz salyangozu örnekleri .....	16
<b>Şekil 10.</b> Deniz salyangozu örneklerinde yumuşak dokuların kabuklardan ayrılması...	17
<b>Şekil 11.</b> Deniz salyangozlarının yumuşak dokuları ile kabuklarının istasyonlara göre ayrı ayrı kaplara konulması .....	17
<b>Şekil 12.</b> Deniz salyangozu örneklerinde yumuşak doku ve kabukların etüvde kurutulması .....	18
<b>Şekil 13.</b> Deniz salyangozu örnekleri yumuşak dokularının agatta ezilmesi .....	20
<b>Şekil 14.</b> Deniz salyangozu örnekleri yumuşak dokularının agatta öğütülmesi .....	20
<b>Şekil 15.</b> Deniz salyangozu örneklerinde kabuklarının taş yardımıyla kırılması .....	21
<b>Şekil 16.</b> Deniz salyangozu örneklerinde kabuklarının Zhonghe marka öğütme .....	21
<b>Şekil 17.</b> EDXRF ölçümü için hazır hale gelen Deniz Salyangozu yumuşak doku örnekleri .....	22
<b>Şekil 18.</b> EDXRF ölçümü için hazır hale gelen Deniz Salyangozu kabuk örnekleri .....	22
<b>Şekil 19.</b> Epsilon 5, PANalytical EDXRF cihazı .....	23
<b>Şekil 20.</b> Deniz salyangozu yumuşak doku örneklerinde Cr konsantrasyon ortalamalarının istasyonlara ve mevsimlere göre değişimi.....	37
<b>Şekil 21.</b> Deniz salyangozu yumuşak doku örneklerinde Mn konsantrasyon ortalamalarının istasyonlara ve mevsimlere göre değişimi.....	38
<b>Şekil 22.</b> Deniz salyangozu yumuşak doku örneklerinde Fe konsantrasyon ortalamalarının istasyonlara ve mevsimlere göre değişimi.....	40
<b>Şekil 23.</b> Deniz salyangozu yumuşak doku örneklerinde Ni konsantrasyon ortalamalarının istasyonlara ve mevsimlere göre değişimi.....	41

<b>Şekil 24.</b> Deniz salyangozu yumuşak doku örneklerinde Cu konsantrasyon ortalamalarının istasyonlara ve mevsimlere göre değişimi.....	43
<b>Şekil 25.</b> Deniz salyangozu yumuşak doku örneklerinde Zn konsantrasyon ortalamalarının istasyonlara ve mevsimlere göre değişimi.....	44
<b>Şekil 26.</b> Deniz salyangozu yumuşak doku örneklerinde As konsantrasyon ortalamalarının istasyonlara ve mevsimlere göre değişimi.....	46
<b>Şekil 27.</b> Deniz salyangozu yumuşak doku örneklerinde Cd konsantrasyon ortalamalarının istasyonlara ve mevsimlere göre değişimi.....	47
<b>Şekil 28.</b> Deniz salyangozu yumuşak doku örneklerinde Pb konsantrasyon ortalamalarının istasyonlara ve mevsimlere göre değişimi.....	49
<b>Şekil 29.</b> Deniz salyangozu kabuk örneklerinde Mn konsantrasyon ortalamalarının istasyonlara ve mevsimlere göre değişimi.....	50
<b>Şekil 30.</b> Deniz salyangozu kabuk örneklerinde Fe konsantrasyon ortalamalarının istasyonlara ve mevsimlere göre değişimi.....	52
<b>Şekil 31.</b> Deniz salyangozu kabuk örneklerinde Cu konsantrasyon ortalamalarının istasyonlara ve mevsimlere göre değişimi.....	53
<b>Şekil 32.</b> Deniz salyangozu kabuk örneklerinde Zn konsantrasyon ortalamalarının istasyonlara ve mevsimlere göre değişimi.....	55
<b>Şekil 33.</b> Deniz salyangozu kabuk örneklerinde As konsantrasyon ortalamalarının istasyonlara ve mevsimlere göre değişimi.....	56
<b>Şekil 34.</b> Deniz salyangozu kabuk örneklerinde Pb konsantrasyon ortalamalarının istasyonlara ve mevsimlere göre değişimi.....	58

## TABLULAR DİZİNİ

<b>Tablo 1.</b> X-ışını diyagram çizgilerinin eski (Siegbahn) ve yeni (IUPAC) gösterimleri	7
<b>Tablo 2.</b> Örnekleme İstasyonları .....	15
<b>Tablo 3.</b> Deniz salyangozu yumuşak doku örneklerinde mevsimlere göre yaş kütenin kuru kütleye oranı (YK/KK) (g) .....	19
<b>Tablo 4.</b> Aplikasyon ölçüm zamanına bağlı dedeksiyon limitleri.....	25
<b>Tablo 5.</b> Sertifikalı referans malzeme midye (NIST-2976) örneğinin kimyasal analiz sonuçları.....	26
<b>Tablo 6.</b> Giresun ili istasyonlarından mevsimsel olarak toplanan deniz salyangozu yumuşak doku örnekleri metal konsantrasyon sonuçları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ).....	28
<b>Tablo 7.</b> Giresun ili istasyonlarından mevsimsel olarak toplanan deniz salyangozu kabuk örnekleri metal konsantrasyon sonuçları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ).....	29
<b>Tablo 8.</b> Trabzon ili istasyonlarından mevsimsel olarak toplanan deniz salyangozu yumuşak doku örnekleri metal konsantrasyon sonuçları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ).....	30
<b>Tablo 9.</b> Trabzon ili istasyonlarından mevsimsel olarak toplanan deniz salyangozu kabuk örnekleri metal konsantrasyon sonuçları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ).....	31
<b>Tablo 10.</b> Rize ili istasyonlarından mevsimsel olarak toplanan deniz salyangozu yumuşak doku örnekleri metal konsantrasyon sonuçları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ).....	32
<b>Tablo 11.</b> Rize ili istasyonlarından mevsimsel olarak toplanan deniz salyangozu kabuk örnekleri metal konsantrasyon sonuçları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ). .....	33
<b>Tablo 12.</b> Artvin ili istasyonlarından mevsimsel olarak toplanan deniz salyangozu yumuşak doku örnekleri metal konsantrasyon sonuçları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ).....	34
<b>Tablo 13.</b> Artvin ili istasyonlarından mevsimsel olarak toplanan deniz salyangozu kabuk örnekleri metal konsantrasyon sonuçları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ).....	35
<b>Tablo 14.</b> Deniz salyangozu yumuşak dokulardaki mevsimlere göre ortalama Cr konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ) .....	36
<b>Tablo 15.</b> Deniz salyangozu yumuşak dokulardaki boylara göre ortalama Cr konsantrasyonları( $\mu\text{gg}^{-1}$ ) .....	36
<b>Tablo 16.</b> Deniz Salyangozu yumuşak dokulardaki mevsimlere göre ortalama Mn konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ) .....	38
<b>Tablo 17.</b> Deniz Salyangozu yumuşak dokulardaki boylara göre ortalama Mn konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ) .....	38
<b>Tablo 18.</b> Deniz salyangozu yumuşak dokulardaki mevsimlere göre ortalama Fe konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ) .....	39
<b>Tablo 19.</b> Deniz salyangozu yumuşak dokulardaki boylara göre ortalama Fe konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ) .....	39
<b>Tablo 20.</b> Deniz salyangozu yumuşak dokulardaki mevsimlere göre ortalama Ni konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ) .....	41

<b>Tablo 21.</b> Deniz salyangozu yumuşak dokulardaki boylara göre ortalama Ni konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ) .....	41
<b>Tablo 22.</b> Deniz salyangozu yumuşak dokulardaki mevsimlere göre ortalama Cu konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ) .....	42
<b>Tablo 23.</b> Deniz salyangozu yumuşak dokulardaki boylara göre ortalama Cu konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ) .....	42
<b>Tablo 24.</b> Deniz salyangozu yumuşak dokulardaki mevsimlere göre ortalama Zn konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ) .....	44
<b>Tablo 25.</b> Deniz salyangozu yumuşak dokulardaki boylara göre ortalama Zn konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ) .....	44
<b>Tablo 26.</b> Deniz salyangozu yumuşak dokulardaki mevsimlere göre ortalama As konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ) .....	45
<b>Tablo 27.</b> Deniz salyangozu yumuşak dokulardaki boylara göre ortalama As konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ) .....	45
<b>Tablo 28.</b> Deniz salyangozu yumuşak dokulardaki mevsimlere göre ortalama Cd konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ) .....	47
<b>Tablo 29.</b> Deniz salyangozu yumuşak dokulardaki boylara göre ortalama Cd konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ) .....	47
<b>Tablo 30.</b> Deniz salyangozu yumuşak dokulardaki mevsimlere göre ortalama Pb konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ) .....	48
<b>Tablo 31.</b> Deniz salyangozu yumuşak dokulardaki boylara göre ortalama Pb konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ) .....	48
<b>Tablo 32.</b> Deniz salyangozu kabuklarındaki mevsimlere göre ortalama Mn konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ) .....	50
<b>Tablo 33.</b> Deniz salyangozu kabuklarındaki boylara göre ortalama Mn konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ) .....	50
<b>Tablo 34.</b> Deniz salyangozu kabuklarındaki mevsimlere göre ortalama Fe konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ) .....	51
<b>Tablo 35.</b> Deniz salyangozu kabuklarındaki boylara göre ortalama Fe konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ) .....	51
<b>Tablo 36.</b> Deniz salyangozu kabuklarındaki mevsimlere göre ortalama Cu konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ) .....	53
<b>Tablo 37.</b> Deniz salyangozu kabuklarındaki boylara göre ortalama Cu konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ) .....	53
<b>Tablo 38.</b> Deniz salyangozu kabuklarındaki mevsimlere göre ortalama Zn konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ) .....	54
<b>Tablo 39.</b> Deniz salyangozu kabuklarındaki boylara göre ortalama Zn konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ) .....	54
<b>Tablo 40.</b> Deniz salyangozu kabuklarındaki mevsimlere göre ortalama As konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ) .....	56

<b>Tablo 41.</b> Deniz salyangozu kabuklarındaki boylara göre ortalama As konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ) .....	56
<b>Tablo 42.</b> Deniz salyangozu kabuklarındaki mevsimlere göre ortalama Pb konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ) .....	57
<b>Tablo 43.</b> Deniz salyangozu kabuklarındaki boylara göre ortalama Pb konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ) .....	57
<b>Tablo 44.</b> Deniz salyangozlarının yumuşak dokularındaki elementler arası mevsimsel korelasyon katsayıları .....	60
<b>Tablo 45.</b> Deniz salyangozlarının kabuklarındaki elementler arası mevsimsel korelasyon katsayıları .....	60
<b>Tablo 46.</b> Deniz salyangozu yumuşak doku örneklerindeki ( $\mu\text{gg}^{-1}$ )metal konsantrasyonlarının diğer çalışmalarla kıyaslanması .....	63

## SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Å	Angstrom
s	Saniye
dw	Kuru ağırlık
g	Gram
kg	Kilogram
µg	Mikrogram
α	Alfa
β	Beta
ω	Açısal hız
f	Frekans
mm	Milimetre
µm	Mikrometre
ppm	Milyonda bir birim
Z	Atom numarası
W	Watt
mA	Miliamper
kV	Kilovolt
C	Konsantrasyon
N <sub>b</sub>	Background için sayım aralığı
N <sub>P</sub>	Sayım piki
t	Zaman
DL	Dedeksiyon limiti

# 1. GENEL BİLGİLER

## 1.1. Giriş

Karadeniz dünyanın en büyük kapalı iç denizidir. Avrupa kıtası neredeyse tüm kara sahasının üçte birini Karadeniz'e akıtmaktadır ve son 30 yıl içinde Karadeniz çevresi 17 ülkeden içme suyu ile taşınan atıktan bir felaket bozulması mağdurudur. Doğal sebepler yüzünden Karadeniz'in tuzluluğunun değiştiği alt tabaka suları oksijensizdir. Bu doğal eksikliğe rağmen, Karadeniz dinleme ve ulaşım için doğal bir ortam olarak, gıda kaynaklarının kendi kendini sağlaması yoluyla ve hatta nükleer atıklar da dahil olmak üzere atıklar için bir imha tesisi olarak geçmişte de insanlığa hizmet etmiştir. Karşılığında ise bu, istismar edilmiş ve birçok yönden bozulmuştur. Sulama amaçları için plansız ve düzensiz tatlı su çekilmesi hidro ve termik enerji üretimi, inşaat için kıyı alanlarının kullanımı ve denize tahliye edilen nehirlere boşaltılan birçok arıtılmamış endüstriyel ve tarımsal atıkların hepsi insan sağlığı üzerinde zararlı etkilere sahiptir (Bakan ve Büyükgüngör, 2000).

Deniz ortamında ağır metal kirliliği küresel düzeyde önemli büyük bir problemdir. Büyük hidrografik havzada, yarı kapalı denizin özelliği ve onun hidrobiyolojik özellikleri, son derece hassas ve bu tehditlere maruz kalan Karadeniz'i eşsiz bir ekosistem yapmaktadır. Karadeniz sistemleri kimyasal kirliliği nedeniyle tahrip edilmiştir. Çoğu kirleticiler büyük nehirlerden gelmektedir fakat aynı zamanda kıyı faaliyetleri de kirliliğin bu önemli durumuna katkıda bulunur. Birçok fabrika çeşitli işleyiş evreleriyle atık sularını direkt olarak denize boşaltır. Kara ile çevrili ülkeler mümkün olduğunca deniz ekosistemlerini korumayı denemişler ve denizi korumak için uluslararası yasaları geliştirmişlerdir. Deniz ortamında ağır metallerin toksikokinetikleri büyük bir merak konusu olmuştur. Çünkü bu metaller besin zinciri yoluyla insanlar dahil flora ve fauna türleri için bir potansiyel risk durumundadır (Boran ve Altınok, 2010).

Ağır metaller nehir ağzı ve kıyı sularının en büyük insan kaynaklı kirleticileridir. Onların girişleri kentsel boşaltım alanı, endüstriyel atık sular, madencilik işlemleri ve atmosferik tortular içermektedir ve çözülmüş formda parçacıklar halinde

olabilmektedirler. Çoğu canlı organizmalar hayati süreçleri için demir, manganez, bakır ve çinko gibi bazı temel metallerin küçük miktarlarına ihtiyaç duyarlar (Bryan, 1976). Ama bu metaller belirli sınırları aştıklarında toksik hale gelirler (Rainbow, 1985). Gerekli olmayan metaller kadmiyum, kurşun, cıva ve gümüş nispeten düşük konsantrasyonlarda bile toksiktirler (Bryan, 1976). Deniz biotasının ağır metal kirliliği dünya çapında çevresel bir endişedir (Philips, 1980). Bir organizma ağır metal kirliliğinin yararlı bir göstergesi olduğu için çevredeki ve organizmadaki ağır metal seviyeleri arasında basit bir ilişki olması gerektiği işaret edilmektedir. Çift kabuklu yumuşakçalar ve karından bacaklı yumuşakçaların her ikisi de temsili organizmalar genellikle biyoindikatör olarak kullanılırlar ve temel çevresel metal konsantrasyonlarının bir monitörü olarak kullanılırlar. Balıklar ayrıca yaygın olarak su ortamında kirlenme gözcüsü olarak kullanılır. Bazı balık türleri, metalleri özellikle önemli yüksek background konsantrasyonlarını birçok tarzda biriktirebilirler ve böylece onlar kirliliğin biyoindikatörleri olarak potansiyellerini gösterir (Storelli and Marcotrigiano, 2005).

İstiridyeler, midyeler ve diğer yumuşakçaların hem doğal hem de işlenmiş popülasyonları üzerinde tescilli bir etkiye sahip olan *Rapana venosa*, yüksek ekolojik verimliliği, hızlı büyüme oranı, düşük tuzluluk, yüksek ve düşük sıcaklıklar, su kirliliği ve oksijen eksikliğine toleransı nedeniyle ekolojik açıdan uyumluluğu yüksek bir deniz salyangozudur (Mann vd., 2004). *R.venosa* çok obur yırtıcı bir hayvandır. 1940'ların başında Karadeniz'e yerleşmiştir. Yerli hayvanlarda ve yenilebilir çift kabuklu faunasında azalmaya sebep olduğu için suçlanmaktadır. Onun popülasyonları, dipte yaşayan organizmaların ekolojisinde önemli değişimlere sebep olmuştur ve bentik toplulukların ciddi şekilde bozulmasına sebep olmuştur (Mann vd., 2004). 1980'lerden bu yana, *R. venosa* değerli bir ticari kaynak haline gelmiştir. *R.venosa*'nın eti yemek için Japonya'ya ihraç edilmektedir ve ayrıca son zamanlarda onların Karadeniz Bölgesi'ne özgü olanları gıda olarak yer kullanılmaktadır. Tarak ağı atarak mahsul toplama (resmiyette Karadeniz'de yasak olmasına rağmen) deniz ortamının bozulmasına daha çok sebep olur (Konsulova vd., 2002). Bazı yeni raporlara göre Türkiye ve Bulgaristan'dan yıllık 13000 ton.yıl<sup>-1</sup>'i aşan deniz salyangozu yakalanır ( Sahin vd., 2009).



## 1.2. Literatür Özeti

Mülayim ve Balkıs (2015), Batı Karadenizin Trakya kıyısı boyunca omurgasız *Rapana Venosa* ve *Eriphia Verrucosa* türlerinde toksik metal birikimini ve bunun yanında sedimentleri incelemiştir. *E. Verrucosa*'da biriken Cd çalışma istasyonlarının tümünde Türk Gıda Kodeksinin belirlediği değerlerin oldukça üstünde bulunmuşken Pb konsantrasyonunu Kıyıköy'de ve tüm istasyonlarda yüksek oranda bulmuşlardır. *R. Venosa*'daki Cd sadece Kumköy istasyonunda yüksek olduğu görülmüştür. Sonuçlara göre tüm metallerin ortalama değerleri Cd hariç limit değerlerin altında bulunmuştur.

Wang vd. (2005), Dokuz çeşit yumuşakçadaki (*Rapana Venosa*, *Neverita Didyma*, *Scapharca Subcrenata*, *Mytilus Edulis*, *Amusium*, *Crassostrea Talienwhanensis*, *Meretix Meretix*, *Ruditapes Philippinarum* ve *Mactra Veneriformis*) ağır metal birikimini bir yıllık periyot süresince ICP-MS ile incelemiştir. As, Cd, Cu, Co, Cr, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Se ve Zn biyobirikimlerini incelemiştir. Örnekleri Çin Bohai denizi boyunca toplamışlardır. İstatistiksel analizler metallerin farklı türlerde farklı birikimlere sahip olduğunu göstermiştir. Sonuçlar bu elementlerin dokuz yumuşakça türünün dokularında önemli korelasyonlara sahip olduğunu göstermiştir.

Cheng ve Yap (2015), Malezya'nın Peninsular bölgesindeki dokuz ayrı istasyondan sekiz metal konsantrasyonlarını belirlemek için *Nerita Lineata* salyangozu ve yüzey sedimenti toplamışlardır. Yumuşak dokulardaki metal konsantrasyon aralığını, As için 3,49-9,02  $\mu\text{gkg}^{-1}\text{dw}^{-1}$ ; Cd için 0,69-6,25  $\mu\text{gkg}^{-1}\text{dw}^{-1}$ ; Cu için 6,33-25,82  $\mu\text{gkg}^{-1}\text{dw}^{-1}$ ; Cr için 0,71-6,53  $\mu\text{gkg}^{-1}\text{dw}^{-1}$ ; Fe için 221-1285  $\mu\text{gkg}^{-1}\text{dw}^{-1}$ ; Pb için 1,03-50,47  $\mu\text{gkg}^{-1}\text{dw}^{-1}$ ; Zn için 102,7-130,7  $\mu\text{gkg}^{-1}\text{dw}^{-1}$  ve Hg için 4,00-64,0  $\mu\text{gkg}^{-1}\text{dw}^{-1}$  olarak belirlemiştir. Sediment için metal konsantrasyon aralığını As için 21,81-59,49  $\mu\text{gkg}^{-1}\text{dw}^{-1}$ ; Cd için 1,11-2,00  $\mu\text{gkg}^{-1}\text{dw}^{-1}$ ; Cu için 5,59-28,71  $\mu\text{gkg}^{-1}\text{dw}^{-1}$ ; Cr için 18,93-62,91  $\mu\text{gkg}^{-1}\text{dw}^{-1}$ ; Fe için 12973-48916  $\mu\text{gkg}^{-1}\text{dw}^{-1}$ ; Pb için 25,36-172,57  $\mu\text{gkg}^{-1}\text{dw}^{-1}$ ; Zn için 29,35-130,34  $\mu\text{gkg}^{-1}\text{dw}^{-1}$  ve Hg için 2,66-312  $\mu\text{gkg}^{-1}\text{dw}^{-1}$  olarak belirlemiştir. Sonuçlara göre yüzey ortamındaki sedimentlerde ekolojik risk metallerin potansiyel ekolojik risk indeksinin (PERI) düşük ekolojik risk taşıdığını gözlemlemiştir. Ayrıca günlük tahmini alım değerlerinden hesaplanan hedef zarar oranlarını (THQ) bütün

istasyonlarda 1'den büyük olarak gözlemlenmişlerdir. Böylece insan sağlığı risklerini önlemek amacıyla tüketicilere ortalama miktarda alım önerilmiştir.

Cui vd. (2012), Bai nehri sınırlarında Gray (*C. Chinensis*) midyesindeki ağır metal (V, Cr, Co, Ni, Cu, Cd, Pb) birikimini P stokiyometrisi kullanarak tespit etmişleridir. Midyedeki metal birikim etkisi için anahtar faktör olarak perifiton topluluğunun tek hücreli deniz otlarını kullanmışlardır. *C. Chinensis*'in V, Cr, Co, Ni ve Cd kapasitesinin yüksekliği perifitonun metal kapasitesi yüksekliği ile uyumlu olduğu, fakat Cu ve Pb'nun salyangozda perifitondan yüksek olmadığı görülmüştür.

Liang vd. (2004), İki karından ayaklı tür ve üç midye yumuşakça türlerini (*Mytilus Edulis*, *Crassostrea Talienwhanensis*, *Ruditapes Philippinarum*) Çin Bohai denizi kıyısı boyunca dokuz ayrı istasyondan ağır metal kirliliğini araştırmak için toplamışlardır. Cd, Co, Cu, Ni, Pb ve Zn konsantrasyonlarını ICP-MS ile analiz edilmişlerdir. Çalışmanın gösterdiği sonuçlara göre *Crassostrea Talienwhanensis* diğer türlerden daha fazla biyobirikime sahip olduğu, beş tür arasında ise *Ruditapes Philippinarum*'un en yüksek Ni miktarına sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca Cd, Cu ve Zn miktarlarının istiridye ve bazı karından bacaklılarda WHO' nun belirlediği sınır değerlerini aştığı gözlemlenmiştir.

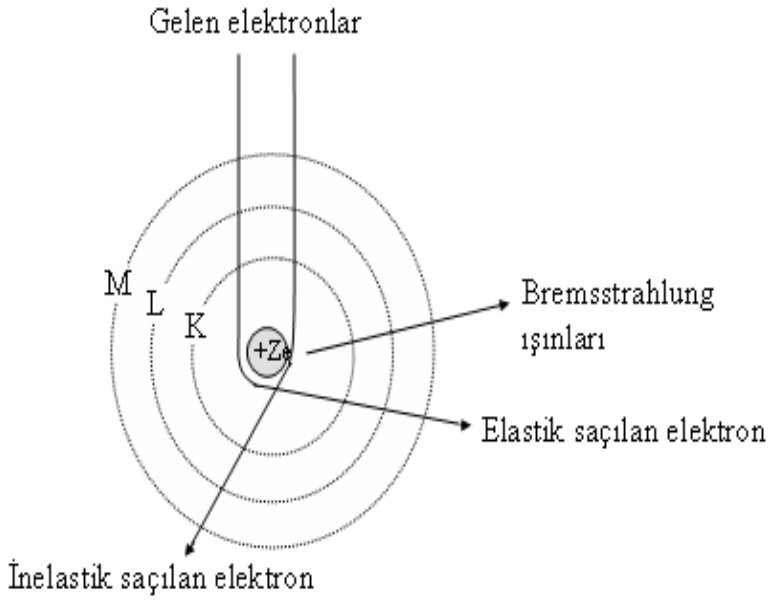
Bat vd. (2000), Karadeniz'in Sinop kıyısından topladıkları *Rapana Venosa*'nın yumuşak dokusunda Cu, Zn, Fe, Pb, Ni, Mn ve Cd konsantrasyonlarını atomik absorpsiyon spektrometresini kullanarak incelemişlerdir. Tüm metal konsantrasyonlarında istasyonlar arasında istatistiksel olarak önemli farklılıklar gözlemlenmişleridir. Karakum istasyonunda Zn, Pb, Mn ve Cd konsantrasyonları yüksek iken İç limanda ise Cu, Fe, Ni konsantrasyonlarını yüksek olarak bulmuşlardır. En düşük Ni ve Cd konsantrasyonlarını ise Akliman istasyonunda gözlemlenmişlerdir. Sonuç olarak metal konsantrasyonlarını Zn>Fe>Cu>Ni>Mn>Pb>Cd olarak belirlemişlerdir.

### 1.3. X-Işınlarnın Oluşumu ve Enerji Seviyeleri

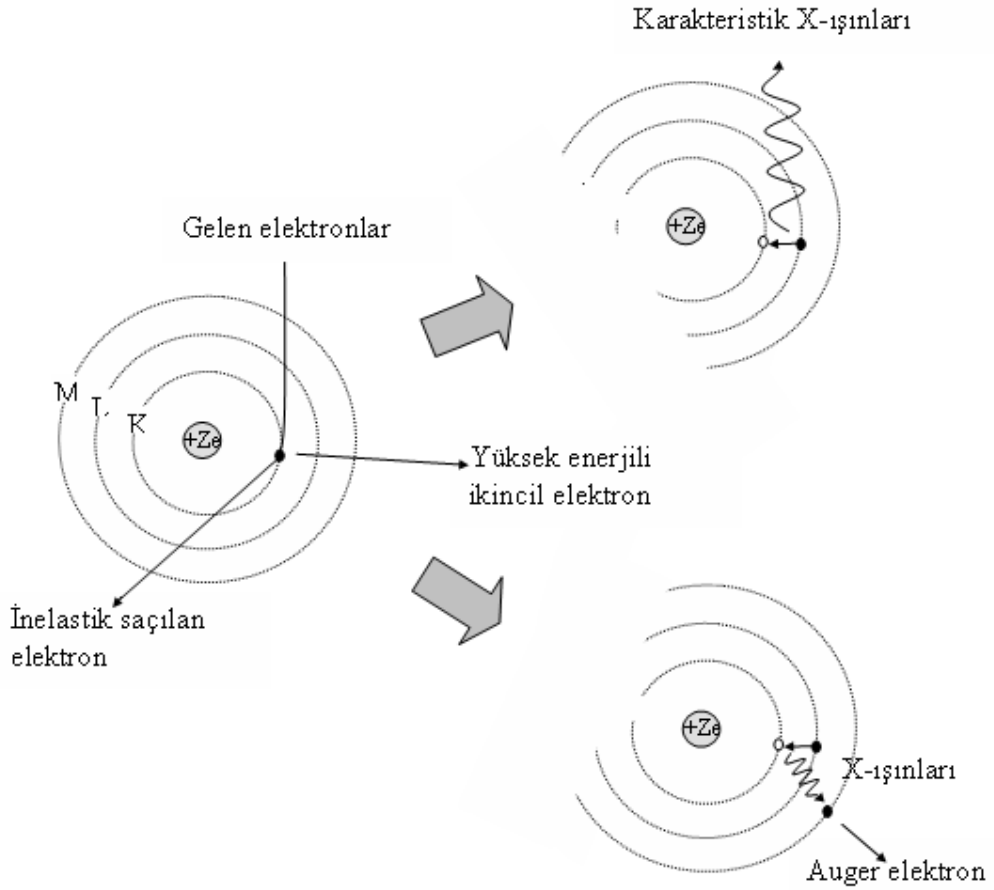
X-ışınları  $10^{-5} - 10^2 \text{ \AA}$  aralığında kısa dalga boylarına sahip elektromanyetik dalgalardır. Bunlar yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması veya atomun iç yörüngelerinde oluşan boşluklara elektron geçişlerinden meydana gelirler. Yüksek enerjili elektronların madde içersinde adım adım yavaşlaması neticesinde meydana gelen X-ışınlarına, sürekli X-ışınları veya Bremsstrahlung ışınları adı verilmektedir.  $\beta$  ışınları, iç dönüşüm elektronları, Compton geri tepme elektronları ve Auger elektronları sürekli X-ışını spektrumu verirler.

Atomun bağlı iç yörünge elektronları, hızlandırılmış elektronlarla, protonlarla, nötron ve  $\alpha$ -parçacıklarıyla, X-ışını tüpünden yayınlanan X-ışınları ile, radyoizotop kaynak tarafından yayımlanan fotonlarla ve sekonder X-ışınları gibi uyarıcılarla dış yörüngelere uyarılması neticesinde çekirdeğe yakın bir kabukta meydana gelen boşluk daha dış kabuklardaki elektronlarca  $10^{-12}$ - $10^{-14}$  s içersinde doldurulur. Bu geçişten bir foton yayınlanır. İç tabakalar arasındaki elektron geçişlerinden yayınlanan bu fotona, o elementin karakteristik X-ışını fotonu veya karakteristik X-ışını adı verilmektedir. Şekil 1'de pozitif yüklü çekirdek tarafından elektronların elastik ve inelastik saçılmaya uğratılması ve Bremsstrahlung ışınlarının üretilmesi, Şekil 2'de ise karakteristik X-ışınlarının üretilmesi ve Auger elektronunun meydana gelmesi gösterilmiştir.

Bir foton tarafından, atomun K tabakasından bir elektron söküldüğünde meydana gelen boşluk L, M, N, üst tabakalarındaki elektronlar tarafından doldurulur. Bu boşluk L tabakasından doldurulursa meydana gelen karakteristik X-ışını  $K_{\alpha}$ , diğer üst tabaka elektronları tarafından doldurulursa  $K_{\beta}$  X-ışını olarak adlandırılır. L karakteristik çizgileri de benzer şekilde meydana gelir. K kabuğundaki boşluk diğer kabukların alt kabuklarındaki elektronlar tarafından doldurulduğunda yayımlanan fotonlar Siegbahn ve International Union of Applied and Pure Chemistry (IUAPC) gösterimlerine göre Tablo 1'de gösterilmiştir (Jerkins vd., 1991). Şekil 3'te ise atomlarda elektron geçişleri ve karakteristik X-ışını yayımlanması şematik olarak gösterilmiştir. Burada, (a.) soğurulmayı, (b.) karakteristik X-ışını yayımlanma ihtimaliyetini, (c.) herhangi bir karakteristik X-ışını çizgisinin yayımlanma yüzdesini temsil etmektedir.



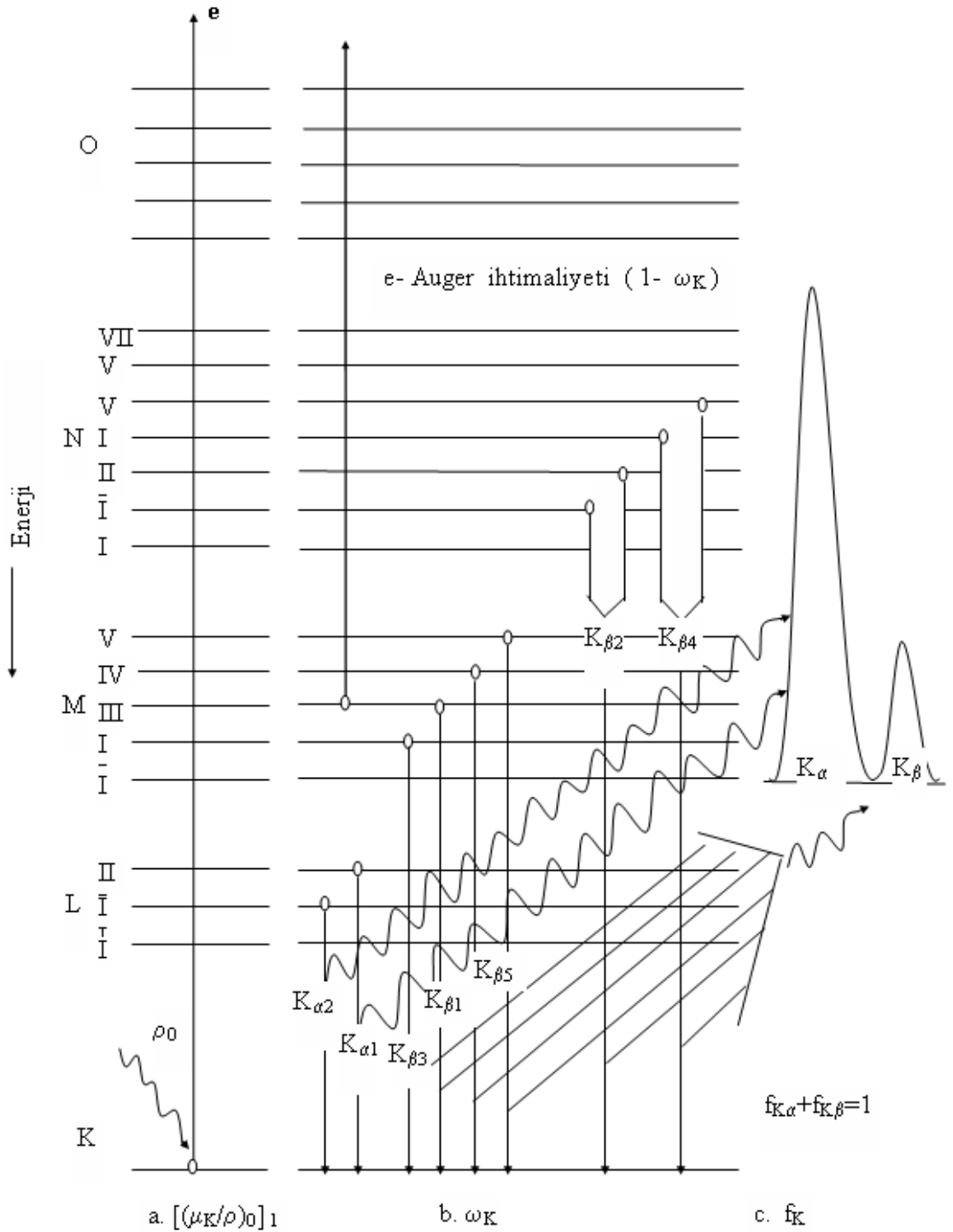
**Şekil 1.** Elektronların elastik ve inelastik saçılması ve Bremsstrahlung ışınlarının üretilmesi



**Şekil 2.** Karakteristik X-ışınlarının ve Auger elektronunun meydana gelmesi

**Tablo 1.** X-ışını diyagram çizgilerinin eski (Siegbahn) ve yeni (IUPAC) gösterimleri

Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC
$K_{\alpha 1}$	K-L <sub>III</sub>	$L_{\beta 17}$	L <sub>II</sub> -M <sub>III</sub>
$K_{\alpha 2}$	K-L <sub>II</sub>	$L_{\gamma 1}$	L <sub>II</sub> -N <sub>IV</sub>
$K_{\beta 1}$	K-M <sub>III</sub>	$L_{\gamma 2}$	L <sub>I</sub> -N <sub>II</sub>
$K_{\beta 2}'$	K-N <sub>III</sub>	$L_{\gamma 3}$	L <sub>I</sub> -N <sub>III</sub>
$K_{\beta 2}''$	K-N <sub>II</sub>	$L_{\gamma 4}$	L <sub>I</sub> -O <sub>III</sub>
$K_{\beta 3}$	K-M <sub>II</sub>	$L_{\gamma 4}'$	L <sub>I</sub> -O <sub>II</sub>
$K_{\beta 4}'$	K-N <sub>V</sub>	$L_{\gamma 5}$	L <sub>II</sub> -N <sub>I</sub>
$K_{\beta 4}''$	K-N <sub>IV</sub>	$L_{\gamma 6}$	L <sub>II</sub> -O <sub>IV</sub>
$K_{\beta 5}'$	K-M <sub>V</sub>	$L_{\gamma 8}$	L <sub>II</sub> -O <sub>I</sub>
$K_{\beta 5}''$	K-M <sub>IV</sub>	$L_{\gamma 8}'$	L <sub>II</sub> -O <sub>6</sub>
$K_{\beta 5}'''$	K-N <sub>III</sub>	$L_{\gamma 13}$	L <sub>I</sub> -P <sub>II</sub>
$L_I$	L <sub>III</sub> -M <sub>I</sub>	$L_{\gamma 13}'$	L <sub>I</sub> -P <sub>III</sub>
$L_{\alpha 1}$	L <sub>III</sub> -M <sub>V</sub>	$L_{\eta}$	L <sub>II</sub> -M <sub>I</sub>
$L_{\alpha 2}$	L <sub>III</sub> -M <sub>IV</sub>	$L_{\lambda}$	L <sub>III</sub> -M <sub>I</sub>
$L_{\beta 1}$	L <sub>II</sub> -M <sub>IV</sub>	$L_S$	L <sub>III</sub> -M <sub>III</sub>
$L_{\beta 2}$	L <sub>III</sub> -N <sub>V</sub>	$L_t$	L <sub>III</sub> -M <sub>II</sub>
$L_{\beta 3}$	L <sub>I</sub> -M <sub>III</sub>	$L_U$	L <sub>II</sub> -N <sub>IV</sub>
$L_{\beta 4}$	L <sub>I</sub> -M <sub>II</sub>	$L_v$	L <sub>II</sub> -N <sub>VI</sub>
$L_{\beta 5}$	L <sub>III</sub> -O <sub>IV,v</sub>	$M_{\alpha 1}$	M <sub>V</sub> -N <sub>VII</sub>
$L_{\beta 6}$	L <sub>III</sub> -N <sub>I</sub>	$M_{\alpha 2}$	M <sub>V</sub> -N <sub>VI</sub>
$L_{\beta 7}$	L <sub>III</sub> -O <sub>I</sub>	$M_{\beta}$	M <sub>IV</sub> -N <sub>VI</sub>
$L_{\beta 7}'$	L <sub>III</sub> -N <sub>VI-VII</sub>	$M_{\gamma}$	M <sub>III</sub> -N <sub>V</sub>
$L_{\beta 9}$	L <sub>I</sub> -M <sub>V</sub>	$M_{\xi 1}$	M <sub>V</sub> -N <sub>III</sub>
$L_{\beta 10}$	L <sub>I</sub> -M <sub>IV</sub>	$M_{\xi 2}$	M <sub>IV</sub> -N <sub>II</sub>
$L_{\beta 15}$	L <sub>III</sub> -N <sub>IV</sub>		



**Şekil 3.** Atomlarda elektron geçişleri ve karakteristik x-ışını yayımlanmasının şematik olarak gösterimi

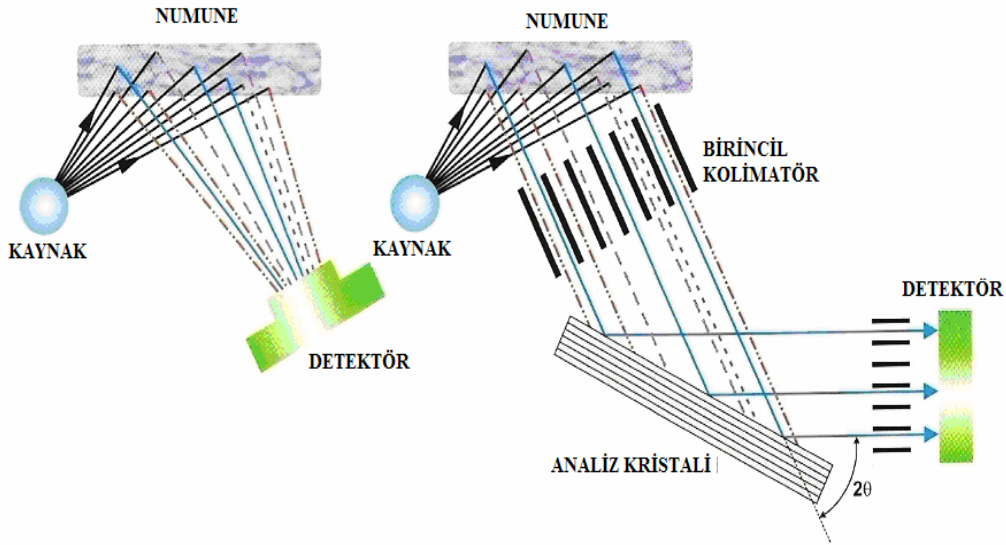
X-Işını Floresans yöntemleri (XRF): Bir X-ışını tüpünde numuneyi hedef alana yerleştirerek X-ışınları yayımlama (emisyon) spektrumunu elde etmek uygun gibi görünmekle birlikte, bunun birçok materyale uygulanmasındaki zorluklar nedeniyle çok başvurulan bir yöntem değildir. Bunun yerine, numunenin ışınlanması daha yaygın

olarak X-ışınları tüpünden veya radyoaktif kaynaktan sağlanan X-ışını demetiyle yapılır. Bu durumda birincil X-ışınları numunedeki elementler tarafından soğrulurlar ve kendi karakteristik X-ışını floresansını yayarlar. Bu işlem X-ışınları floresans veya yayım yöntemi olarak adlandırılır. X-ışını floresansı (XRF), atom numarası oksijenden büyük olan elementlerin kalite analizinde en çok kullanılan analitik yöntemlerden biridir (Tuzluca, 2006).

Enerji Dağılımlı X-ışını Floresans “EDXRF” yöntemi birçok materyalin kimyasal bileşenlerinin saptanması için basit, doğru, ekonomik ve analitik bir metottur. XRF tekniği zararsız ve güvenilir olması sebebiyle çevre kirliliği, arkeoloji, tıp, adli tıp, kozmetik, endüstri, kalite kontrol laboratuvarları, madencilik, eczacılık, kimya, astronomi vs. birçok alanda kullanılmaktadır. Geniş bir kullanım sahasının yanı sıra X-ışını floresans teknolojisinin bir diğer avantajı da çok az veya hiç denilecek kadar az numune hazırlığı gerektiriyor olmasıdır. Bu teknolojiyle konsantrasyonlar eş zamanlı ve kolay bir şekilde %100’e yakın bir değerde ölçülebilir.

Dalga boyu ayırmalı spektrometreler bir kristal ve bir sayıcıdan meydana gelen tek kanallı analizör olarak kullanılabilceği gibi birçok kristal ve sayıcıdan meydana gelen çok kanallı spektrometre olarak ta kullanılabilir. Bu durumda elementler eş zamanlı olarak ölçülebilir. Bu spektrometre sistemi, bir X-ışını tüpü, bir numune tutucu, bir birincil kolimatör, bir kristal ve ardışık sayıcılardan oluşur. Enerji ayırmalı sistemler, dalga boyu ayırmalı sistemlere nazaran iki önemli avantajlara sahiptirler. İlk avantajı numunede yayınlama spektrumunu aynı zamanda oluşturması ve göstermesidir. İkinci avantajı ise, mekanik olarak kullanım kolaylığıdır (Van Grieken ve Markowics 1993; Şahin, 1998).

Bütün spektrometreler bir kaynak, numune ve keşif sistemidir. Kaynaktan bir numuneye ışın gönderilir ve numuneden gelen radyasyon bir dedektörle ölçülür (Şekil 4).



**Şekil 4.** EDXRF ve WDXRF spektrometrelerinin temel planları (Brouwer, 2003)

Çoğu durumlarda kaynak olarak bir X-ışını tüpü, radyoaktif kaynak veya siklatron kullanılır. Spektrometrik sistemler genellikle iki ana grup içinde sınıflandırılır; enerji ayırmalı sistemler (EDXRF) ve dalga boyu ayırmalı sistemler (WDXRF). İki sistem arasındaki farklılık dedeksiyon sisteminde bulunabilir.

EDXRF spektrometreleri, numuneden direkt gelen karakteristik radyasyonun farklı enerjilerini ölçebilen detektöre sahiptir. Detektör, numunedeki elementlerden dolayı numune içinde oluşan radyasyonu numuneden ayırabilir. Bu ayrılma dispersiyon olarak adlandırılır.

WDXRF spektrometreleri farklı enerjileri ayırmak için bir analiz kristali kullanılır. Numuneden dolayı gelen radyasyonun tamamı kristal üstüne düşer. Bir prizmanın farklı renkleri farklı yönlerde kırması gibi bu kristalde farklı enerjileri farklı yönlerde ayırır (Brouwer, 2003).

#### 1.4. EDXRF Spektrometreleri

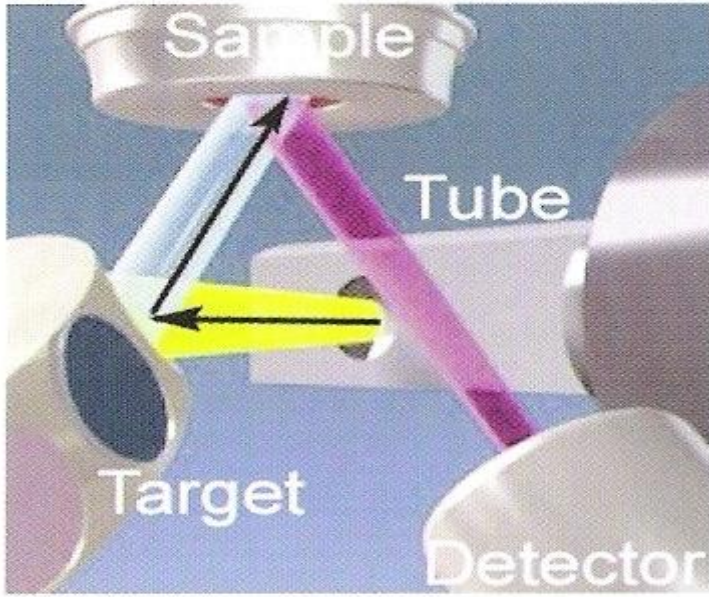
EDXRF spektrometreleri 2D ve 3D optikli spektrometreler olarak sınıflandırılabilir. Her iki tipte, bir kaynak ve bir enerji dağıtıcı detektöre sahiptir, fakat farklı X-ışını optiksel yolunda bulunurlar. 2D spektrometreleri için X-ışını yolu bir



düzlemde olduğundan dolayı iki boyuttadır. 3D spektrometreleri için yol bir düzlemle sınırlı değildir fakat 3 boyut içerir (Brouwer, 2003).

### 1.5. 3D Optikli EDXRF Spektrometreleri

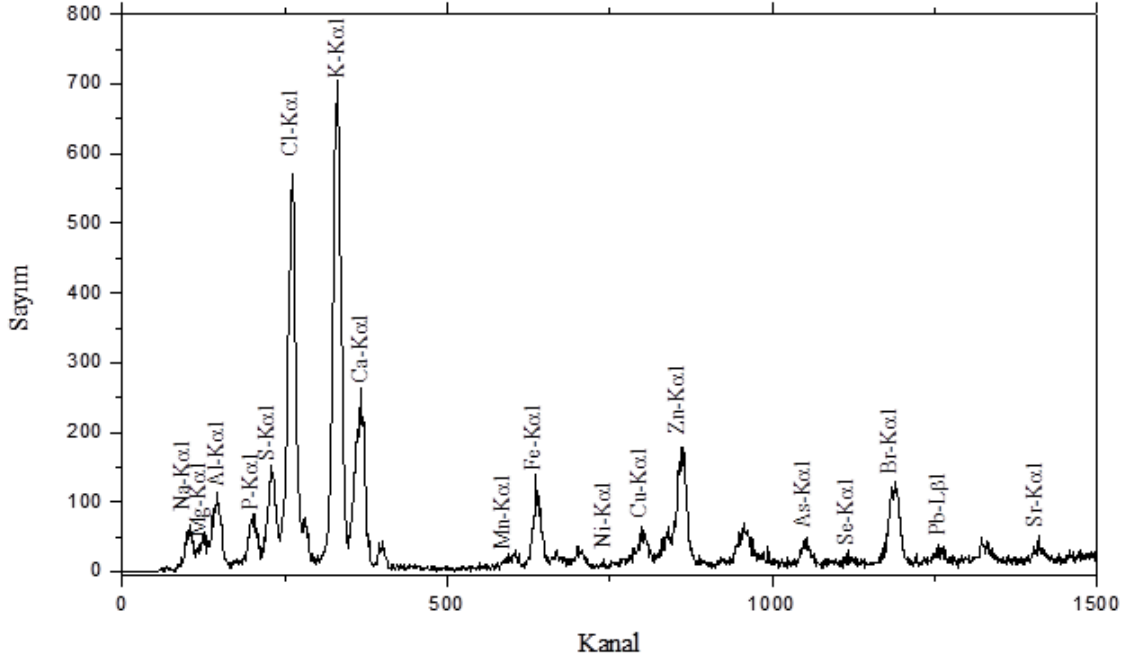
Şekil 5, bir EDXRF spektrometresinde 3D optik kullanımını gösterir. X-ışını yolu bir düzlemde değil birbirine dik iki düzlemedir ve optikler için spektrometrenin bu tipi 3D optikli olarak isimlendirilir. Tüp ikincil bir hedefi ısınlar bu karakteristik X-ışınları yayınlamaya başlar ve gelen X-ışınlarının bir kısmı saçılır. Hedeften gelen radyasyon numuneyi ışınlamada kullanılabilir bu yüzden hedef, numune için bir kaynak gibi hareket eder. Numune bir enerji ayırmalı detektör tarafından ölçülebilen karakteristik radyasyonunu yayınlamaya başlar.



Şekil 5. Doğrudan uyarımsız ve 3D optikli enerji dağıtıcı spektrometre (Brouwer, 2003)

Bu geometrinin avantajı, saçılan tüp radyasyonu polarizasyondan dolayı detektöre erişemez. Detektöre erişmek için tüp radyasyonu iki dik yönde saçılmalıdır, ancak X ışınları iki düşey yansıma sonrasında kaybolur. Bu nedenle tüpten gelen radyasyon detektöre erişemez. Spektrum da, çok düşük bir temel saymaya yol açacak ve çok düşük pikleri detekte etmeyi ve bundan dolayı çok düşük şiddetleri tanımlamayı mümkün kılacaktır.

Hedefin karakteristik radyasyonu numune tarafından kısmen saçılır ve dedektöre erişir. Bu radyasyon sadece bir yönde saçılır bu yüzden detektörde sayılacaktır. Şekil 6, 3D optikli bir EDXRF spektrometresi ile ölçülmüş bir katı numunenin tipik bir spektrumunu gösterir (Brouwer, 2003).



**Şekil 6.** Doğrudan uyarımsız ve 3D optiğine sahip EDXRF spektrometresiyle ölçülmüş olan Deniz Salyangozu yumuşak dokusu için örnek spektrum

## 1.6. XRF Analizi

İyi bir analiz, iyi hazırlanmış bir numune ve iyi alınmış ölçülerle başlar. Numune ölçüldükten sonra analiz edilir. Bu iki basamakta yapılar, nitelik analizini sayısal analiz takip eder. Nitelik analizi ölçülen spektrumdan net şiddetleri ve hangi elementlerin olduğunu gösterir. Bütün alışlagelmiş durumlarda yalnız numunede bilinen elementlerin net şiddetlerinin tanımlanması gereklidir. Bu net şiddetler miktar analizinde, var olan elementlerin konsantrasyonu hesaplamak için kullanılır (Brouwer, 2003).

**a. Kalitatif Analiz:** Analizi yapılacak maddenin, bileşenlerinin nelerden oluştuğunu ya da hangi fonksiyonel gruplardan meydana geldiğini belirlemek için yapılan analizdir.

**b. Kantitatif Analiz:** Analizi yapılacak maddenin bileşenlerinin hangi miktarda veya hangi oranlarda bulunduğunu belirtmek için yapılan analizdir.

EDXRF ve WDXRF çoğunlukla nitelik analizi için çok az farklı metodları kullanırlar. WDXRF de pikin yüksekliği şiddeti verirken, EDXRF de bir pikin alanı, şiddeti verir. Her iki metotta EDXRF ve WDXRF için kullanılmıştır ancak her ikisinin de özel avantajları ve dezavantajları vardır. (Brouwer, 2003).

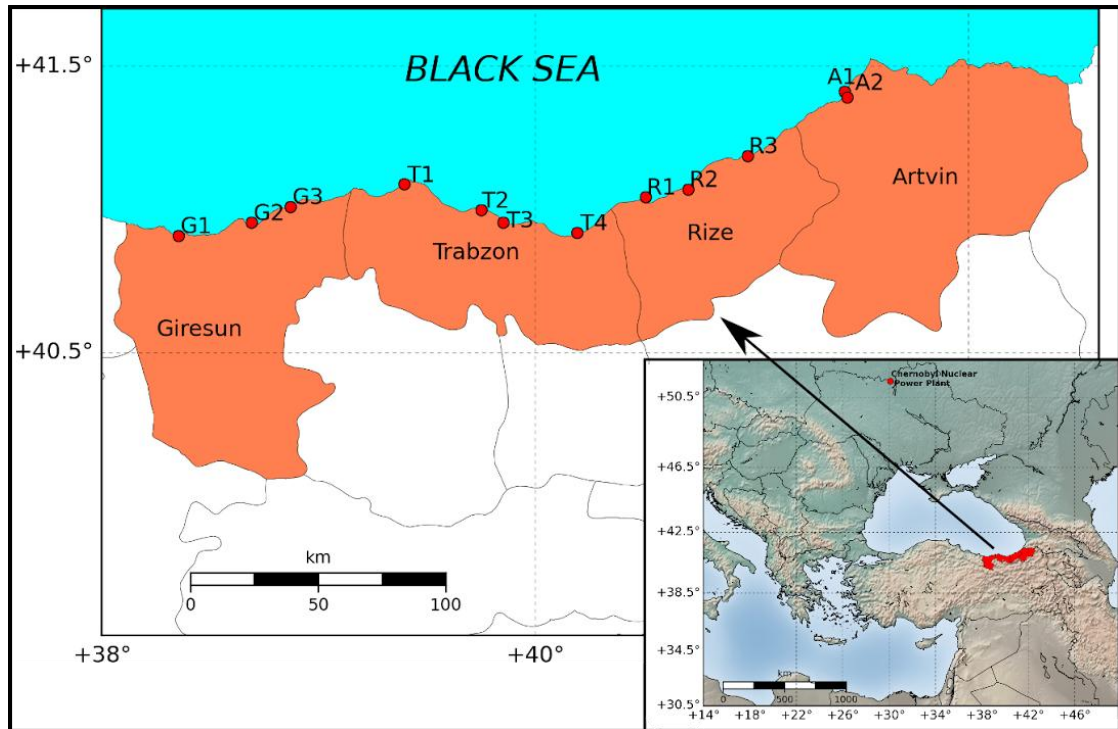
### **1.7. EDXRF' de Nitelik Analizi**

Analizde birinci basamakta çizgi profillerinin alanları ve en üstteki durumları tanımlanır. En üstteki durumlar elementlerin varlığını gösterir. Alanlar ise çizgi şiddetlerini verir. Öncelikli olarak, yalnız numunede bilinen elementlerin olduğu yerdeki şiddetin tanımlanması gereklidir. Miktar analizinde spektrumdan temel saymanın çıkartılması ve net şiddetin tanımlanması gereklidir (Brouwer, 2003).

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Örnekleme Noktaları

Proje araştırmasında kullanılmak üzere deniz salyangozu (*Rapana venosa*) örnekleme mevsimsel olarak Giresun, Trabzon, Rize ve Artvin ili sahillerinden yapılmıştır. Örnekleme noktalarının haritası Şekil 7’de verilmiştir. Örnekleme noktalarının seçiminde Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü’ne ait internet sitesinden faydalanılmış ve Giresun, Trabzon, Rize ile Artvin il sınırlarında, özellikle işletilen ve yoğun rezervlerin bulunduğu yatakların yakınından geçip, denize dökülen akarsuların mansapları dikkate alınmıştır (URL-1). Yine Trabzon ilinde tesis olan gemi sanayii (Sürmene Tersanesi), gemilere maden yüklemesinin yapıldığı Rize ve Artvin (Hopa) limanları örnekleme alanı olarak dikkate alınmıştır. Trabzon Çarşıbaşı ilçesinden seçilen istasyon ise maden yatakları ile sanayi ve gemi yükleme noktalarından uzakta bulunduğundan dolayı referans temiz nokta olarak değerlendirilmiş ve çalışma alanının içerisine dâhil edilmiştir. Belirtilen hususlar sonucu tespit edilen örnekleme noktalarına ait enlem ve boylam noktaları Tablo 2’de verilmiştir.



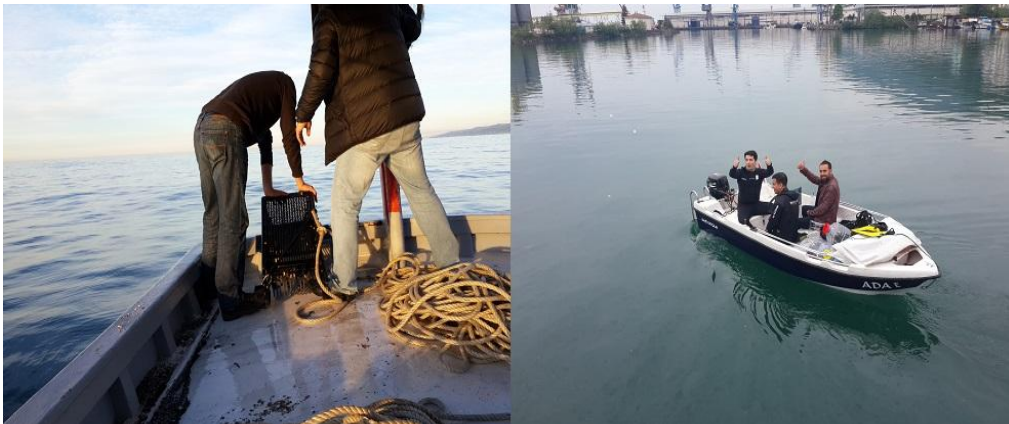
Şekil 7. Doğu Karadeniz bölgesinde örnek alınan istasyonlar

**Tablo 2.** Örnekleme İstasyonları

Örnekleme İstasyonları	İstasyon Kodu	Enlem	Boylam
Batlama Deresi Mansabı	G1	40°54'35"	38°21' 20"
Yağlıdere Mansabı	G2	40°57'23"	38°41'33"
Harşit Çayı Mansabı	G3	41°00'40"	38°52' 21"
Çarşıbaşı (İskefiye) Mansabı	T1	41°05'25"	39°23'50"
Değirmendere Mansabı	T2	40°59'59"	39°45'06"
Yomra Deresi Mansabı	T3	40°57'25"	39°51'13"
Sürmene Tersanesi	T4	40°55'16"	40°11'40"
Rize Liman İçi	R1	41°02'44"	40°30'42"
Büyükdere Mansabı	R2	41°04'22"	40°42'26"
Fırtına Deresi Mansabı	R3	41°11'19"	40°58'57"
Hopa Çayı Mansabı	A1	41°24'44"	41°25'45"
Hopa Limanı	A2	41°23'32"	41°26'26"

## 2.2. Araziden Örnekleme Çalışmaları

Şekil 8'de gösterilen 12 istasyondan Temmuz (Yaz), Kasım (Sonbahar), Şubat (Kış) ve Mayıs (İlkbahar) 2014 aylarında dört dönem (mevsimsel) olmak üzere deniz salyangozu örnekleme çalışmaları yapılmıştır. Verilen bütün tablolarda Yaz, Sonbahar, Kış ve İlkbahar mevsimi sırası izlenmiştir.



(A)

(B)

**Şekil 8.** Deniz salyangozu örnekleme çalışmaları, Mekanik direç ile (A); Dalarak (B)

### 2.3. Deniz Salyangozu (*Rapana venosa*) Örnekleri

Deniz salyangozu örnekleri taşınabilir soğutucu ile canlı olarak laboratuvar ortamına getirilmiştir (Şekil 9).



**Şekil 9.** Taşınabilir soğutucu ile laboratuvar ortamına getirilen deniz salyangozu örnekleri

Daha sonra deniz salyangozu örnekleri deniz suyla temizlenerek boylarına göre ayrılmıştır. Bu işlemlerden sonra deniz salyangozu örneklerinin yumuşak dokuları kabuklarından ayrılmıştır. Bu ayırma işleminde paslanmaz çelikten yapılmış pens tercih edilmiştir (Şekil 10). Daha sonra yumuşak dokular kabuklardan ayrıldıktan sonra ayrı ayrı plastik kaplara konulmuştur (Şekil 11).





**Şekil 10.** Deniz salyangozu örneklerinde yumuşak dokuların kabuklardan ayrılması



**Şekil 11.** Deniz salyangozlarının yumuşak dokuları ile kabuklarının istasyonlara göre ayrı ayrı kaplara konulması

Ayrı ayrı kaplara konulan örneklerin hassas terazide yaş kütleleri tartılmıştır. Daha sonra kurutma işlemini gerçekleştirmek için örnekler 105 °C' de 96 saat boyunca etüve yerleştirilmiştir (Şekil 12).



**Şekil 12.** Deniz salyangozu örneklerinde yumuşak doku ve kabukların etüvde kurutulması

96 saat sonunda kurutulan deniz salyangozu örnekleri etüvden çıkartılmıştır. Örneklerin yaş ve kuru kütle değerleri Tablo 3'te verilmiştir.



**Tablo 3.** Deniz salyangozu yumuşak doku örneklerinde mevsimlere göre yaş kütenin kuru kütleyle oranı (YK/KK) (g)

İstasyonlar	Yaz			Sonbahar			Kış			İlkbahar		
	KB	OB	BB	KB	OB	BB	KB	OB	BB	KB	OB	BB
<b>G1</b>	3.84	3.89	3.87	3,01	2,95	3,04	4,06	3,85	4,38	4,57	4,93	5,22
<b>G2</b>	3.90	3.79	4.75	3,58	3,43	3,76	6,14	5,76	5,57	1,91	5,50	13,21
<b>G3</b>	4.28	4.64	4.83	3,69	3,56	3,64	4,22	5,21	5,18	3,65	4,12	5,53
<b>T1</b>	4.00	4.27	4.03	3,39	3,35	3,30	5,44	5,51	4,89	4,11	4,09	4,64
<b>T2</b>	2.45	4.09	3.92	4,11	4,27	4,21	3,41	3,97	4,42	4,58	4,90	4,20
<b>T3</b>	4.06	3.91	3.84	2,62	3,71	3,59	4,07	4,22	4,07	4,46	3,76	3,90
<b>T4</b>	4.14	4.03	4.56	3,97	3,65	4,68	3,67	3,69	4,05	4,11	4,69	4,83
<b>R1</b>	4.26	4.00	3.84	3,88	3,86	3,83	4,48	3,95	3,77	11,13	4,29	1,67
<b>R2</b>	3.57	3.73	3.86	4,48	4,28	3,67	3,28	3,82	3,80	3,57	3,81	3,83
<b>R3</b>	4.09	4.05	3.99	3,58	3,60	3,66	3,97	3,71	3,63	3,70	3,91	4,00
<b>A1</b>	3.87	4.30	4.63	1,89	2,58	2,75	3,77	3,95	5,65	6,24	6,17	7,11
<b>A2</b>	3.59	3.58	6.57	2,51	3,00	2,99	4,20	4,54	2,82	3,57	3,81	3,81

Kuruyan deniz salyangozu örneklerinin yumuşak dokuları agat havanda 2 saat öğütüldükten sonra parçacık boyutu etkisini azaltmak için 37 $\mu$ m (400 mesh) eleklerden geçirilerek EDXRF spektrometresinde metal konsantrasyon oranlarını belirlemek için hazır hale getirilmiştir (Şekil 13-14).



**Şekil 13.** Deniz salyangozu örnekleri yumuşak dokularının agatta ezilmesi

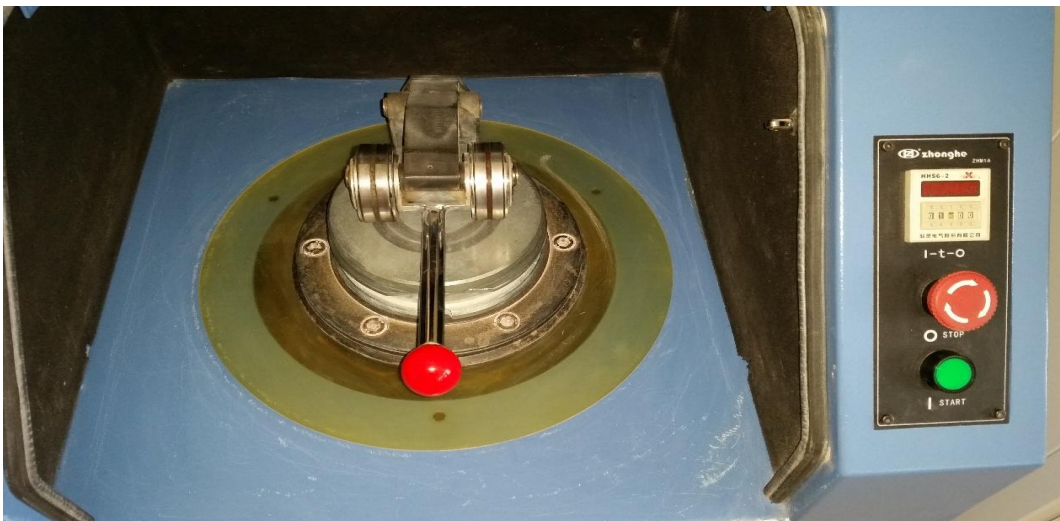


**Şekil 14.** Deniz salyangozu örnekleri yumuşak dokularının agatta öğütülmesi

Deniz salyangozu örneklerinin kabukları ise çok sert olduklarından dolayı öncelikle temiz bir bez içine yerleştirilip taş yardımıyla kırılmıştır (Şekil 15). Böylece çevresel metal kirlenmesi engellenmiştir. Daha sonra bu örnekler Şekil 16’da gösterilen Zhonghe marka öğütme değirmeni yardımıyla aynı boyutta ve toz halinde parçalar elde edilinceye kadar öğütülmüştür. Toz halindeki deniz salyangozu örneklerinin kabukları parçacık boyutu etkisini azaltmak için  $37\mu\text{m}$  (400 mesh) eleklerden geçirilerek EDXRF spektrometresinde metal konsantrasyon oranlarını belirlemek için hazır hale getirilmiştir.



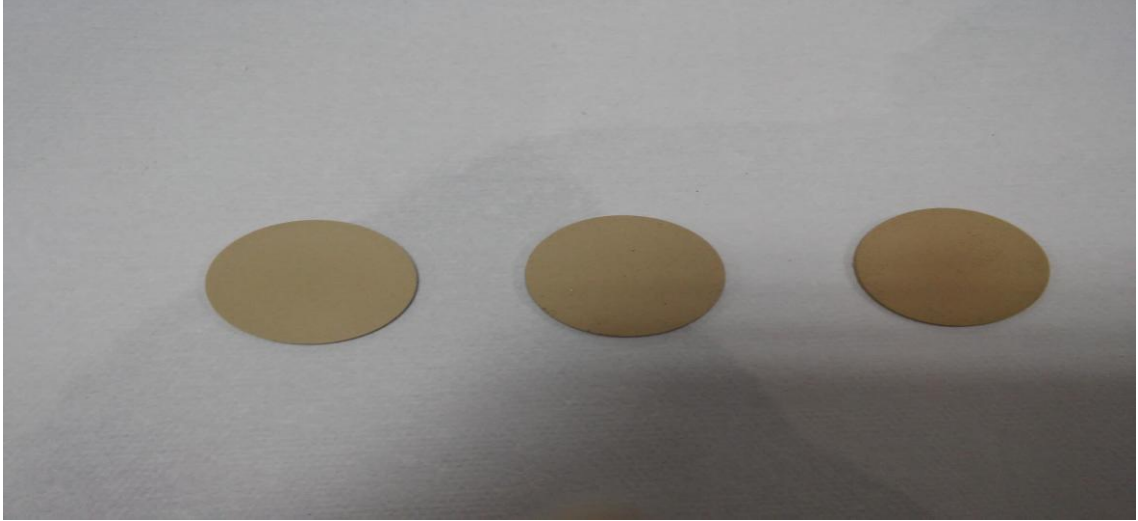
Şekil 15. Deniz salyangozu örneklerinde kabuklarının taş yardımıyla kırılması



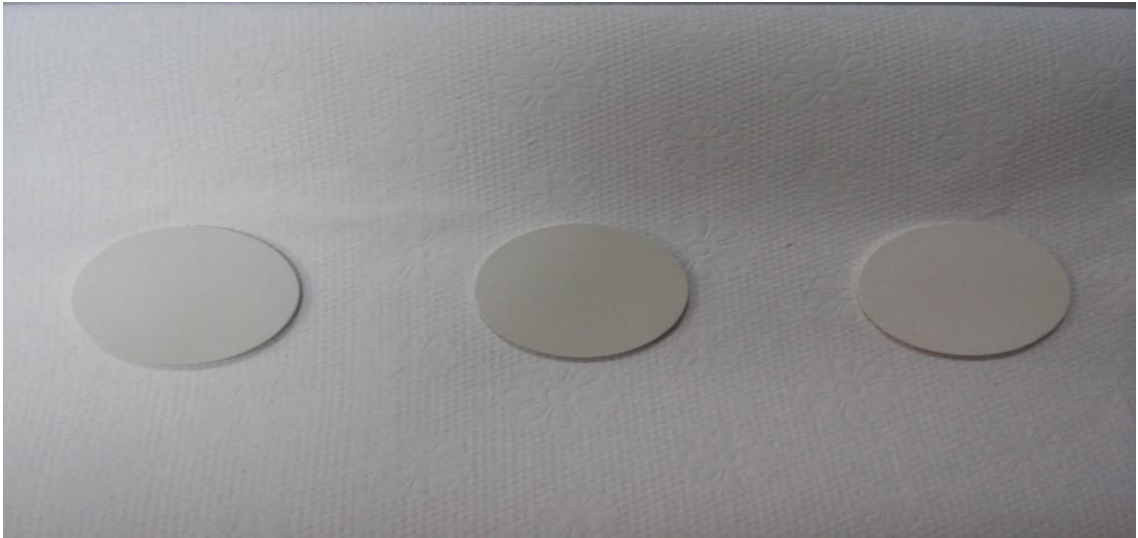
Şekil 16. Deniz salyangozu örneklerinde kabuklarının Zhonghe marka öğütme değirmenine konulması

#### 2.4. Örneklerin Kimyasal Analizi İçin Hazır Hale Getirilmesi

Dört mevsim boyunca laboratuvarında toz halinde getirilmiş deniz salyangozu (yumuşak doku ve kabuk) örneklerinin tozları EDXRF spektrometresinde analiz edilebilmesi için her bir numuneden 2-4 g arasında alınarak hidrolik pres makinasında 20 s boyunca yaklaşık 7 tonluk basınç uygulanarak 40 mm çapında pellet haline getirilmiştir (Şekil 17-18). Bu işlemler aynı istasyonlardan alınan örnekler için dört mevsim tekrarlanmıştır. Örnek sayıları yumuşak doku için 144 ve kabuk için 144 olmak üzere toplam 288 adettir.



**Şekil 17.** EDXRF ölçümü için hazır hale gelen Deniz Salyangozu yumuşak doku örnekleri



**Şekil 18.** EDXRF ölçümü için hazır hale gelen Deniz Salyangozu kabuk örnekleri



Ölçüm için hazır hale getirilmiş 288 örnek ağır metal analizi için üç tekrarlı olarak Merkezi Laboratuvarımızda bulunan EDXRF (Epsilon5, PANalytical, Almelo, the Netherlands) cihazı ile ölçülmüştür (Şekil 19). Ölçüm sonucunda Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb elementlerinin konsantrasyonları dikkate alınmıştır.



Şekil 19. Epsilon 5, PANalytical EDXRF cihazı

## 2.5. ED-XRF (Energy- Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry) Sistemi (Metodu) ve Çalışma Şartları

### 2.5.1. EDXRF Tanıtım

X-ışını floresans spektroskopisi (XRF), atom numarası  $Z > 4$  büyük elementlerin kalitatif ve kantitatif miktarını milyonda bir oranında hassasiyetle belirlemede kullanılan tahripsiz analitik methodlardan biridir. XRF methodunun en önemli avantajları; geniş dinamik aralık (ppm' den % (m/m)), yüksek hassasiyet (0,1%) ve numune hazırlamak için çok az miktarda örnek gerektirmesidir. XRF ilk olarak jeoloji de demirli ve demirsiz alaşımlar, yağlar, maden cevheri, minareler gibi örneklerin rutin analiz çalışmalarında tercih edilen bir yöntemdi (Lemberge, 2000). Zaman içerisinde analitik laboratuvarlarında EDXRF spektrometreleri yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir. Bunun anlamı günümüzde alışılmış uygulamalar olarak bilinen AAS ve ICP'nin yerini EDXRF'nin almasıdır. Hem endüstride hem de bilim dallarında

EDXRF'nin kullanımı düşüncesinin mevcut olduğunu söylenebilmektedir (Schramm, 2000).

EDXRF spektroskopisindeki gelişmenin en önemli kısmı, 1970'lerin başında lityum sürüklenmiş silikon dedektörlerin (Si(Li)) gelişimiyle başlamıştır. Daha önceleri EDXRF cihazlar yalnızca sınırlı rezülasyonlara sahip gaz ayrımlı veya sintilasyon sayaçlarından oluşurdu. Bu yüzden bu dedektörler yalnızca üst üste binmiş 2 veya 3 elementin karakteristik sinyallerini tespit edebilirlerdi. Fakat katı hal yarıiletken dedektörleri ise çok daha iyi enerji çözünürlüğü gösterebilirlerdi. Sintilasyon ve gaz ayrımlı sayaçlarla karşılaştırıldığında üst üste binmiş pikleri ayırmada katı hal dedektörlerinde daha az problemlerle karşılaşıldı. Yine de analitik sonuçların kesinliği için üst üste binmiş piklerin çözümüleme çalışmaları hala devam etmektedir (Apaydın, 2006).

EDXRF, 2D ve 3D optikli spektrometreler olarak sınıflandırılabilir. İki spektrometrede de bir kaynak ve bir enerji dağıtıcı dedektör vardır, fakat farklı X-ışını optiksel yolunda bulunurlar. 2D spektrometreleri için X-ışını yolu bir düzlemde olduğundan dolayı iki boyuttadır. 3D spektrometreleri için yol bir düzlemle sınırlı değildir fakat 3 boyut içerir (Brouwer, 2003).

#### **2.5.1.1. 2D Optikli EDXRF Spektrometreleri**

Dedektör, gelen radyasyonun enerjisini doğrudan ölçebilir. Flüoresans ile birlikte, saçılmış olan tüp radyasyonu dedektöre erişecektir, bu da bir temel saymaya neden olur. Bu temel saymadan dolayı, düşük pikleri saymak ve bunun sonucu olarak düşük şiddetleri belirlemek zordur. X-ışını yolu bir düzlemde olduğundan dolayı 2 boyutludur ve X-ışını optikleri 2D optikleri olarak adlandırılır (Brouwer, 2003).

#### **2.5.1.2. 3D Optikli EDXRF Spektrometreleri**

X-ışını yolu bir düzlemde değil birbirine dik iki düzlemedir. Tüp ikincil bir hedefi ışınlar bu karakteristik X-ışınları yayınlamaya ve gelen X-ışınlarının bir kısmı saçılır. Hedeften gelen radyasyon numuneyi ışınlama da kullanılabilir bu yüzden hedef numune

için bir kaynak gibi hareket eder. Numune bir enerji ayırmalı dedektör tarafından ölçülebilen karakteristik radyasyonunu yayınlar. Bu geometrinin avantajı, saçılan tüp radyasyonu polarizasyondan dolayı dedektöre erişemez. Dedektöre erişmek için tüp radyasyonu iki dik yönde saçılmalıdır, ancak X-ışınları iki düşey yansıma sonrasında kaybolur. Bu nedenle tüpten gelen radyasyon dedektöre erişemez. Hedefin karakteristik radyasyonu numune tarafından kısmen saçılır ve dedektöre erişir. Bu radyasyon sadece bir yönde saçılır bu yüzden dedektörde sayılır (Brouwer, 2003).

## 2.6. Deniz Salyangozu (*Rapana venosa*) Örneklerinin Ağır Metal Analizi

Deniz Salyangozu yumuşak doku örneklerinin metal analizi için EDXRF (Epsilon 5, PANalytical, Almelo, the Netherlands) kullanılmıştır (Yılmaz vd., 2011). Numuneler, 8 µm kalınlığında bir Be pencereye sahip sıvı nitrojen ile soğutulmuş PAN-32 Ge X-ışını ile bir vakum donanımı altındaki bir Gd tüpünden gelen X-ışınları dedektörü ile uyarılmıştır. Güç, aletin akımı ve yüksek voltajı sırasıyla 600 W, 6 mA ve 100 kV'dur. Sistemin yazılımı (Epsilon 5 software) numune spektrumunu otomatik olarak analiz eder ve ölçüm tamamlanır tamamlanmaz element piklerinin net yoğunluklarını belirler. Elementler birbiri üzerine bindiğinde, kesinlik, eser element analizi için zorunludur. Bu uygulamanın kalibrasyonu için ikincil standartların bir seti, PANalytical kullanılmaya başlanmıştır.

**Tablo 4.** Aplikasyon ölçüm zamanına bağlı dedeksiyon limitleri

Element	K	Ca	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Pb
Dedeksiyon limitleri (µg/g) (1000 s)	3.39	1.11	0.39	0.43	0.47	0.052	0.20	0.34	1.37

EDXRF sistemi ile elde edilen dedeksiyon limitleri (DL) hesaplanmıştır. Buna göre;

$$DL = \frac{3C}{N_p} \sqrt{\frac{N_b}{t}} \quad (1)$$

Burada;  $C_i$ , I elementinin konsantrasyonunu,  $N_b$  background için sayım oranını,  $N_p$  sayım pikini ve t sayım zamanıdır ( Van Grieken ve Markowicz, 1993).

Epsilon 5 EDXRF cihazının kalibrasyonu yapıldıktan sonra, Referans Kimya Limitet şirketi aracılığı ile temin ettiğimiz midye (NIST-2976) örneği sertifikalı referans malzemeleri sistemde 3 tekrarlı olarak okutuldu ve cihazın doğruluğu tespit edildi. Sertifika edilmiş konsantrasyon değerleri ve EDXRF sisteminde bulunan değerler Tablo 5’te verilmiştir.

**Tablo 5.** Sertifikalı referans malzeme midye (NIST-2976) örneğinin kimyasal analiz sonuçları

<b>Element</b>	<b>Sertifika Edilmiş Konsantrasyon (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	<b>Ölçülen Konsantrasyon (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>
<b>Fe</b>	171 $\pm$ 4,9	170
<b>Cu</b>	4,02 $\pm$ 0,33	5,02
<b>Zn</b>	137 $\pm$ 13	149
<b>As</b>	13,3 $\pm$ 1,8	14,0
<b>Se</b>	1,8 $\pm$ 0,2	1,8



### **3. BULGULAR**

#### **3.1. Örneklerin Ağır Metal Analizleri**

2014 yaz, sonbahar, kış, ilkbahar olmak üzere dört mevsim deniz salyangozu (yumuşak doku ve kabuk) örneklerinin metal analizleri ED-XRF spektrometresiyle yapılmış ve sonuçlar Tablo 6-13'te verilmiştir.

**Tablo 6.** Giresun ili istasyonlarından mevsimsel olarak toplanan deniz salyangozu yumuşak doku örnekleri metal konsantrasyon sonuçları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ).

GİRESUN													
Element	Boy	Yaz			Sonbahar			Kış			İlkbahar		
		G1	G2	G3	G1	G2	G3	G1	G2	G3	G1	G2	G3
Cr	BB	156	42	58	208	295	169	55	138	242	61	104	64
	OB	170	45	82	70	211	78	70	65	152	59	45	42
	KB	98	100	57	217	267	244	81	59	227	108	78	55
	Ort.	<b>141</b>	<b>62</b>	<b>66</b>	<b>165</b>	<b>258</b>	<b>164</b>	<b>69</b>	<b>87</b>	<b>207</b>	<b>76</b>	<b>76</b>	<b>54</b>
Mn	BB	142	98	206	131	215	105	89	381	308	85	335	185
	OB	95	115	625	108	208	74	117	214	260	208	310	130
	KB	160	242	355	128	233	257	139	293	229	246	489	154
	Ort.	<b>132</b>	<b>152</b>	<b>395</b>	<b>122</b>	<b>219</b>	<b>145</b>	<b>115</b>	<b>296</b>	<b>266</b>	<b>180</b>	<b>378</b>	<b>156</b>
Fe	BB	7390	6610	8360	7766	14263	5620	4140	20230	15680	3126	14830	10580
	OB	4560	6790	13670	4830	12510	4020	4330	10650	12470	7280	11786	5676
	KB	5956	9740	7940	8220	13060	6630	5550	9370	10480	10130	11090	7110
	Ort.	<b>5969</b>	<b>7713</b>	<b>9990</b>	<b>6939</b>	<b>13278</b>	<b>5423</b>	<b>4673</b>	<b>13417</b>	<b>12877</b>	<b>6845</b>	<b>12569</b>	<b>7789</b>
Ni	BB	21	7,92	16	15	61	17	12	45	61	10	19	13
	OB	23	9,15	23	12	32	9,71	10	26	42	13	12	8,73
	KB	16	17	15	17	22	30	14	26	60	23	23	11
	Ort.	<b>20</b>	<b>11</b>	<b>18</b>	<b>14</b>	<b>38</b>	<b>18</b>	<b>12</b>	<b>32</b>	<b>54</b>	<b>15</b>	<b>18</b>	<b>10</b>
Cu	BB	455	315	798	364	744	815	1448	5860	764	1177	1597	621
	OB	714	493	242	399	708	355	624	1328	591	617	309	587
	KB	381	578	247	356	815	673	1646	1142	2420	619	715	1202
	Ort.	<b>517</b>	<b>462</b>	<b>429</b>	<b>373</b>	<b>756</b>	<b>614</b>	<b>1239</b>	<b>2777</b>	<b>1258</b>	<b>804</b>	<b>874</b>	<b>803</b>
Zn	BB	1062	843	1665	1199	1027	860	1615	930	951	1138	1047	830
	OB	1169	1089	899	1349	1115	1075	1075	763	779	1200	759	1296
	KB	1212	1195	787	1197	1089	1094	1604	665	1040	983	943	1504
	Ort.	<b>1148</b>	<b>1042</b>	<b>1117</b>	<b>1248</b>	<b>1077</b>	<b>1010</b>	<b>1431</b>	<b>786</b>	<b>923</b>	<b>1107</b>	<b>916</b>	<b>1210</b>
As	BB	202	422	277	275	173	264	285	531	336	183	338	320
	OB	165	272	288	190	121	208	247	192	263	201	405	155
	KB	179	207	255	133	88	240	281	240	224	205	278	161
	Ort.	<b>182</b>	<b>300</b>	<b>273</b>	<b>199</b>	<b>127</b>	<b>237</b>	<b>271</b>	<b>321</b>	<b>274</b>	<b>196</b>	<b>340</b>	<b>212</b>
Cd	BB	92	205	23	124	91	111	48	160	89	31	45	94
	OB	59	112	56	31	56	107	11	93	30	23	80	26
	KB	24	53	12	TE	27	68	42	46	21	TE	48	37
	Ort.	<b>58</b>	<b>123</b>	<b>30</b>	<b>77</b>	<b>58</b>	<b>95</b>	<b>33</b>	<b>99</b>	<b>46</b>	<b>27</b>	<b>57</b>	<b>52</b>
Pb	BB	TE	83	TE	TE	71	TE	TE	TE	116	TE	TE	110
	OB	TE	107	TE	TE	93	TE	TE	253	154	TE	TE	79
	KB	TE	91	TE	TE	106	TE	TE	TE	105	TE	TE	135
	Ort.	TE	<b>94</b>	TE	TE	<b>90</b>	TE	TE	<b>253</b>	<b>125</b>	TE	TE	<b>108</b>

TE: Tespit Edilemedi

**Tablo 7.** Giresun ili istasyonlarından mevsimsel olarak toplanan deniz salyangozu kabuk örnekleri metal konsantrasyon sonuçları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ).

GİRESUN													
Element	Boy	Yaz			Sonbahar			Kış			İlkbahar		
		G1	G2	G3	G1	G2	G3	G1	G2	G3	G1	G2	G3
Mn	BB	39	36	373	24	31	27	35	57	44	26	345	34
	OB	21	19	287	30	19	23	34	70	64	26	498	19
	KB	29	60	66	40	27	64	66	63	36	24	81	83
	Ort.	<b>30</b>	<b>38</b>	<b>242</b>	<b>31</b>	<b>26</b>	<b>38</b>	<b>45</b>	<b>63</b>	<b>48</b>	<b>25</b>	<b>308</b>	<b>45</b>
Fe	BB	982	1435	2037	1574	1512	1073	502	1096	1316	334	1238	967
	OB	570	581	1280	1489	1361	1173	468	1468	1629	362	2577	566
	KB	798	1703	584	1656	424	1362	878	1074	856	425	680	1036
	Ort.	<b>783</b>	<b>1240</b>	<b>1300</b>	<b>1573</b>	<b>1099</b>	<b>1203</b>	<b>616</b>	<b>1213</b>	<b>1267</b>	<b>374</b>	<b>1498</b>	<b>856</b>
Ni	BB	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
	OB	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
	KB	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
	Ort.	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
Cu	BB	14	14	12	12	11	18	11	14	15	13	13	16
	OB	13	13	11	17	13	17	13	15	20	13	12	14
	KB	10	17	12	14	11	15	15	18	20	13	13	18
	Ort.	<b>12</b>	<b>15</b>	<b>12</b>	<b>14</b>	<b>12</b>	<b>17</b>	<b>13</b>	<b>16</b>	<b>18</b>	<b>13</b>	<b>13</b>	<b>16</b>
Zn	BB	15	12	11	10	21	11	10	11	13	11	10	14
	OB	14	9,00	8,90	11	14	12	9,00	10	17	10	11	12
	KB	11	15	9,81	10	13	14	13	12	13	11	8	11
	Ort.	13	12	9,90	10	16	12	<b>11</b>	<b>11</b>	<b>14</b>	<b>11</b>	<b>10</b>	<b>12</b>
As	BB	TE	TE	2,03	TE	0,29	TE	TE	TE	TE	TE	4,01	TE
	OB	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	4,66	TE
	KB	TE	TE	TE	TE	TE	TE	3,94	TE	0,58	TE	0,59	TE
	Ort.	<b>TE</b>	<b>TE</b>	<b>2,03</b>	<b>TE</b>	<b>0,29</b>	<b>TE</b>	<b>3,94</b>	<b>TE</b>	<b>0,58</b>	<b>TE</b>	<b>3,08</b>	<b>TE</b>
Pb	BB	TE	12	8	TE	9,72	TE	TE	TE	12	TE	TE	12
	OB	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	13	TE	TE	9,50
	KB	TE	12	TE	TE	TE	TE	TE	TE	11	8,42	TE	12
	Ort.	<b>TE</b>	<b>12</b>	<b>8</b>	<b>TE</b>	<b>9,72</b>	<b>TE</b>	<b>TE</b>	<b>TE</b>	<b>12</b>	<b>8,42</b>	<b>TE</b>	<b>11</b>

TE: Tespit Edilemedi

**Tablo 8.** Trabzon ili istasyonlarından mevsimsel olarak toplanan deniz salyangozu yumuşak doku örnekleri metal konsantrasyon sonuçları ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

		TRABZON															
Element	Boy	Yaz				Sonbahar				Kış				İlkbahar			
		T1	T2	T3	T4	T1	T2	T3	T4	T1	T2	T3	T4	T1	T2	T3	T4
Cr	BB	44	35	35	100	212	95	99	55	146	88	89	41	30	54	33	52
	OB	66	53	27	43	459	39	70	109	378	117	147	578	33	84	57	105
	KB	76	77	44	55	346	31	71	63	345	64	65	251	56	131	104	39
	Ort.	<b>62</b>	<b>55</b>	<b>35</b>	<b>66</b>	<b>339</b>	<b>55</b>	<b>80</b>	<b>76</b>	<b>290</b>	<b>90</b>	<b>100</b>	<b>290</b>	<b>40</b>	<b>90</b>	<b>65</b>	<b>65</b>
Mn	BB	277	168	227	507	139	306	237	219	245	259	184	181	211	187	109	163
	OB	550	237	204	273	195	309	267	318	699	265	731	284	345	200	257	306
	KB	499	712	341	512	214	295	293	247	972	404	257	334	428	351	1382	137
	Ort.	<b>442</b>	<b>372</b>	<b>257</b>	<b>431</b>	<b>183</b>	<b>303</b>	<b>266</b>	<b>261</b>	<b>639</b>	<b>309</b>	<b>391</b>	<b>266</b>	<b>328</b>	<b>246</b>	<b>583</b>	<b>202</b>
Fe	BB	7400	4293	7410	24690	7536	9040	9960	13710	13990	6430	8950	12690	3550	5786	4320	12710
	OB	8230	5110	5103	13550	10890	7120	8880	22486	30360	6050	26610	27440	5710	5500	6940	21020
	KB	29550	6120	5926	5963	11386	5830	9836	16560	34510	11050	8480	20900	7410	8763	25970	12806
	Ort.	<b>15060</b>	<b>5174</b>	<b>6146</b>	<b>14734</b>	<b>9937</b>	<b>7330</b>	<b>9559</b>	<b>17585</b>	<b>26287</b>	<b>7843</b>	<b>14680</b>	<b>20343</b>	<b>5557</b>	<b>6683</b>	<b>12410</b>	<b>15512</b>
Ni	BB	14	4,19	4,76	16	23	10	8,60	8,46	39	14	15	7,17	7,49	6,96	7,37	13
	OB	19	10	TE	8,04	31	7,89	9,09	13	94	17	37	188	13	5,79	13	21
	KB	11	7,94	7,03	15	35	9,18	11	9,91	110	17	14	27	17	11	31	9,78
	Ort.	<b>14</b>	<b>7,38</b>	<b>5,90</b>	<b>13</b>	<b>29</b>	<b>9,02</b>	<b>9,56</b>	<b>10</b>	<b>81</b>	<b>16</b>	<b>22</b>	<b>74</b>	<b>12</b>	<b>7,92</b>	<b>17</b>	<b>14</b>
Cu	BB	601	733	498	933	635	1304	721	596	374	790	534	313	858	535	735	574
	OB	575	506	497	753	632	703	758	839	1065	543	481	1286	779	505	615	6970
	KB	1024	602	448	567	627	991	695	814	630	484	299	2480	1203	693	444	1079
	Ort.	<b>733</b>	<b>614</b>	<b>481</b>	<b>751</b>	<b>631</b>	<b>999</b>	<b>725</b>	<b>750</b>	<b>690</b>	<b>606</b>	<b>438</b>	<b>1360</b>	<b>947</b>	<b>578</b>	<b>598</b>	<b>2874</b>
Zn	BB	1044	1435	678	1123	1273	1583	1039	1201	1121	1397	935	747	835	1061	1157	823
	OB	1085	1563	855	955	1188	2360	1496	1186	899	1822	707	1452	1091	1462	1032	1183
	KB	897	1689	1183	874	1203	2260	1463	1355	703	1178	425	1169	980	1728	779	1388
	Ort.	<b>1009</b>	<b>1562</b>	<b>905</b>	<b>984</b>	<b>1221</b>	<b>2068</b>	<b>1333</b>	<b>1247</b>	<b>908</b>	<b>1466</b>	<b>689</b>	<b>1123</b>	<b>969</b>	<b>1417</b>	<b>989</b>	<b>1131</b>
As	BB	217	97	133	387	175	90	105	124	299	104	606	385	176	94	288	390
	OB	119	80	177	207	102	536	130	173	257	83	218	255	156	80	214	407
	KB	208	91	127	181	164	73	90	167	171	63	106	219	172	66	133	324
	Ort.	<b>181</b>	<b>89</b>	<b>146</b>	<b>258</b>	<b>147</b>	<b>233</b>	<b>108</b>	<b>155</b>	<b>242</b>	<b>83</b>	<b>310</b>	<b>286</b>	<b>168</b>	<b>80</b>	<b>212</b>	<b>374</b>
Cd	BB	49	26	18	33	71	20	TE	54	22	21	103	126	19	10	98	41
	OB	32	15	TE	TE	17	22	20	39	32	23	22	35	11	11	25	24
	KB	TE	12	TE	TE	16	51	13	TE	34	14	TE	TE	27	14	TE	22
	Ort.	<b>40</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>24</b>	<b>46</b>	<b>18</b>	<b>20</b>	<b>42</b>	<b>22</b>	<b>22</b>	<b>62</b>	<b>62</b>	<b>14</b>	<b>10</b>	<b>48</b>	<b>32</b>
Pb	BB	TE	217	TE	TE	TE	586	TE	229	TE	128	TE	32	TE	136	TE	32
	OB	TE	213	TE	38	TE	TE	TE	TE	TE	210	TE	TE	TE	TE	TE	74
	KB	78	228	TE	TE	TE	803	TE	TE	90	370	TE	TE	TE	368	40	65
	Ort.	<b>78</b>	<b>219</b>	TE	<b>38</b>	TE	<b>695</b>	TE	<b>229</b>	<b>90</b>	<b>236</b>	TE	<b>32</b>	TE	<b>252</b>	<b>40</b>	<b>57</b>

TE: Tespit Edilemedi

**Tablo 9.** Trabzon ili istasyonlarından mevsimsel olarak toplanan deniz salyangozu kabuk örnekleri metal konsantrasyon sonuçları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ).

TRABZON																	
Element	Boy	Yaz				Sonbahar				Kış				İlkbahar			
		T1	T2	T3	T4	T1	T2	T3	T4	T1	T2	T3	T4	T1	T2	T3	T4
Cr	BB	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
	OB	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
	KB	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
	Ort.	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
Mn	BB	161	161	74	120	28	73	27	150	161	161	74	120	28	73	27	150
	OB	358	61	101	65	17	76	34	27	358	61	101	65	17	76	34	27
	KB	191	81	207	68	56	54	32	18	191	81	207	68	56	54	32	18
	Ort.	<b>237</b>	<b>101</b>	<b>127</b>	<b>84</b>	<b>34</b>	<b>68</b>	<b>31</b>	<b>65</b>	<b>237</b>	<b>101</b>	<b>127</b>	<b>84</b>	<b>34</b>	<b>68</b>	<b>31</b>	<b>65</b>
Fe	BB	1407	848	674	2530	1023	1190	1033	2010	1407	848	674	2530	1023	1190	1033	2010
	OB	1589	985	828	1730	584	895	1163	1506	1589	985	828	1730	584	895	1163	1506
	KB	1481	826	1580	1430	1707	629	1072	952	1481	826	1580	1430	1707	629	1072	952
	Ort.	<b>1492</b>	<b>886</b>	<b>1027</b>	<b>1897</b>	<b>1105</b>	<b>905</b>	<b>1089</b>	<b>1489</b>	<b>1492</b>	<b>886</b>	<b>1027</b>	<b>1897</b>	<b>1105</b>	<b>905</b>	<b>1089</b>	<b>1489</b>
Ni	BB	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
	OB	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
	KB	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
	Ort.	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
Cu	BB	17	13	10	43	10	20	12	40	17	13	10	43	10	20	12	40
	OB	16	16	11	33	11	23	14	22	16	16	11	33	11	23	14	22
	KB	14	14	15	35	12	15	14	18	14	14	15	35	12	15	14	18
	Ort.	<b>16</b>	<b>14</b>	<b>12</b>	<b>37</b>	<b>11</b>	<b>19</b>	<b>13</b>	<b>27</b>	<b>16</b>	<b>14</b>	<b>12</b>	<b>37</b>	<b>11</b>	<b>19</b>	<b>13</b>	<b>27</b>
Zn	BB	33	7	7,37	23	17	68	14	22	33	7	7,37	23	17	68	14	22
	OB	10	42	TE	18	15	52	15	16	10	42	TE	18	15	52	15	16
	KB	10	25	9,80	11	37	46	21	14	10	25	9,80	11	37	46	21	14
	Ort.	<b>18</b>	<b>34</b>	<b>8,58</b>	<b>17</b>	<b>23</b>	<b>55</b>	<b>17</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>34</b>	<b>8,58</b>	<b>17</b>	<b>23</b>	<b>55</b>	<b>17</b>	<b>17</b>
As	BB	TE	TE	TE	1,73	4,20	TE	TE	1,41	TE	TE	TE	1,50	TE	TE	TE	0,97
	OB	TE	TE	TE	0,66	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	3,02	TE	TE	TE	1,10
	KB	TE	TE	TE	0,23	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	1,39	TE	TE	TE	2,29
	Ort.	TE	TE	TE	<b>0,87</b>	<b>4,2</b>	TE	TE	<b>1,41</b>	TE	TE	TE	<b>1,97</b>	TE	TE	TE	<b>1,45</b>
Pb	BB	45	13	TE	9,20	7,80	81	TE	8,31	TE	58	TE	14	TE	48	TE	9,20
	OB	TE	32	TE	9,27	TE	77	TE	TE	TE	66	TE	11	TE	48	TE	13
	KB	TE	32	TE	10	11	66	TE	TE	8,99	43	TE	10	TE	46	8,65	8,39
	Ort.	<b>45</b>	<b>26</b>	TE	<b>9,5</b>	<b>9,4</b>	<b>75</b>	TE	<b>8,31</b>	<b>8,99</b>	<b>55</b>	TE	<b>12</b>	TE	<b>47</b>	<b>8,65</b>	<b>10</b>

TE: Tespit Edilemedi

**Tablo 10.** Rize ili istasyonlarından mevsimsel olarak toplanan deniz salyangozu yumuşak doku örnekleri metal konsantrasyon sonuçları ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

RİZE													
Element	Boy	Yaz			Sonbahar			Kış			İlkbahar		
		R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
Cr	BB	48	52	60	84	84	88	67	114	TE	27	64	113
	OB	191	76	34	33	29	57	36	125	37	29	113	152
	KB	282	110	40	163	61	108	645	51	42	25	35	81
	Ort.	<b>174</b>	<b>79</b>	<b>45</b>	<b>93</b>	<b>58</b>	<b>84</b>	<b>249</b>	<b>97</b>	<b>40</b>	<b>27</b>	<b>70</b>	<b>115</b>
Mn	BB	103	206	100	64	207	191	134	139	72	96	165	104
	OB	495	174	107	71	140	210	137	139	128	70	197	183
	KB	426	155	137	141	150	336	469	153	134	117	197	162
	Ort.	<b>341</b>	<b>178</b>	<b>115</b>	<b>92</b>	<b>166</b>	<b>246</b>	<b>247</b>	<b>144</b>	<b>111</b>	<b>94</b>	<b>186</b>	<b>150</b>
Fe	BB	4930	9550	6140	3356	8320	6140	6856	8210	2670	3790	10813	9090
	OB	11850	10976	4760	2986	5850	6240	6290	5620	3630	3353	11590	9023
	KB	24396	7703	4720	6330	5913	15390	35403	5323	3640	3606	7860	6793
	Ort.	<b>13725</b>	<b>9410</b>	<b>5207</b>	<b>4224</b>	<b>6694</b>	<b>9257</b>	<b>16183</b>	<b>6384</b>	<b>3313</b>	<b>3583</b>	<b>10087</b>	<b>8302</b>
Ni	BB	4,84	7,02	7,61	4,88	13	8,73	16	19	TE	TE	10	14
	OB	16	10	6,10	5,92	6,47	7,49	8,59	22	4,75	6,19	29	20
	KB	26	10	5,87	8,95	7,13	15	63	8,78	5,33	5,32	9,14	12
	Ort.	<b>15</b>	<b>9,01</b>	<b>6,53</b>	<b>6,58</b>	<b>8,87</b>	<b>10</b>	<b>29</b>	<b>16</b>	<b>5,04</b>	<b>5,76</b>	<b>16</b>	<b>15</b>
Cu	BB	979	383	409	745	622	624	539	338	382	641	413	726
	OB	569	445	510	605	544	485	1963	545	433	2316	552	592
	KB	712	530	519	460	637	501	1049	502	477	361	577	548
	Ort.	<b>753</b>	<b>453</b>	<b>479</b>	<b>603</b>	<b>601</b>	<b>537</b>	<b>1184</b>	<b>462</b>	<b>431</b>	<b>1106</b>	<b>514</b>	<b>622</b>
Zn	BB	1297	770	807	1074	1399	915	1655	713	977	1543	912	939
	OB	1550	820	1212	1631	1432	1025	1113	1308	1200	1428	913	1243
	KB	1651	1169	1021	1788	1396	1402	836	1311	931	1323	1425	1173
	Ort.	<b>1499</b>	<b>920</b>	<b>1013</b>	<b>1498</b>	<b>1409</b>	<b>1114</b>	<b>1201</b>	<b>1111</b>	<b>1036</b>	<b>1431</b>	<b>1083</b>	<b>1118</b>
As	BB	160	130	160	157	192	130	153	232	192	138	165	TE
	OB	156	154	146	65	139	108	164	158	115	300	136	125
	KB	141	128	120	150	146	114	134	122	78	136	138	116
	Ort.	<b>152</b>	<b>137</b>	<b>142</b>	<b>124</b>	<b>159</b>	<b>117</b>	<b>150</b>	<b>171</b>	<b>110</b>	<b>200</b>	<b>146</b>	<b>121</b>
Cd	BB	42	16	34	41	38	24	38	34	18	45	24	135
	OB	27	17	33	45	32	18	26	21	14	37	15	22
	KB	29	15	16	31	25	19	29	12	TE	11	24	13
	Ort.	<b>32</b>	<b>16</b>	<b>27</b>	<b>39</b>	<b>31</b>	<b>20</b>	<b>31</b>	<b>22</b>	<b>16</b>	<b>31</b>	<b>21</b>	<b>56</b>
Pb	BB	TE	TE	TE	TE	TE	TE	57	TE	TE	TE	TE	31
	OB	TE	TE	TE	139	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	44
	KB	71	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
	Ort.	<b>71</b>	TE	TE	<b>139</b>	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	<b>38</b>

**Tablo 11.** Rize ili istasyonlarından mevsimsel olarak toplanan deniz salyangozu kabuk örnekleri metal konsantrasyon sonuçları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ).

RİZE													
Element	Boy	Yaz			Sonbahar			Kış			İlkbahar		
		R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
Cr	BB	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
	OB	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
	KB	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
	Ort.	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
Mn	BB	27	19	31	21	38	20	27	19	31	21	38	20
	OB	39	35	30	19	30	14	39	35	30	19	30	14
	KB	26	26	22	18	26	19	26	26	22	18	26	19
	Ort.	<b>31</b>	<b>27</b>	<b>28</b>	<b>19</b>	<b>31</b>	<b>18</b>	<b>31</b>	<b>27</b>	<b>28</b>	<b>19</b>	<b>31</b>	<b>18</b>
Fe	BB	643	769	775	326	1392	308	643	769	775	326	1392	308
	OB	685	1254	880	445	1212	294	685	1254	880	445	1212	294
	KB	618	1000	584	414	1072	380	618	1000	584	414	1072	380
	Ort.	<b>649</b>	<b>1008</b>	<b>746</b>	<b>395</b>	<b>1225</b>	<b>327</b>	<b>649</b>	<b>1008</b>	<b>746</b>	<b>395</b>	<b>1225</b>	<b>327</b>
Ni	BB	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
	OB	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
	KB	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
	Ort.	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
Cu	BB	17	10	17	18	14	8,78	17	10	17	18	14	8,78
	OB	18	14	14	18	15	9,71	18	14	14	18	15	9,71
	KB	18	13	14	16	12	11	18	13	14	16	12	11
	Ort.	<b>18</b>	<b>12</b>	<b>15</b>	<b>17</b>	<b>14</b>	<b>10</b>	<b>18</b>	<b>12</b>	<b>15</b>	<b>17</b>	<b>14</b>	<b>10</b>
Zn	BB	15	10	8,58	17	11	7,72	15	10	8,58	17	11	7,72
	OB	22	10	8,30	13	12	7,45	22	10	8,30	13	12	7,45
	KB	18	10	9,04	14	10	9,32	18	10	9,04	14	10	9,32
	Ort.	<b>18</b>	<b>10</b>	<b>9</b>	<b>15</b>	<b>11</b>	<b>8</b>	<b>18</b>	<b>10</b>	<b>9</b>	<b>15</b>	<b>11</b>	<b>8</b>
As	BB	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
	OB	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
	KB	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
	Ort.	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
Pb	BB	TE	TE	TE	TE	TE	TE	9,44	TE	TE	TE	TE	TE
	OB	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
	KB	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
	Ort.	TE	TE	TE	TE	TE	TE	<b>9,44</b>	TE	TE	TE	TE	TE

**Tablo 12.** Artvin ili istasyonlarından mevsimsel olarak toplanan deniz salyangozu yumuşak doku örnekleri metal konsantrasyon sonuçları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ).

		ARTVİN							
Element	Boy	Yaz		Sonbahar		Kış		İlkbahar	
		A1	A2	A1	A2	A1	A2	A1	A2
Cr	BB	66	169	31	37	125	76	40	45
	OB	87	50	57	21	254	534	49	133
	KB	49	43	45	26	121	321	49	51
	Ort.	<b>67</b>	<b>87</b>	<b>44</b>	<b>28</b>	<b>167</b>	<b>310</b>	<b>46</b>	<b>76</b>
Mn	BB	79	233	71	71	207	207	84	97
	OB	115	130	83	96	622	1213	115	162
	KB	104	205	108	148	2060	2770	104	172
	Ort.	<b>99</b>	<b>189</b>	<b>87</b>	<b>105</b>	<b>963</b>	<b>1397</b>	<b>101</b>	<b>144</b>
Fe	BB	4176	16600	3140	5270	11000	11353	3820	8416
	OB	5070	9110	3400	8530	16520	32020	4450	12080
	KB	4500	14590	5993	10500	22020	20740	4500	10083
	Ort.	<b>4582</b>	<b>13433</b>	<b>4178</b>	<b>8100</b>	<b>16513</b>	<b>21371</b>	<b>4257</b>	<b>10193</b>
Ni	BB	10	18	6,15	6,34	11	15	8,30	10
	OB	9,95	7,72	9,97	4,80	26	161	8,02	21
	KB	10	7,22	10	6,59	19	71	10	9,05
	Ort.	<b>9,98</b>	<b>10</b>	<b>8,71</b>	<b>5,91</b>	<b>18</b>	<b>82</b>	<b>8,77</b>	<b>13</b>
Cu	BB	766	766	503	1197	645	317	287	892
	OB	374	827	606	856	688	1643	541	816
	KB	400	761	1460	1124	586	1307	400	958
	Ort.	<b>513</b>	<b>785</b>	<b>856</b>	<b>1059</b>	<b>640</b>	<b>1089</b>	<b>409</b>	<b>889</b>
Zn	BB	1060	766	1851	1276	816	1351	1193	802
	OB	1178	935	1702	1430	1173	1138	1370	1056
	KB	1077	863	1212	958	734	807	1077	1235
	Ort.	<b>1105</b>	<b>855</b>	<b>1588</b>	<b>1221</b>	<b>908</b>	<b>1099</b>	<b>1213</b>	<b>1031</b>
As	BB	214	246	186	135	447	298	180	231
	OB	223	210	215	210	325	326	174	225
	KB	227	248	224	189	320	278	227	239
	Ort.	<b>221</b>	<b>235</b>	<b>208</b>	<b>178</b>	<b>364</b>	<b>301</b>	<b>194</b>	<b>232</b>
Cd	BB	72	16	50	25	17	33	37	20
	OB	45	TE	53	TE	60	34	22	16
	KB	33	TE	23	TE	51	40	33	12
	Ort.	<b>50</b>	<b>16</b>	<b>42</b>	<b>25</b>	<b>42</b>	<b>35</b>	<b>30</b>	<b>16</b>
Pb	BB	TE	TE	TE	81	TE	TE	TE	TE
	OB	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	34
	KB	TE	37	TE	TE	TE	TE	TE	TE
	Ort.	TE	37	TE	81	TE	TE	TE	34



**Tablo 13.** Artvin ili istasyonlarından mevsimsel olarak toplanan deniz salyangozu kabuk örnekleri metal konsantrasyon sonuçları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ).

ARTVİN									
Element	Boy	Yaz		Sonbahar		Kış		İlkbahar	
		A1	A2	A1	A2	A1	A2	A1	A2
Cr	BB	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
	OB	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
	KB	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
	Ort.	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
Mn	BB	37	32	26	26	69	344	19	44
	OB	27	115	10	27	23	231	19	44
	KB	34	31	15	30	474	415	23	37
	Ort.	<b>33</b>	<b>59</b>	<b>17</b>	<b>28</b>	<b>189</b>	<b>330</b>	<b>20</b>	<b>42</b>
Fe	BB	1281	499	731	237	1897	2879	1333	392
	OB	1041	689	811	522	529	2787	829	819
	KB	1304	1572	1084	729	4277	3963	1032	821
	Ort.	<b>1209</b>	<b>920</b>	<b>875</b>	<b>496</b>	<b>2234</b>	<b>3210</b>	<b>1065</b>	<b>677</b>
Ni	BB	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
	OB	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
	KB	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
	Ort.	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
Cu	BB	31	12	57	13	51	17	37	15
	OB	25	8,07	52	18	25	14	32	16
	KB	25	17	52	18	27	20	29	15
	Ort.	<b>27</b>	<b>12</b>	<b>54</b>	<b>16</b>	<b>34</b>	<b>17</b>	<b>33</b>	<b>15</b>
Zn	BB	11	6,95	14	TE	15	12	13	10
	OB	12	TE	17	TE	TE	10	11	9,06
	KB	11	9,38	16	9,90	16	12	12	8,99
	Ort.	<b>11</b>	<b>8</b>	<b>16</b>	<b>9,9</b>	<b>16</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>9</b>
As	BB	1,67	TE	1,31	TE	2,04	TE	0,28	TE
	OB	0,89	TE	3,58	TE	TE	TE	TE	TE
	KB	4,9	TE	6,30	TE	0,79	TE	TE	TE
	Ort.	<b>2,48</b>	TE	<b>3,73</b>	TE	<b>1,41</b>	TE	<b>0,28</b>	TE
Pb	BB	8,99	TE	11	TE	9,11	TE	7,96	TE
	OB	7,20	TE	11	TE	TE	TE	9,61	TE
	KB	9,36	TE	11	TE	6,61	9,14	7,78	TE
	Ort.	<b>8,51</b>	TE	<b>11</b>	TE	<b>7,86</b>	<b>9,14</b>	<b>8,45</b>	TE

## 3.2. Deniz Salyangozu Yumuşak Doku Örneklerinin Değerlendirilmesi

### 3.2.1. Deniz Salyangozu Yumuşak Dokusunda Cr

Deniz salyangozu örneklerinde Cr konsantrasyonunun istasyonlara ve mevsimlere göre değişimine bakıldığında (Şekil 20) en yüksek konsantrasyonun 339  $\mu\text{gg}^{-1}$  ile Kasım ayında T1 istasyonunda olduğu görülmüştür. En düşük konsantrasyonun ise 27  $\mu\text{gg}^{-1}$  ile Mayıs ayında R1 istasyonunda olduğu gözlemlenmiştir. Tablo 14'te, Kruskal-Wallis testinin sonucuna göre Cr konsantrasyonlarındaki farklılıklar mevsimler arasında istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ( $p < 0,05$ ). Fakat istasyonlar arası farklılıklar önemli bulunmamıştır ( $p > 0,05$ ). Tablo 15'te, boylar arasındaki farklılıklar önemli bulunmamıştır ( $p > 0,05$ ).

**Tablo 14.** Deniz salyangozu yumuşak dokulardaki mevsimlere göre ortalama Cr konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ )

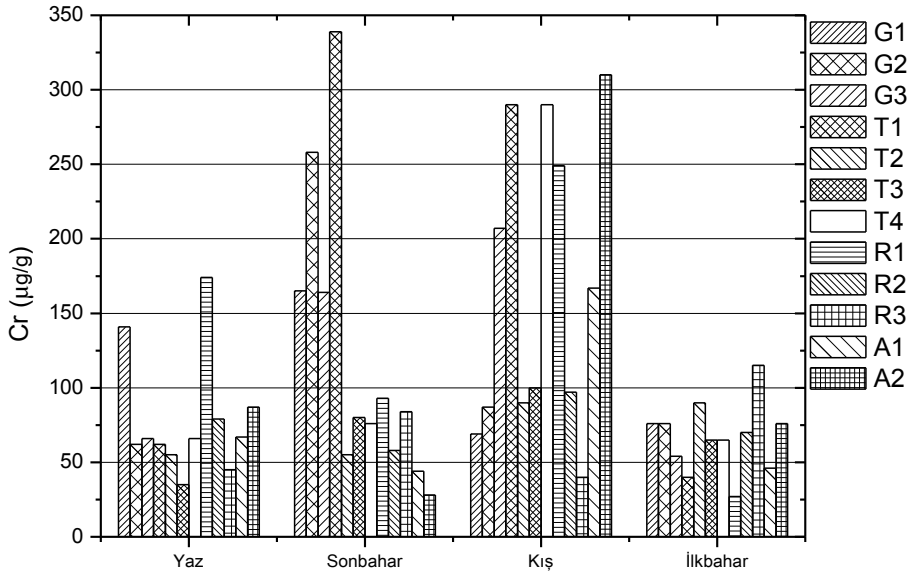
Mevsimler	C Cr Konsantrasyonları
Yaz	78 <sup>ab</sup>
Sonbahar	120 <sup>a</sup>
Kış	166 <sup>a</sup>
İlkbahar	67 <sup>b</sup>

<sup>a, b</sup> harfleri mevsimler arasındaki verilerde  $p < 0,05$  düzeyinde önemlidir.

**Tablo 15.** Deniz salyangozu yumuşak dokulardaki boylara göre ortalama Cr konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ )

Boylar	Cr Konsantrasyonları
Büyük Boy	89 <sup>a</sup>
Orta Boy	115 <sup>a</sup>
Küçük Boy	119 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> harfi mevsimler arasındaki verilerde  $p > 0,05$  düzeyinde önemlidir



**Şekil 20.** Deniz salyangozu yumuşak doku örneklerinde Cr konsantrasyon ortalamalarının istasyonlara ve mevsimlere göre değişimi

### 3.2.2. Deniz Salyangozu Yumuşak Dokusunda Mn

Deniz salyangozu örneklerinde Mn konsantrasyonunun istasyonlara ve mevsimlere göre değişimine bakıldığında (Şekil 21) en yüksek konsantrasyonun  $1397 \mu\text{g g}^{-1}$  ile Şubat ayında A2 istasyonunda olduğu görülmüştür. En düşük konsantrasyonun ise  $87 \mu\text{g g}^{-1}$  ile Kasım ayında A1 istasyonunda olduğu gözlemlenmiştir. Kruskal-Wallis testinin sonucuna göre Mn konsantrasyonlarındaki farklılıklar hem istasyonlar (G1-G2, G1-G3, G1-T1, G1-T2, G1-T3, G1-T4, G1-R2, G2-R2, G2-R3, G2-A1, T1-R1, T1-R2, T1-R3, T1-A1, T1-A2, T2-R1, T2-R2, T2-R3, T2-A1, T2-A2, T3-R1, T3-R2, T3-R3, T3-A1, T3-A2, T4-R1, T4-R2, T4-R3, T4-A1, T4-A2 ve R2-A2) arasında ve hem de Tablo 16'da mevsimler arasında istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ( $p < 0,05$ ). Tablo 17'de, boylar arasındaki farklılıklar önemli bulunmuştur ( $p < 0,05$ ).

**Tablo 16.** Deniz Salyangozu yumuşak dokulardaki mevsimlere göre ortalama Mn konsantrasyonları ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

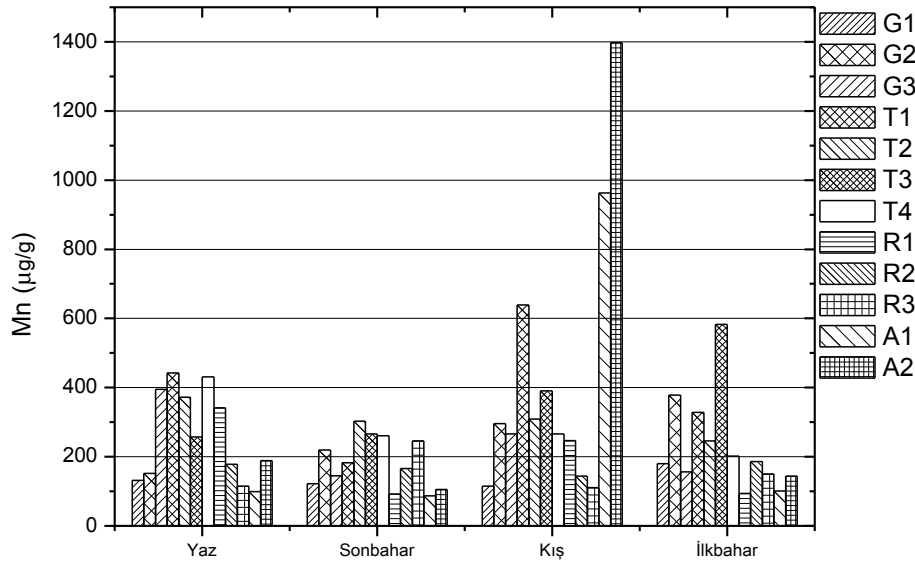
Mevsimler	Mn Konsantrasyonları
Yaz	259 <sup>ab</sup>
Sonbahar	183 <sup>b</sup>
Kış	429 <sup>a</sup>
İlkbahar	229 <sup>b</sup>

<sup>a,b</sup> harfleri mevsimler arasındaki verilerde  $p < 0,05$  düzeyinde önemlidir.

**Tablo 17.** Deniz Salyangozu yumuşak dokulardaki boylara göre ortalama Mn konsantrasyonları ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

Boylar	Mn Konsantrasyonları
Büyük Boy	177 <sup>a</sup>
Orta Boy	260 <sup>b</sup>
Küçük Boy	386 <sup>b</sup>

<sup>a,b</sup> harfleri mevsimler arasındaki verilerde  $p < 0,05$  düzeyinde önemlidir.



**Şekil 21.** Deniz salyangozu yumuşak doku örneklerinde Mn konsantrasyon ortalamalarının istasyonlara ve mevsimlere göre değişimi

### 3.2.3. Deniz Salyangozu Yumuşak Dokusunda Fe

Deniz salyangozu örneklerinde Fe konsantrasyonunun istasyonlara ve mevsimlere göre değişimine bakıldığında (Şekil 22) en yüksek konsantrasyonun 26287  $\mu\text{gg}^{-1}$  ile Şubat ayında T1 istasyonunda olduğu görülmüştür. En düşük konsantrasyonun ise 3313  $\mu\text{gg}^{-1}$  ile Şubat ayında R3 istasyonunda olduğu gözlemlenmiştir. Tablo 18’de, Kruskal-Wallis testinin sonucuna göre Fe konsantrasyonlarındaki mevsimler arasındaki farklılıklar istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ( $p < 0,05$ ). Fakat istasyonlar arası farklılıklar önemli bulunmamıştır ( $p > 0,05$ ). Tablo 19’da, boylar arasındaki farklılıklar önemli bulunmamıştır ( $p > 0,05$ ).

**Tablo 18.** Deniz salyangozu yumuşak dokulardaki mevsimlere göre ortalama Fe konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ )

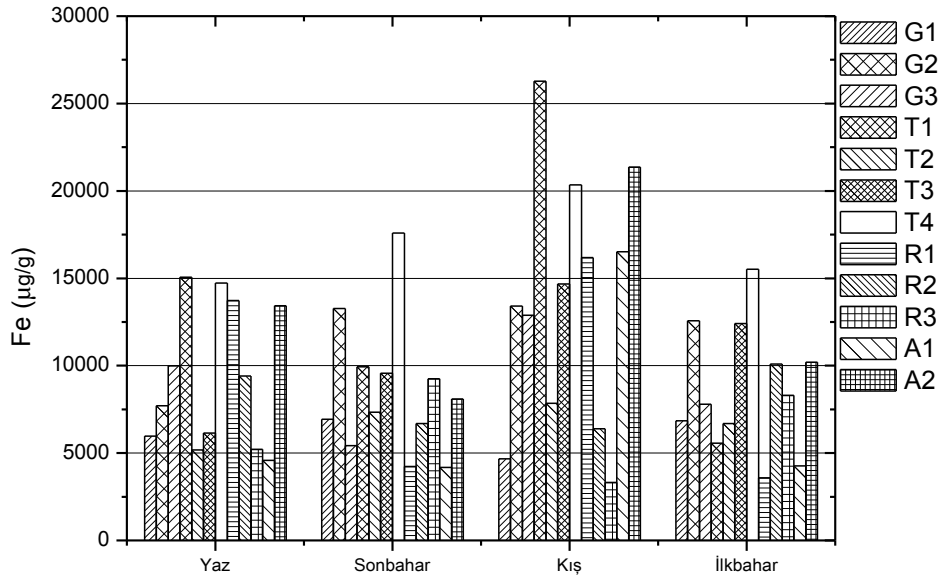
Mevsimler	Fe Konsantrasyonları
Yaz	9262 <sup>ab</sup>
Sonbahar	8542 <sup>a</sup>
Kış	13657 <sup>b</sup>
İlkbahar	8643 <sup>ab</sup>

<sup>a,b</sup> harfleri mevsimler arasındaki verilerde  $p < 0,05$  düzeyinde önemlidir.

**Tablo 19.** Deniz salyangozu yumuşak dokulardaki boylara göre ortalama Fe konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ )

Boylar	Fe Konsantrasyonları
Büyük Boy	8639 <sup>a</sup>
Orta Boy	10060 <sup>a</sup>
Küçük Boy	11382 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> harfi mevsimler arasındaki verilerde  $p > 0,05$  düzeyinde önemlidir.



**Şekil 22.** Deniz salyangozu yumuşak doku örneklerinde Fe konsantrasyon ortalamalarının istasyonlara ve mevsimlere göre değişimi

### 3.2.4. Deniz Salyangozu Yumuşak Dokusunda Ni

Deniz salyangozu örneklerinde Ni konsantrasyonunun istasyonlara ve mevsimlere göre değişimine bakıldığında (Şekil 23) en yüksek konsantrasyonun  $82 \mu\text{g}^{-1}$  ile Şubat ayında A2 istasyonunda olduğu görülmüştür. En düşük konsantrasyonun ise  $5,04 \mu\text{g}^{-1}$  ile Şubat ayında R3 istasyonunda olduğu gözlemlenmiştir. Kruskal-Wallis testinin sonucuna göre Ni konsantrasyonlarındaki farklılıklar hem istasyonlar (G1-T2, G1-R3, G1-A1, G2-T2, G2-T3, G2-R1, G2-R2, G2-R3, G2-A2, G3-T2, G3-T3, G3-R1, G3-R2, G3-R3, G3-A2, T1-T2, T1-T3, T1-R1, T1-R2, T1-R3, T1-A2 ve T4-R3) arasında ve hem de Tablo 20’de mevsimler arasında istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ( $p < 0,05$ ). Tablo 21’de, boylar arasındaki farklılıklar önemli bulunmamıştır ( $p > 0,05$ ).

**Tablo 20.** Deniz salyangozu yumuşak dokularındaki mevsimlere göre ortalama Ni konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ )

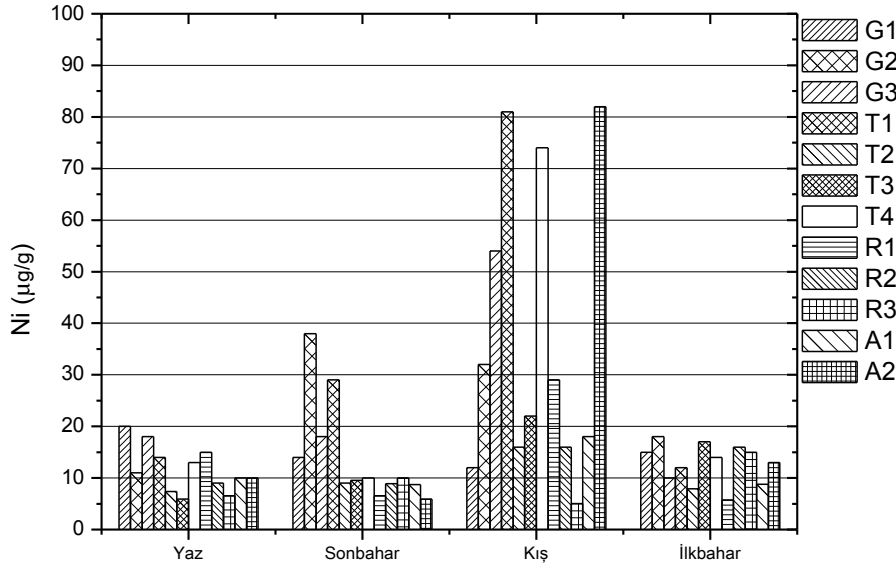
Mevsimler	Ni Konsantrasyonları
Yaz	12 <sup>a</sup>
Sonbahar	14 <sup>a</sup>
Kış	37 <sup>b</sup>
İlkbahar	13 <sup>a</sup>

<sup>a,b</sup> harfleri mevsimler arasındaki verilerde  $p < 0,05$  düzeyinde önemlidir.

**Tablo 21.** Deniz salyangozu yumuşak dokularındaki boylara göre ortalama Ni konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ )

Boylar	Ni Konsantrasyonları
Büyük Boy	14 <sup>a</sup>
Orta Boy	23 <sup>a</sup>
Küçük Boy	19 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> harfi mevsimler arasındaki verilerde  $p > 0,05$  düzeyinde önemlidir.



**Şekil 23.** Deniz salyangozu yumuşak doku örneklerinde Ni konsantrasyon ortalamalarının istasyonlara ve mevsimlere göre değişimi

### 3.2.5. Deniz Salyangozu Yumuşak Dokusunda Cu

Deniz salyangozu örneklerinde Cu konsantrasyonunun istasyonlara ve mevsimlere göre değişimine bakıldığında (Şekil 24) en yüksek konsantrasyonun 2874  $\mu\text{gg}^{-1}$  ile Mayıs ayında T4 istasyonunda olduğu görülmüştür. En düşük konsantrasyonun ise 373  $\mu\text{gg}^{-1}$  ile Kasım ayında G1 istasyonunda olduğu gözlemlenmiştir. Kruskal-Wallis testinin sonucuna göre Cu konsantrasyonlarındaki farklılıklar istasyonlar (G2-R2, G2-R3, G3-A1, T1-R2, T1-R3, T2-T3, T2-R2, T2-R3, T2-A2, T3-A1, R1-R2, R1-R3, R2-A1, R3-A1, A1-A2, T4-R2, ve T4-R3) arasında istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ( $p < 0,05$ ). Fakat Tablo 22’de mevsimler arası farklılıklar önemli bulunmamıştır ( $p > 0,05$ ). Tablo 23’te boylar arasındaki farklılıklar önemli bulunmamıştır ( $p > 0,05$ ).

**Tablo 22.** Deniz salyangozu yumuşak dokulardaki mevsimlere göre ortalama Cu konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ )

Mevsimler	Cu Konsantrasyonları
Yaz	581 <sup>a</sup>
Sonbahar	709 <sup>a</sup>
Kış	1015 <sup>a</sup>
İlkbahar	918 <sup>a</sup>

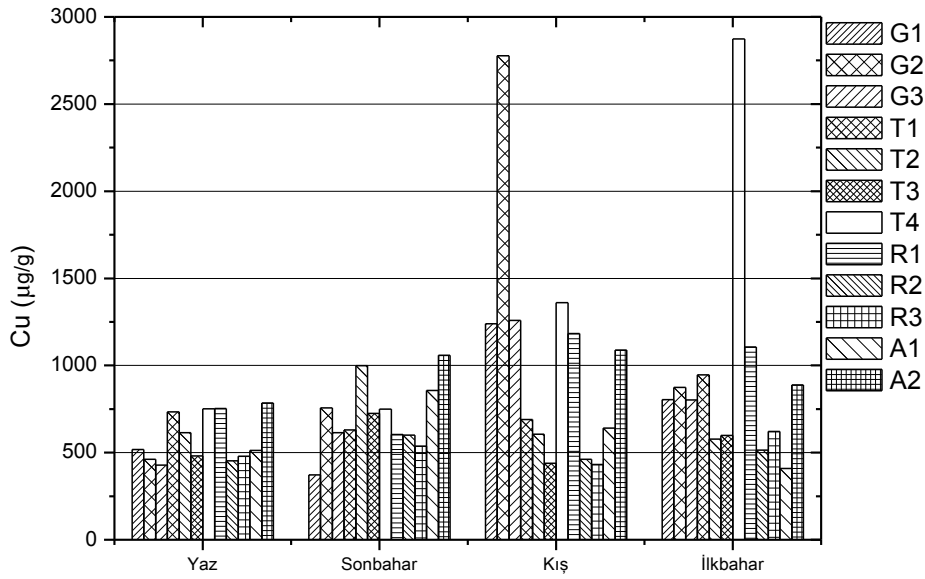
<sup>a</sup> harfi mevsimler arasındaki verilerde  $p > 0,05$  düzeyinde önemlidir.

**Tablo 23.** Deniz salyangozu yumuşak dokulardaki boylara göre ortalama Cu konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ )

Boylar	Cu Konsantrasyonları
Büyük Boy	788 <sup>a</sup>
Orta Boy	841 <sup>a</sup>
Küçük Boy	786 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> harfi mevsimler arasındaki verilerde  $p > 0,05$  düzeyinde önemlidir.





**Şekil 24.** Deniz salyangozu yumuşak doku örneklerinde Cu konsantrasyon ortalamalarının istasyonlara ve mevsimlere göre değişimi

### 3.2.6. Deniz Salyangozu Yumuşak Dokusunda Zn

Deniz salyangozu örneklerinde Zn konsantrasyonunun istasyonlara ve mevsimlere göre değişimine bakıldığında (Şekil 25) en yüksek konsantrasyonun  $2068 \mu\text{g g}^{-1}$  ile Kasım ayında T2 istasyonunda olduğu görülmüştür. En düşük konsantrasyonun ise  $689 \mu\text{g g}^{-1}$  ile Şubat ayında T3 istasyonunda olduğu gözlemlenmiştir. ANOVA testinin sonucuna göre Zn konsantrasyonlarındaki farklılıklar hem istasyonlar (G1-G2, G1-T2, G1-T3, G1-T4, G1-R2, G1-R3, G1-A1, G1-A2, G2-G3, G2-T2, G2-R1, G3-T2, G3-R1, T1-T2, T1-T3, T1-R1, T2-T3, T2-R1, T2-R2, T2-R3, T2-A1, T2-A2, T3-R1, T4-R1, R1-R2, R1-R3 ve R1-A1) arasında ve hem de Tablo 24'te mevsimler arasında istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ( $p < 0,05$ ). Tablo 25'te, boylar arasındaki farklılıklar önemli bulunmamıştır ( $p > 0,05$ ).

**Tablo 24.** Deniz salyangozu yumuşak dokulardaki mevsimlere göre ortalama Zn konsantrasyonları ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

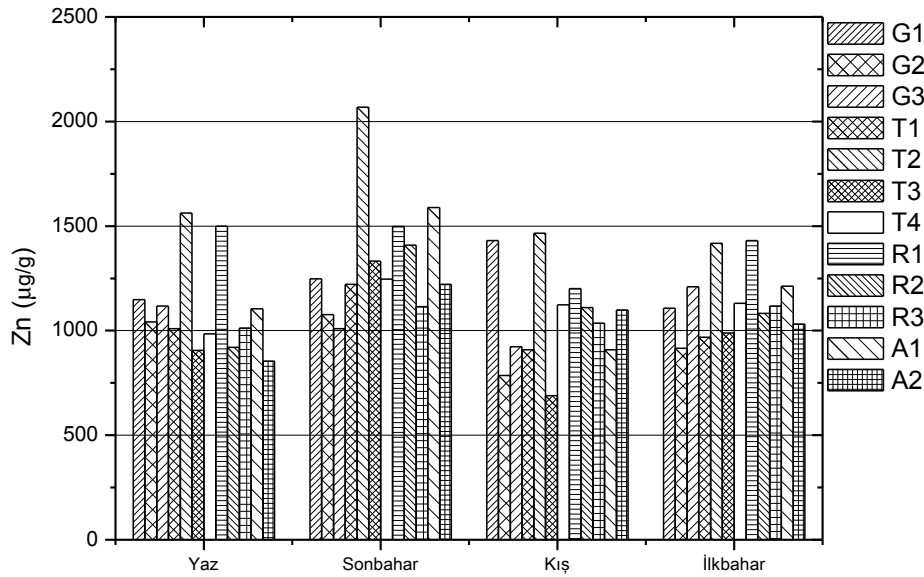
Mevsimler	Zn Konsantrasyonları
Yaz	1097 <sup>a</sup>
Sonbahar	1336 <sup>b</sup>
Kış	1057 <sup>a</sup>
İlkbahar	1135 <sup>a</sup>

<sup>a,b</sup> harfleri mevsimler arasındaki verilerde  $p < 0,05$  düzeyinde önemlidir.

**Tablo 25.** Deniz salyangozu yumuşak dokulardaki boylara göre ortalama Zn konsantrasyonları ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

Boylar	Zn Konsantrasyonları
Büyük Boy	1098 <sup>a</sup>
Orta Boy	1203 <sup>a</sup>
Küçük Boy	1166 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> harfi mevsimler arasındaki verilerde  $p > 0,05$  düzeyinde önemlidir.



**Şekil 25.** Deniz salyangozu yumuşak doku örneklerinde Zn konsantrasyon ortalamalarının istasyonlara ve mevsimlere göre değişimi

### 3.2.7. Deniz Salyangozu Yumuşak Dokusunda As

Deniz salyangozu örneklerinde As konsantrasyonunun istasyonlara ve mevsimlere göre değişimine bakıldığında (Şekil 26) en yüksek konsantrasyonun 374  $\mu\text{gg}^{-1}$  ile Mayıs ayında T4 istasyonunda olduğu görülmüştür. En düşük konsantrasyonun ise 80  $\mu\text{gg}^{-1}$  ile Mayıs ayında T2 istasyonunda olduğu gözlemlenmiştir. ANOVA testinin sonucuna göre As konsantrasyonlarındaki hem istasyonlar hem de mevsimler (Tablo 26) arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmamıştır ( $p>0,05$ ). Tablo 27’de, boylar arasındaki farklılıklar önemli bulunmuştur ( $p<0,05$ ).

**Tablo 26.** Deniz salyangozu yumuşak dokulardaki mevsimlere göre ortalama As konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ )

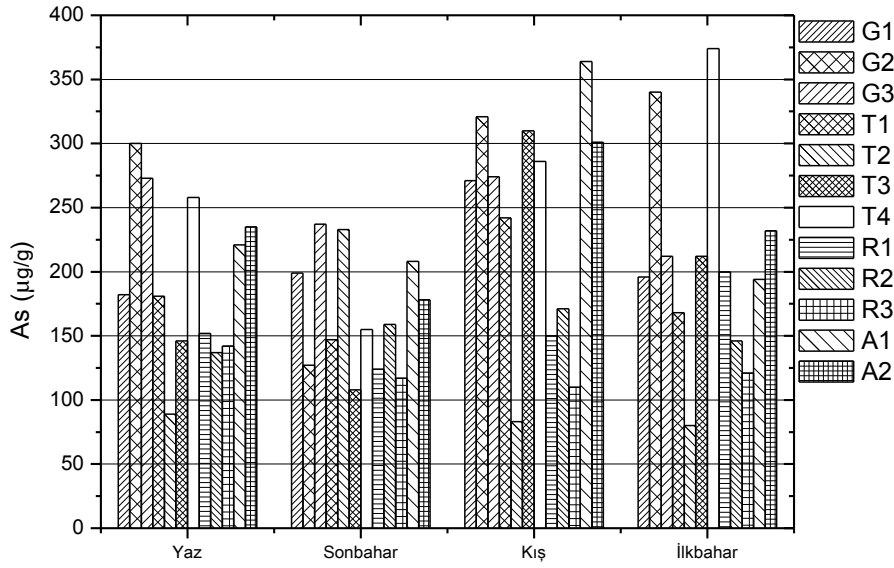
Mevsimler	As Konsantrasyonları
Yaz	193 <sup>a</sup>
Sonbahar	165 <sup>a</sup>
Kış	240 <sup>a</sup>
İlkbahar	206 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> harfi mevsimler arasındaki verilerde  $p> 0,05$  düzeyinde önemlidir.

**Tablo 27.** Deniz salyangozu yumuşak dokulardaki boylara göre ortalama As konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ )

Boylar	As Konsantrasyonları
Büyük Boy	233 <sup>c</sup>
Orta Boy	199 <sup>bc</sup>
Küçük Boy	173 <sup>ab</sup>

<sup>a</sup> harfi mevsimler arasındaki verilerde  $p< 0,05$  düzeyinde önemlidir.



**Şekil 26.** Deniz salyangozu yumuşak doku örneklerinde As konsantrasyon ortalamalarının istasyonlara ve mevsimlere göre değişimi

### 3.2.8. Deniz Salyangozu Yumuşak Dokusunda Cd

Deniz salyangozu örneklerinde Cd konsantrasyonunun istasyonlara ve mevsimlere göre değişimine bakıldığında (Şekil 27) en yüksek konsantrasyonun  $123 \mu\text{g}^{-1}$  ile Temmuz ayında G2 istasyonunda olduğu görülmüştür. En düşük konsantrasyonun ise  $10 \mu\text{g}^{-1}$  ile Mayıs ayında T2 istasyonunda olduğu gözlemlenmiştir. Kruskal-Wallis testinin sonucuna Cd konsantrasyonlarındaki farklılıklar istasyonlar (G1-G2, G1-T2, G2-T1, G2-T2, G2-T3, G2-T4, G2-R1, G2-R2, G2-R3, G2-A1, G2-A2, G3-T1, G3-T2, G3-T3, G3-R2, G3-R3, G3-A1, T1-A2, T2-T4, T2-R1, T2-R2, T2-A2, T3-R1, T3-A2, R1-R2, R1-R3, R1-A1, R2-A2, R3-A2 ve R1-A2) arasında istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ( $p < 0,05$ ), fakat Tablo 28’de mevsimler arası farklılıklar önemli bulunmamıştır ( $p > 0,05$ ). Tablo 29’da, boylar arasındaki farklılıklar önemli bulunmuştur ( $p < 0,05$ ).

**Tablo 28.** Deniz salyangozu yumuşak dokularındaki mevsimlere göre ortalama Cd konsantrasyonları ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

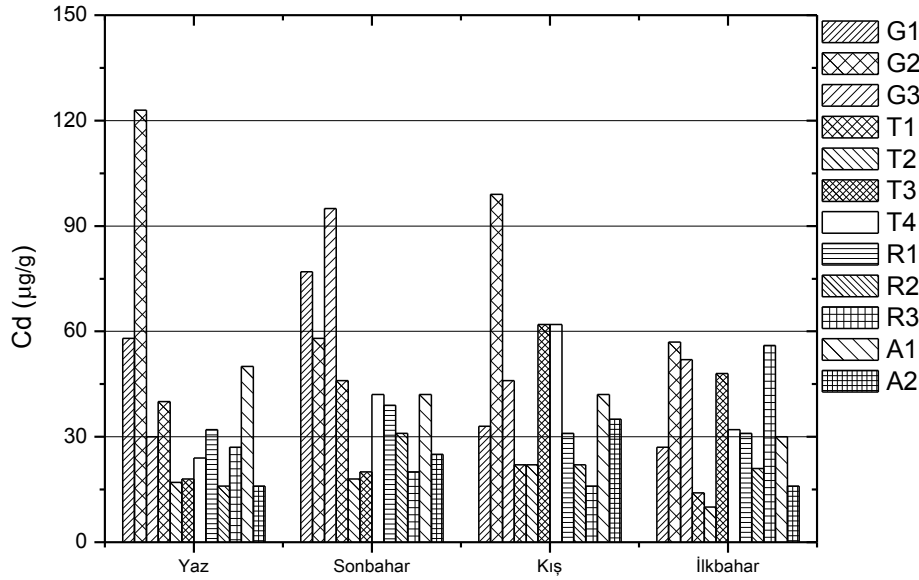
Mevsimler	Cd Konsantrasyonları
Yaz	38 <sup>a</sup>
Sonbahar	43 <sup>a</sup>
Kış	41 <sup>a</sup>
İlkbahar	33 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> harfi mevsimler arasındaki verilerde  $p > 0,05$  düzeyinde önemlidir.

**Tablo 29.** Deniz salyangozu yumuşak dokularındaki boylara göre ortalama Cd konsantrasyonları ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

Boylar	Cd Konsantrasyonları
Büyük Boy	55 <sup>a</sup>
Orta Boy	35 <sup>a</sup>
Küçük Boy	28 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> harfi mevsimler arasındaki verilerde  $p > 0,05$  düzeyinde önemlidir.



**Şekil 27.** Deniz salyangozu yumuşak doku örneklerinde Cd konsantrasyon ortalamalarının istasyonlara ve mevsimlere göre değişimi

### 3.2.9. Deniz Salyangozu Yumuşak Dokusunda Pb

Deniz salyangozu örneklerinde Pb konsantrasyonunun istasyonlara ve mevsimlere göre değişimine bakıldığında (Şekil 28) en yüksek konsantrasyonun 695  $\mu\text{gg}^{-1}$  ile Kasım ayında T2 istasyonunda olduğu görülmüştür. En düşük konsantrasyonun ise 32  $\mu\text{gg}^{-1}$  ile Şubat ayında T4 istasyonunda olduğu gözlemlenmiştir. Kruskal-Wallis testinin sonucuna göre Pb konsantrasyonlarındaki farklılıklar hem istasyonlar (G2-T1, G2-T2, G2-T3, G2-R3, G2-A2, G3-T1, G3-T2, G3-T3, G3-R3, G3-A2, T1-T2, T2-T3, T2-T4, T2-R1, T2-R3, T2-A2, T3-T4 ve T4-A2) arasında ve hem de Tablo 30'da mevsimler arasında istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ( $p < 0,05$ ). Tablo 31'de, boylar arasındaki farklılıklar önemli bulunmamıştır ( $p > 0,05$ ).

**Tablo 30.** Deniz salyangozu yumuşak dokulardaki mevsimlere göre ortalama Pb konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ )

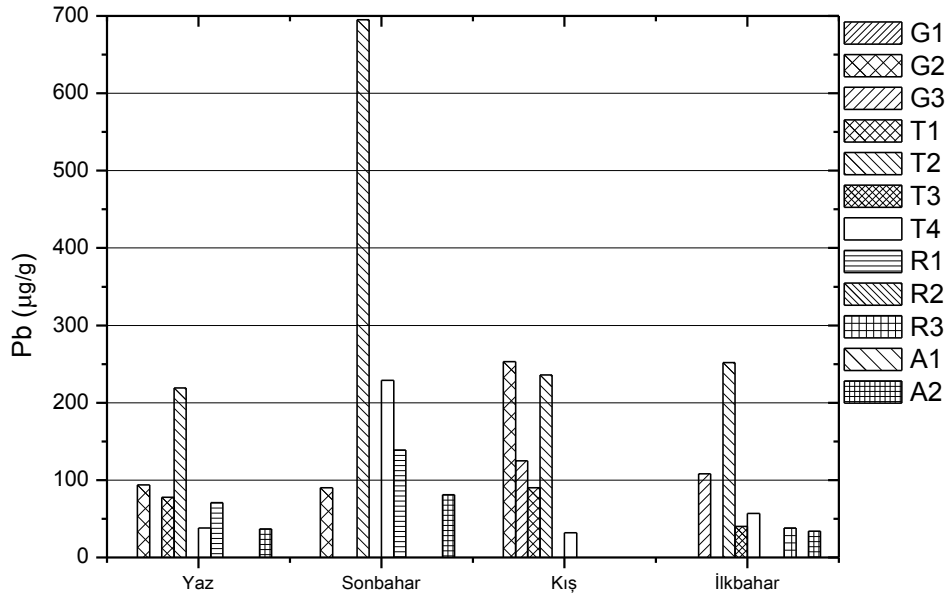
Mevsimler	Pb Konsantrasyonları
Yaz	90 <sup>a</sup>
Sonbahar	248 <sup>ab</sup>
Kış	132 <sup>a</sup>
İlkbahar	88 <sup>a</sup>

<sup>a,b</sup> harfleri mevsimler arasındaki verilerde  $p < 0,05$  düzeyinde önemlidir.

**Tablo 31.** Deniz salyangozu yumuşak dokulardaki boylara göre ortalama Pb konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ )

Boylar	Pb Konsantrasyonları
Büyük Boy	136 <sup>a</sup>
Orta Boy	119 <sup>a</sup>
Küçük Boy	184 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> harfi mevsimler arasındaki verilerde  $p > 0,05$  düzeyinde önemlidir.



**Şekil 28.** Deniz salyangozu yumuşak doku örneklerinde Pb konsantrasyon ortalamalarının istasyonlara ve mevsimlere göre değişimi

### 3.3. Deniz Salyangozu Kabuk Örneklerinin Değerlendirilmesi

#### 3.3.1. Deniz Salyangozu Kabuklarında Mn

Deniz salyangozu kabuk örneklerinde Mn konsantrasyon ortalamalarının istasyonlara ve mevsimlere göre değişimine bakıldığında (Şekil 29) en yüksek konsantrasyonun  $330 \mu\text{g g}^{-1}$  ile Şubat ayında A2 istasyonunda olduğu görülmüştür. En düşük konsantrasyonun ise  $17 \mu\text{g g}^{-1}$  ile Kasım ayında A1 istasyonunda olduğu gözlemlenmiştir. Kruskal-Wallis testinin sonucuna göre Mn konsantrasyonlarındaki hem istasyonlar (G1-T1, G1-T2, G1-T3, G1-T4, G1-A2, G2-R1, G2-R3, G3-R1, G3-R3, G3-A1, T1-T4, T1-R1, T1-R2, T1-R3, T1-A1, T2-T4, T2-R1, T2-R2, T2-R3, T2-A1, T3-R1, T3-R2, T3-R3, T3-A1, T4-R2, T4-R3, T4-A1, R1-A2, R3-A2 ve A1-A2) hem de mevsimler (Tablo 32) arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ( $p < 0,05$ ). Tablo 33'te, boylar arasındaki farklılıklar ise önemli bulunmamıştır ( $p > 0,05$ ).

**Tablo 32.** Deniz salyangozu kabuklarındaki mevsimlere göre ortalama Mn konsantrasyonları ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

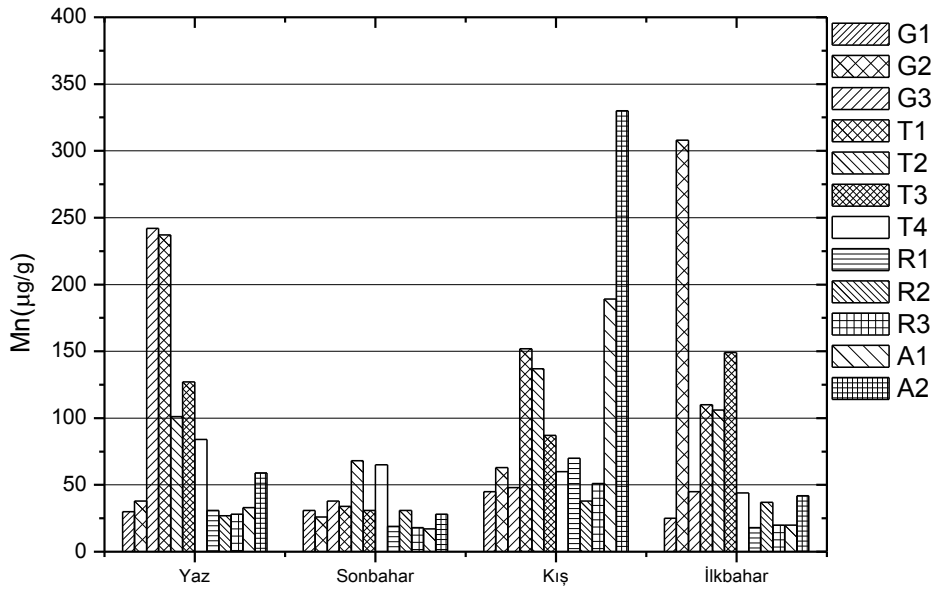
Mevsimler	Mn Konsantrasyonları
Yaz	86 <sup>ab</sup>
Sonbahar	33 <sup>ac</sup>
Kış	105 <sup>a</sup>
İlkbahar	77 <sup>b</sup>

<sup>a, b, c</sup> harfleri mevsimler arasındaki verilerde  $p < 0,05$  düzeyinde önemlidir.

**Tablo 33.** Deniz salyangozu kabuklarındaki boylara göre ortalama Mn konsantrasyonları ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

Boylar	Mn Konsantrasyonları
Büyük Boy	80 <sup>a</sup>
Orta Boy	75 <sup>a</sup>
Küçük Boy	72 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> harfi mevsimler arasındaki verilerde  $p > 0,05$  düzeyinde önemlidir.



**Şekil 29.** Deniz salyangozu kabuk örneklerinde Mn konsantrasyon ortalamalarının istasyonlara ve mevsimlere göre değişimi



### 3.3.2. Deniz Salyangozu Kabuklarında Fe

Deniz salyangozu kabuk örneklerinde Fe konsantrasyon ortalamalarının istasyonlara ve mevsimlere göre değişimine bakıldığında (Şekil 30) en yüksek konsantrasyonun  $3266 \mu\text{gg}^{-1}$  ile Şubat ayında R1 istasyonunda olduğu görülmüştür. En düşük konsantrasyonun ise  $327 \mu\text{gg}^{-1}$  ile Kasım ayında R3 istasyonunda olduğu gözlemlenmiştir. Kruskal-Wallis testinin sonucuna göre Fe konsantrasyonlarındaki hem mevsimler (Tablo 34) hem de istasyonlar (G1-T1, G1-T3, G1-T4, G1-R2, G2-T1, G2-T4, G2-R1, G2-R3, G3-T1, G3-T4, G3-R1, G3-R3, T1-T2, T1-R1, T1-R3, T1-A1, T2-T4, T2-R1, T2-R3, T3-T4, T3-R1, T3-R3, T4-R1, T4-R2, T4-R3, T4-A1, T4-A2, R1-R2, R1-A1, R2-R3 ve R3-A1) arasındaki farklılıklar istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ( $p < 0,05$ ). Tablo 35'te, boylar arasındaki farklılıklar önemli bulunmamıştır ( $p > 0,05$ ).

**Tablo 34.** Deniz salyangozu kabuklarındaki mevsimlere göre ortalama Fe konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ )

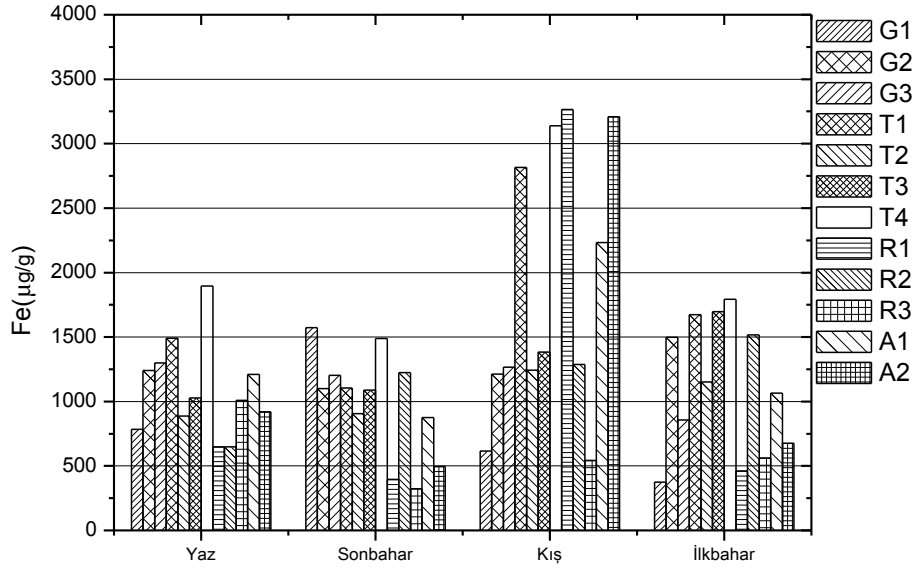
Mevsimler	Fe Konsantrasyonları
Yaz	1096 <sup>a</sup>
Sonbahar	981 <sup>a</sup>
Kış	1851 <sup>b</sup>
İlkbahar	1110 <sup>a</sup>

<sup>a,b</sup> harfleri mevsimler arasındaki verilerde  $p < 0,05$  düzeyinde önemlidir.

**Tablo 35.** Deniz salyangozu kabuklarındaki boylara göre ortalama Fe konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ )

Boylar	Fe Konsantrasyonları
Büyük Boy	1190 <sup>a</sup>
Orta Boy	1207 <sup>a</sup>
Küçük Boy	1350 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> harfi mevsimler arasındaki verilerde  $p > 0,05$  düzeyinde önemlidir.



**Şekil 30.** Deniz salyangozu kabuk örneklerinde Fe konsantrasyon ortalamalarının istasyonlara ve mevsimlere göre değişimi

### 3.3.3. Deniz Salyangozu Kabuklarında Cu

Deniz salyangozu kabuk örneklerinde Cu konsantrasyon ortalamalarının istasyonlara ve mevsimlere göre değişimine bakıldığında (Şekil 31) en yüksek konsantrasyonun  $92 \mu\text{g g}^{-1}$  ile Şubat ayında T4 istasyonunda olduğu görülmüştür. En düşük konsantrasyonun ise  $10 \mu\text{g g}^{-1}$  ile Kasım ayında R3 istasyonunda olduğu gözlemlenmiştir. Kruskal-Wallis testinin sonucuna göre Cu konsantrasyonlarındaki hem istasyonlar (G1-G3, G1-T1, G1-T2, G1-T4, G1-R1, G1-A1, G1-A2, G2-T2, G2-T4, G2-R1, G2-A1, G3-T2, G3-T4, G3-A1, T1-T4, T1-A1, T2-T3, T2-T4, T2-A1, T2-A2, T3-T4, T3-R1, T3-A1, T4-R1, T4-R2, T4-R3, T4-A2, R1-R2, R1-A1, R2-A1 ve A1-A2) hem de mevsimler (Tablo 36) arasındaki farklılıklar istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ( $p < 0,05$ ). Tablo 37’de, boylar arasındaki farklılıklar önemli bulunmamıştır ( $p > 0,05$ ).

**Tablo 36.** Deniz salyangozu kabuklarındaki mevsimlere göre ortalama Cu konsantrasyonları ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

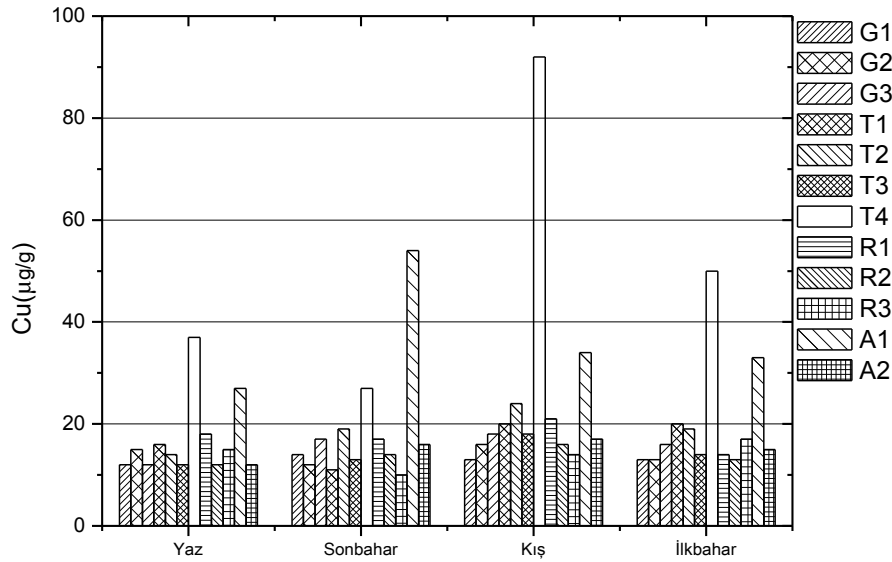
Mevsimler	Cu Konsantrasyonları
Yaz	16 <sup>a</sup>
Sonbahar	18 <sup>a</sup>
Kış	25 <sup>b</sup>
İlkbahar	19 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> harfi mevsimler arasındaki verilerde  $p < 0,05$  düzeyinde önemlidir.

**Tablo 37.** Deniz salyangozu kabuklarındaki boylara göre ortalama Cu konsantrasyonları ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

Boylar	Cu Konsantrasyonları
Büyük Boy	21 <sup>a</sup>
Orta Boy	20 <sup>a</sup>
Küçük Boy	20 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> harfi mevsimler arasındaki verilerde  $p > 0,05$  düzeyinde önemlidir.



**Şekil 31.** Deniz salyangozu kabuk örneklerinde Cu konsantrasyon ortalamalarının istasyonlara ve mevsimlere göre değişimi

### 3.3.4. Deniz Salyangozu Kabuklarında Zn

Deniz salyangozu kabuk örneklerinde Zn konsantrasyon ortalamalarının istasyonlara ve mevsimlere göre değişimine bakıldığında (Şekil 32) en yüksek konsantrasyonun  $55 \mu\text{gg}^{-1}$  ile Kasım ayında T2 istasyonunda olduğu görülmüştür. En düşük konsantrasyonun ise  $8 \mu\text{gg}^{-1}$  ile Kasım ayında R3 istasyonunda ve Temmuz ayında A2 istasyonunda olduğu gözlemlenmiştir. Kruskal-Wallis testinin sonucuna göre Zn konsantrasyonlarında mevsimler arasında farklar görülmüştür (Tablo 38). İstasyonlar arasında ise; G1-G2, G1-G3, G1-T1, G1-T3, G1-R2, G2-G3, G2-T1, G2-T3, G2-R2, G2-A1, G3-T1, G3-T3, G3-R2, G3-A1, T1-T3, T1-R1, T1-R2, T1-A1, T3-R2, T3-A1, T3-A2, T4-R1 ve R3-A2 istasyonları hariç diğer tüm istasyonlar arasındaki farklılıklar istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ( $p < 0,05$ ). Tablo 39’da, boylar arasındaki farklılıklar önemli bulunmamıştır ( $p > 0,05$ ).

**Tablo 38.** Deniz salyangozu kabuklarındaki mevsimlere göre ortalama Zn konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ )

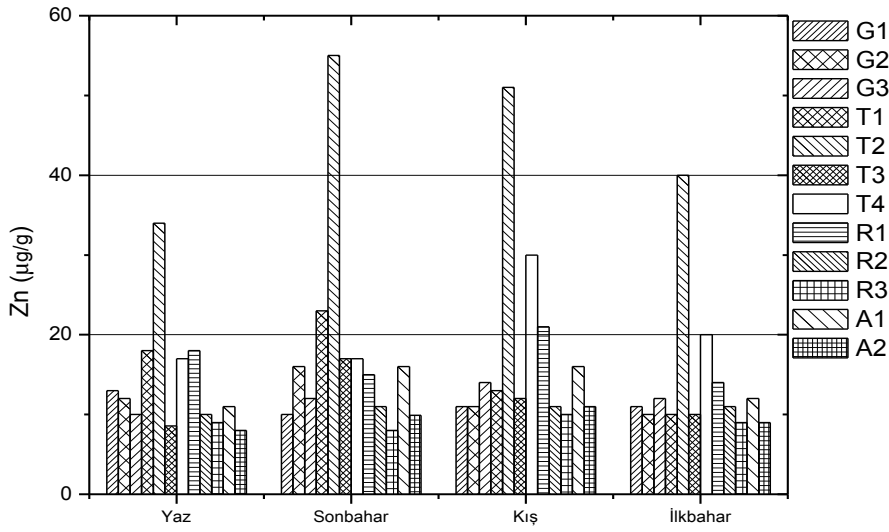
Mevsimler	Zn Konsantrasyonları
Yaz	14 <sup>a</sup>
Sonbahar	17 <sup>b</sup>
Kış	17 <sup>b</sup>
İlkbahar	14 <sup>a</sup>

<sup>a,b</sup> harfleri mevsimler arasındaki verilerde  $p < 0,05$  düzeyinde önemlidir.

**Tablo 39.** Deniz salyangozu kabuklarındaki boylara göre ortalama Zn konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ )

Boylar	Zn Konsantrasyonları
Büyük Boy	16 <sup>a</sup>
Orta Boy	16 <sup>a</sup>
Küçük Boy	15 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> harfi mevsimler arasındaki verilerde  $p > 0,05$  düzeyinde önemlidir.



**Şekil 32.** Deniz salyangozu kabuk örneklerinde Zn konsantrasyon ortalamalarının istasyonlara ve mevsimlere göre değişimi

### 3.3.5. Deniz Salyangozu Kabuklarında As

Deniz salyangozu kabuk örneklerinde As konsantrasyon ortalamalarının istasyonlara ve mevsimlere göre değişimine bakıldığında (Şekil 33) en yüksek konsantrasyonun  $4,2 \mu\text{g g}^{-1}$  ile Kasım ayında T1 istasyonunda olduğu görülmüştür. En düşük konsantrasyonun ise  $0,28 \mu\text{g g}^{-1}$  ile Mayıs ayında A1 istasyonunda olduğu gözlemlenmiştir. ANOVA testinin sonucuna göre As konsantrasyonlarındaki hem istasyonlar hem de mevsimler (Tablo 40) arasındaki farklılıklar istatistiksel açıdan önemli bulunmamıştır ( $p>0,05$ ). Tablo 41’de, boylar arasındaki farklılıklar önemli bulunmamıştır ( $p>0,05$ ).

**Tablo 40.** Deniz salyangozu kabuklarındaki mevsimlere göre ortalama As konsantrasyonları ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

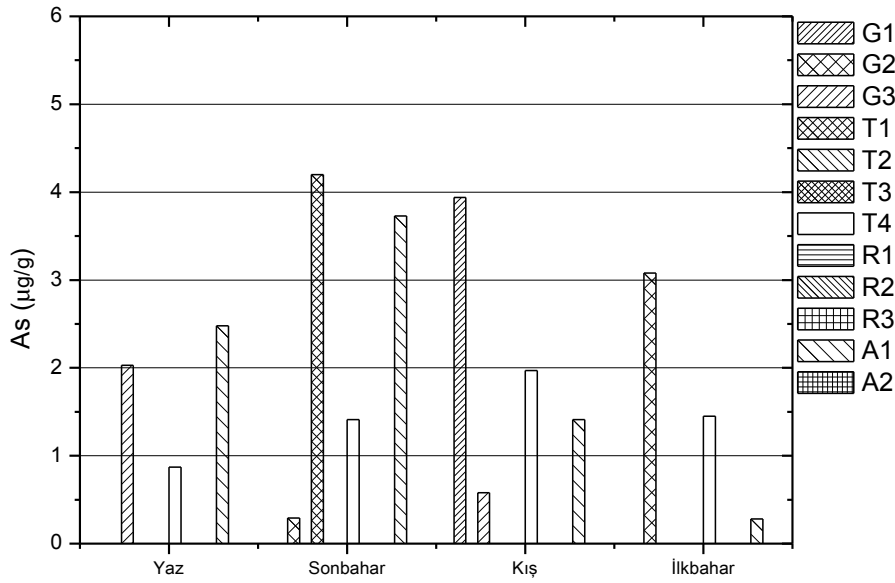
Mevsimler	As Konsantrasyonları
Yaz	1,80 <sup>a</sup>
Sonbahar	2,41 <sup>a</sup>
Kış	1,98 <sup>a</sup>
İlkbahar	1,60 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> harfi mevsimler arasındaki verilerde  $p > 0,05$  düzeyinde önemlidir.

**Tablo 41.** Deniz salyangozu kabuklarındaki boylara göre ortalama As konsantrasyonları ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

Boylar	As Konsantrasyonları
Büyük Boy	2 <sup>a</sup>
Orta Boy	2 <sup>a</sup>
Küçük Boy	2 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> harfi mevsimler arasındaki verilerde  $p > 0,05$  düzeyinde önemlidir.



**Şekil 33.** Deniz salyangozu kabuk örneklerinde As konsantrasyon ortalamalarının istasyonlara ve mevsimlere göre değişimi

### 3.3.6. Deniz Salyangozu Kabuklarında Pb

Deniz salyangozu kabuk örneklerinde Pb konsantrasyon ortalamalarının istasyonlara ve mevsimlere göre değişimine bakıldığında (Şekil 34) en yüksek konsantrasyonun  $75 \mu\text{gg}^{-1}$  ile Kasım ayında T2 istasyonunda olduğu görülmüştür. En düşük konsantrasyonun ise  $7,86 \mu\text{gg}^{-1}$  ile Şubat ayında A1 istasyonunda olduğu gözlemlenmiştir. Tablo 42’de, Kruskal-Wallis testinin sonucuna göre istatistiksel olarak Pb konsantrasyonlarındaki farklılıklar mevsimler arasında istatistiksel açıdan önemli bulunmamıştır ( $p>0,05$ ). Fakat istasyonlar arasındaki farklılıklar (G2-T2, G2-R3, G3-T2, G3-T3, G3-R3, G3-A2, T1-T2, T1-T4, T1-R3, T1-A1, T2-T3, T2-T4, T2-R3, T2-A1, T2-A2, T3-T4, T3-A1, T4-R3, T4-A2, R3-A1 ve A1-A2) önemli bulunmuştur ( $p<0,05$ ). Tablo 43’te, boylar arasındaki farklılıklar önemli bulunmamıştır ( $p>0,05$ ).

**Tablo 42.** Deniz salyangozu kabuklarındaki mevsimlere göre ortalama Pb konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ )

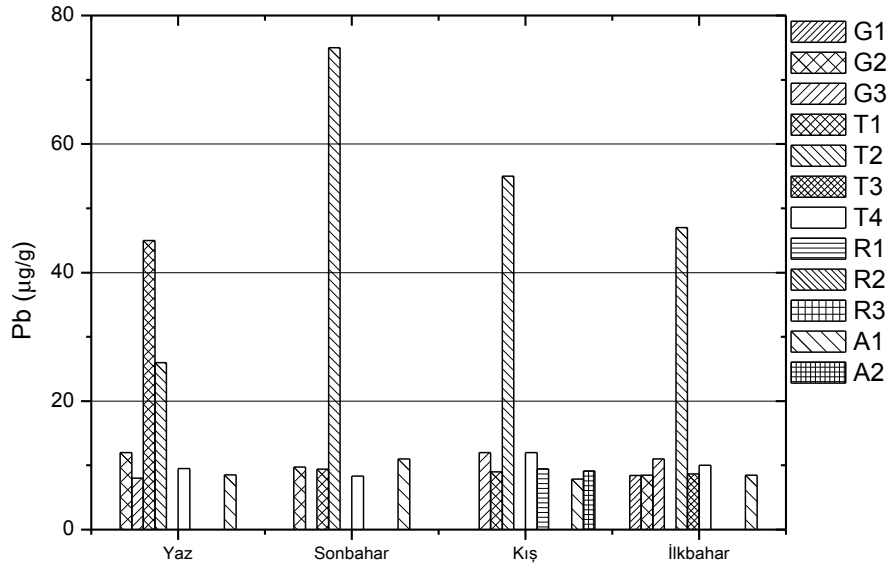
Mevsimler	Pb Konsantrasyonları
Yaz	18 <sup>a</sup>
Sonbahar	22 <sup>a</sup>
Kış	16 <sup>a</sup>
İlkbahar	14 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> harfi mevsimler arasındaki verilerde  $p> 0,05$  düzeyinde önemlidir.

**Tablo 43.** Deniz salyangozu kabuklarındaki boylara göre ortalama Pb konsantrasyonları ( $\mu\text{gg}^{-1}$ )

Boylar	Pb Konsantrasyonları
Büyük Boy	20 <sup>a</sup>
Orta Boy	24 <sup>a</sup>
Küçük Boy	17 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> harfi mevsimler arasındaki verilerde  $p> 0,05$  düzeyinde önemlidir.



**Şekil 34.** Deniz salyangozu kabuk örneklerinde Pb konsantrasyon ortalamalarının istasyonlara ve mevsimlere göre değişimi



### **3.4. Deniz Salyangozu Örneklerinde Korelasyon Analiz Sonuçları**

Deniz Salyangozu örneklerinin elementler arası mevsimsel korelasyon katsayıları sonuçları Tablo 44-45'te verilmiştir.

**Tablo 44.** Deniz salyangozlarının yumuşak dokularındaki elementler arası mevsimsel korelasyon katsayıları

	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Cr	1								
Mn	<b>0,354**</b>	1							
Fe	<b>0,655**</b>	<b>0,571**</b>	1						
Ni	<b>0,811**</b>	<b>0,423**</b>	<b>0,667**</b>	1					
Cu	0,163	0,114	<b>0,225**</b>	<b>0,250**</b>	1				
Zn	-0,089	<b>-0,205*</b>	<b>-0,282**</b>	-0,136	0,027	1			
As	0,050	0,132	<b>0,251**</b>	<b>0,178*</b>	<b>0,242**</b>	<b>-0,189*</b>	1		
Cd	0,089	-0,052	-0,007	0,080	0,156	-0,154	<b>0,447**</b>	1	
Pb	-0,060	0,020	-0,022	-0,030	0,057	<b>0,343**</b>	<b>-0,261**</b>	-0,045	1

\* Normal korelasyon

\*\* Yüksek korelasyon

**Tablo 45.** Deniz salyangozlarının kabuklarındaki elementler arası mevsimsel korelasyon katsayıları

	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Pb
Mn	1					
Fe	<b>0,514**</b>	1				
Cu	-0,002	<b>0,548**</b>	1			
Zn	0,046	0,138	0,009	1		
As	<b>0,190*</b>	0,130	0,096	-0,002	1	
Pb	0,117	0,034	-0,064	<b>0,882**</b>	0,002	1

## 4. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

### 4.1. Deniz Salyangozu Örneklerinin Değerlendirilmesi

#### 4.1.1. Deniz Salyangozu Yumuşak Doku Örneklerinin Değerlendirilmesi

Mevsim ve istasyon farkı gözetmeksizin deniz salyangozlarının yumuşak dokularındaki metal konsantrasyonları değerlendirildiğinde; Fe ( $10026 \mu\text{gg}^{-1}$ )>Zn ( $1156 \mu\text{gg}^{-1}$ )>Cu ( $805 \mu\text{gg}^{-1}$ )>Mn ( $275 \mu\text{gg}^{-1}$ )> As ( $201 \mu\text{gg}^{-1}$ )>Pb ( $143 \mu\text{gg}^{-1}$ )>Cr ( $107 \mu\text{gg}^{-1}$ )>Cd ( $38 \mu\text{gg}^{-1}$ )>Ni ( $19 \mu\text{gg}^{-1}$ ) şeklinde, mevsimsel dağılımı ise kış>ilkbahar>sonbahar>yaz şeklinde sıralanmaktadır. Metal konsantrasyonlarına göre mevsimsel dağılım ise ( $\mu\text{gg}^{-1}$ );

Cr için; Kış>sonbahar>yaz>ilkbahar

Mn için; Kış>yaz>ilkbahar>sonbahar

Fe için; Kış>yaz>ilkbahar>sonbahar

Ni için; Kış>sonbahar>ilkbahar>yaz

Cu için; Kış>ilkbahar>sonbahar>yaz

Zn için; Sonbahar>ilkbahar>yaz>kış

As için; Kış>ilkbahar>yaz>sonbahar

Cd için; Sonbahar>kış>yaz>ilkbahar

Pb için; Sonbahar>kış>yaz>ilkbahar

şeklindedir.

Tablo 46 incelendiğinde salyangozu yumuşak dokusu için elde edilen sonuçlar Karadeniz kıyılarında yapılan diğer çalışmalarla (Topçuoğlu vd., 2002; Moncheva vd., 2011; Wang vd., 2005; Jitar vd., 2015; Mülayim ve Balkıs, 2015; Bat vd., 1999) karşılaştırıldığında genelde yüksek olduğu gözlenmiştir.

Salyangoz yumuşak doku örneklerindeki metal konsantrasyonlarının mevsimsel dağılımına baktığımızda diğer aylara göre genellikle kış aylarında daha yüksek konsantrasyonlara sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca midye yumuşak dokusundaki metal konsantrasyon dağılımına genel olarak bakıldığında deniz salyangozlarının da

aynı istasyonlardaki yüksek konsantrasyon içerikleri deniz salyangozunun bu midyelerle beslendiği ve midyelerde var olan metalleri de bünyesine aldığı düşünülebilir.

Bu çalışmada K ve Ca için ölçülen değerler Trabzon ve Giresun bölgesindeki istasyonlarda diğer istasyonlara göre yüksek olduğu tespit edilmiştir. Cr, Mn, Fe, Ni, Cu ve As konsantrasyonları mevsimler arası karşılaştırıldığında genel olarak Kış mevsiminde en yüksek olduğu görülmüştür. Dolayısıyla buna sebep olarak deniz salyangozunun sedimente gömülmelerinden kaynaklanmaktadır (Alparslan vd., 2006).

Sediment ve midye yumuşak dokudaki konsantrasyonların grafikleri incelendiğinde, sedimentte ve midye yumuşak dokusunda Mn ve Fe konsantrasyonları Trabzon ve Hopa istasyonlarında yoğunlaştığı görülmektedir. Aynı şekilde Mn konsantrasyonu deniz salyangozunda aynı istasyonlarda yüksek değerlere sahiptir. Buradan deniz salyangozunun sedimentten ve midye ile beslenmesinden kaynaklanan metal kirlenmesine maruz kaldığı söylenebilir. Özellikle deniz salyangozunun iyi bir biyoindikatör olarak midye ile beslenmesi sonucu metal kirliliğinin besin zincirinde avdan avcıya geçtiğini rahatlıkla söyleyebiliriz. Aynı zamanda Fe, Cu, Zn ve Pb elementleri arasında olan pozitif ilişki de midyelerde olduğu gibi deniz salyangozlarında da gözlemlenmiştir. Cd konsantrasyonu Sonbahar mevsiminde yüksek olduğu gözlenmiştir.

Sonuç olarak, midye ile beslenen ve kış aylarında soğuktan kaçarak sedimente gömülen deniz salyangozu denizel ortamın kirliliğinin ortaya konulmasında iyi bir indikatör olarak karşımıza çıkmaktadır. Gerek yapılan metal konsantrasyon analizleri gerekse istatistiksel analizler bu durumun olasılığını da açıkça ortaya koymaktadır.

Salyangoz yumuşak dokularındaki metal konsantrasyonları Mn, As ve Cd'de boylara göre istatistiksel olarak farklı bulunmuştur. Bunlardan As ve Cd salyangozlar büyüdükçe artarken Mn'da tam tersi gerçekleşmiştir. Bu durum salyangozların bahsedilen metalleri vücutlarında biriktirme Mn ise atma eğiliminde olduklarını göstermektedir. Konuyla ilgili çalışma bulunmadığından daha detaylı araştırılması önerilmektedir.

**Tablo 46.** Deniz salyangozu yumuşak doku örneklerindeki ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ) metal konsantrasyonlarının diğer çalışmalarla kıyaslanması

Referans	Çalışma Alanı	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Topçuoğlu vd., 2002	Karadeniz Kıyıları	<0,05-6,9	1,9-10,0	27-550	<0,01-5,83	8,3-72,2	40,6-255,9	-	0,1-41,1	<0,5
Moncheva vd., 2011	Karadeniz Kıyıları, (Bulgaristan)	9-19	231-283	0,2-1,2	1,8-18	16-44	6,4-95	1,9-6,8	0,5-1	15,3-33
Wang vd., 2005	Çin, Bohai Denizi	0,28-0,88	1,2-15,6	18,9-196,2	0,09-0,66	5,5-79,8	8,6-430,9	0,8-19,0	0,1-52,0	0,1-0,75
Jitar vd., 2015	Karadeniz Kıyıları, Romanya	0,68-0,88	-	-	0,52-0,90	7,7-18,3	-	-	1,1-1,6	0,2-1,2
Mülayim ve Balkıs, 2015	Karadeniz Kıyıları Trakya	0,1-0,2	-	-	-	-	-	-	0,1-1,6	0,1-0,7
Bat vd., 2000	Orta Karadeniz Kıyıları, Sinop	-	-	-	-	-	-	-	0,03-0,22	0,08-0,46
Bu Çalışma	Doğu Karadeniz Kıyıları	27-339	87-1397	3313-26287	5,04-82	373-2874	689-2068	80-374	10-123	32-695

#### 4.1.2. Deniz Salyangozu Kabuk Örneklerinin Değerlendirilmesi

Mevsim ve istasyon farkı gözetmeksizin deniz salyangozlarının kabuklarındaki metal konsantrasyonları değerlendirildiğinde; Fe ( $1259 \mu\text{gg}^{-1}$ )>Mn ( $75 \mu\text{gg}^{-1}$ )>Cu ( $19 \mu\text{gg}^{-1}$ )>Pb ( $17 \mu\text{gg}^{-1}$ )>Zn ( $15 \mu\text{gg}^{-1}$ )>As ( $2 \mu\text{gg}^{-1}$ ) şeklinde, mevsimsel dağılımı ise, sonbahar>yaz>ilkbahar>kış şeklinde sıralanmaktadır. Metal konsantrasyonlarına göre mevsimsel dağılım ise ( $\mu\text{gg}^{-1}$ );

Mn için; Kış>yaz>ilkbahar>sonbahar

Fe için; Kış>ilkbahar>yaz>sonbahar

Cu için; Kış>ilkbahar>sonbahar>yaz

Zn için; Kış=sonbahar>ilkbahar=yaz

As için; Sonbahar>kış>yaz>ilkbahar

Pb için; Sonbahar>yaz>kış>ilkbahar

şeklindedir.

Salyangoz kabuklarında tıpkı yumuşak dokuda olduğu gibi metallerin birbirleri arasında mevsimsel korelasyon değerleri incelendiğinde pozitif ilişkiler gözlenmiştir.

## 5. ÖNERİLER

Deniz salyangozunda bazı ağır metallerin tespiti üzerine Doğu Karadeniz bölgesinde yapılan bu çalışma daha da genişletilip, Orta ve Batı Karadeniz Bölgesinde de ilerleyen dönemlerde gerçekleştirilerek Karadeniz'in Türkiye kıyıları boyunca ağır metal kirliliği risk haritası çıkarılabilir. Bu çalışmanın haricinde deniz salyangozu örneklerinde doğal ve yapay radyonüklidlerin tespiti yapılarak Karadenizin Türkiye kıyıları boyunca radyoaktif kirliliğin background haritası elde edilebilir.

## KAYNAKLAR

- Alparslan, M., Özalp, H.B., Odabaşı Sağır, S., 2006.**Çanakkale Boğazı ve Yöresinde İstilacı-Ekonomik Bir Gastropod *Rapana venosa* (Valenciennes, 1846) Biyoekolojisi ve Avcılığı, Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi, 23 (3-4), 485-487.
- Apaydın, G., 2006.**  $65 \leq Z \leq 92$  Bölgesinde Bazı Elementlerin K ve L X-Işını Flöresans Parametrelerinin Ölçümleri. Doktora Tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye, 79s., 25-26.
- Bakan, G., and Büyükgüngör, H., 2000.** The Black Sea, Marine Pollution Bulletin, 41, 24-43.
- Bat, L., Gönlügür, G., Andaç, N., Öztürk, M., Öztürk, M., 2000.** Heavy metal concentrations in the sea snail *Rapana venosa* (Valenciennes, 1846) from Sinop coast of the Black Sea. Turkish Journal Marine Sciences, 6, 227-240.
- Bat, L., Gündoğdu, A., Öztürk, M., Öztürk, M. 1999.** " Copper, Zinc, Lead and Cadmium concentrations in the mediterranean mussel *Mytilus galloprovincialis* Lamarck, 1819 from the Sinop coast of the Black Sea ", Turkish Journal of Zoology, 23, 321-326.
- Boran, M. and Altınok, I., 2010.** A review of heavy metals in water, sediment and living organisms in the Black Sea, Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Science, 10, 565-572.
- Brouwer, P., 2003.** Theory of XRF, PANanalytical B.V., Lelyweg 1,7602 EA Almelo. Netherlands, 90-9016758-7s.
- Bryan, G.W., 1976.** Marine Pollution. Heavy metal contamination in the sea, Academic Press Inc., London. 185-302.
- Cheng, W.H. and Yap, C.K., 2015.** Potential human health risks from toxic metals via mangrove snail consumption and their ecological risk assessments in the habitat sediment from Peninsular Malaysia. Chemosphere, 135, 156-165.
- Cui, J., Shan, B., Tang, W., 2012.** Effect of periphyton community structure on heavy metal accumulation in mystery snail (*Cipangopaludina chinensis*): A case study of the Bai River China. Journal of Environmental Sciences, 24 (10), 1723-1730.
- Mann, R., Occhipinti, A., Harding, Jr., J.M. Ed., 2004.** Alien species alert: *Rapana venosa* (veined whelk). ICES Cooperative Research Report, 264. ICES: Copenhagen. 14 pp.
- Jerkins, R., Manne, R., Robin, R. and Senemaud, C., 1991.** Nomenclature, Symbols, Units and Their Usage in Spectrochemical Analysis, Nomenclature System for X-Ray Spectroscopy. X-Ray Spectrometry, 20 , 149.



- Jitar, O., Teodosiu, C., Oros, A., Plavan, G. and Nicoara, M. 2015.** Bioaccumulation of heavy metals in marine organisms from the Romanian sector of the Black Sea, *New Biotechnology*, 32, 369-378.
- Konsulova, T., Tasev, V., Todorova, V. and Konsulov, A. 2003.** The effect of bottom trawling on mussel beds along the Bulgarian Black Sea coast, *Proceedings of the Second International Conference Oceanography of the Eastern Mediterranean and Black Sea: Similarities and Differences of Two Interconnected Basins 14–18 October 2002*, Tübitak, Turkey, Yilmaz, ed., pp. 888–896.
- Lemberge, P., 2000.** Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis Using Partial Least Squares and Monte Carlo Simulations. Phd Thesis. Universiteit Antwerpen, Faculteit Wetenschappen, Departement Scheikunde.
- Liang, L.N., He, B., Jiang, G.B., Chen, D.Y. and Yao, Z.W., 2004.** Evaluation of molluscs as biomonitors to investigate heavy metal contaminations along the Chinese Bohai Sea. *Science of the Total Environment*, 324, 105-113.
- Moncheva, S., Namiesnik, J., Apak, R., Arancibia-Avilad, P., Toledod, F., Konge, S.G., Junge, S.T. and Gorinstein, S. 2011.** *Rapana venosa* as a bioindicator of environmental pollution. *Chemistry and Ecology*, 27, 31-41.
- Mülayim, A. and Balkıs, H., 2015.** Toxic metal (Pb, Cd, Cr and Hg) levels in *Rapana venosa* (Valenciennes, 1846), *Eriphia verrucosa* (Forsk., 1775), and sediment samples from the Black Sea littoral (Thrace, Turkey). *Marine Pollution Bulletin*, 95, 215-222.
- Philips, D.J.H., 1980.** Quantitative aquatic biological indicators their use to monitor trace metal and organochlorine pollution. Applied Science Publishers Ltd., London, 488 pp.
- Rainbow, P.S., 1985.** The biology of heavy metals in the sea. *Inter. J. Environ. Studies*. 25, 195-211.
- Sahin, C., Emiral, H., Okumus, I., Gozler, A.M., Kalayci, F., and Hacimurtezaoglu, N., 2009.** The Benthic exotics species of the Black Sea: blood cockle (*Anadara equivalvis*, Bruguiere, 1789: Bivalve) and Rapahelk (*Rapana thomasiana*, Crosse, 1861: Mollusc), *Journal of Animal and Veterinary Advances*, 8, 240–245.
- Schramm, R., 2000.** Why Using XRF for Analysis. *Spectro Analytical Instruments*.
- Storelli, M. M. and Marcotrigiano, G.O., 2005.** Bioindicator organisms: Heavy metal pollution evaluation in the Ionian Sea. (Mediterranean Sea-Italy). *Environmental Monitoring and Assessment*, 102, 159-166.

- Şahin, M., 1998.** Bazı Elementlerin M Tabakası X-ışınlarının Üretim Tesir Kesitleri ve Açısal Dağılımlarının Enerji Ayrımlı X-ışını Spektrometresiyle Ölçülmesi. Yüksek Lisans Tezi. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, Türkiye, 47 s.
- Topçuoğlu, S., Kırbaşoğlu, C., Güngör, N. 2002.** Heavy metal organisms and sediments from Turkish coast of the Black sea, 1997-1998. Environment International, 27,521-526.
- Tuzluca, F.N., 2006.** Bazı Elementlerin L Tabakasından M ve N Tabakasına Boşluk Geçiş İhtimallerinin Ölçülmesi. Yüksek Lisans Tezi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, Türkiye, 63s., 1.
- Van Grieken, R., Markowicz, A.A., 1993.** Handbook of X-Ray Spectrometry, Marcell Dekker, New york, 704.
- Wang, Y., Liang, L., Shi, J., Jiang, G., 2005.** Study on contamination of heavy metals their correlations in mollusc collected from coastal sites along the Chinese Bohai Sea. Environment International, 31, 1103-1113.
- Yılmaz, E., Baltas, H., Kırıs, E., Ustabas, I., Cevik, U. and El-Khayatt, A.M., 2011.** Gamma ray and neutron shielding properties of some concrete materials. Annals of Nuclear Energy, 38, 2204-2212.

## ÖZGEÇMİŞ

Aysel AKDENİZ 01.01.1987 tarihinde Rize’de doğdu. İlköğrenimini ve lise öğrenimini Rize’nin Pazar ilçesinde tamamladı. 2006 yılında başladığı lisans eğitimini 2011 yılında Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi Fizik Bölümü’nde tamamladı. 2013 yılında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümünde başladığı Yüksek Lisans öğrenimini halen devam ettirmektedir.