

T.C
YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
ULUSAL TEZ MERKEZİ

TEZ VERİ GİRİŞİ VE YAYIMLAMA İZİN FORMU

Referans No	424973
Yazar Adı / Soyadı	Mehmet Şehsuvar BALKIS
Uyruğu / T.C.Kimlik No	T.C. 20474202304
Telefon / Cep Telefonu	5323506591 5323506591
e-Posta	aksu_abdullah@hotmail.com
Tezin Dili	Türkçe
Tezin Özgün Adı	MARMARA DENİZİ ŞELF SEDİMENTLERİNİN PETROL HİDROKARBONLARININ DAĞILIMI VE KÖKENİNİN ARAŞTIRILMASI
Tezin Tercümesi	ORIGIN AND DISTRIBUTION OF PETROLEUM HYDROCARBONS IN SHELF SEDIMENTS FROM THE MARMARA SEA
Konu Başlıkları	Deniz Bilimleri Kimya Kimya Mühendisliği
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü / Hastane	Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü
Bölüm	
Anabilim Dalı	Kimyasal Oşinografi Anabilim Dalı
Bilim Dalı / Bölüm	
Tez Türü	Doktora
Yılı	2012
Sayfa	83
Tez Danışmanları	Prof. Dr. A. Oya ALGAN
Dizin Terimleri	Alifatikler=Aliphatics Petrol=Petroleum Poliaromatik bileşikler=Polyaromatic compounds Marmara denizi=Marmara sea
Önerilen Dizin Terimleri	Metal=Metals Sediment=Sediment Jeokimya=Geochemistry
Yayımlama İzni	<input type="checkbox"/> Tezimin yayımlanmasına izin veriyorum <input checked="" type="checkbox"/> Ertelenmesini istiyorum [2 Yıl]

b. Tezimin Yükseköğretim Kurulu Tez Merkezi tarafından çoğaltılması veya yayımının 26.02.2014 tarihine kadar ertelenmesini talep ediyorum. Bu tarihten sonra tezimin, internet dahil olmak üzere her türlü ortamda çoğaltılması, ödünç verilmesi, dağıtımı ve yayımı için, tezimle ilgili fikri mülkiyet haklarım saklı kalmak üzere hiçbir ücret (royalty) talep etmeksizin izin verdiğimi beyan ederim.
NOT: (Erteleme süresi formun imzalandığı tarihten itibaren en fazla 3 (üç) yıldır.)

27.02.2012

İmza:.....



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
DENİZ BİLİMLERİ VE İŞLETMECİLİĞİ ENSTİTÜSÜ**

**MARMARA DENİZİ ŞELF SEDİMENTLERİNİN
PETROL HİDROKARBONLARININ DAĞILIMI VE
KÖKENİNİN ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Mehmet Şehsuvar BALKIS

Kimyasal Oşinografi Anabilim Dalı

Danışman

Prof. Dr. A. Oya ALGAN

OCAK, 2012

T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
DENİZ BİLİMLERİ VE İŞLETMECİLİĞİ ENSTİTÜSÜ

MEHMET ŞEHSUVAR BALKIS tarafından hazırlanmış ve sunulmuş “MARMARA DENİZİ ŞELF SEDİMENTLERİNİN PETROL HİDROKARBONLARININ DAĞILIMI VE KÖKENİNİN ARAŞTIRILMASI ” başlıklı tez KİMYASAL OŞİNOGRAFI Anabilim Dalında DOKTORA Tezi olarak kabul edilmiştir

Tez Danışmanı

Prof. Dr. A. Oya ALGAN

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Namık YALÇIN

Jüri Üyesi

Prof. Dr. A. Filiz KÜÇÜKSEZGİN

Jüri Üyesi

Prof. Dr. İsmail TORÖZ

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Oya OKAY

Tez Savunma Tarihi: 30.01.2012

ÖNSÖZ

“Marmara Denizi Şelf sedimentlerinin petrol hidrokarbonlarının dağılımı ve kökeninin araştırılması” başlıklı bu çalışma, İ. Ü. Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü, Kimyasal Oşinografi Anabilim Dalı’nda Doktora tezi olarak hazırlanmıştır. Çalışmada, Marmara Denizi’nin şelf alanlarından alınan toplam 20 adet yüzey sediment örneğinin alifatik ve aromatik hidrokarbon içerikleri ve V, Mo, Cd olmak üzere 3 ayrı ağır metal içeriği ölçülmüştür. Hidrokarbon bileşiklerinin Marmara Denizi’nde genel dağılım şekilleri, kendi aralarındaki ilişkiler ve oranlar kullanılarak petrojenik ve/veya pirolitik kökenleri ayırtlanmaya çalışılmıştır.

Çalışmamı titizlikle yöneten, tezimin hazırlanmasında hiçbir yardımı benden esirgemeyen, bilgi ve tecrübesinden yararlandığım Danışman Hocam Prof. Dr. Oya ALGAN’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez İzleme Komitesi Üyeleri Prof. Dr. Filiz KÜÇÜKSEZGİN ve Prof. Dr. M.Namık YALÇIN’a tezimin gelişme raporları incelemelerinde ve çalışmamın her aşamasındaki yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Doktora tez çalışmam süresince, örnekleme sürecinden başlayarak, laboratuvar çalışmasının sonlamasına kadar her aşamada yardımcı olan Kimyasal Oşinografi Anabilim Dalı Başkanı Doç. Dr. Nuray BALKIS ve Ar. Gör. Dr. Abdullah AKSU’ya teşekkürü bir borç bilirim.

İstanbul Büyük Şehir Belediyesine ait Çevre Kirliliği ve Yakıt Laboratuvar Md.Yd. Kimya Y.Müh. Cevat YILMAM ve çalışanlarına, örneklerimin PAH ölçümlerini yapmam için sağladıkları olanak ve yardımlarından ötürü teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmada kullanılan örnekler İ. Ü. Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü tarafından yürütülen, T.C Çevre ve Orman Bakanlığı’nca desteklenen “Marmara Denizi Kirlilik İzleme Projesi” kapsamında toplanmıştır. İ. Ü. Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü öğretim üyelerine, araştırma görevlilerine ve araştırma seferinde örnek alımında yardımlarından dolayı laborant Özkan ÇAMURCU, Adem OKUŞ, Suat ÖZTÜRK, Sezgin ÇAMURCU ve R/V Arar ‘ın tüm personeline teşekkür ederim.

Son olarak, her zaman yanımda olup, destek ve özverili yardımlarını benden hiç esirgemeyen Eşim ve Oğlum’a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
TABLO LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ	iv
I. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	1
1.2. Petrol Hidrokarbonları	2
1.2.1. Alifatik hidrokarbon bileşikleri	5
1.2.2. Poliaromatik (Polisiklik) hidrokarbon bileşikleri (PAH)	8
1.3. Deniz ortamında hidrokarbon birikimlerinin kökeni ve belirlenmesi	11
1.4. Petrol hidrokarbonları ile ilişkili metaller	17
1.5. Çalışma Alanı	20
1.5.1. Coğrafi özellikler	20
1.5.2. Oşinografik özellikler	21
1.5.3. Çevre kirliliği sorunları	23
II. MATERYAL VE METOD	27
2.1. Örnek Alımı	27
2.2. Alifatik ve Aromatik Hidrokarbonların Analiz Teknikleri	28
2.2.1. Ekstraksiyon	28
2.2.2. Ekstraktı temizleme işlemi	29
2.2.3. Enstrümental analiz	29
2.3. Metal Analizleri	30
III. BULGULAR	33
3.1. Yüzey Sedimentlerinin Toplam Hidrokarbon İçerikleri ve Dağılımı	33
3.1.1. Alifatik hidrokarbonlar	33
3.1.2. Aromatik hidrokarbonlar (PAH)	37
3.2. Yüzey Sedimentlerinin İçerdiği Bazı Metallerin Miktarları ve Dağılımı	42
3.2.1. Vanadyum (V)	42
3.2.2. Molibden (Mo)	44
3.2.3. Kadmiyum (Cd)	45
IV. TARTIŞMA VE SONUÇ	48
4.1. Marmara Denizi Şelf Alanı Yüzey Sedimentlerinin Hidrokarbon İçeriği	48
4.1.1. Hidrokarbonların kökeni	51
4.1.2. Hidrokarbonların taşınım yolları	57
4.2. Hidrokarbonların V, Mo ve Cd Metalleri ile İlişkisi	58
4.3. Sonuç ve Gelecekteki Araştırmalar İçin Öneriler	60
KAYNAKLAR	62

EKLER.....	73
Ek-1. Alifatik Hidrokarbon Ölçüm Koşulları	73
Ek-2. Aromatik Hidrokarbon Ölçüm Koşulları	76
Ek-3. Alifatik Hidrokarbon Bileşiklerine Ait Kromatogram	81
Ek-4. Aromatik Hidrokarbon Bileşiklerine Ait Kromatogram	82
ÖZGEÇMİŞ	83

ÖZET
MARMARA DENİZİ ŞELF SEDİMENTLERİNİN PETROL
HİDROKARBONLARININ DAĞILIMI VE KÖKENİNİN ARAŞTIRILMASI

Mehmet Şehsuvar BALKIS

Bu çalışmada, Marmara Denizi'nin şelf alanlarından toplanmış olan yüzey sediment örneklerinin alifatik ve aromatik hidrokarbon bileşiklerinin miktarları ve dağılımları incelenmiş, V, Mo ve Cd elementlerinin dağılımları ile ilişkisi irdelenmiştir. Alifatik hidrokarbonlar çoğunlukla düşük miktarlarda olup, belirgin bir şekilde Küçük Çekmece ve Gönen Nehir ağzı civarındaki örneklerde yüksek miktarlara ulaşmaktadır. Yüksek miktardaki aromatik bileşikler İstanbul Boğazı ve Marmara Denizi çıkışında ve yine Küçük Çekmece civarındaki sedimentlerde görülmektedirler. Bileşiklerin arasındaki ilişkiler ve oranlara göre yüzey sedimentleri petrojenik ve pirolitik kökenli birikimlerin her ikisini de içermektedir. Bununla beraber, İstanbul Boğazı'nın her iki girişinde, Tekirdağ ve Çanakkale Boğazı'ndaki sedimentler tamamen pirolitik kökeni temsil ederken, Gemlik Körfezi örneğindeki hidrokarbon birikimi petrojenik kökenli bulunmuştur.

ABSTRACT

**ORIGIN AND DISTRIBUTION OF PETROLEUM HYDROCARBONS IN
SHELF SEDIMENTS FROM THE MARMARA SEA**

Mehmet Şehsuvar BALKIS

In this study, distribution and concentration of aliphatic and aromatic hydrocarbon contents of the surface sediments from the shelf area of the Marmara Sea were determined. V, Mo and Cd elements of the surface sediments were also determined in association with the hydrocarbons. Aliphatic hydrocarbons were mostly very low in the majority of the sediments, with the exceptions of high concentrations found off the Küçük Çekmece and Gönen River mouth. High aromatic hydrocarbons were observed in İstanbul Strait and its Marmara Sea exit, and off the Küçük Çekmece. Considering the relationships between these compounds and their certain ratios, the origin of the hydrocarbons were found to be mixed pyrolytic and petrogenic origins. However, sediments from the both entrances of İstanbul Strait, Tekirdağ and Çanakkale Strait present pyrolytic source, while sediment from Gemlik Bay indicates petrogenic source.

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.	PAH kökenlerinin belirlenmesinde kullanılan oranlar	16
Tablo 2.	İstanbul Boğazı'ndaki yıllık gemi kazaları (TCBBYEGM, 2007).....	25
Tablo 3.	Büyük Gemi Kazaları ve Deniz Ekosistemine Etkileri (Öztürk v.d., 2001).	26
Tablo 4.	Yüzey sediment örneklerinin alındığı istasyonların coğrafi konumları.	28
Tablo 5.	Bu çalışmada aromatik ve alifatik hidrokarbonların geri kazanımı.	30
Tablo 6.	Mikrodalga fırının çalıştırma programı.	31
Tablo 7.	Referans malzemenin (IAEA-405) sertifikaya ve bu çalışmada ölçülen değerleri. ...	31
Tablo 8.	Marmara Denizi yüzey sedimentlerinde alifatik hidrokarbon içerikleri (ng/g).....	35
Tablo 9.	Marmara Denizi yüzey sedimentlerinde aromatik hidrokarbon içerikleri (ng/g)..	39
Tablo 10.	Yüzey sedimentlerinde V, Mo ve Cd içerikleri (µg/g).....	43
Tablo 11.	Yüzey sedimentlerinin metal içeriklerinin Zenginleşme Faktörleri.....	44
Tablo 12.	Metaller ve organik karbonla olan korelasyon katsayıları.	47
Tablo 13.	Marmara Denizi ve çevresindeki deniz sedimentlerinin ΣPAH içerikleri	50
Tablo14.	Alifatik hidrokarbonların birbiriyle korelasyonu.	52
Tablo15.	Aromatik hidrokarbonların birbiriyle korelasyonu.	53
Tablo 16.	Bazı alifatik ve aromatik hidrokarbonların moleküler oranları.....	55
Tablo 17.	Yüzey sedimentlerinde TC, TN içerikleri ve TC/TN oranları (Sur v.d., 2009). ...	58
Tablo 18.	Metaller ve alifatik moleküller arasındaki korelasyonlar.....	59
Tablo 19.	Metaller ve aromatik moleküller arasındaki korelasyonlar.....	60

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.	Bazı alifatik hidrokarbonların kapalı ve açık formülleri.	7
Şekil 2.	PAH'ların molekül şekilleri (Anyakora v.d., 2005).	9
Şekil 3.	Denizel ortama değişik kaynaklardan katılan petrol hidrokarbonları (IMO, 2002).	13
Şekil 4.	Petrolün deniz ortamında geçirdiği aşamalar (IMO, 2002).	14
Şekil 5.	Marmara Denizi ve çevresinin sayısal yükselti modeli (Göktaşan v.d., 2009).	21
Şekil 6.	Marmara Denizi'nin oşinografik özellikleri (Beşiktepe vd., 1994).	22
Şekil 7.	Sediment örnekleme istasyonları.	27
Şekil 8.	Toplam alifatik hidrokarbonların istasyonlardaki dağılımı (ng/g).	33
Şekil 9.	Alifatik hidrokarbon türlerinin istasyonlardaki dağılımı (ng/g).	36
Şekil 10.	Toplam aromatik hidrokarbonların istasyonlardaki dağılımları.	37
Şekil 11.	Aromatik hidrokarbon türlerinin istasyonlardaki dağılımları*	40
Şekil 12.	Marmara Denizi yüzey sedimentlerinde V içeriklerinin dağılımı.	43
Şekil 13.	Marmara Denizi yüzey sedimentlerinde Mo içeriklerinin dağılımı.	45
Şekil 14.	Marmara Denizi yüzey sedimentlerinde Cd içeriklerinin dağılımı.	47
Şekil 15.	Yüzey sedimentlerinin hidrokarbon içeriklerinin oranlarına göre kökenleri.	57

I. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Sanayi devrimi sonrasında insan aktiviteleri sonucu açığa çıkan kirleticilerin ortamdaki uzaklaştırma ihtiyacı; artan nüfus ve atık miktarı ile göl, nehir, akarsu ve kıyı sularına deşarj edilerek karşılanmaya başlanmıştır. Ancak bu durum alıcı ortamların dengesini bozulmasına ve sonuçta da ekosistemin tahrip olması sonucunu doğurmuştur. Günümüzde endüstriyel ve evsel atık sularla doğal sulara milyonlarca farklı kirletici madde ulaştırmaktadır. Alıcı ortama ulaşan bu kirleticilerin tamamı tehlikeli olmamasına rağmen alıcı suların tat ve koku kalitesi üzerinde olumsuz etki gösterirler, ayrıca insan yaşamı üzerine doğrudan etkileri olmamasına rağmen su ekosisteminde ağır tahribatlara yol açabilirler (Förstner ve Wittmann, 1981).

Hızla çevresel bozulmaya uğrayan Marmara Denizi, dünyadaki yarı-kapalı özellikler taşıyan benzer denizler arasında özel bir öneme sahiptir. Hem Karadeniz'in bugünkü olumsuz koşullarından etkilenmesi, hem de çevresindeki yoğun sanayi ve yerleşim alanlarının etkileri sonucunda Marmara Denizi'nde kirlilik hızla artmaktadır. Bunun yanı sıra, Boğazların gemi trafiği de, gösterdiği artış eğilimi, yarattığı kirlilik ve kaza riskleri ile önemli bir tehdit oluşturmaktadır. Öte yandan, bir iç deniz olarak, buradaki kaynakların kullanımı, çevrenin korunması ve ekonomik, sosyal faktörler dikkate alınırca, 1999 yılında gerçekleşen depremler ve bunların sonuçları da göstermiştir ki, Marmara Denizi, ülkemiz için sahip olduğu önemle orantılı kollektif bir sorumluluğu da gerektirmektedir.

Marmara Denizi sedimentlerinin hidrokarbon içerikleri hakkında yapılan çalışmalar son derece sınırlıdır. Şelf sedimentlerinin toplam petrol hidrokarbon içerikleri spektroflorimetrik yöntemle ölçülmüştür (Güven v.d., 2005) ve yerel olarak İzmit (Tolun v.d., 2006), Gemlik (Ünlü ve Alpar, 2006) körfezleri, İstanbul Boğazı (Taşkın v.d., 2011) ve İstanbul kıyı sedimentlerinde (Karacık, 2008) de sadece poliaromatik bileşenler incelenmiştir. Bu doktora tez çalışmasında, Marmara Denizi şelf alanlarındaki yüzey sedimentlerinde alifatik ve aromatik hidrokarbon içerikleri GC/MS yöntemiyle ilk defa çalışılmıştır. Yüzey sedimentlerinde biriken hidrokarbonların petrojenik (ham petrol ve rafineri petrol bileşikleri)

ve/veya pirolitik (pirojenik; orman yangınları, fosil yakıtların tam yanmaması) kökeni belirlenmeye çalışılmıştır. V, Cd ve Mo elementlerinin yüzey sedimentlerindeki içerikleri belirlenerek, bu elementlerin hidrokarbon birikimleri ile olan ilişkileri incelenmiştir.

T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı'nın 2005 yılında yürürlüğe koyduğu 5312 sayılı "Deniz Çevresi'nin Petrol ve Diğer Zararlı Maddelerle Kirlenmesinde Acil Durumlarda Müdahale ve Zararların Tazmini Esaslarına Dair Kanun" ve "Uygulama Yönetmeliği" kapsamında, Yönetmeliğin 38. maddesi gereğince oluşturulan "Zarar Tespit Komisyonu" ile ekolojik hasar tespiti yapılarak sorumlu sigorta şirketlerinden hazineye maddi girdi sağlanmaktadır. Bu tez çalışması kapsamında elde edilen petrol hidrokarbonlarının petrojenik ve/veya pirolitik kökeninden hareketle, Marmara Denizi'nde meydana gelebilecek gemi kaynaklı petrol kirliliğinde sorumlu olan kurumlara uygulanabilecek yaptırımlarda bilimsel veri tabanı ve bundan sonraki araştırmalara da temel bir kaynak oluşturacaktır.

1.2. Petrol Hidrokarbonları

Petrol, petra = taş oleum = yağ sözcüklerinden türemiş doğada bulunan bir hidrokarbon karışımıdır. Yer kabuğu tabakalarında, hayvansal ve bitkisel maddelerin bozunmasından oluşan, bileşimi oldukça karmaşık ve bölgeden bölgeye değişkenlik gösterebilen bir üründür. Petrol genellikle çökel kayalar içerisinde bulunur. Petrolü içerisinde bulunduran çökel kayalar geçirimsiz kayalarla örtülmüş ya da çevrelenmişlerdir. Yaşlı doğal ham petrol ile bugün sığ derinliklerde oluşmakta olan petrol arasında karbon zincirleri açısından farklılıklar vardır. Yaşlı ham petrolün % 50 den fazlası hafif hidrokarbonlardır. Hafif petrol, yüksek API ve düşük yoğunluklu petroldür. Modern petrolde bu durum ender olarak görülür. Genç petrolün optik özelliklerinden bazıları biyosentetik olarak oluşturulan petrolün özelliklerine benzemektedir.

Petrol Hidrokarbonları; Başlıca parafinik (Alkanlar) ve naftanik (sikloalkanlar) hidrokarbonlarla S, O ve N içeren maddelerin bir karışımıdır. Yeraltında gaz halinde iken yüzeye çıktığında soğuyup sıvı haline gelen petrol "kondanse" (yoğunlaşmış), sıvı hidrokarbonlar ise ham petrol olarak adlanmaktadır. Plastik hidrokarbon asfalt ve ilişkili maddeleri içerir.

Petrolün Özellikleri:

Yoğunluğu: Petrolün yoğunluğu 15,5 °C (60 F) sıcaklık ve 1 atmosfer basınç altındaki petrolün yoğunluğu ile ifade edilir. Ham petrolün yoğunluğu onun kimyasal bileşimini yansıtır. Petrol içerisindeki hidrokarbon yüzdesi, gaz miktarı, rezin ve asfalt gibi ağır hidrokarbonların oranı, sülfür oranı, sıcaklık gibi faktörler petrolün yoğunluğunu etkiler. Petrolün yoğunluğu 0,6-1.00 gr/cm³ arasında değişir. API değerleri kabaca 10-70 API arasındadır.

Hacmi: Sıvı petrolün hacmi 15,5 °C (60 F) sıcaklık ve 1 atmosfer basınçta ölçülür ve varil cinsinden ifade edilir. (1 varil=159 litredir). Doğal gazın hacmi aynı koşullarda ft³ veya m³ cinsinden ifade edilir. Hacmi denetleyen faktörler sıcaklık, basınç ve petrolün içerisinde çözünmüş olan maddelerdir. Rezervuardaki petrol hacmi, petrolün tankta dinlendirilmesi ile % 6–8 oranında azalır (IMO, 2002).

Viskozitesi: Petrolün viskozitesi petrolün bileşimine bağlıdır. Yoğunluk ve ağır bileşen miktarı arttıkça viskozite de artar. Sıcaklık ve gaz miktarı arttıkça viskozite düşer. Viskozite birimi poiz'dir. Bir sıvı 1 cm² kesitindeki bir tüp içerisinde 1 dyn basınç altında 1 saniyede 1 cm ilerleyebiliyorsa viskozitesi 1 poiz'dir. Yüksek viskoziteli petrolün taşınması ve üretilmesinde güçlükler vardır.

Kırılma İndisi: Kırılma indisi petrolün kimyasal bileşimine bağlı bir özelliktir. Petrolün yoğunluğuna göre 1,39 ile 1,49 arasında değişir. Hafif petrolerin kırılma indisi de küçüktür.

Flüoresans Özelliği: Petrol ultraviyole ışık altında sarı-yeşil-mavi renklerde flüoresans gösterir. Bu özellik eser miktardaki petrolün kolayca belirlenmesini sağlar.

Renk ve kokusu: Petrolün rengi yansıyan ışıkta yeşilimsi, içinden geçen (kırılan) ışıkta ise açık sarı, kırmızı ve bazen de siyahtır. Özgül ağırlık arttıkça renk de koyulaşır. Hafif hidrokarbonlu petroler hoş kokulu; doymamış hidrokarbon, kükürt ve nitrojen içeren petroler ise kötü kokuludur.

Kalori Değeri: Petrolün kalori değeri özgül ağırlığı ile ters orantılıdır. Özgül ağırlığı 0,9 olan 17 API petrolün kalori değeri 10500 cal/g iken, özgül ağırlığı 0,7 olan 70 API petrolün kalori değeri 11700 cal/g dir.

Parlama Noktası: Petrol üzerine alev tutulduğunda petrol buharının ilk ateşlenme anı petrolün parlama noktasıdır. Bu nokta petrolün bileşimine göre değişir. Parlama noktası çeşitli ısı derecelerinde distile edilebilen ürün oranlarının belirlenmesinde kullanılır.

Petrolün Kimyası:

Petrolde temel madde olarak C, H ve az miktarda N, S, O vardır. Ham petrol içinde bulunan bileşiklerde C, H, S, N yüzdeleri aşağıda verilmiştir.

C; % 82-87,

H; % 11.7-14.7,

S; % 0.1-5.5,

N; % 0.1-1.5,

O;% 0.1-4.5,

Toplam organik madde; % 0.1-1.2

Ham petrolün % 60-98'ini hidrokarbonlar oluşturur. Petrol yapısındaki bu hidrokarbonların % 30'unu parafinik hidrokarbonlar, % 50'sini sikloalkanların, % 15'ini aromatik bileşikler ve % 5'ini de N, S, O içeren hidrokarbonlar oluşturmaktadır.

Bunların yanı sıra eser metal olarak antimon, arsenik, kadmiyum, krom, kobalt, bakır, demir, kurşun, manganez, civa molibden, nikel, selenyum, vanadyum ve çinko bulunur. Petrol kimyasal olarak hidrokarbon karışımıdır. Petroldeki ana madde olan organik bileşiklerin molekül tartısı 16–20.000 arasında değişir. Yapısındaki hidrokarbonlar gaz, sıvı ve katı halde bulunur. Bunlardan C₅ altındakiler gaz, C₆-C₁₅ arası sıvı, C₁₆-C₆₀ arası mumumsu yapıdadır. Bazı bileşiklerin kaynama dereceleri aşağıdaki gibidir;

	Kaynama (C°)	C sayısı
Petrol gazları	30	C ₁ -C ₄ (yakıt)
Hafif gazolin	150-200	C ₇ -C ₈
Nafta	150-200	C ₉ -C ₁₁
Kerosen	200-275	C ₁₂ -C ₁₈ (traktör yakıtı, aydınlatıcı)
Gaz yağı (dizel)	175-330	C ₁₀ -C ₁₉ (ısıtma, dizel)
Fuel oil ve bakiye	350	C ₁₇ -C ₃₅ (fraksiyonlarına göre parafin, mum)

Petrolün yoğunluğu 0.67-1.085 gr/cm³ arasında değişir, ancak tanımlamada kullanılan ölçü gravitedir. Gravite (A.P. I, Gravity) =141.5/spesifik yoğunluk 60⁰ F-131,5. Bu bağlantıya göre; dansite ile gravite arasındaki değerler aşağıdaki gibidir;

D	API
<0.85	>30
0.85-0.9	20-30
0.9-1	10-20

Ham petrolün fraksiyonlandırılmasında kolondan sıra ile gaz yağı, kerosen, nafta ve en üstten gaz ve gazolin (oto yakıt petrolü) gelir. En altta geçmeyen, kalan kısım ise ağır kısım asfalttır. Petrol içinde gaz yapısındaki maddeler metan, etan, propan ve bütandır. Sıvı kısım ham petrol olarak isimlendirilir. Bunun düşük molekül ağırlığına sahip olanı gazolin ve kerosendir. Diğer önemli hidrokarbonlar parafin ve naftalendir. Petrol hidrokarbon bileşiklerinin temel maddesi İsoprendir ve bitki ve hayvanlarda oluşan pek çok maddenin temel maddesi olarak bilinir (Ehret, 1950).

Petroldeki hidrokarbonlar alifatik ve aromatik olmak üzere iki ana guruba ayrılır.

1.2.1. Alifatik hidrokarbon bileşikleri

Alifatik hidrokarbonlar doymuş ve doymamış hidrokarbonlardan oluşmaktadır.

Doymuş hidrokarbonlar: Doymuş hidrokarbonlarda (parafinler veya alkanlar, Şekil 1) karbon atomları birbirine tek bağ ile bağlanmıştır. Karbon atomlarının birbirlerine bağlanış şekillerine göre üç guruba ayrılır:

- i. Normal alkanlar
- ii. İso alkanlar
- iii. Cyclo alkanlar (Halkalı alkanlar)

i. Normal alkanlar: Normal alkanlarda karbon atomları düz zincirlerle bağlanmışlardır. Bileşikte kaç tane karbon atomu varsa sayısı belirtilerek önüne n harfi eklenir. Örneğin, n-C₅ beş adet karbon atomunun düz zincirlerle birbirine bağlandığını ifade eder. Genel formülleri C_nH_{2N+2} olan bu bileşikler petrol içinde C₁-C₄₀ aralığında gözlenirler. Normal alkanların petrol içindeki miktarları genetik şartlara ve özellikle orijinal organik maddeye bağlıdır (Tissot ve Wette 1984).

Yüksek molekül ağırlıklı normal alkanların varlığı ($> C_{20}$) petrolün mumsu özelliğini göstermektedir. Karasal organik maddeden türeyen petroler genellikle yüksek oranda n-alkan içermektedir (Brooks v.d., 1987).

ii. İso Alkanlar: Bir karbon zincirinde, bir veya birkaç karbon atomunda dallanmalar olabilir. Eğer bir bileşikte ikinci karbon atomuna bir tek karbon atomu dallanma yapıyorsa, bileşik iso-alkan veya iso parafin olarak adlandırılır. Bu bileşiği tanımlamak için toplam karbon atomunun önüne i harfi eklenir. Örneğin i- C_5 gibi. Petrol içinde on karbon atomu içeren dallı alkanlar tanımlanabilmiştir. Bu alkanların kaynakları yüksek bitkilerin mumları ile çeşitli mikroorganizmalardır. Organik jeokimyada kullanılan en önemli iso-alkanlar C_{19} karbonlu ve oksitleyici ortam belirteci olan pristan (pristane) ile C_{20} karbonlu ve indirgeyici ortam belirteci olan fitandır (phytane). N-alkanlar ve iso-alkanların kimyasal formülleri aynı olup $C_n H_{2n+2}$ olarak gösterilmektedir. Aynı kimyasal formüle sahip ancak farklı kimyasal yapıda olan bileşikler, izomer olarak adlandırılır ve karbon sayısı arttıkça izomer sayısı artar.

iii. Cyclo Alkanlar: Cyclo (halkalı) alkanlara naften veya sikloalkan da denir. Genel formülleri $C_n H_n$ 'dir. Kimyasal yapıları, düz karbon zincirinin baş ve sonundaki karbon atomlarının birleşmesi ve bir halka meydana getirmesi ile oluşur. En çok rastlanan siklo alkan bileşiklerinin bir halkasında 5 veya 6 adet karbon atomu bulunmaktadır. Bu halkalar bir veya daha fazla yan halkalara sahip olabilirler. Düşük molekül ağırlıklı cyclopentan, cyclohexan gibi moleküllerin yanı sıra, dört veya beş halkalı bileşikler petrolün yaklaşık yüzde ellisini oluşturmaktadır. Organik jeokimyada kullanılan en önemli siklo alkanlar dört halkalı steranlar ile beş halkalı triterpanlardır. Bu moleküllerin jeolojik süreç içinde karbon iskelet yapılarının değişmemesi nedeniyle, bunlara jeokimyasal fosil, biyomarker veya biyolojik izleyici denilmektedir. Steran ve triterpanlar oldukça karmaşık moleküller olup stereokimyasalarına göre adlandırılırlar.

Doymamış Hidrokarbonlar: Doymamış hidrokarbonlarda karbon atomları birbirine iki veya üç bağ ile bağlanmışlardır. Eğer karbon atomları arasında çift bağ varsa bileşik olefin (alken), üç bağ varsa al

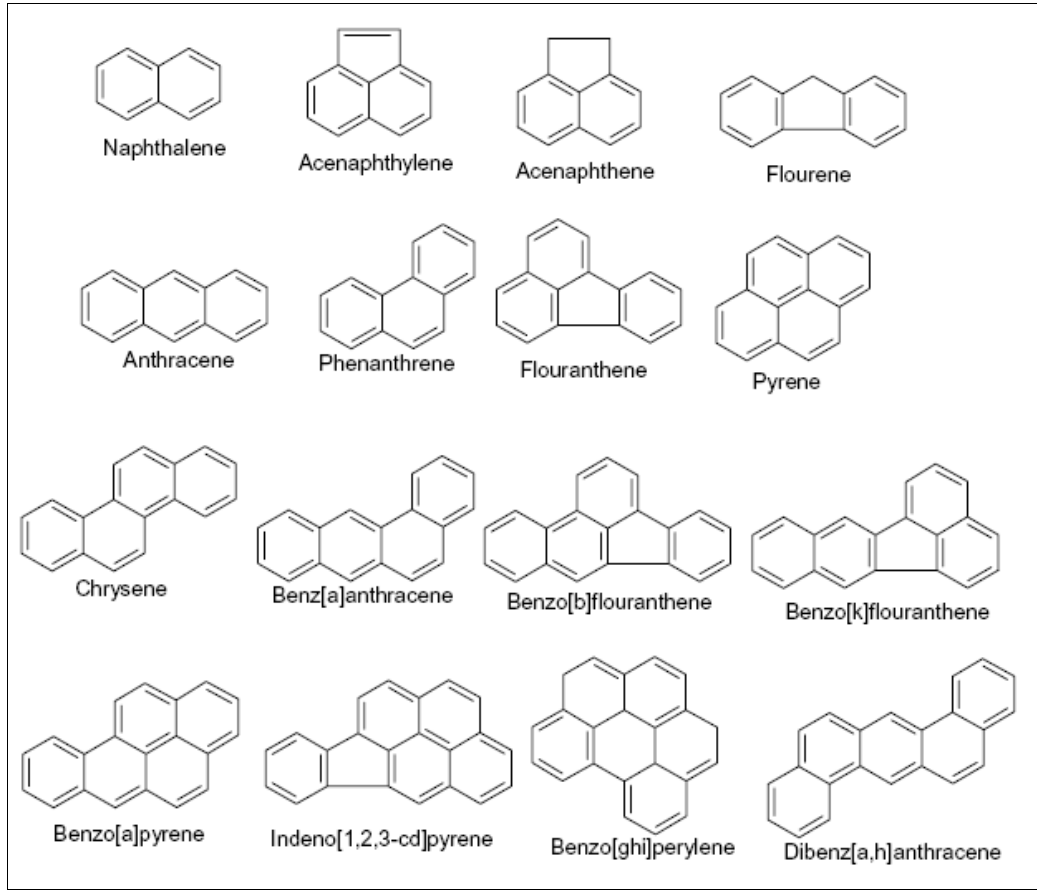
kin veya asetilen olarak adlandırılır. Alkenlerin kimyasal formülleri C_nH_{2n} , alkinlerin kimyasal formülleri ise C_nH_{2n-2} 'dir.

ALKANES		
Name	Molecular formula	Structural formula
Methane	CH_4	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-H \\ \\ H \end{array}$
Ethane	C_2H_6	$\begin{array}{c} H & H \\ & \\ H-C & -C-H \\ & \\ H & H \end{array}$
Propane	C_3H_8	$\begin{array}{c} H & H & H \\ & & \\ H-C & -C & -C-H \\ & & \\ H & H & H \end{array}$
Butane	C_4H_{10}	$\begin{array}{c} H & H & H & H \\ & & & \\ H-C & -C & -C & -C-H \\ & & & \\ H & H & H & H \end{array}$
Pentane	C_5H_{12}	$\begin{array}{c} H & H & H & H & H \\ & & & & \\ H-C & -C & -C & -C & -C-H \\ & & & & \\ H & H & H & H & H \end{array}$
Hexane	C_6H_{14}	$\begin{array}{c} H & H & H & H & H & H \\ & & & & & \\ H-C & -C & -C & -C & -C & -C-H \\ & & & & & \\ H & H & H & H & H & H \end{array}$
Heptane	C_7H_{16}	$\begin{array}{c} H & H & H & H & H & H & H \\ & & & & & & \\ H-C & -C & -C & -C & -C & -C & -C-H \\ & & & & & & \\ H & H & H & H & H & H & H \end{array}$
Octane	C_8H_{18}	$\begin{array}{c} H & H & H & H & H & H & H & H \\ & & & & & & & \\ H-C & -C & -C & -C & -C & -C & -C & -C-H \\ & & & & & & & \\ H & H & H & H & H & H & H & H \end{array}$

Şekil 1. Bazı alifatik hidrokarbonların kapalı ve açık formülleri.

1.2.2. Poliaromatik (Polisiklik) hidrokarbon bileşikleri (PAH)

Aromatik bileşikler, Hückel kuralına uygun -belirli sayıda ikili bağ içeren-, düzlemsel yapıda ve elektron delokalizasyonu gösteren bileşiklerdir. Aromatikler tek halkalı, bitişik iki halkalı veya bitişik çok halkalı olabildiği gibi, aromatik halkalar doymuş halkalara da bağlı olabilir. En basit aromatik bileşik tek halkalı benzendir. Hidrojen içerikleri düşük olan aromatiklerin petrol içinde dört veya beş halkalı bileşikleri vardır. Olgunlaşma parametreleri olarak kullanılan fenantren ve türevleri, kükürtlü tiofen ve benzo tiofenler organik jeokimyada kullanılan önemli aromatik bileşiklerdir. İki ya da daha fazla benzen halkasının birleşmesiyle meydana gelen bileşikler poliaromatik hidrokarbonlar (PAH) olarak adlandırılırlar. Bunlardan iki halkalı olanı Naftalen (Naphthalene), üç halkalı olanları Antrasen (Anthracene), Fenantren (Phenanthrene) ve halka sayısı daha fazla olan poliaromatik hidrokarbonlar da benzen esas alınarak IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) kurallarına göre isimlendirilirler (Şekil 2).



Şekil 2. PAH'ların molekül şekilleri (Anyakora v.d., 2005).

PAH bileşikleri hem bazı doğal olaylar ile hem de antropojenik etkiler sonucunda doğal ortamlarda bulunabilmektedir (Quiroz v.d., 2005). Doğal oluşumları organik maddelerin uğradığı diyajenetik süreçler ve mikrobiyolojik sentezler ya da dönüşümlerini kapsar (Pensado v.d., 2005). Denizel ortamda biyosentez ürünü olarak oluşmuş veya derinlerden yüzeye yükselerek sızan ham petrole ait PAH'lar doğal yollarla oluşmuş kabul edilir ve sedimentlerde çok düşük değerlerde (0.01-1 ng/g arasında-background değerler; Nikolaou v.d., 2009) bulunurlar. Fosil yakıtların ve akaryakıt türevlerinin yanması ya da tam yanmaması sırasında, ısı ve güç üretimi, endüstriyel işlemler, taşıt trafiği sonucunda oluşanlar ise antropojenik PAH'lardır. Ayrıca volkanik patlamalar ve orman yangınları sırasında da PAH'lar atmosfere katılarak uzun mesafelerde taşınabilirler.

PAH'lar başlıca petrol ve türevlerinde, deniz, nehir ve kaynak suyunda, atmosferik toz ve partiküllerde bulunmanın yanı sıra toprakta, işlenmiş ve işlenmemiş gıda maddelerinde ve sigara dumanında değişik miktarlarda bulunmaktadır ve bu yollardan insanlara geçmektedir

(Gong v.d., 2005; Pensado v.d., 2005). Kömürün pirolizinde, örneğin “gaz kok’u” fabrikasyonundaki gibi ya da kok üretim fabrikalarında oluşurlar ve buralardan çevreye atılan PAH içerikli atık maddeler, toprağa ve sedimentlere karışmakta ve buraların kirlenmesine neden olmaktadır. Ayrıca bu kirleticilerin uzun süreli desorpsiyonu sonucu kaynak suyuna geçmekte, emisyon kökenli olarak da atmosferde doğrudan bulunurlar ve yağmurlarla ortama taşınabilirler. Endüstriyel organik maddelerin, boya, ilaç, patlayıcı maddeler, sentetik polimerler gibi v.b. maddelerin % 90’ını aromatik bileşikler oluşturur. Aromatik bileşikler toprağın organik bünyesinde doğal olarak bulduklarından belirli oksidasyon ve redüksiyon koşulları altında PAH’lara dönüşebilmektedir. Toprağa gelen PAH’ların toprakta tutunması topraktaki humuslu maddeler tarafından olmaktadır. Bu maddelerin bağlanma güçleri moleküldeki benzen halkası sayısının artması ile artmaktadır. Organik maddelerle olan bu kuvvetli bağlanma nedeni ile PAH’lar organik maddenin fazla olduğu topraklarda birikim göstermektedir (Gong v.d., 2005)).

PAH’lar bilinen bütün çevresel olaylardaki başlıca organik kirleticilerdendir ve çok hızlı yayıldıkları için geniş bir alana kısa sürede dağılıbilirler, atmosferik yol ile uzun mesafelere taşınabilirler. Bozunmaya karşı dirençli olan PAH’ların yarı ömürleri bileşiğe bağlı olarak değişik araştırmacılara göre, 2 ay ile 2 yıl arasında (Mackay v.d., 1992) veya 8 ile 28 yıl arasında değişmektedir (Wild v.d., 1990). Bu nedenle emisyon kökenli bir kirletici girdisinin olduğu yerde bozuşma kapasitesini aştığı için toprakta ve sedimentte çok yüksek PAH birikimi oluşabilir.

Doğada yüzden fazla PAH olmasına rağmen, Gıda Bilimleri Komitesi, Amerikan Çevre Koruma Ajansı (US EPA) ve Avrupa Birliği’nin yaptığı araştırmalarda bunların on beş tanesinin (Şekil 2) mutogenetik/genotoksik ve kanserojenik özellikte olduğunu kanıtlamıştır. Bu nedenle Uluslar arası Kanser Araştırma Merkezi ve US-EPA tarafından bu maddeler kanserojen ve çevre kirleticisi olarak kabul edilmiştir (Lawrence v.d., 1984). Dünya sağlık örgütünün (WHO) içme suyundaki maksimum PAH miktarlarını belirlemesi ile bu bileşiklerin doğal ortamlarda izlenmesine yönelik bilimsel araştırmalar ve kullanılan analiz tekniklerine özel bir ilgi ortaya çıkmıştır. Bundan dolayı içilebilir ve atık su arıtma işlemlerinin PAH düzeylerine olan etkileri duyarlı bir şekilde incelenmekte ve bu bileşiklerin su ortamlarındaki muhtemel kaynaklarına da önem verilmektedir.

1.3. Deniz ortamında hidrokarbon birikimlerinin kökeni ve belirlenmesi

Hidrokarbon bileşikleri denizel ortama doğal ve antropojenik kökenli olarak bulunmaktadır. Bunlardan doğal olanlar (biyojenik olarak da adlandırılırlar), karasal ve denizel organizmaların bozulması (biyodegradasyon, biyosentez) ile ve diyajenetik reaksiyonlar ile ortaya çıkanlardır. Antropojenik olanlar ise petrol ve işlenmiş petrol bileşikleri, rafineri tesislerinden ve petrol taşımacılığında kaynaklanan girdiler (petrojenik) ve fosil yakıtların yanması veya tam yanmaması ve orman yangınları sonucu oluşan emisyonlardır (pirojenik-pirolitik) (Witt, 1995).

Her iki kökenden türeyen bileşiklerin deniz ortamındaki kaynakları ve taşınım yolları çeşitlidir. Karasal bitki mومları (wax), denizel fitoplanktonlar, biyokütle bozulması ve doğal petrol sızıntıları doğal hidrokarbon kaynaklarıdır. Volkanik patlamalar da farklı bir doğal kaynaktır (Saliot, 1981; Neff, 1979). Antropojenik kökenli bileşikler atmosfer, nehirler, evsel ve endüstriyel deşarj sistemleri ile denizel ortama taşındıkları gibi, petrol kazaları veya petrol ürünlerinin, rafineri atıklarının deşarjları ile doğrudan kaynak olarak da katılırlar. Yakıt ve kimya sanayinde ham madde olarak kullanılan petrol “**petrojenik**” kökenli girdileri temsil eder ve yoğun gemi trafiğinden, gemi kazalarından, gemilerin sintine sularından, rafineri tesislerinden, petrol taşımacılığında ve denizde petrol üretiminden kaynaklanır (Şekil 3, UNEP/IOC/IAEA, 1992; UNEP, 1995; Clark, 1997). Doğal petrol sızıntıları da ortama doğal yollara katılmış olmakla birlikte fosil yakıt oldukları için petrojenik kökenli girdilerden ayırtanamazlar (De Mora, 2007).

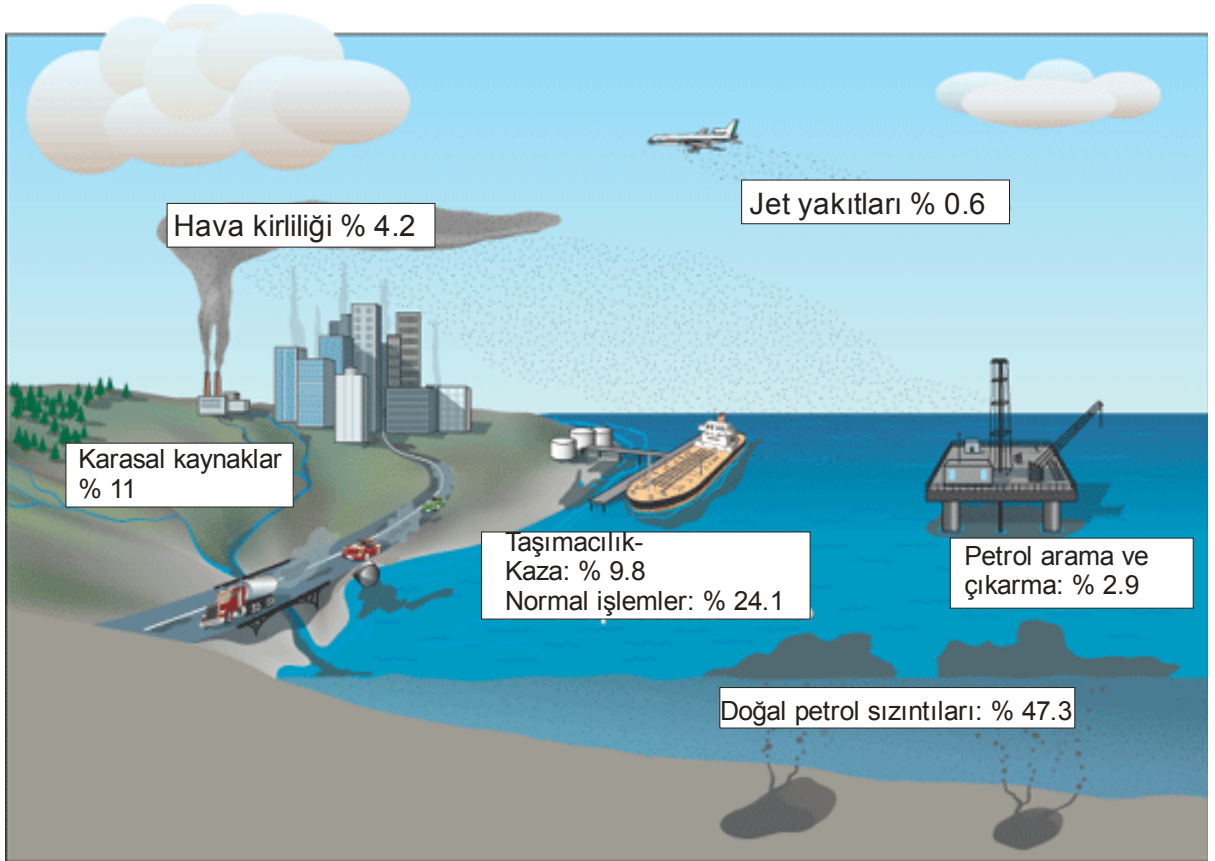
Kaza sonucu denize dökülen ham petrol yoğunluğunun sudan daha hafif olmasından dolayı kısa sürede deniz yüzeyine yayılmaktadır. Ham petrol ve rafine petrol ürünleri belirli bir süre sonra deniz yüzeyini bir film şeklinde kaplayarak rüzgâr ve akıntı etkisi ile uzak mesafelere yayılır. Denize dökülen petrol, su yüzeyinde dağıldıktan hemen sonra değışime uğramaya başlar. Bu değışim petrolün türüne ve bileşimine bağılı olarak sadece fiziksel ve kısmen de kimyasal olabilir. Suyu dökülen petrol ürünü partikül, emülsiyon, çözünmüş maddeler halinde olabileceğinden, bu maddelerin deniz ortamındaki davranışı suya ulaştıkları zamanki fiziksel yapılarına, özellikle de suyun sıcaklığı, tuzluluğı ve bunların fonksiyonu olan yoğunluğuna bağılıdır.

“**Pirojenik-pirolitik**” kökenli girdiler orman yangınları sırasında, yakıtların kısmi yanması sırasında oluşan PAH’ları ve taşıtların eksozundan çıkan gazları içerir ve atmosferik

yollarla taşınır. İlaç, gübre, gıda maddeleri, plastik ve inşaat malzemeleri, boya ve giyim sanayi yanında elektrik üretiminde kullanılan petrol türevlerini deniz ortamına deşarjlar yoluyla verilmesi de doğrudan giren pirolitik veya karmaşık kökenli hidrokarbonları teşkil eder.

Petrojenik ve pirolitik kökenden türeme hidrokarbonlar hem çözünmüş hem de partikül fazında yer alırlar (Şekil 4). Yüksek molekül ağırlıklı bileşikler partiküller ile ilişkilidir ve genellikle kuru olarak depolanmış olarak bulunurlar. Düşük molekülüler ise esasen gaz fazında bulunur ve fotokimyasal reaksiyonlar ile ortamdan uzaklaştırılır (Fang v.d., 2006, Nikolaou v.d., 2009). PAH'ların suda çözünlükleri düşüktür ve askıda katı maddedeki organik ve inorganik partiküllere absorbe olurlar (Şekil 4). Absorbsiyon hızı partiküldeki organik maddenin miktarı ile pozitif yönde ilişkilidir. Su kolonundan taşındıktan sonra sedimentlerde depolanırlar (Burns ve Villeneuve, 1983; Lipiatou v.d., 1993; Zaghdan v.d., 2007). Bundan sonrasında da PAH'ların sulu ve adsorbe fazları arasındaki fraksiyonlaşma, biyoturbasyon ve seçici mikrobiyal degradasyon gibi in situ faktörler PAH bileşimlerini değiştirebilirler.

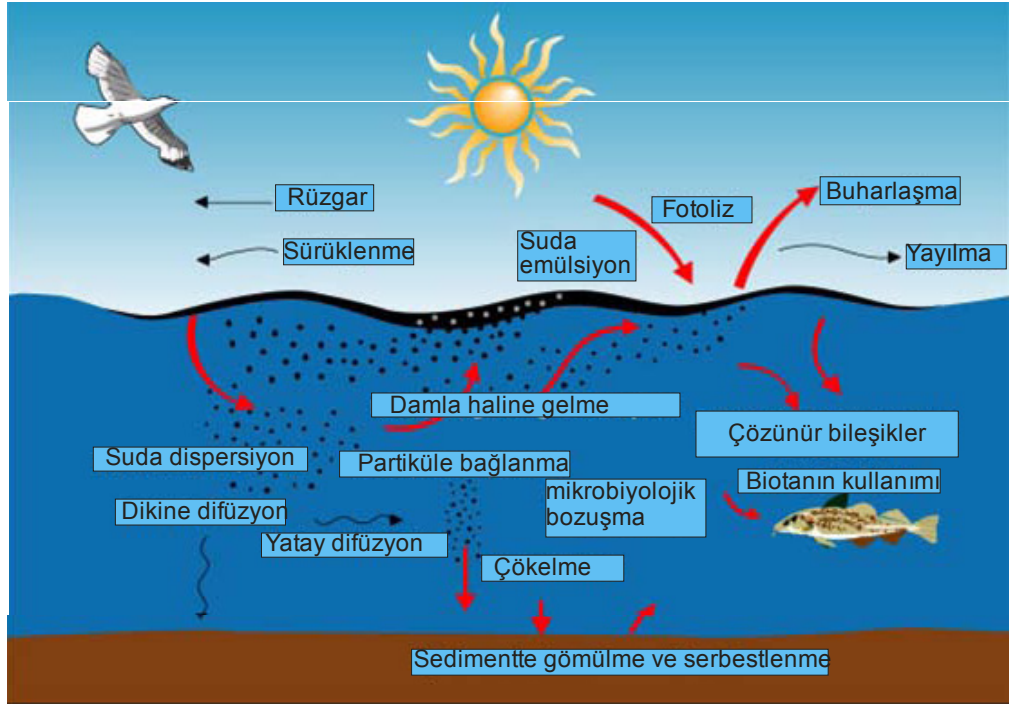
Denizel ortamlardaki doğal ve antropojenik hidrokarbon girdileri birbiriyle karşılaştırıldığında genellikle doğal kökenli girdiler çok daha düşük değerlerdedir (Witt, 1995). Biyosentez ürünü veya derinlerden sızan petrol gibi doğal yollarla sedimentlerde bulunan PAH'lar son derece düşük (0.01-1 ng/g, kuru ağırlık) miktarlardadır (Nikolaou v.d., 2009). Genel olarak, sedimentlerde 100 µg/g'dan büyük toplam hidrokarbon değerleri taze petrol girdisine işaret etmektedir.



Şekil 3. Denizel ortama değişik kaynaklardan katılan petrol hidrokarbonları (IMO, 2002).

Sedimentlerdeki hidrokarbonlar değişik kaynaklardan geldikleri için karışımlar halindedirler. Farklı kökenden gelen hidrokarbonların bir arada bulunması köken ayrımını zorlaştıran temel bir zorluktur. Bu çoklu kaynağa sahip olmanın yanı sıra bazı PAH'ların fiziko kimyasal özellikleri fotooksidasyon, oksidasyon, mikrobiyal aktiviteler ile bozular ve orijinal kaynak modifiye olur (Butler ve Crossley, 1981). Düşük halkalı aromatik bileşikler yüksek halkalılarından daha yüksek bozunma hızına sahiptirler (Cerniglia ve Heitkamp, 1989).

Doğal-Biyojenik ve antropojenik köken arasında ve antropojenik köken içinde de pirolitik, petrojenik ve evsel atıklardan gelenlerin ayrımını yapmak için değişik jeokimyasal belirteçler kullanılır. Hopane ve Steran gibi jeokimyasal belirteçler kaynağı karakterize eden organik bileşikler olduklarından dolayı geldikleri köken hakkında "parmak izi" verirler (Simoneit, 1984).



Şekil 4. Petrolün deniz ortamında geçirdiği aşamalar (IMO, 2002).

Bunların yanı sıra, bileşikler arasındaki oranlar kullanılarak da köken ayrımı yapmak yaygınca kullanılan diğer bir yöntemdir. Burada göz önüne alınan kriterler (Nikolaou v.d., 2009);

- i) türdeş bileşiklerin farklı termodinamik duraylılıkları
- ii) farklı PAH kaynaklarının kendine has bileşimleri
- iii) kaynak ve sedimentteki PAH ların arasındaki nispi bollukların değişimleridir.

Alifatik bileşiklerde nC_{27} , nC_{29} ve nC_{31} alkan bileşiklerinin baskın olması yüksek yapılı karasal bitkilerden kaynaklanan bileşiklere göstermektedir (Eglinton ve Hamilton 1967; Rieley v.d. 1991). Buna karşılık nC_{15} , nC_{17} ve nC_{19} alkan bileşikleri ise denizel kökenli organik maddeden türemiş hidrokarbon bileşiklerine işaret etmektedir (Volkman v.d., 1992). Buna göre denizel ortamda hidrokarbon birikiminin petrojenik ve/veya biyojenik kaynağı Düşük moleküler ağırlık (LMW= $C_{13} - C_{20}$)/ Yüksek moleküler ağırlık (HMW= $C_{21} - C_{33}$) oranına göre belirlenebilmektedir. 1'den küçük LMW/HMW oranı biyojenik (yüksek yapılı

bitkiler, denizel organizmalar ve sedimenter bakteriler) kaynaklı n-alkanları, 2'den büyük oranlar ise taze petrol girdilerine işaret etmektedir (Wang v.d., 2006; Gao v.d., 2007).

Carbon Preference Index (CPI) biyojenik (doğal) ve antropojenik kökeni ayırımı yapmada kullanılır ve biyolojik olarak sentezlenmiş n-alkanların varlığını gösteren bir belirteçtir (Simoneit v.d., 1991; Duan v.d., 2008).

$$CPI = 2(nC_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31}) / [(nC_{22} + C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30}) + (nC_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32})]$$

CPI > 2 değerleri karasal kökenli doğal alifatik bileşiklere işaret etmektedir. Eğer bu değer ≤ 1 ise petrojenik kökeni (petrol kirliliğini) ve yüksek derecede bozunmuş organik maddenin varlığını göstermektedir (Halsall, 2007; Oliveira v.d., 2011).

Alifatik bileşikler petrojenik ve pirojenik kökene sahipken, PAH'lar bu kökenlerin dışında biyojenik kökenden de türeyebilirler. Fluoranten ve Pirene yanmış petrol için, Fenantrene ve Antrasen ise petrol ve yanma ürünleri arasında ayırım yapmakta iyi birer indikatördürler. Perilen ve di ve triterpenoid türevleri denizel sedimentlerdeki başlıca biyojenik kökenli PAH'ları teşkil ederler (Bouloubassi ve Saliot, 1993). Perilen aynı zamanda Reten gibi karasal veya denizel öncü bileşiklerin diyajenetik dönüşümlerinden de türer (Wakeham v.d., 1980; Venkatesan, 1988). Toplam PAH miktarının içinde % 10'dan daha fazla bulunuyorsa doğal bir kaynağı (anoksik dip koşulları veya karadaki turbalardan taşınım gibi) göstermektedir, ancak antropojenik girdinin yüksek olduğu yerlerde pirolitik süreçlerde de Perilen oluşabilir (Dahle v.d., 2003; Bouloubassi ve Saliot, 1993).

Dört-altı halkalı PAH bileşikleri genellikle pirolitik kökenlidir ve fosil yakıtların veya güncel organik maddenin yanması ile oluşurlar. Bunların iki-üç halkalı bileşiklere karşı nispi bollukları petrojenik ve pirolitik kökeni ayırtetmede kullanılabilir (Robertson, 1998). Sedimentte Naftalenin ve alkil karşılığının varlığı taze petrol olduğunu gösterir (Robertson, 1998). Naftalen/Fenantren oranı taze petrolü tespit etmede kullanılır ve çoğu petrol türünde bu oran 1'den büyüktür.

n-C₁₄ den n-C₃₄ e kadar olan alkan bileşikleri de taze petrolün iyi bir belirteçidir (Readman et al., 1986a,b). Ayrıca isoprenoid hidrokarbonlardan pristane (C₁₉) ve fitan (C₂₀) oranı da petrol girdisini gösteren indikatör bileşenlerdir. Düşük pristane/fitan oranı petrojenik hidrokarbon girdilerini, yüksek oranları ise biyo kökenli hidrokarbon bileşiklerini göstermektedir (UNEP/IOC/IAEA, 1992). Klorofil zincirindeki fitolden ve

zooplanktonlardaki lipidlerden indirgeyici koşullarda fitan, yükseltgen koşullarda ise pristan oluşmaktadır (Le Dreau v.d., 1997). Yine C₁₇/pristan ve C₁₈/fitan oranları mikrobiyal parçalanmayı gösteren indikatörlerdir. Bu oranlar mikrobiyal degradasyon sonucu ortamda hızla azalmaktadır.

Aromatik bileşiklerde petrojenik ve/veya pirolitik kökeni belirlemede kullanılan moleküler oranlardan FEN/ANT, eğer 10'dan küçükse pirolitik kökenli bir kirlilik kaynağı gösterirken, 15'den büyükse petrojenik bir kirlilikten söz edilebilmektedir (Tablo 1). FLRT/PYR oranı 1 den büyükse pirolitik, küçükse petrojenik bir kirlenmeye işaret etmek mümkündür. Bu iki oranın birbirine olan oranları ise (FEN/ANT)/ (FLRT/PYR) < 2 olduğu durumlarda pirolitik köken, >2 olduğunda da petrojenik kökenli birikimler sonucuna varılabilmektedir. Bu iki izomer çiftinin reaktiviteleri ve çözünürlükleri farklı olduğu için denizel ortamda taşınımı ve sedimentlerde birikim süreçleri boyunca birbirlerine oranları da sabit kalmayıp değişmekte ve böylece PAH kökenini tanımlamada gösterge olarak kullanılmaktadırlar (Gschwend ve Hites, 1981; Sicre v.d., 1987; Budzinski v. d,1997; Yang, 2000). Yine BaA/CHR <0.4 ise petrojenik >0.9 ise pirolitik kökenlidir. Benzo (a) Antresen ve Krizen düşük sıcaklıktaki yanma ürünleri olup, düşük BaA/CHR oranı petrojenik girdiyi ayırtlamada kullanılır (Gschwend ve Hites, 1981; Readman v.d., 2002).

Tablo 1. PAH kökenlerinin belirlenmesinde kullanılan oranlar.

	FEN/ANT*	FLRT/PYR*	(FEN/ANT)/ (FLRT/PYR)*	BaA/CHR*
Pirolitik köken	<10	>1	<2	>0.9
Petrojenik köken	>15	<1	>2	<0.4
Referans	Soclo, 1986	Sicre v.d, 1987	Baumard v.d, 1998	Gschwend ve Hites, 1981

*FEN=Fenantren ANT=Antrasen; FLO=Floranten PYR=Piren BaA=Benzo(a)Antresen; CHR=Krizen

Pirolitik ve petrojenik köken altında incelenen hidrokarbon birikimlerinin algal veya karasal damarlı bitki kökenlerini ayırt etmek için toplam karbon (TC)/toplam azot (TN) oranı kullanılır. Meyers (1994)'e göre, sedimentlerde TC/TN oranı 4–10 arası ise organik maddenin kökeni algal, TC/TN oranı >20 ise karasal damarlı bitkidir. Buna göre pirolitik kökenli

hidrokarbon bileşiklerinin karadan nehir veya atık sistemleri ile ya da denizel ortamın birincil üretimden biyokütleyle kadar olan doğal süreçleri sonucu oluştuğu anlaşılmaktadır. Ancak, yoğun ve taze petrol girdisinin olduğu sedimentlerde doğal olarak TC/TN molar oranı çok yüksek çıkacağı için doğrudan yüksek bir petrojenik kökenli kirlenmeden söz edilir (Wang v.d., 2001, 2006 ; Oliveira v.d., 2011).

1.4. Petrol hidrokarbonları ile ilişkili metaller

Güncel denizel sedimentlerdeki ağır metal dağılımlarını kontrol eden faktörler; karalar üzerindeki zengin metal kaynaklarından atmosfer (rüzgar) ve akarsularla olan taşınım, denizaltı hidrotermal ve volkanik aktiviteler, diyajenez gibi doğal ve jeokimyasal süreçler ve hızla artan insan aktiviteleridir (Chester, 1990).

Denizel ortama rüzgar, akarsu ve atmosfer yoluyla endüstriyel ve evsel atıklarla ve doğal karasal kaynaklardan giren ağır metaller sedimente geçinceye kadar suda birçok fiziksel ve biojeokimyasal süreç ve döngüler içinde yer alırlar. Ağır metallerin sedimentte depolanmaları esnasında da bazı mikrobiyolojik diyajenez reaksiyonlarından (oksidasyon, redüksiyon) doğrudan veya dolaylı olarak etkilenirler. Bu reaksiyonlar sırasında katı sediment yüzeylerinden gözenek suyuna katılmalar ve/ veya gözenek suyundan çökelmeler gerçekleşir. Gözenek suyunda metaller doygun hale geldiğinde genellikle iki yol izlenir. Ya deniz suyuna doğrudan metal difüzyonu olur, ya da metaller sediment ortamındaki inorganik veya organik bileşenlerle birleşerek sediment içinde otojenik mineralleri oluştururlar. Ağır metallerin sediment-gözenek suyu-deniz suyu fazları arasındaki bu remobilizasyon ve resirkülasyon olayları sediment kolonunda diyajenetik şartlar altında gerçekleşir. Sonuç olarak, dip sedimentlerinin jeokimyası bu şekilde su kolonu kimyasını da etkilemekte ve dolayısı ile sedimentlerde depolanan ağır metaller sadece bentik canlıları için değil, su kolonundaki canlı ortam için de bir toksik etki oluşturmaktadır. Sedimentlerin ağır metalleri biriktirme kapasiteleri fiziksel (tane boyu, yüzey alanı ve yüzey yükü) ve kimyasal (bileşim-jeokimyasal fazlar, iyon değiştirme kapasitesi) olmak üzere iki ayrı grupta toplanır. Ancak bu gruplar da bağımsız olmayıp birbiriyle ilişkilidir. Örnek olarak tane boyu küçüldükçe yüzey alanının büyümesi ve Fe-Mn oksit ve hidroksitleri, organik karbon ve kil minerali yüzeylerinde metallerin konsantre hale gelmesi verilebilir (Förstner ve Witmann, 1981; Kerstner ve Förstner, 1987). Metallerin bazıları biyojenik kökenli sedimentler depolarında (kömür, petrol,

bitüm) zenginleşme göstermektedirler. Vanadyum, Molibden ve Nikel, petrol ve bitüm (ham petrolden benzin, gazyağı ve mazot ayrıştırıldıktan sonra kalan kalıntının vakum altında yeniden damıtılmasından elde edilen ürün) içinde nispeten bol miktarda bulunan metallerdir. Bunlar organo-metalik bileşikler halinde bulunurlar ve hidrokarbonlarla birlikte göç ederler. Hidrokarbonların sentezinde katalizör oldukları için organik maddeden petrolün oluşumu safhasında aktiftirler. V, Mo ve Ni yanı sıra bitümlü şeyler de bazı iz element (As, Ag, Zn, Cd, Pb, Sb, Bi, Au) zenginleşmeleri içermektedirler.

Genellikle büyük deniz kazaları olmadığı sürece denizlere olan girdi kapsamında gemi yakıtlarından veya sintine sularından sızan yağ ve yakıt kaynaklı bir petrol kirlenmesinden söz edilebilir. Bu kirliliğe neden olan petrol, ham petrole göre işlenmiş bir petroldür ve petrojenik kökenli olarak kabul edilir. İşlenme esnasında yapısına ağır metaller katılabilir.

Vanadyum (V)

Vanadyum yerkabuğun da ortalama olarak 0,17 mg/l olarak bulunur. Daha ziyade demir mineralleri yanında bulunduğu gibi vanadyum sülfür bileşiminde patronit ve klor ihtiva eden kurşun vanadat bileşiminde vanadinit adlı mineralleri vardır.

Vanadyum üretiminin % 90'dan fazlası demir ve çelik alaşımlarında kullanılır. Yapı çelikleri % 0,03-0,2 arasında vanadyum ihtiva ederler. Bu az orandaki vanadyum ilavesi çeliklerin mekanik özelliklerini iyileştirir. Kimya endüstrisinde vanadyum bileşikleri katalizör olarak kullanılırlar. Mesela naftalinin oksidasyonla ftalitik anhidrite dönüştürülmesinde ve benzer reaksiyonlarda, amonyağın nitrik aside oksitlenmesinde kullanılır. V_2O_5 bileşiği sülfat asidi üretiminde kükürt dioksitten kükürt trioksit elde edilmesinde katalizör olarak geniş çapta kullanılır.

Marmara Denizi yüzey sedimentlerinde ortalama V içeriği 105 $\mu\text{g/g}$ olup, İzmit Körfezi'nin Karamürsel (orta) çukurluğu, Gölcük orta çukurluğu, Erdek Körfezi'nde Gönen ve Biga nehirleri ağızları ile Bandırma Körfezi'nde ise 130 $\mu\text{g/g}$ 'dan yüksek değerler ile zenginleşme göstermektedir (Çağatay v.d., 2006). Bu artışların en başta gelen nedeni, Marmara güney şelf alanının gerisindeki kara üzerindeki bazı jeolojik birimlerin (Karakaya Karmaştığı içerisindeki Nilüfer birimi) içerdiği mafik meta-volkanik kayalar, genç bazalt ve andezitlerin V içeriklerinin diğer tip kayalara göre daha yüksek olmasıdır. Ayrıca kömür ve ham petrol gibi fosil yakıtların yüksek V içerdiği gözönüne alındığında da (Davison v.d.,

1974; Doran ve Martens, 1972; Davidson ve Clarke, 1996), İzmit Körfezi'ndeki yüksek V'un bu yakıtların baca ürünlerinden ve petrol kirliliğinden kaynaklanma olasılığı bulunmaktadır. Yamaç ve çukurluklardaki göreceli olarak daha düşük V'un da benzer şekilde deniz trafiği ve kazaları ile ilgili petrol kirliliğinden kaynaklanma olasılığı büyüktür (Çağatay v.d., 2006).

Molibden (Mo)

Serbest halde bulunmayan molibden, yer kabuğunda wolfram kadar bol, fakat dağınık olarak bulunur. Çoğunlukla molibdenit minerali içeren cevherlerden üretilir. Molibden, wulfenit ($PbMoO_4$) veya powellit ($CaMoO_4$) gibi minerallerde bulunursa da, asıl ticari molibden kaynağı molibdenittir (MoS_2). Molibden doğrudan madencilik yoluyla ve bakır madenciliği sırasında yan ürün olarak ta elde edilebilir. Molibden cevherlerinde % 0.01 den % 0.5 e değişen miktarlarda bulunur. Doğal olarak petrol içinde bulunmasının yanı sıra Mo, petrolün ayrıştırılması işlemlerinde organik sülfürün uzaklaştırılmasında kullanılan önemli bir katalizördür. Canlı hücrelerinde eser miktarda bulunan molibden, bitkiler için gerekli olan bir elementtir. Mo çeliğin yüksek sıcaklıklarda dayanımını arttırmada, hava taşıtları ve uzay araçlarının yapımında, nükleer enerji uygulamalarında, elektrik uygulamalarındaki tellerin yapımında, yüksek sıcaklıklarda yağların yapısı bozulduğu için sülfat kaydırıcı yağ olarak, katalizör olarak, boya endüstrisinde renk verici (pigment) olarak kullanılmaktadır.

Marmara Denizi yüzey sedimentlerinde ortalama Mo 1.7 $\mu g/g$ 'dir ve dağılımı V'a benzer şekilde İzmit Körfezi'nin Karamürsel (orta) çukurluğu, Gölcük çukurluğu ile Gemlik Körfezi'nde artışlar ile karakterize edilmektedir (Çağatay v.d., 2006). Ayrıca Bakırköy açıklığında, Kocasu ağzının batısı ve Bandırma limanı çevresindeki küçük alanlarda da ikincil derecede yüksek Mo değerlerine rastlanmıştır.

Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum mineralleri yer kabuğunun yaklaşık % 0,01'den azını teşkil eder. Kadmiyum elde etmek için işlenen başlı başına bir mineral mevcut değildir, çoğunlukla çinko ile beraber veya çinko içeren kurşun ve bakır minerallerinde bulunur. En çok bilinen kadmiyum minerali grinokin (CdS) olup çinko sülfür minerallerinde % 2 oranında bulunur. Saf metallerin elde edilmesinde yan ürün olarak elde edilir. Cd başlıca çelik kaplamacılığında,

Kadmiyum-nikel pillerinin yapısında, nükleer reaktörlerde kontrol çubuğu olarak ve Westan standart pillerinde kullanılır.

Marmara Denizi yüzey sedimentlerinde Cd içeriklerinin ortalama değeri 0.21 µg/g olarak belirlenmiştir (Çağatay v.d., 2006). Bölgesel olarak Silivri Körfezi'nde, Marmara Adası kuzeybatısındaki şelf ve yamaç alanında, İstanbul kıyı yakını şelfte, İzmit Körfezi'nde, Gemlik Körfezi'nin en derin kısmında, Kocasu Nehri ağzı batısında ve lokal olarak Gemlik ve Gelibolu limanlarındaki sedimentlerde zenginleşme göstermektedir.

1.5. Çalışma Alanı

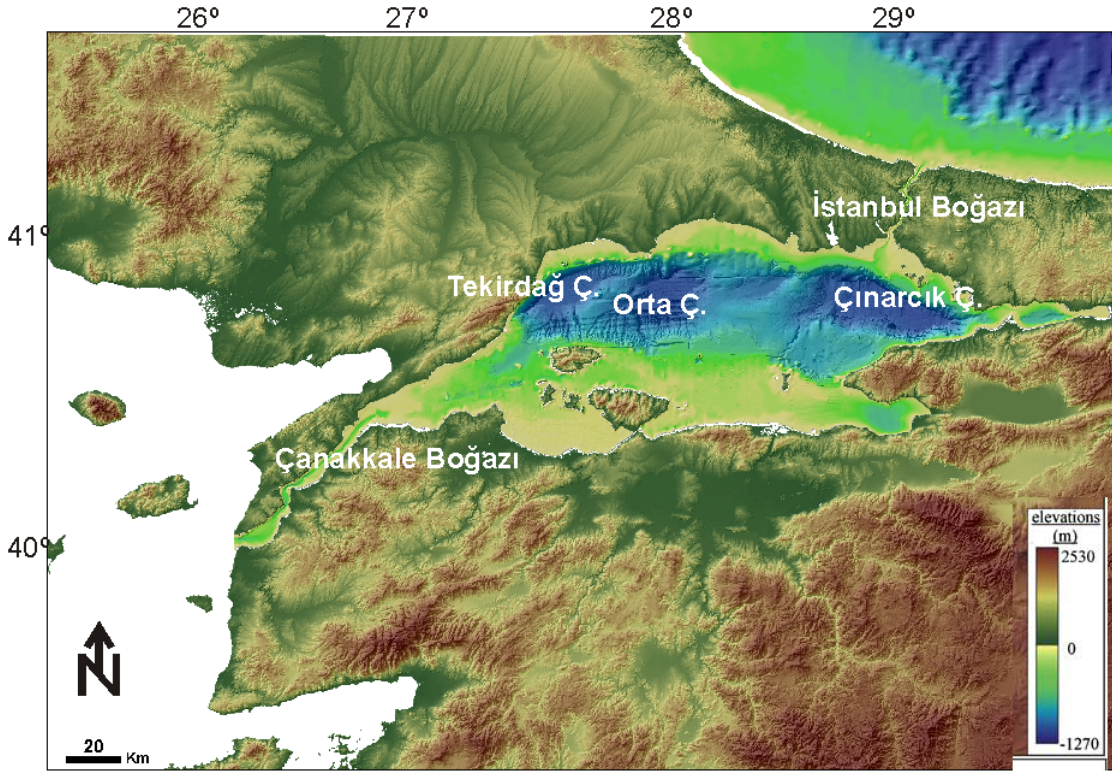
Marmara Denizi, Akdeniz ve Karadeniz arasında yer alan yaklaşık 70 km X 250 km boyutlarında, 11,500 km² yüzey alanına ve 1270 m maksimum derinliğe sahip bir iç denizdir (Şekil 5). Avrupa ve Asya kıtaları arasında yer alması sonucunda sahip olduğu ekonomik ve sosyal önemine ek olarak, Akdeniz ve Karadeniz arasında sağladığı deniz bağlantısı da bölgenin oşinografik yapısı ve değişkenliğinde önemli rol oynamaktadır. Bu bağlantı dar ve sığ Türk Boğazlar Sistemi (TBS; Çanakkale ve İstanbul Boğazları) ile sağlanmaktadır.

1.5.1. Coğrafi özellikler

İstanbul Boğazı 31 km uzunlukta, en dar yeri 700 m genişliğinde, en derin yeri ise 110 m olan kıvrımlı bir kanaldır. Kuzey çıkışında 60 m derinlikte güney çıkışında ise 30 m derinliklerde yer alan iki eşik bulunmaktadır. Çanakkale Boğazı ise 60 km uzunlukta, en dar yeri olan Nara Burnu'nda 1300 m genişliğinde bir kanaldır. Eşik derinliği 70 m dir. Kıta şelfi güney kıyıları boyunca 40 km, kuzey kıyıları ise 10 km genişliğe sahiptir. Geniş güney şelfe Kocasu, Gönen ve Biga nehirleri ile önemli ölçüde sediment girdisi doğal ve endüstriyel girdiler taşınmaktadır. Ancak kuzey şelf alanında geride kara üzerinde bu ölçekte bir nehir girdisi yoktur (Algan v.d., 2004). Kıta yamacı, genel olarak 100–110 m de yer alan şelf kırıklığından hemen sonra başlayarak derin çukurlara ulaşır. Kuzey şelf alanının kenarında başlayan yamaçların eğimleri daha diktir, güney yamaçlar ise daha tatlı bir eğime sahiptirler (Şekil 5, Gazioğlu v.d., 2002). Kıta yamaçları denizaltı kanyonları ile yarılmıştır.

Birbirinden sırtlar ile ayrılmış dört derin çukurun en derin olan 1270 m ile Çınarcık Çukurudur. Diğer çukurlardan Silivri 820 m, Orta Çukur 1268 ve Tekirdağ 1133 m

derinliklerde yer almaktadırlar. Aralarında bulunan sırtların derinliği 360 ile 650 m arasında değişmektedir.



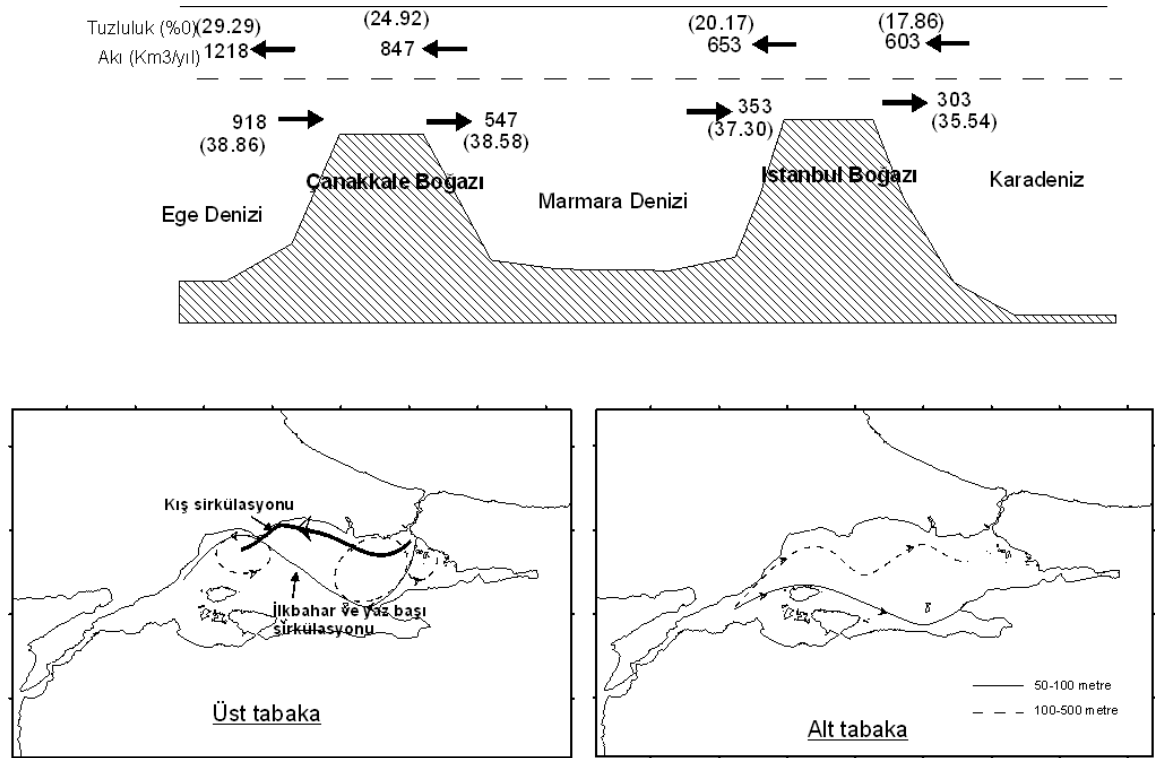
Şekil 5. Marmara Denizi ve çevresinin sayısal yükselti modeli (Gökaşan v.d., 2009).

1.5.2. Oşinografik özellikler

Marmara Denizi'nin oşinografik olarak en önemli özelliği, TBS yoluyla az tuzlu (‰ 18) Karadeniz suyunun üst tabakayı, tuzlu (‰ 38.5) Akdeniz suyunun alt tabakayı teşkil ettiği ve birbirlerine nazaran ters yönde aktıkları, bir sürekli-çift-tabakalı su rejimine sahip olmasıdır (Şekil 6). Bu tabakanın derinliği su yüzeyinden itibaren yaklaşık 20-25 m civarındadır (Ünlüata v.d., 1990). Bu tür bir su tabakalaşmasının doğal sonucu olarak dikine olan karışım sınırlı olup, dipteki suyun çözünmüş oksijeni, doğu batı yönünde 7-10 mg/l'den (Çanakkale Boğazı) 2.5-5 mg/l' ye (İstanbul Boğazı girişi) düşmekte ve derin çukurluklarda ise ancak 1 mg/l civarındadır (Ünlüata ve Özsoy, 1986). Üst tabaka 605 km³/yıllık bir akış ile 4-5 ayda yenilenirken, alt tabaka 376 km³/yıl akış ile 6 yılda yenilenir (Ünlüata v.d., 1990; Latif v.d., 1990; Beşiktepe v.d., 1994). Bu sistemde ışıklı tabakanın haloklin ile çakışması nedeniyle fotosenteze bağlı üretim üst tabaka ile sınırlanmıştır; alt suda ise yüzeyden çöken

partikül organik madde ve bunlarla beslenen bakteriler biyojeokimyasal döngüde rol oynamaktadır (Polat v.d., 1998).

Marmara Denizi'nin ilkbahar akısı (su hacmi) kıştan fazladır. En yüksek değişimler birincil üretim nedeniyle ilkbaharda olmaktadır. Sonbahardaki değişimler ise birincil üretimin en düşük seviyede olması ve küçük boyutlu canlıların oluşmasıyla ilişkilidir. İklimsel faktörler ve buharlaşmanın etkisiyle alt sudan yüzey suyuna olan karışımlar daha etkili olmaktadır. Su kolonu boyunca ilk 50 m deki değişimler oldukça yüksektir.



Şekil 6. Marmara Denizi'nin oşinografik özellikleri (Beşiktepe vd., 1994).

Alg protoplazması oluşumu;

$106\text{CO}_2 + 122\text{H}_2\text{O} + 16\text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow (\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}\text{H}_3\text{PO}_4 + 138\text{O}_2$ şeklinde gerçekleşir. Doğal dengesi bozulmamış bir denizde C:N:P oranı yukarıdaki reaksiyondan da anlaşılacağı gibi 106:16:1 dir. Bu değer Redfield oranı olarak bilinmektedir.

Marmara Denizi'nde N/P oranı 8 ile 14,7 arasında değişmekte ve Redfield oranı yakalanmamaktadır. Alt suda ise 7 ile 10 arasında değişmektedir. Azot sınırlayıcı element olarak rol oynamaktadır (Polat v.d., 1998; Çoban-Yıldız v.d., 2000). Boğazdaki poyraz rüzgârları önemli ölçüde su kütlesi girdilerini etkilemektedir. Temel besin tuzlarının azalmasının nedeni ise Akdeniz'den gelen yükün eksik olması ve Karadeniz'den gelen yükün birincil üretimde kullanılmasıdır. Marmara Denizi'nin ışıklı üst tabakasına Karadeniz'den, karasal kaynaklardan ve alt tabakadan sürekli besin elementi girdisi vardır. Fakat bunların büyük bir kısmı fotosentez yoluyla partikül organik madde (POM) üretiminde kullanıldığı için, Marmara yüzey sularının nitrat ve fosfat konsantrasyonları yıl boyunca genellikle düşüktür. Üst tabakadaki nitrat ve fosfat ortalama değerleri 0.02-4.1 M ve 0.02-0.25 M arasında değişmektedir (Çoban-Yıldız v.d., 2000). Ancak, Kasım ve Nisan ayları arasında Karadeniz'den giren suların besin elementlerince aşırı zenginleşmesi, kışın dikey karışımlarla alt su girdisinin artması ve güneş ışığının yetersizliği gibi etkenlerin birleşmesiyle, özellikle kuzeydoğu Marmara'nın ve İstanbul Boğazı'na yakın alanların yüzey sularında besin elementi konsantrasyonu artmaktadır. Az sayıda gerçekleştirilen analizler Marmara Denizi'nde birincil üretimin azot tarafından sınırlandırıldığını göstermiştir (Yayla, 1999).

1.5.3. Çevre kirliliği sorunları

Marmara Denizi kıyıları Türkiye'nin en yoğun yerleşim bölgesi tarafından çevrelenmekte ve TBS'nin varlığı deniz işletmeciliğini aktif kılmaktadır. Türkiye'nin nüfusunun yaklaşık % 27'si Marmara Bölgesinde toplanmaktadır. Marmara Denizi'nin kıyı bölgesi ise Türkiye'nin tüm kıyı yerleşim nüfusunun % 87'sini oluşturmaktadır (Erel, 1997). İstanbul Türkiye'nin en kalabalık (% 15/Toplam nüfus) ve sanayileşmiş (toplam sanayinin %50 si) şehridir. Artan endüstriyel ve evsel aktiviteleri Marmara Denizi kıyı bölgelerinde etkilerini gösterdiği İzmit Körfezi (Yaşar v.d., 2001; Pekey, 2004; Tolun v.d., 2006) ve Haliç'de (Ergin v.d., 1991) yapılan çalışmalarda görülmektedir. Marmara Denizi'nin kuzey şelf alanı endüstriyel (metal, gıda, kimya, tekstil), katı atık, balıkçılık, kıyı doldurma ve liman aktiviteleri bakımından güney şelf alanına göre daha yoğundur. Ayrıca sadece İstanbul gibi bir metropolitenden gelen yüklerin yanı sıra, çözünmüş ve partikül şeklinde Karadeniz'den Tuna Nehrinin getirdiği yüklerin de tesiri altındadır. Yerküre üzerinde nehirler ile taşınan sedimentlerin % 90'ı haliçlerde tutulmakta olduğu göz önüne alındığında (Martin ve Windom,

1991; Chester, 1990), Marmara Denizi kuzey ve güney şelf alanlarında sedimentleri tutacak haliçlerin olmaması nedeniyle kirleticilere karşı daha çok maruz kalmaktadır (Balkıs ve Algan, 2005).

TBS büyük hacimlerde tehlikeli kargo taşıyan gemilerin kıyılara çok yakın mesafelerden, geçtiği dünyanın en yoğun ve kaza ihtimali en yüksek uluslararası deniz taşımacılığının yapıldığı bir su yoludur (TCBBYEGM, 2007; www.byegm.gov.tr). İstanbul Boğazı Azerbaycan, Kazakistan ve Rusya'nın petrolünün taşındığı, dünyanın en yoğun gemi geçit yollarından biridir. Boğazdan her yıl geçen gemi sayısı yaklaşık 50.000 dir. Yerel gemi trafiği de göz önüne alındığında bu rakam daha da büyümektedir (Akten, 2002; Koldemir, 2005). Bunların yanında sayısız balık ve gezi tekneleri de Boğazın dünyanın en kalabalık geçiş yollarından biri olmasında rol oynar (Sarıöz ve Narlı, 2003). Gemi İnşa Sanayiindeki teknolojik gelişmeler ve Hazar Petrollerinin Uluslararası pazara çıkarılması gibi nedenlerle son yıllarda TBS'den geçen gemilerin boyutları, tonajları ve taşınan tehlikeli yüklerin çeşitlerinde ve miktarlarında da önemli artışlar meydana gelmiştir. Önceki yıllarda tehlikeli yük taşıyan gemilerin oranı %10'lar civarında iken 2000 yılında bu oran % 18'e çıkmıştır. Yakın bir geçmişe kadar İstanbul Boğazı'ndan taşınan petrol ve petrol ürünleri miktarı yılda 65 milyon ton iken 1999 yılında 82 milyon tona, 2000 yılında 91 milyon tona, 2001 yılında ise 101 milyon tona ulaşmıştır. Halen İstanbul Boğazı'ndan günde ortalama 150, Çanakkale Boğazından ise günde 100 gemi geçiş yapmaktadır. Bunun yanında mevcut yoğun tanker trafiğinin gelecek 5 yılda günde asgari 20 büyük tankere, müteakip 5 yılda ise günde 30 büyük tankere ulaşması beklenmektedir (Asmalı, 2006).

Bu bakımdan Türkiye'nin komşuları dışındaki diğer ülkeler içinde su yolu olarak aynı stratejik önemi taşımaktadır. Coğrafi konumu nedeniyle yoğun bir kirliliğe maruz kalan denizlerimizdeki kirlenmenin kaynaklarından bir tanesi de gemi ve diğer deniz araçlarından atılan sıvı ve katı atıklar olmaktadır. Bugün Türk Boğazlar bölgesinden geçmekte olan gemi trafiği dünya genelinde büyük yararlar sağlarken, bu bölgede yaşamakta olan insanların can, mal ve çevre güvenliği ile canlı ekosistemini tehdit eder boyutlara ulaşmıştır (Taş v.d., 2011).

Marmara Denizi'nde gerçekleşen büyük gemi kazaları ve deniz ekosistemine etkileri Tablo 2 ve 3' de gösterilmiştir. Mart 1994' te Nassia adlı Yunan bandıralı gemi başka bir gemiye çarptığında 20.000 ton petrol Boğaz' a yayılmıştır. Bu kaza sonucu denizel ortamda birçok canlı hayatı etkilenmiş ve Sea lettuce ve Velvet horns) türlerinde aşırı ölümler

gerçekleşmiştir. Aralık 1999’ da 25 yıllık Rus gemisi Volgoneft-248 İstanbul’ un güneybatı kıyılarında karaya oturup, ikiye bölündüğünde, gemideki fuel oil Marmara Denizi’ nin yaklaşık 13 km² lik bölgesine yayılmıştır. Bu kaza denizel ortamdaki çeşitli türlerde % 90 oranında ölümle sonuçlanan ekolojik hasar bırakmıştır. Ayrıca denize yayılan petrolden dolayı 52 farklı tür yok olma tehlikesi ile karşı karşıya kalmıştır (Öztürk v.d., 2001; Taş v.d., 2011). Deniz tabanı 5.5 km çapında bir alanda 46 g/m² konsantrasyonda kalın bir katran tabakasıyla kaplanmıştır. Körfez ve sahil petrolle kaplanmış ve bu durum 5 yıl sonra normale dönmüştür.

Tablo 2. İstanbul Boğazı’ndaki yıllık gemi kazaları (TCBBYEGM, 2007).

Yıllar	Toplam Gemi Sayısı	Toplam Kaza Sayısı
1995	46954	4
1996	49952	7
1997	50942	10
1998	49304	11
1999	47906	11
2000	48079	9
2001	42637	20

Marmara Denizi üst tabakasındaki ekosistem gerek Karadeniz kaynaklı ve gerekse karasal kaynaklı (İstanbul şehir atıkları ile bölgedeki endüstriyel atıklar) kimyasal girdilerin yoğun etkisiyle altındayken, alt tabakanın kimyasal özellikleri, yüzeyden çöken partiküllerin etkisi altındadır (Polat ve Tuğrul, 1995). Marmara yüzey sularında kirliliğin son 30 yılda belirgin şekilde artması sonucu, denizdeki organik madde üretimi artmış ise de, alt suların çözünmüş oksijen değeri, 70’li yıllardaki ölçümlere kıyasla çok fazla değişmemiştir. Ancak kirliliğin etkisi yüzey sularında daha belirgin olmuş, ışıklı tabakanın kalınlığı azalmış ve haloklinin hemen altındaki suların çözünmüş oksijen değerlerinde hızlı çöküşler (oksiklin) oluşmuştur. Besin tuzları profilleri, bölgesel ve mevsimler ölçeğinde incelenirse, en düşük konsantrasyonların Çanakkale girişine yakın bölgede, en yüksek değerlerin de İstanbul Boğazı’na yakın alanlarda ve haloklinin hemen altındaki oksijen minimum tabakasında gözlemlendiği anlaşılmaktadır (Polat v.d., 1998).

Tablo 3. Büyük Gemi Kazaları ve Deniz Ekosistemine Etkileri (Öztürk v.d., 2001).

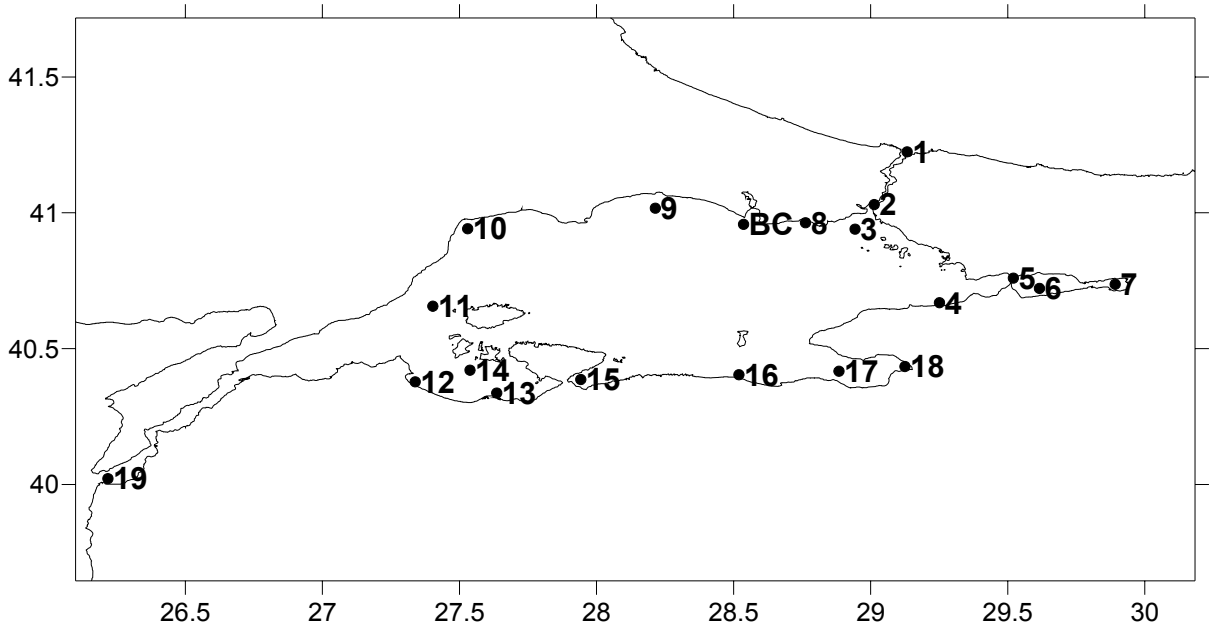
	INDEPENDENTA	NASSIA	VOLGANEFT
Yıl	1979	1994	1999
Alan	Marmara Denizi ve İstanbul Boğazı	Karadeniz ve İstanbul Boğazı	Marmara Denizi
Nedenleri	Kötü Hava Şartları	Kötü Hava Şartları	Kötü hava şartları ve geminin zayıf durumu
Miktar (Petrol)	94 000 ton	20 000 ton	1279 ton
Mesafe	> 60 mil	40 mil	3 mil
Bentik Topluluk	% 96 Ölüm oranı	4 kabuklu hayvan	
9 alg türü kurtarılamadı	% 90 Ölüm oranı		
Kuşların Ölüm Oranı	17 000	>1500	<3000 martı, ördek vs.
Deniz Memelilerinin Ölüm Oranı		İriburunlu Yunus, Domuz balığı	

Marmara Denizi şelf sedimentlerinin ağır metal içerikleri genel olarak kuzey ve güney kara alanlarındaki jeolojik kaya formasyonlarının jeokimyasal bileşimini yansıtmakla beraber, bazı ağır metaller (Cu, Pb, ve Zn) körfezlerde ve İstanbul Boğazı çıkışında antropojenik kökenli zenginleşmeler göstermektedir (Algan v.d., 2004). Güney şelfte Biga ve Gönen nehirlerinin drenaj alanlarındaki Hg yataklarından taşınan yüksek miktarda Hg sedimentte birirmektedir (Balkıs ve Çağatay, 2001).

II. MATERYAL VE METOD

2.1. Örnek Alımı

Yüzey sediment örnekleri R/V ARAR gemisinden Van Veen tipi kepçe örnek alıcısı ile Aralık 2009'da İÜ-DBİE tarafından T. C. Çevre ve Orman Bakanlığı için yürütülen "Marmara Kirlilik İzleme Projesi kapsamında toplanmıştır (Şekil 7, Tablo 4). Kepçe alıcısı ile güverteye gelen örneğin en üst 3 cm kalınlığındaki kesiminden sediment örnekleri Alifatik ve PAH analizleri için cam kavanozlara alınarak - 20 °C de saklanmıştır. Metal analizleri için sediment örnekleri plastik torbalara alınmış ve gemiden laboratuara gelene kadar buzdolabında bekletilmiştir. Laboratuarda kurutma işleminden önce +4°C 'de muhafaza edilmiştir.



Şekil 7. Sediment örnekleme istasyonları.

Tablo 4. Yüzey sediment örneklerinin alındığı istasyonların coğrafi konumları.

İstasyon No	Enlem	Boylam	Derinlik (m)
1(KO)*	41°13.472 N	29°07.974 E	71
2 (B2)	41°01.819 N	29°00.774 E	40
3 (M8)	40°56.387 N	28°56.577 E	65
4 (24)	40°40.141 N	29°15.055 E	53
5 (DD1)	40°01.286 N	26°13.064 E	62
6 (IZ-17)	40°43.302 N	29°36.933 E	158
7 (IZ-30)	40°44.212 N	29°53.511 E	29
8 (MKC)	40°57.786 N	28°45.809 E	38
9 (54)	41°01.012 N	28°12.867 E	57
10 (59)	40°56.478 N	27°31.8 E	47
11 (13A)	40°39.369 N	27°24.174 E	153
12 (BD1)	40°22.661 N	27°20.312 E	15
13 (GD1)	40°20.191 N	27°38.158 E	20
14 (12A)	40°25.239 N	27°32.306 E	46
15 (87)	40°23.175 N	27°56.552 E	36
16 (SD1)	40°24.232 N	28°31.159 E	11
17 (22)	40°25.008 N	28°53.057 E	92
18 (89)	40°26.048 N	29°07.499 E	46
19 (D1)	40°45.572 N	29°31.224 E	36
BC (MBC)	40°57.767 N	28°32.281 E	50

* Parantez içinde örneklerin özgün etiketleri verilmiştir.

2.2. Alifatik ve Aromatik Hidrokarbonların Analiz Teknikleri

Alifatik ve Aromatik Hidrokarbonlar analiz edilmeden önce solvent ekstraksiyonu yapılması, elde edilen ekstraktın temizlenmesi ve konsantre edilmesi gerekir (Quiroz v.d., 2005). Örneklerin saflaştırılması ve özellikle de ekstraksiyonları analizlerin en kritik basamağıdır. Çünkü bu basamaklardaki kayıplar kantitatif hatalara neden olmaktadır (Lawrence v.d., 1984). Örneklerin saflaştırılması ve tanımlanmasındaki duyarlılık geliştirilen metoda bağlıdır.

2.2.1. Ekstraksiyon

Alifatik ve aromatik hidrokarbonların analizlerinde yaklaşık 25 gr kuru örnek 50 ml Hegzan:Dikolorometan (DCM) (1:1) çözücü sistemi ve sülfür girişimini önlemek için elementel bakır eklenerek 30 dk boyunca 28 °C yi geçmeyecek şekilde su sirkülasyonu sağlanan ultrasonik banyoda bekletilir. Daha sonra çözücü sistemi ayrılarak katı kısma aynı

çözücü sistemi tatbik edilerek, 30 dk daha ultrasonik banyoda bekletilir. Ekstraksiyon işleminde ultrasonik banyo kullanılması, yaygınca kullanılan Soksletde mekanik sallama yöntemine göre zamandan kazanç sağladığı ve geri kazanımının da yüksek olduğu, Sarrazin vd., (2006) tarafından denizel ve nehir sedimentleri üzerinde uygulanarak gösterilmiştir. Ekstraktlar birleştirilerek azot ortamında uçurulur. Son hacim 2 ml olacak şekilde tamamlanır.

2.2.2. Ekstraktı temizleme işlemi

Organik kirleticilerin analizlerinde matriksten gelebilecek yağ asitleri ve fitatlar gibi maddelerin uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu maddeler analizi yapılacak olan molekülün kromatogramda pikini örterek engelleyebilir. Temizleme işlemi florosil, alümina, silika gibi maddelerle yapılmaktadır. Alifatik ve aromatik hidrokarbonların analizlerinde daha çok florosil kullanılmaktadır. Florosilin temizleme işleminde kullanılması için bazı ön işlemlere tabi tutmak gerekmektedir. 140° C de 16 saat boyunca aktive edilen florosil % 3 organik madde içermeyen suyla deaktive edilip 10 dk boyunca karıştırılır. Bir pastör pipeti uç kısmına cam yünü, üstüne 1 gr deaktive florosil ve son olarak susuz sodyum sülfat konarak hazırlanır. 5 ml hegzan ile kolon şartlanır. Ardından 1 ml numune tatbik edilir. Alifatik moleküller 5 ml hegzan ile çözeltiye alınırken, 5 ml Hegzan:DCM (1:1) karışımı ile de aromatik moleküller elüe edilir. Daha sonra azot ortamında alifatik ve aromatik moleküller içeren çözeltiler son hacim 1 ml olacak şekilde uçurulup, Gaz kromatografi (GC/MSD HP 6890 N GC System/Mass Selective Detector) cihazında analiz edilir (UNEP/IOC/IAEA, 1992).

2.2.3. Enstrümental analiz

İ.Ü. Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsünün Deniz Araştırmaları Laboratuvarında bulunan Agilent marka GC/MS cihazının yedek parçası artık üretimden kalkmış olduğu için tamir edilememiştir. Bu nedenle ölçümler İstanbul Büyük Şehir Belediyesine ait Çevre Kirliliği ve Yakıt Laboratuvarı'nda yer alan Agilent marka GC/MS cihazında yapılmıştır. Ölçümler esnasındaki koşullar Ek-1'de verilmiştir.

Analiz sonuçlarının doğruluğu ve hassasiyeti hidrokarbonların geri kazanımları yolu ile test edilmiştir. Bunun için sediment örneği 450° C sıcaklıkta yakılarak tüm organik bileşiklerinden arındırılır. Analizi yapılacak olan alifatik ve aromatik bileşiklerin standartlarından belirli konsantrasyonlarda örneğe ilave edilir ve yukarıdaki tüm kimyasal

işlemler uygulanır ve cihazda ölçülür. Ölçüm değerleri ile analizi yapılan bileşiklere ait yüksek saflıktaki standartların sedimente eklenen konsantrasyon değerleri karşılaştırılarak geri dönüşüm yüzdeleri hesaplanır. Alifatik hidrokarbonların geri kazanımları % 92-98, aromatik hidrokarbonların ise % 93-100 arası değişmektedir (Tablo 5).

Tablo 5. Bu çalışmada aromatik ve alifatik hidrokarbonların geri kazanımı.

Molekül	% Geri Kazanım	Molekül	% Geri Kazanım	Molekül	% Geri Kazanım
Naftelen (Naphthalene)	96-100	Benzo(e)piren (Benzo(e)pyrene)	93-97	Dodekan (C ₁₂)	92-94
Asenaftelen (Acenaphthylene)	97-100	Flouren (Flourene)	94-99	Tridekan (C ₁₃)	92-95
Asenaftilen (Acenaphthene)	95-100	Siklo(c,d)piren	94-100	Tetradekan (C ₁₄)	94-96
Fenantren (Phenanthrene)	97-100	Krizen (Chyresene)	95-98	Pentadekan (C ₁₅)	93-95
Antresen (Anthracene)	96-100	Benzo(b)flouranten (Benzo(b)Flouranth en)	91-96	Heptadekan (C ₁₇)	92-97
Flouranten (Flouranthene)	97-100	Benzo(k)flouranten (Benzo(k)Flouranth en)	94-100	Oktadekan (C ₁₈)	96-98
Piren (Pyrene)	98-100	Benzo(e)flouranten (Benzo(e)Flouranth en)	93-97	Nanodekan (C ₁₉)	92-93
Benz(a)antresen (Benz(a)anthracene)	95-100			Eicosan (C ₂₀)	93-94

2.3. Metal Analizleri

Yüzey sediment örnekleri liyofilizatörde kurutulduktan ve agat havanda öğütüldükten sonra 0.5 g örnek mikrodalga fırında (CEM MARS5) HF+HNO₃+HClO₄ asit karışımında çözünürleştirilmiştir (Loring ve Rantala, 1992). Sırası ile 5 ml HF, 3 ml HNO₃ ve 2 ml HClO₄ asitleri ilave edilen örnek 10 dk çeker ocağın içinde bekletildikten sonra teflon tüplerin kapakları sıkıca kapatılıp mikrodalga fırının örnek tablası üzerine eşit aralıklarla simetrik yerleştirmiş ve uygun program seçilmiştir (Tablo 6). Programın sonlanması ve tüplerin

soğumasının ardından teflonların kapakları çeker ocak altında açılmış ve çözünmeyen örnek varsa 2 ml daha hidroklorik asit ilave edilerek aynı programda işlem tekrarlanmıştır. Çözünen örnekler 1M HCl çözeltisi ile teflon beherlere alınmış, ~120°C’de hot plate üzerinde jel kıvamına gelene kadar buharlaştırılmış ve jel kıvamına gelen örnek 1M HCl çözeltisi ile balonjojede 25 ml’ ye seyreltilmiştir. V ve Mo içerikleri Atomik Absorbsiyon Spektrometresinde (SHIMADZU-6701F) azot okside (N₂O) + asetilen gaz karışımında Alev ünitesinde okunmuştur. Cd içeriği ise D. Ü. Deniz Bilimleri ve Teknolojisi Enstitüsü Laboratuvarlarında bulunan VARIAN Marka AAS grafit fırın ünitesinde ölçülmüştür.

Tablo 6. Mikrodalga fırının çalıştırma programı.

<u>Önerilen Güç</u>	<u>1600 W</u>
<u>Ramp Sıcaklığı</u>	<u>20 dk</u>
<u>Sıcaklık</u>	180 °C
<u>Alıkonma Süresi</u>	30 dk

Metal analizlerinin doğruluğu sertifikaya edilmiş referans malzemenin (IAEA-405) aynı koşullarda çözünürleştirilip AAS’de okunması ile test edilmiştir (Tablo 7). Cd ölçülen değeri referans değere çok yakın olmakla birlikte, V % 48 yüksek olarak okunmuştur. Referans malzemede Mo için sertifikaya değer yoktur.

Tablo 7. Referans malzemenin (IAEA-405) sertifikaya ve bu çalışmada ölçülen değerleri.

Referans Malzeme IAEA-405 (Haliç sedimentlerinde elementler ve metilciva) Eser	Element	Sertifika konsantrasyon	Ölçülen konsantrasyon
	V (µg/g)	95	145
	Mo (µg/g)	-	-
	Cd (µg/g)	0.73	0.77

Denizel sedimentlerdeki metal içeriklerinin doğal kaynağından farklı bir kaynaktan türeyip, türemediğini belirlemek için Zenginleşme Faktörü (EF- Enrichment Factor) değerleri aşağıdaki formüle göre hesaplanır (Luoma, 1990):

$$EF = C_{\text{metal (ölçülen)}} / C_{\text{Al (ölçülen)}} / C_{\text{metal (şeyl)}} / C_{\text{Al (şeyl)}}$$

C_{metal} ve C_{Al} analizi yapılan örnekteki içerikler, $C_{\text{metal (şeyl)}}$ ve $C_{\text{Al (şeyl)}}$ ise yer kabuğunu temsil eden ortalama değerlerdir. Yerkabuğunu temsil edici kayaç olarak şeyl kabul edilir ve içerdiği ortalama metal içerikleri (Krauskopf, 1979) bu formülde kullanılmıştır. Bu formül ile hesaplanan zenginleşme faktörü,

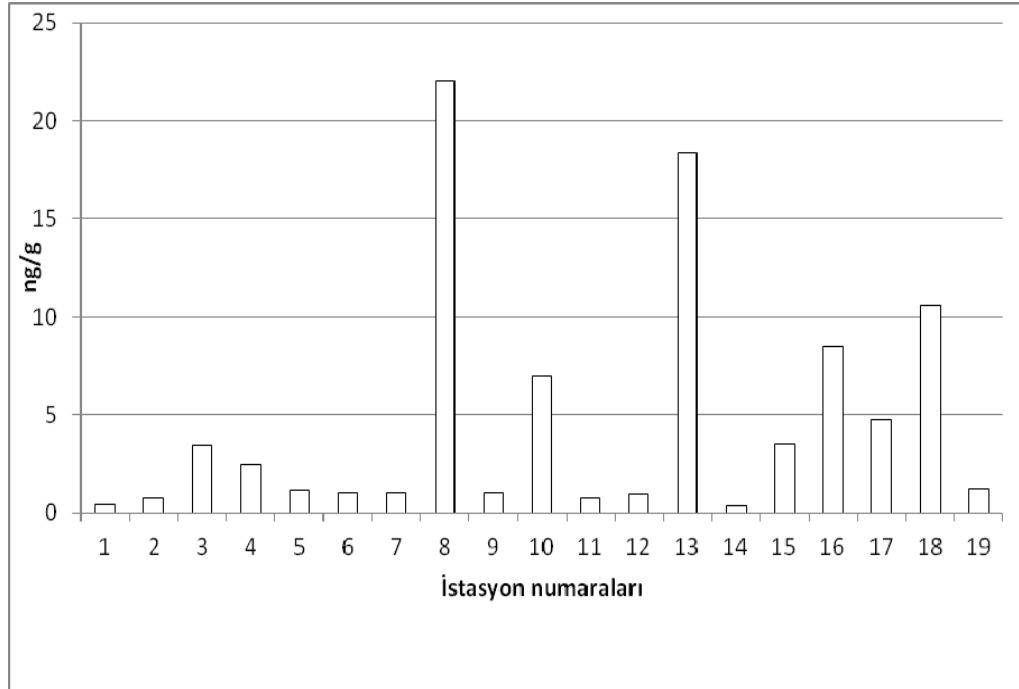
- a) $0.5 < EF < 1.5$ ise doğal kökenli ya da herhangi bir zenginleşmenin olmadığını;
- b) $EF > 1.5$ ise diğer doğal (diyajenez veya kaynak alana yakınlık gibi) veya antropojenik faktörlerce zenginleşmiş olduğunu gösterir (Balls v.d. 1997; Rubio v.d., 2000; Zang ve Liu 2002; Zhang v.d., 2007).

III. BULGULAR

3.1. Yüzey Sedimentlerinin Toplam Hidrokarbon İçerikleri ve Dağılımı

3.1.1. Alifatik hidrokarbonlar

Tüm sediment örnekleri için toplam alifatik hidrokarbon miktarı 0.36-22 ng/g arasında olup (Tablo 8), en yüksek değerler 8 ve 13 no'lu istasyonlarda, ikincil yüksek değerler de 10, 16 ve 18 no'lu istasyonlarda bulunmaktadır (Şekil 8). Bu dağılım şekline göre, Küçük Çekmece, Gönen Nehri ağzı, Tekirdağ ve Gemlik körfezi yüzey sedimentleri nispi olarak yüksek toplam alifatik hidrokarbonları içermektedir.



Şekil 8. Toplam alifatik hidrokarbonların istasyonlardaki dağılımı (ng/g).

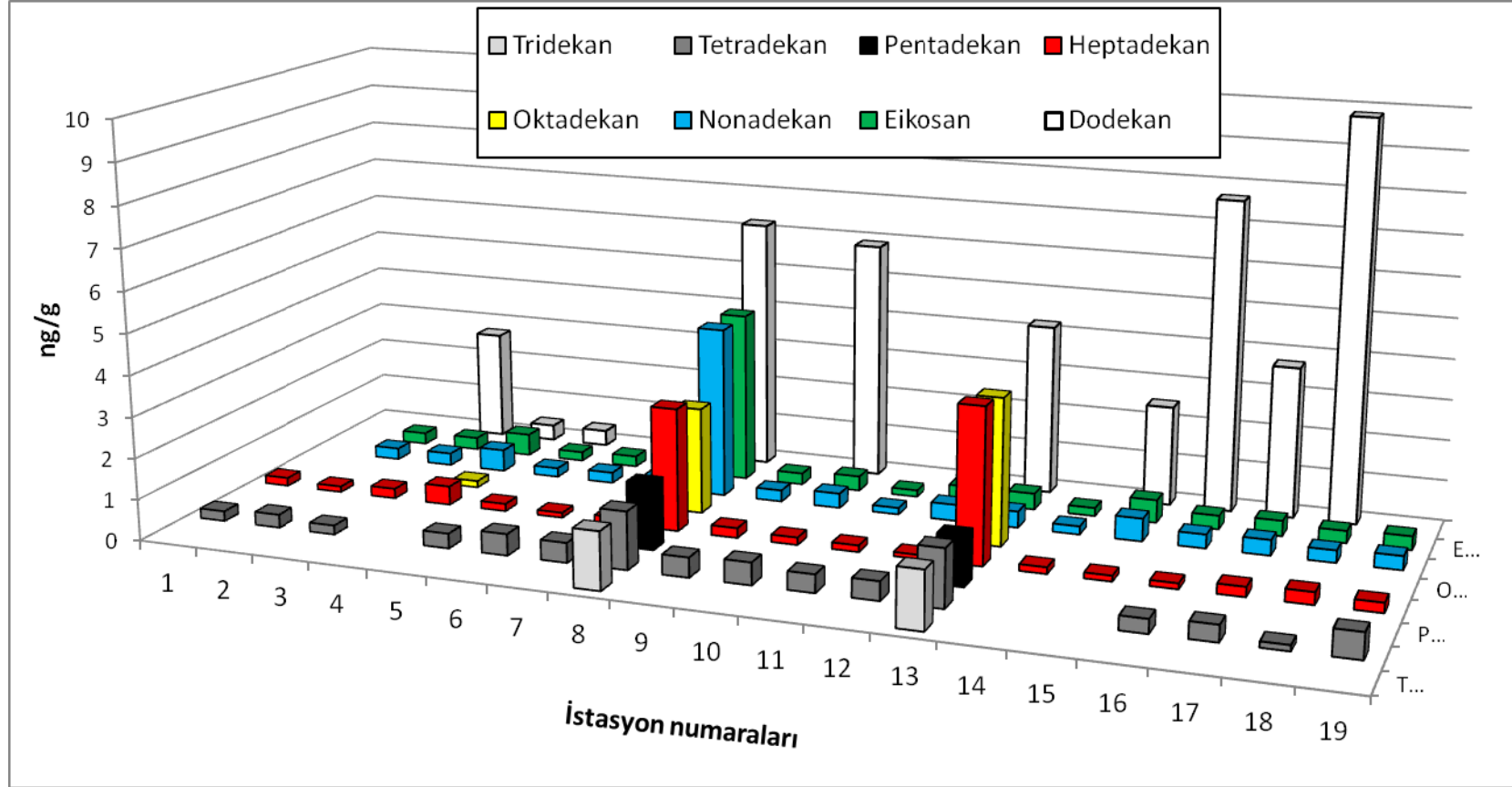
Marmara Denizi yüzey sedimentlerinde alifatik hidrokarbonlardan Dodekan, Tridekan, Tetradekan, Pentadekan, Heptadekan, Oktadekan, Nanodekan ve Eicosan bileşiklerinin analizi yapılmıştır. Dodekan içerikleri 0.38 ng/g ile 9.82 ng/g arasında değişmektedir (Tablo 8, Şekil 9). En düşük değer İzmit Körfezi'ndeki (4 ve 5) istasyonlarda, en yüksek değer ise Gemlik Körfezi'ndeki (18) istasyonda ve nispeten yüksek değerler 10 ve 16 no'lu istasyonlarda (5.88 ve 7.66 ng/g) bulunmuştur. 1, 2, 6, 7, 9, 11, 12, 14 ve 19 no'lu istasyonlarda tespit edilememiştir. Tridekan içeriği sadece 8 ve 13 no'lu (Gönen nehri ağzı) istasyonda 1.40 ng/g olarak tespit edilebilmiştir. Tetradekan en düşük Gemlik Körfezi'ndeki istasyonda (18) bulunurken, en yüksek değerde ise Küçük Çekmece açıkları 8 ve Erdek Körfezi'nde Gönen Nehri ağzındaki (13) örneklerde tespit edilmiştir. Pentadekan içerikleri sadece 13 (Gönen nehri ağzı) ve 8 no'lu (Küçükçekmece önleri) istasyonlarda 1.2 ve 1.6 ng/g olarak ölçülmüştür. Heptadekan içeriği en düşük olarak İzmit Körfezi'ndeki istasyonda (0.1 ng/g; 6), en yüksek değerde ise Gönen Nehir ağzındaki istasyonda (2.4ng/g) tespit edilmiştir. Bu alanların dışında, Küçük Çekmece açıklarındaki istasyonda (8) 1,6, Yalova civarında (4) 0.9 ve Bandırma Körfezinde (15) 0,6 ng/g olarak ölçülmüştür. Oktadekan içeriği tüm örneklerde bulunmakta, en düşük değerler 12 no'lu istasyonda (Biga Nehri ağzı) 0.1 ng/g, e yüksek değerler ise Kuzey Marmara şelfinde ve İzmit Körfezi'ndeki bir istasyonda (8, 13) 3.0 ve 3.8 ng/g ölçülmüştür. Nanodekan sadece Yalova civarı (4; 0.16 ng/g), Küçük Çekmece açıklarında (8; 2.60 ng/g) ve Gönen Nehir ağzındaki istasyonda (13; 5.14 ng/g) ölçülmüştür. Eicosan bileşiği hemen hemen tüm örneklerde bulunmakta, en düşük olarak Erdek Körfezi'ndeki bir istasyonda (14) 0.2 ng/g, en yüksek değeri ise Küçük Çekmece açıklarında ise (8) 4.20 ng/g olarak ölçülmüştür. (Tablo 8, Şekil 9).

Alifatik bileşenlerden en bol bulunan Dodekan olup, Eikosan, Nanodekan, Oktadekan ve Heptadekan ondan sonraki bol bulunan bileşiklerdir. Bu dağılımda belirgin özellik, 8 ve 13 no'lu istasyonlardan alınan örneklerin diğerlerine göre daha fazla türde alifatik bileşen içermesi ve değerlerin de diğer örneklere göre yüksek olmasıdır.

Tablo 8. Marmara Denizi yüzey sedimentlerinde alifatik hidrokarbon içerikleri (ng/g).

İstasyon No	Dodekan (C ₁₂)	Tridekan (C ₁₃)	Tetradekan (C ₁₄)	Pentadekan (C ₁₅)	Heptadekan (C ₁₇)	Oktadekan (C ₁₈)	Nanodekan (C ₁₉)	Eicosan (C ₂₀)	Toplam alifatik
1	A.E	A.E.	0,24	A.E.	A.E	0.20	A.E.	A.E	0.44
2	A.E	A.E.	0.32	A.E.	A.E	0.14	A.E	0.28	0.74
3	2.7	A.E	0.22	A.E	A.E.	0.24	A.E	0.30	3.46
4	0.38	A.E	A.E	A.E	0.90	0.46	0.16	0.54	2.44
5	0.38	A.E	0.36	A.E.	A.E.	0.18	A.E	0.22	1.14
6	A.E	A.E.	0.52	A.E.	0.10	0.12	A.E.	0.26	1.00
7	A.E.	A.E	0.48	A.E	0.10	0.16	A.E	0.28	1.02
8	6.20	1.40	1.40	1.60	1.60	3.00	2.60	4.20	22.00
9	A.E.	A.E.	0.48	A.E	A.E	0.24	A.E.	0.28	1.00
10	5.88	A.E	0.54	A.E.	A.E.	0.18	A.E	0.36	6.96
11	A.E.	A.E.	0.44	A.E.	A.E.	0.16	A.E.	0.16	0.76
12	A.E.	A.E.	0.46	A.E.	A.E.	0.10	A.E.	0.40	0.96
13	4.2	1.4	1.40	1.20	2.40	3.80	3.60	0.40	18.40
14	A.E	A.E	A.E	A.E	A.E	0.16	A.E	0.20	0.36
15	2.46	A.E.	A.E	A.E	0.36	0.14	A.E.	0.56	3.52
16	7.66	A.E	0.34	A.E	A.E	0.14	A.E	0.34	8.48
17	3.72	A.E.	0.40	A.E	A.E	0.24	A.E.	0.38	4.74
18	9.82	A.E	0.14	A.E		0.30	A.E	0.30	10.56
19	A.E.	A.E.	0.62	A.E	A.E.	0.24	A.E.	0.34	1.20
Min.	0.38	1.40	0.14	1.20	0.10	0,10	0.16	0,16	0.36
Mak.	9.82	2.00	1.40	1.60	2.40	3.80	3.60	4,20	22.00

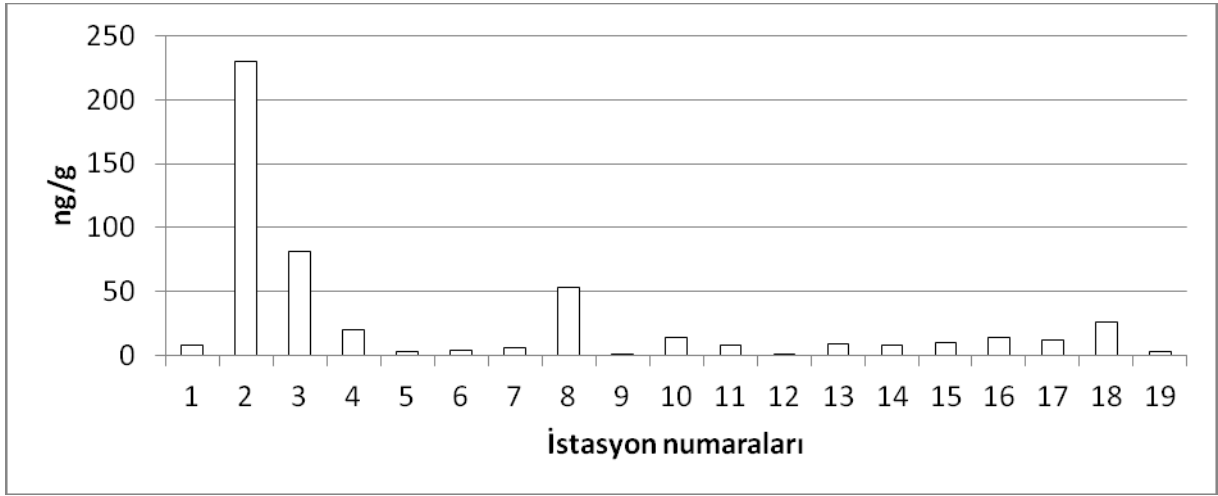
AE= ölçüm limiti altında olduğundan analiz edilemedi.



Şekil 9. Alifatik hidrokarbon türlerinin istasyonlardaki dağılımı (ng/g).

3.1.2. Aromatik hidrokarbonlar (PAH)

Örneklere toplam aromatik hidrokarbonlar 0.4 ile 230 ng/g arasında değişmekte (Tablo 9) ve İstanbul Boğazı, Yenikapı ve Küçük Çekmece açıklarında bulunan 2, 3 ve 8 no'lu istasyonlardan alınan yüzey sedimentlerinin diğerlerine göre çok daha yüksek içeriklere sahip olduğu görülmektedir (Şekil 10).



Şekil 10. Toplam aromatik hidrokarbonların istasyonlardaki dağılımları.

Marmara Denizi yüzey sedimentlerinde aromatik hidrokarbonlardan Naftalen, Asenaftilen, Asenaften, Flouren, Fenantren, Antresen, Flouranten, Piren, Siklopenta CD piren, Benzo (a) antresen, Krizen, Benzo (e) piren, Benzo (b) flouranten, Benzo (k) flouranten ve Benzo (a) piren analiz edilmiştir (Tablo 9, Şekil 11). Naftalen sadece İzmit Körfezi'nin girişindeki istasyonda (4) 0.41 ng/g olarak, Acenaften sadece Küçük Çekmece açıklarındaki (8) istasyonda 0.056 ng/g olarak ölçülürken, Asenaftelen hiçbir istasyonda ölçülemedi (Tablo 9). Asenaftelenin hiçbir örnekte ölçülememesi uçucu özelliğinden kaynaklanmaktadır. Flouren, İstanbul Boğazı (2 no'lu istasyon) ve Küçük Çekmece (8) açıklarındaki istasyonlarda nispeten yüksek (0.18, 0.11 ng/g) ve 6 ile 10 no'lu istasyonlarda son derece düşük olarak (0.076 ng/g ve 0.025 ng/g) bulunmuştur. Fenantren içeriği en düşük değeri Karadeniz çıkışındaki istasyonda (1) ve İzmit Körfezi girişinde (5) 0.12 ng/g olarak ve en yüksek değeri ise, Boğazdaki istasyonundan (2; 14,48 ng/g) alınan örnekte ölçülmüştür (Şekil 11). Antresen sadece Küçük Çekmece açıklarındaki istasyonda (8) 0.26 ng/g olarak ölçülmüştür.

Fluorantenin en düşük değeri Bandırma Körfezi'nde (16) 0.27 ng/g olarak ve yüksek değerleri ise İstanbul Boğazı'nda (2) 84.64 ng/g ve çıkışında (3) 29.41 ng/g olarak ölçülmüştür. Diğer  rnekler arasında Küçük ekmece açıklarındaki ve Gemlik Körfezi'nin i kesimini temsil eden örnek diğerlerine göre nispeten yüksek değerler içermektedir. Piren içeriği Fluorantenin yüksek olduğu istasyonlarda yüksek değerler sergiler. 15, 16, 6 ve 13 no'lu istasyonlardan alınan örnekler düşük miktarda Piren içermektedirler (0.56, 0.12, 0.32 ve 0.33 ng/g). Siklopenta (c,d) piren ise tersine Boğazda en düşük değerde bulunmaktadır (2; 0.05 ng/g). En yüksek değeri ise, Gönen Nehri ağzında (13; 3.57 ng/ g)  l lm şt r. Benz(a)antresen içeriği en düşük olarak İzmit Körfezi girişinde (5; 0.07 ng/g) ve en yüksek değerde Boğazda (2; 9.82 ng/g)  l lm şt r. Krizen en düşük değeri İzmit Körfezi'nde (6; 0.28 ng/g) ve en yüksek değeri ise yine İstanbul Boğazı'nda (2; 26.8 ng/g) sergilemektedir. Benzo (e) piren değerleri çoğunlukla >1 ng/g olup, sadece Küçük ekmece açıklarında (8) 1.38 ng/g değerine ulaşmaktadır. Benzer şekilde Benzo (b) floranten içeriği de çoğunlukla düşük olup, nispeten yüksek değerler Küçük ekmece açıklarında (8; 0.65 ng/g) ve İstanbul Boğazı girişinde (3, 0.43 ng/g) bulunmaktadır. Benzo (k) floranten konsantrasyonu en düşük değerini Erdek Körfezi'nde Gönen Nehri ağzında (13; 0.18 ng/g) en yüksek değerini ise İstanbul Boğazı'nda (2; 36.4 ng/g), çıkışında (3; 5,36 ng/g) ve Yalova açıklarında (4; 3,44 ng/g) göstermektedir. Güney Şelf üzerindeki örneklerin değeri 4,46 ile 2,56 ng/g arasında yer almaktadır. Benzo (a) pyren de Benzo (k) florenten dağılımına benzerlikler göstermektedir. İzmit Körfezi'nde (6; 0.23 ng/g) en düşük değerde, Boğazda ise (2; 18.77 ng/g) en yüksek değerini sergilemektedir (Tablo 9 ve Şekil 10).

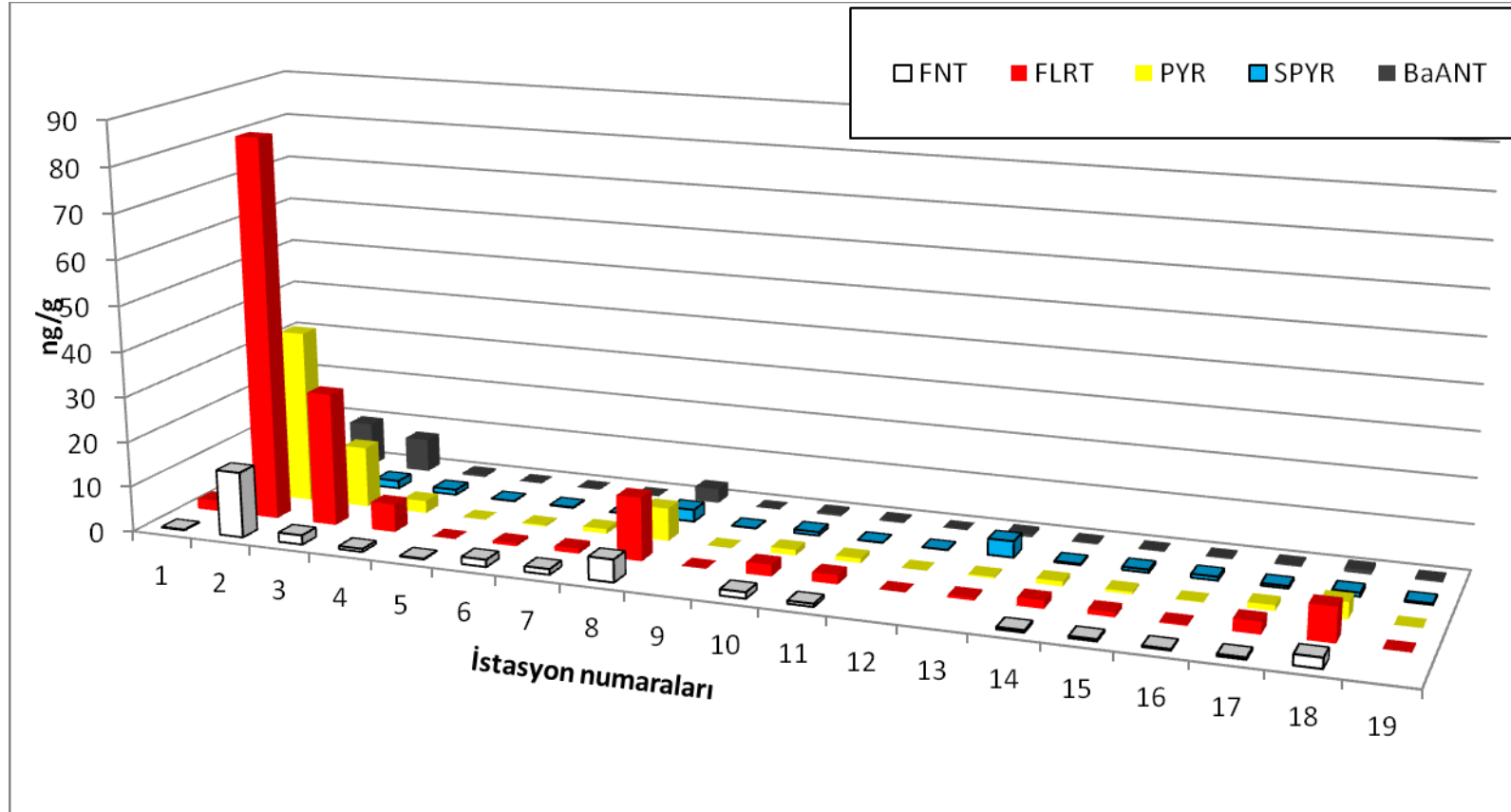
Çalışma alanında en bol bulunan PAH bileşikleri sırasıyla Fluorenten, Pyren, Benzo (k) fluorenten Krizen ve Fenantrendir. Hepsinin de en yüksek değerleri aynı istasyonlarda, 2, 3 ve 8 no'lu örneklerde bulunmaktadır. Güney Şelf alanındaki örneklerde sadece Gemlik Körfezi i kesiminden alınan örnek (18) nispi olarak yüksek miktarda bu bileşiklerden içermektedir.

Tablo 9. Marmara Denizi yüzey sedimentlerinde aromatik hidrokarbon içerikleri (ng/g).

İstasyon No	NAF	ASE.	ASEN.	FLR.	FNT.	ANT.	FLRT.	PYR.	S.PYR.	BaANT.	CHRY	BePYR	BbFLRT	BkFLRT	BAP	ΣPAH
1	A.E	A.E	A.E	A.E	0.12	A.E	2.36	1.22	0.30	0.62	1.13	0.12	0.10	0.42	0.93	7.32
2	A.E	A.E	A.E	0.18	14.48	A.E	84.64	38.35	0.05	9.83	26.8	0.13	0.09	36.4	18.77	229.7
3	A.E	A.E	A.E	A.E	2.04	A.E	29.41	13.44	1.71	7.46	11.36	0.26	0.43	5.36	9.53	81.00
4	0.41	A.E.	A.E	A.E	0.65	A.E	6.19	2.72	1.14	0.49	2.40	0.19	0.07	3.44	2.20	19.89
5	A.E	A.E	A.E	A.E	0.12	A.E	A.E	A.E.	A.E.	0.07	0.48	0.06	0.14	0.95	0.50	2.32
6	A.E	A.E	A.E	0.076	1.57	A.E	0.66	0.32	0.10	0.10	0.28	0.15	0.12	0.24	0.23	3.86
7	A.E	A.E	A.E	A.E	1.2	A.E	1.10	1.03	A.E.	A.E.	0.54	0.30	0.34	0.50	0.56	5.60
8	A.E	0.056	A.E	0.11	4.95	0.26	13.88	7.25	2.66	3.19	5.07	1.38	0.65	8.03	5.08	52.56
9	A.E	A.E	A.E	A.E	A.E	A.E	A.E	A.E.	A.E.	A.E.	A.E.	0.39	A.E.	A.E.	A.E.	0.39
10	A.E	A.E	A.E	0.025	1.34	A.E	2.54	1.26	0.75	0.48	2.05	0.09	0.03	3.08	1.94	13.57
11	A.E	A.E	A.E	A.E	0.64	A.E	2.02	1.03	A.E.	0.32	1.07	0.30	0.07	1.35	0.89	7.67
12	A.E	A.E	A.E	A.E	A.E	A.E	A.E	A.E.	A.E.	A.E.	A.E.	0.18	0.21	A.E.	A.E.	0.39
13	A.E	A.E	A.E	A.E	A.E	A.E	0.55	0.33	3.57	0.67	2.10	0.36	0.24	0.18	0.34	8.35
14	A.E	A.E	A.E	A.E	0.45	A.E	1.77	1.07	0.25	0.27	0.86	0.07	0.16	1.50	0.91	7.31
15	A.E	A.E	A.E	A.E	0.4	A.E	1.07	0.56	0.67	0.21	2.01	0.32	0.29	2.56	1.88	9.97
16	A.E	A.E	A.E	A.E	0.24	A.E	0.27	0.12	0.80	0.23	1.65	0.63	0.07	2.34	7.08	13.44
17	A.E	A.E	A.E	A.E	0.4	A.E	2.67	1.22	0.51	0.38	1.20	0.18	0.08	3.42	1.23	11.29
18	A.E	A.E	A.E	A.E	2.24	A.E	7.51	3.63	0.80	0.87	3.33	0.20	0.17	4.46	2.59	25.81
19	A.E	A.E	A.E	A.E	A.E	A.E	A.E	A.E.	0.26	0.33	0.48	0.06	0.14	0.95	0.50	2.72
Min.	A.E	A.E	A.E	0.025	0.12	A.E	0.27	0.12	0.05	0.07	0.28	0.06	0.03	0.18	0.23	0.39
Mak.	0.41	0.056	A.E	0.18	14.48	0.26	84.64	38.35	3.57	9.83	26.8	1.38	0.65	36.4	18.77	229.7

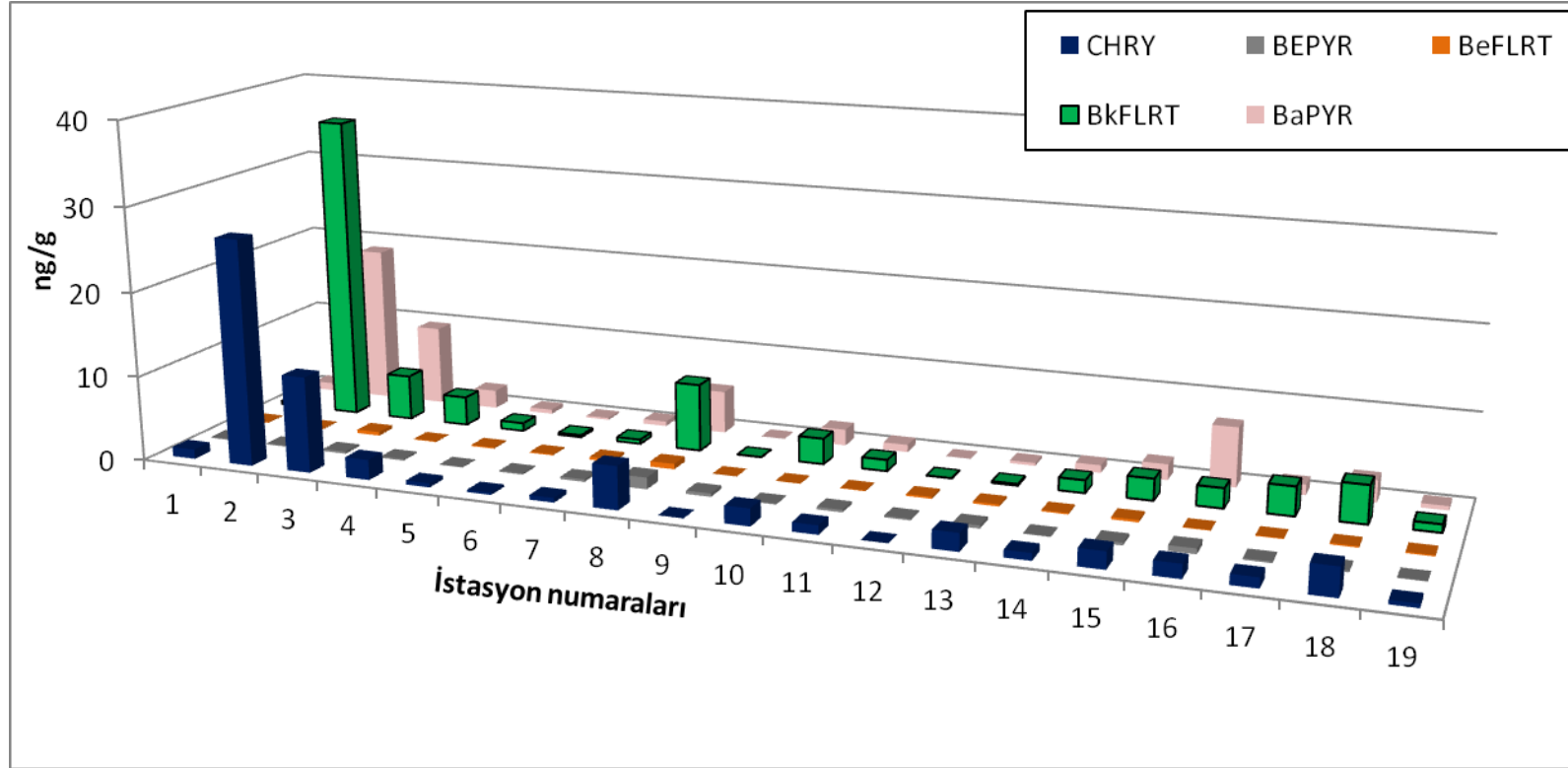
AE= ölçüm limitinin altında olduğundan analiz edilemedi.

NAF: Naftelen, ASE: Asenaftelen, ASEN: Asenaftilen, FLR: Flouren, FNT: Fenantren, ANT: Antresen, FLRT: Flouranten, PYR: Piren, S.PYR: Siklo (c,d) piren, BaANT: Benzo (a) antresen, CHRY: Krizen, BePYR: Benzo (e) piren, BbFLRT: Benzo (b) flouranten, BkFLRT: Benzo (k) flouranten, BAP: Benzo (a) piren.



Şekil 11. Aromatik hidrokarbon türlerinin istasyonlardaki dağılımları*.

(*Naftalen, Acenaften, Asenaftalen ve Flouren çok düşük miktarda ve az sayıda örnekte buldukları için grafikte verilmemişlerdir)



Şekil 11 (devamı).

3.2. Yüzey Sedimentlerinin İçerdiği Bazı Metallerin Miktarları ve Dağılımı

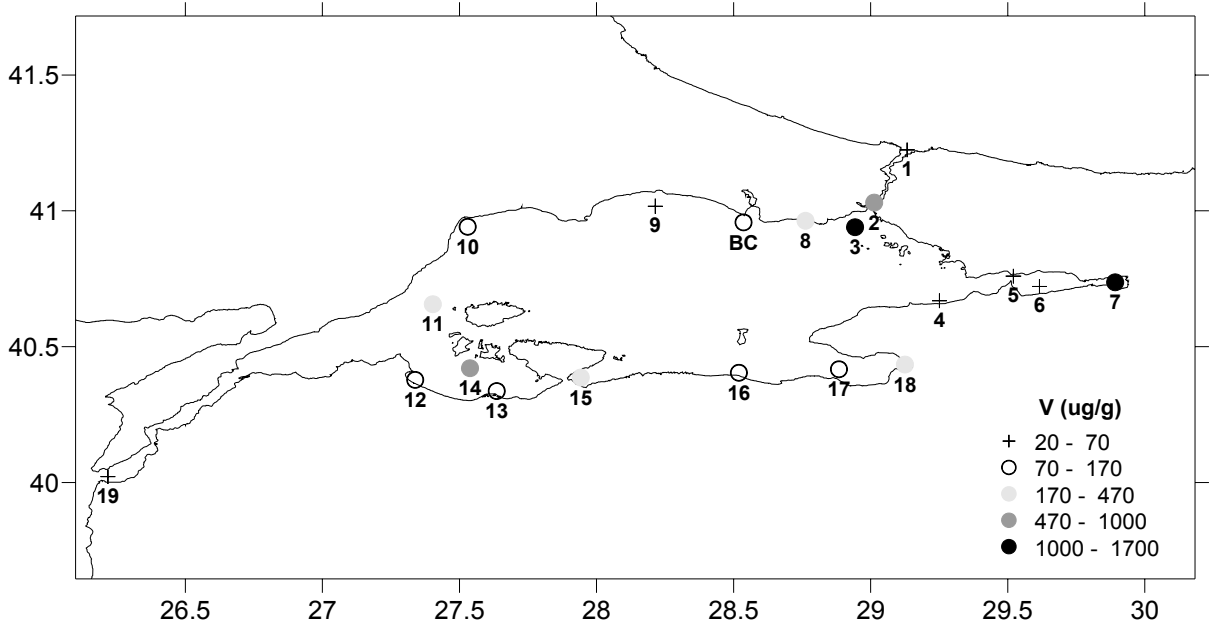
Yüzey sedimentlerinin V, Mo ve Cd içerikleri Tablo 10'da verilmiş ve aşağıda kısaca dağılımları ile birlikte anlatılmıştır.

3.2.1. Vanadyum (V)

Marmara denizi yüzey sedimentlerinde V içerikleri 24 µg/g ile 1663 µg/g arasında değişmektedir (Tablo 10, Şekil 12). En düşük değer (24 µg/g) 1 ve 9 nolu istasyonlarda ölçülürken, en yüksek değer 3 nolu istasyonda ölçülmüştür. Marmara Denizi yüzey sedimentlerinin V içeriği çoğunlukla şeyl ortalamasının (130 µg/g, Krauskopf, 1979) üzerindedir (2, 3, 7, 8, 10, 11, 14, 15, 17, 18 ve BC no'lu örnekler). Marmara Denizi'nde daha önceki yıllarda yapılan çalışmada yüzey sedimentlerinin V içerikleri 36 µg/g ile 139 µg/g arasında bulunmuştur (Çağatay v.d., 2006). Bu çalışmadaki değerlerin daha yüksek olması kısmen ölçümlerde % 48 hatalı olarak yüksek okuma ile ilişkilendirilmekle beraber, >400 µg/g V içeren İstanbul Boğazı ve çıkışı (2 ve 3 no'lu istasyonlar), İzmit Körfezi (7), Erdek (14) ve Gemlik Körfezinden (18) alınan örneklerdeki değerler hata payının üzerinde bir yükselme göstermektedirler (Tablo 10, Şekil 12). İstanbul Boğazı çıkışından ve İzmit Körfezin'den alınan örneklerdeki EF değerleri diğerlerine göre çok yüksek olması bu alanlarda yerel bir yükseliş olduğu görüşü ile uyumludur (Tablo 11). Vanadyum gerek metal olarak, gerekse bileşikleri halinde başta kimya ve petrokimya sanayi olmak üzere bir çok sanayi kolunda kullanılmaktadır ve kömür ve ham petrol gibi fosil yakıtlar yüksek miktarda V içermektedirler (Davison v.d., 1974; Doran ve Martens, 1972; Davidson ve Clarke, 1996). İzmit Körfezi'ndeki yüksek V'un TÜPRAŞ Petrol rafinerisi ile ilgili yakıtların baca ürünlerinden ve petrol kirliliğinden kaynaklanma olasılığı yüksektir. Özellikle 1999 depreminin ardından oluşan TÜPRAŞ'daki yangın ve denize dökülmenin izleri sedimentlerde tespit edilmiştir (Okay, v.d., 2003).

Tablo 10. Yüzey sedimentlerinde V, Mo ve Cd içerikleri ($\mu\text{g/g}$).

İstasyon	V	Mo	Cd
1	24	6.4	0,35
2	516	0.8	0,24
3	1663	5.7	0,10
4	44	1.7	0,48
5	31	1.2	0,20
6	67	5.2	0,20
7	1541	6.3	0,25
8	459	37.2	1,11
9	24	2.5	0,13
10	167	2.2	0,09
11	196	4.1	0,07
12	98	5.0	0,20
13	119	4.5	0,17
14	505	1.9	0,42
15	271	4.0	0,68
16	109	5.0	0,11
17	167	4.9	0,07
18	437	9.2	0,69
19	38	3.0	0,15
BC	150	3.1	0,78



Şekil 12. Marmara Denizi yüzey sedimentlerinde V içeriklerinin dağılımı.

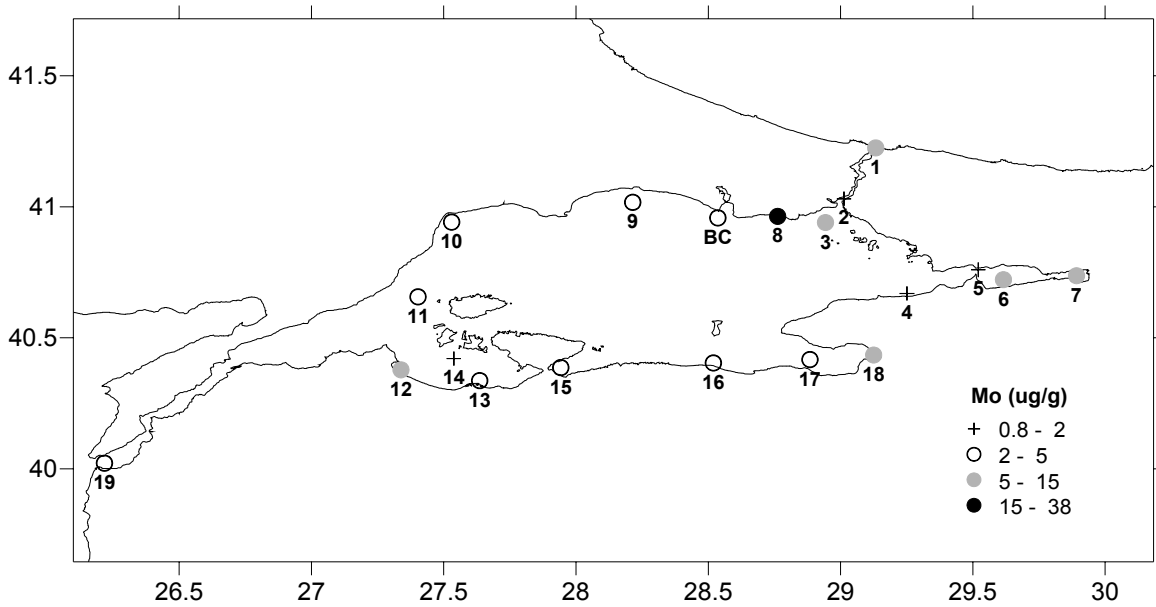
Tablo 11. Yüzey sedimentlerinin metal içeriklerinin Zenginleşme Faktörleri.

İstasyon	EF V	EF Mo	EF Cd
1	0,3	4,6	2,1
2	9,6	1,0	1,9
3	14,2	3,2	0,4
4	0,2	0,6	1,1
5	0,3	0,9	0,9
6	0,8	4,0	1,0
7	12,7	3,4	0,9
8	4,9	26,0	5,2
9	0,2	1,5	0,5
10	1,8	1,5	0,4
11	1,6	2,1	0,2
12	0,2	0,5	0,1
13	1,1	2,7	0,7
14	4,6	1,1	1,6
15	2,5	2,4	2,7
16	1,4	4,3	0,6
17	1,5	2,8	0,3
18	3,5	4,8	2,4
19	0,5	2,7	0,9

3.2.2. Molibden (Mo)

Yüzey sedimentlerinde Mo içerikleri 0.8 µg/g ile 37.2 µg/g arasında değişmektedir (Tablo 10). En düşük değerler 2, 4, 5 ve 14 no'lu istasyonlarda bulunurken, en yüksek değer Küçük Çekmece yakınındaki 8 no'lu istasyonda bulunmuştur (Şekil 13). İstanbul Boğazı her iki çıkışında, İzmit ve Gemlik körfezlerinin iç kısımlarında ve Biga Deresi ağzının yakınındaki örneklerde nispeten yüksek Mo içermektedirler. En yüksek EF değeri 8 no'lu istasyonda görülmektedir (Tablo 11). Dağılım şekline (Şekil 13) benzer şekilde İzmit ve Gemlik körfezlerindeki bazı örnekler de nispeten yüksek EF değerlerine sahiptir. Marmara Denizi'nde daha önceki yıllarda yapılan bir çalışmada Mo içeriklerinin değişim aralığı 0.2 µg/g ile 64 µg/g olarak bulunmuştur ve dağılım şekli de bu çalışmadaki gibi İzmit Körfezi, Gemlik Körfezi ve İstanbul şehri civarında artışlar göstermesi ile karakterize edilmektedir (Çağatay v.d., 2006). Molibden elementi Vanadyum elementinde olduğu gibi başta kimya ve petrokimya olmak üzere çelik sanayinde ve birçok sanayi dallarında da kullanılmaktadır. Ayrıca diğer bazı elementlerle (As, Cd, Cu, Pb, Sb ve Zn gibi) birlikte kömürün kullanıldığı

fabrika bacalarından çıkan küller de önemli bir Mo kaynağı oluşturmaktadır (Doran ve Martens, 1972; Davison v.d., 1974;). Bu antropojenik etkilerin yanı sıra oksijensiz (anoksik) çökeltme koşullarında gelişen diyajenetik reaksiyonlar da Mo'nin zenginleşmesine neden olmaktadır (Philipchuk ve Volkov, 1974; Crusius v.d., 1996). İzmit ve Gemlik körfezlerinin en derin orta çukurluklarındaki Mo zenginleşmesinin önemli bir nedeni olarak Mo ile S arasındaki kuvvetli ilişkiye ($r=0.75$, Çağatay vd., 2006) dayanılarak buralardaki oksijensiz ve H_2S 'li koşullar gösterilmiştir. Bu çalışmanın sonuçları daha düşük olmakla birlikte, İzmit ve Gemlik körfezlerindeki nispi yükselmelerin nedeni benzer bir mekanizma ile yorumlanabilir.



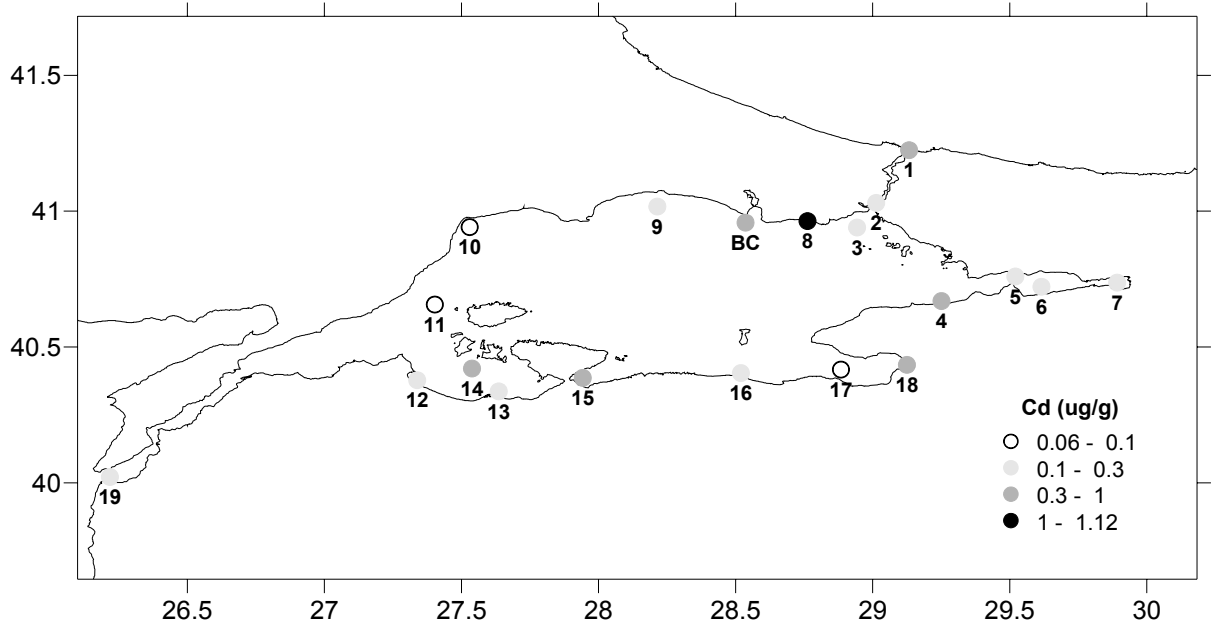
Şekil 13. Marmara Denizi yüzey sedimentlerinde Mo içeriklerinin dağılımı.

3.2.3. Kadmiyum (Cd)

Yüzey sedimentlerinde Cd içerikleri $0.07 \mu\text{g/g}$ ile $1.12 \mu\text{g/g}$ arasında değişmektedir (Tablo 10). En düşük değerler 10, 11 ve 17 no'lu istasyonlarda, en yüksek değer 8 no'lu istasyonda tespit edilmiştir (Şekil 14). Genel olarak değerler şeyl ortalamasının ($0.3 \mu\text{g/g}$, Krauskopf, 1979) altında olup, nispeten yüksek değerler körfez içlerinde ve Büyük Çekmece, Küçük Çekmece açıklarındaki örneklerde görülmektedir. Daha önceki çalışmalarda Marmara Denizi çökellerinin Cd içeriğinin $0.05 \mu\text{g/g}$ ile $1.8 \mu\text{g/g}$ arasında değiştiği belirlenmiştir (Çağatay v.d., 2006). Cd'un EF değerleri çoğunlukla düşük olup en yüksek zenginleşme 8 no'lu istasyonda ve daha düşük seviyede 15 (Bandırma Körfezi) ve 18 (Gemlik Körfezi) no'lu

istasyonlarda görülmektedir (Tablo 11). Cd elementi başlıca kimya, boya, pil yapımı ve korozyona karşı dayanıklı metal kaplama (özellikle silahlarda) yapımında kullanılmakta ve otomobil lastiği aşınması ve yakılması, fosil yakıtların baca külleri ve Pb-Zn yataklarının aşınma ürünleri ile birlikte çevreye yayılmaktadır (Davison v.d., 1974; Woodbury, 1992; Callender, 2003). Ayrıca Cd, mikro nutrient olarak planktonlar tarafından yüzey suyunda kullanılmaktadır. Normal oksik deniz ortamlarında alt su içerisinde organik maddenin bozuluşması (reminalizasyon) ile tekrar suya geri dönmekte ve derinlikle konsantrasyonlarında artış görülmektedir (Boyle v.d., 1976;1977; Bruland, 1983). Organik madde ve Fe- Mn- oksihidroksidlere adsorbe olarak çökelen Cd organik maddenin diyajenetik bozuluşması ve Fe- ve Mn-oksihidroksitlerin indirgenmesi sonucu gözenek suyunda zenginleşmektedir (Shaw v.d., 1990). Alttaki oksijensiz zona doğru difüze olan bu iyon sülfidler halinde oksijensiz çökelme zonu içerisinde çökerek, zenginleşmektedir. Oksijensiz havzalarda Cd sülfidler halinde çökmesi sonucu, bu metal oksijensiz su tabakasında oksijenli su tabakasına göre fakirleşmiştir (Jacobs ve Emerson, 1982; Landing ve Lewis, 1991). Değişik oksijensiz havzalarda bu element sülfidleri halinde çökerek değişik miktarlarda zenginleşme göstermektedir.

Bu çalışmadaki örneklerin Cd içerikleri ile Mo arasında nispeten kuvvetli bir ilişkinin varlığı ($r=0.65$, Tablo 12) bu iki elementin ortak bir zenginleşmeden kaynaklandığını göstermektedir. Körfez örneklerindeki Cd zenginleşmeleri Mo elementi gibi anoksik koşullar ile ilişkili görülmektedir.



Şekil 14. Marmara Denizi yüzey sedimentlerinde Cd içeriklerinin dağılımı.

Tablo 12. Metaller ve organik karbonla olan korelasyon katsayıları.

	V	Mo	Cd	Corg
V	1	0,15	0,004	0,08
Mo		1	0,65	-0,20
Cd			1	-0,19
Corg				1

IV. TARTIŞMA VE SONUÇ

4.1. Marmara Denizi Şelf Alanı Yüzey Sedimentlerinin Hidrokarbon İçeriği

Marmara Denizi yüzey sedimentlerinde toplam alifatik hidrokarbonlar, Küçük Çekmece, Gönen Nehri ağzı ve Gemlik Körfezi'nde en yüksek değerlerde ölçülmüştür (Şekil 8). Küçük Çekmece ve Gönen Nehir ağzından alınan örneklerde alifatik bileşiklerin çoğu bulunmakla birlikte, Gemlik Körfezi'ndeki örnekteki yüksek toplam alifatik değeri esasen Dodekan'ın miktarından kaynaklanmaktadır (Şekil 9). Alifatik bileşiklerin her biri genel olarak örneklerin çoğunda çok düşük miktarlarda bulunurlar. Buna karşın bazı bileşikler belirgin olarak Küçük Çekmece ve Gönen Nehir ağzı örneklerinde yüksektirler. Bolluk sıralamasında en yüksek miktarda bulunan Dodekandır. Eikosan ve Nanodekan'ın en yüksek değerleri 8 no'lu bulunur. Oktadekan ise 8 ve 13 no'lu örnekte nispeten boldur. Bu dağılım şekline göre alifatik bileşik içeriği bakımından 8 ve 13 no'lu örnekler diğer örneklerden farklıdır.

Toplam PAH içeriklerinin yüksek değerleri ise İstanbul Boğazı'ndan alınan ve sırasıyla İstanbul Boğazı'nın Marmara Denizi çıkışı ve Küçük Çekmece yüzey sedimentlerinde belirlenmiştir (Şekil 10). PAH bileşikleri de alifatik bileşikler gibi genel olarak örneklerin çoğunda çok düşük miktarlarda bulunmakta ancak belli noktalarda önemli artışlar göstermektedirler. Bolluk dağılımında en yüksek miktarda Fluorenten gelir, Piren, Benzo (k) fluorenten, Krizen ve Fenantren onu takip ederler. Hepsinin de en yüksek değerleri aynı istasyonlarda, 2, 3 ve 8 no'lu örneklerde bulunmaktadır. Güney şelf alanında sadece Gemlik Körfezi iç kesiminden alınan örnek (18) nispi olarak yüksek miktarda bu bileşiklerden içermektedir. PAH bileşiklerinden düşük moleküle sahip olanlar (Naftalen, Asenaften, Asenaftilen Fluoren ve Antresen) çok az sayıda örnekte ve çok düşük değerlerde bulunmaları mikroorganizmalar tarafından çok çabuk bozuşmaları ile ilgili olabilir (Anyakora v.d., 2005; Yun v.d., 2003). Antresen de termodinamik olarak dayanıklı olmayan bir bileşiktir ve bu nedenle ortamda çok çabuk bozularak kaybolmaktadır (Soclo v.d., 2000). Bu bağlamda, bu

bileşiklerin çok düşük miktarlarda da olsa bulunduğu 4, 8 ve 10 no'lu örnekler yakın dönem (veya taze) petrol girdisi ile ilişkilendirilebilirler. Yüksek molekül ağırlığına sahip bileşikler (Fluorenten, Piren, Benzo (k) fluorenten ve Krizen) en bol bulunanlar olup, genellikle fosil yakıtların yüksek sıcaklıkta yanma ürünü oluşan PAH'ları yansıtır (Gogou v.d., 2000; Dahle v.d., 2003). Benzer bileşimler atmosferik partiküllerde (Simoneit, 1984; Sicre v.d., 1987; Gogou v.d., 1996), yağmur suyunda (Giger v.d., 1980), deniz suyunda (Bouloubassi ve Saliot, 1993) ve denizel sedimentlerde (Prah ve Carpenter, 1979; Baker ve Eisenreich, 1990; Yunker v.d., 1995) bulunmuştur.

Marmara Denizi yüzey sedimentlerinin bu çalışmada bulunan toplam PAH içerikleri diğer komşu denizlerdeki toplam PAH değerleri ile karşılaştırıldığında (Tablo 13), Majorka kıyıları ve Ukrayna kıyıları hariç olmak üzere, Akdeniz ve Karadeniz'deki değişik bölgelerden alınan örneklere göre çok daha düşük değerlerdedir. İzmit ve Gemlik körfezlerinde, İstanbul Boğazı ve Karadeniz çıkışında (Tolun vd., 2006; Ünlü ve Alpar, 2006; Readman v.d., 2002; Karacık, 2008; Taşkın v.d., 2011) yapılan çalışmalar da bu çalışma sonuçlarından çok daha yüksek sonuçlar göstermektedir. Bu farklılık, başlıca kullanılan analiz yöntemlerinin farklı olmasından kaynaklanmakla birlikte, bazılarında ise örneklerin kıyıya çok yakın ve sığ derinliklerden alınması ile ilgili olabilir.

Tablo 13. Marmara Denizi ve çevresindeki deniz sedimentlerinin Σ PAH içerikleri
(ng/g kuru ağırlık).

Çalışma Alanı	Araştırma Yılı	Toplam PAH	Kaynaklar
Fransa, Akdeniz	1996	36-6900 (Σ 18)	Baumard v.d, 1998
İspanya, Akdeniz	1996	1.2-8400(Σ 18)	Baumard v.d, 1998
Majorca, Akdeniz	1996	0.3-100 (Σ 18)	Baumard v.d, 1998
Kuzey-Batı Körfezi	1991-1993	<20-4740 (Σ 13)	Readman v.d, 1996
Abisal, Karadeniz	1998-1990	200-1200 (Σ 28)	Wakeham, 1996
İtalya Kıyıları, Adriatik Denizi	1990	27-527 (Σ 9)	Guzzella ve DePaolis, 1994
Sochi, Karadeniz, Rusya	1995	61.2-368 (Σ 17)	Readman v.d, 2002
Odessa, Karadeniz, Ukrayna	1995	66.9-635 (Σ 17)	Readman v.d, 2002
Coastline, Karadeniz, Ukrayna	1995	7.2-126 (Σ 17)	Readman v.d, 2002
Tuna Kıyıları, Karadeniz, Ukrayna	1995	30.5-608 (Σ 17)	Readman v.d, 2002
Güney Karadeniz Şelfi, Türkiye	2008	13-2,342 (Σ 15)	Balkıs v.d., 2011
Ege Denizi doğu kıyıları, Türkiye	2008	74-2170 (Σ 19)	Gonul ve Kucuksezgin, 2012
İzmit Körfezi	1999	120-11400 (Σ 14)	Tolun v.d., 2006
Gemlik Körfezi	2005	50.8-13482 (Σ 14)	Ünlü ve Alpar, 2006
Boğaz girişi-Karadeniz	1995	13.8-531 (Σ 17)	Readman v.d, 2002
İstanbul Boğazı	2008	1.1-3152 (Σ 16)	Karacık, 2008
İstanbul Kıyıları ve Boğazı	2009	124,5-6009,4 (Σ 8)	Taşkın v.d., 2011
Marmara Denizi, şelf	2011	0.4-230 (Σ 15)	Bu çalışma

4.1.1. Hidrokarbonların kökeni

Hidrokarbon bileşiklerinin arasındaki ve toplam alifatik ve toplam aromatik değer arasındaki korelasyonlar ortak veya farklı bir kaynaktan türeme, benzer biyojeokimyasal süreçlerden etkilenme veya taşınma mekanizmalarının benzerliği hakkında fikir verir (Soclo v.d., 2000; Readman v.d., 2002). Marmara Denizi şelf alanlarındaki yüzey sedimentlerindeki hidrokarbonların birbirleri ile olan ilişkileri incelenmiştir (Tablo 14 ve 15).

Alifatik hidrokarbonların birbiriyle korelasyonlarında Dodekan (C_{12}), ile Nanodekan (C_{19}) arasında yüksek ve Heptadekan (C_{17}) ile orta dereceli bir ilişki olduğu görülmektedir (Tablo 14). Tetradekan (C_{14}) ile Heptadekan (C_{17}) ve Oktadekan (C_{18}) arasında yüksek ve eikosan (C_{20}) ile daha düşük bir pozitif ilişki bulunmaktadır. Heptodekan, Oktadekan (C_{18}) ve Nanodekan birbirleri ile çok kuvvetli korelasyon göstermektedirler. Tridekan ve Pentadekan sadece 2 örnekte bulunduğu için diğerleri ile karşılaştırılamamaktadır. Dodekan toplam alifatik değeri ile diğer bileşiklere nazaran daha düşük bir ilişki göstermesi farklı bir kaynaktan veya farklı taşınım yolu ile geldiğini göstermektedir. Diğer taraftan birbirleri ile ilişkili geri kalan bileşiklerin (Tetradekan, Heptadekan, Oktadekan) yüksek olarak buldukları 8 ve 13 no'lu örneklerdeki birikimlerinin benzer kaynaklardan türediği söylenebilir. Dodekan aynı zamanda Bandırma Körfezine doğru diğer örneklerde de (15, 16 ve 17) miktarca baskın bulunmaktadır. Jet yakıtlarında bulunan bir bileşik olan Dodekanın bu lokasyonlardaki bolluğu Bandırma ve Balıkesir'de yer alan Askeri havaalanları (jet üsleri) ile Marmara Denizi üzerindeki hava trafiğinden kaynaklanıyor olabilir.

Aromatik hidrokarbonlardan pek çoğunun arasında yüksek pozitif ilişkiler görülmektedir (Tablo 15). Naftelen, Asenaftelen ve Antresen sadece 1 örnekte, Asenaftilen ise hiçbir örnekte bulunmadıkları için diğerleri ile karşılaştırılamamaktadır. Flouren-Fenantren-Fluoranten-Piren-Benzo(a)antresen-Krizen-Benzo(k)fluoranten-Benzo (a) piren içerikleri birbirleriyle ilişkili bir grup teşkil etmektedirler. Siklo (c, d) piren-Benzo (e) piren-Benzo (b) fluoranten ise farklı bir grup olarak birbirleri ile de nispeten orta derecede bir ilişkiye sahip olup, diğerleri ile bir ilişki göstermezler. Birinci gruptaki bileşikler toplam PAH değeri ile yüksek derecede ilişkisi olması ortak bir kaynağı işaret eder. ikinci grubun ise toplam PAH değeri ile ilişki göstermemesi farklı bir kaynak veya taşınım mekanizması ile ilişkili oldukları görüşünü destekler. Floranten ile piren bileşikleri doğal matrikslerde ve pirolitik kökenli kaynak olan fosil yakıtların tam yanmasından kaynaklanan bileşikler

arasında yer alır ve genellikle de bir arada bulunur (Soclo vd., 2000). Aynı şekilde Pirene, Fluoren, Fluorenten Krizen ve Benze (a) pirene yakıt ve petrolün tam yanmaması sonucu oluşan ürünlerdir (Fang v.d., 2006).

Tablo14. Alifatik hidrokarbonların birbiriyle korelasyonu.

	Dodekan (C ₁₂)	Tridekan (C ₁₃)	Tetradekan (C ₁₄)	Pentadekan (C ₁₅)	Heptadekan (C ₁₇)	Oktadekan (C ₁₈)	Nanodekan (C ₁₉)	Eikosan (C ₂₀)	Toplam Alifatik
Dodekan (C ₁₂)	1	-	-0,03	-	0,58	0,10	0,80	0,17	0,55
Tridekan (C ₁₃)		1	-	-	-	-	-	-	
Tetradekan (C ₁₄)			1	-	0,96	0,92	-	0,66	0,76
Pentadekan (C ₁₅)				1					
Heptadekan (C ₁₇)					1	0,96	0,96	0,38	0,88
Oktadekan (C ₁₈)						1	0,99	0,60	0,86
Nanodekan (C ₁₉)							1	0,20	0,89
Eikosan (C ₂₀)									0,90

Tablo15. Aromatik hidrokarbonların birbiriyle korelasyonu.

	NAF.	ASE.	ASEN.	FLR.	FNT.	ANT.	FLRT.	PYR.	S.PYR.	BaANT.	CHRY	BePYR	BbFLRT	BkFLRT	BAP	ΣPAH
NAF.	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
ASE:		1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
ASEN			1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
FLR				1	0,93	-	0,89	0,90	-0,08	0,92	0,88	0,15	0,19	0,88	0,89	0,90
FNT					1		0,95	0,95	0,05	0,83	0,93	0,13	0,11	0,98	0,86	0,96
ANT						1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
FLRT							1	0,99	-0,0	0,94	0,99	-0,01	0,08	0,97	0,94	0,98
PYR								1	-0,0	0,94	0,99	0,01	0,10	0,97	0,94	0,99
S.PYR									1	0,18	0,07	0,55	0,55	-0,03	0,08	0,04
BaANT										1	0,95	0,10	0,29	0,84	0,92	0,94
CHRY											1	0,01	0,12	0,96	0,95	0,99
BePYR												1	0,66	0,04	0,14	0,05
BbFLRT													1	0,02	0,13	0,12
BkFLRT														1	0,91	0,98
BAP																0,95

Yüzey sedimentlerinde biriken hidrokarbonların kökeni bazı alifatik ve aromatik moleküler oranlardan yararlanılarak biyojenik (doğal), pirolitik ve/veya petrojenik olarak belirlenebilmektedir. Yukarıdaki korelasyon katsayıları da bu oranların kullanılabilceğini göstermektedir. Meyers ve Ishiwatari (1993)'ye göre; alifatik oranlardan C_{17}/C_{18} oranının 2,1 ile 3,0 arasında olması denizel kökenli organizmalardan kaynaklanan hidrokarbon birikimlerini göstermektedir. Heptadekanın sadece 6 örnekte bulunduğu için diğer örneklerde bu oran saptanamamış ve bu nedenle sadece Bandırma Körfezi'nden alınan 15 nolu örnekte hidrokarbon birikiminin kaynağının denizel kökenli olduğu söylenebilir (Tablo 16). Yüksek Pristan/Fitan oranı biyojenik kökenli hidrokarbon birikimlerini ayırt edilen bir diğer göstergedir (Readmann v.d., 2002; UNEP/IOC/IAEA, 1992). Bu çalışmada pristan(C_{19}) ve fitanın (C_{20}) izomerleri olan nanodekan (C_{19}) ve eikosan (C_{20}) oranları kullanılmıştır (Tablo 16). Nanodekan bileşiği sadece 4, 8 ve 13 nolu istasyonlarda belirlenebilmekte ve 4 ve 8 nolu örneklerde petrojenik kökenli, 13 nolu örnekte ise biyojenik kökenli hidrokarbon birikimleri olduğu görülmektedir.

Floranten ve Piren bileşikleri düşük moleküler ağırlıklı aromatik moleküllerin yüksek sıcaklıkta kondanse olmasıyla oluşan pirolitik kökenli bileşiklerdir. Bu nedenle 1'den büyük FLRT/PYR oranları pirolitik kaynağa işaret etmektedir (Soclo v.d. 2000). FLRT/PYR oranına göre çalışma alanındaki yüzey sedimentlerinin tamamında pirolitik kökenli birikimlerin de olduğu ortaya çıkmaktadır. Tüm istasyonlarda FNT/ANT oranı hesaplanamamıştır (Tablo 16). Çünkü antrasen bileşiğine tüm istasyonlarda rastlanmamıştır. Bunun nedeni fenantrenin antrasene göre termodinamik olarak daha dayanıklı olmasıdır (Soclo v.d., 2000). Benzer şekilde (FNT/ANT)/ (FLRT/PYR) oranı da sadece 8 nolu istasyonda hesaplanabilmiştir. (FNT/ANT)/ (FLRT/PYR) oranı 8 nolu istasyonda 9,9 olup, FNT/ANT oranının aksine petrojenik kökeni işaret etmektedir. Krizen ve Benzo (a) antrasen organik maddenin yüksek sıcaklıkta yanması sırasında oluşan bileşiklerdir. BaA/CHR oranına göre 2, 4, 5, 6, 10, 11, 13, 14, 15, 16, 17 ve 18 nolu istasyonların sedimentlerindeki hidrokarbon birikimlerinin kaynağı petrojenik olarak tespit edilmiştir (Tablo 16). Bu iki bileşiğin oranı ancak >0.9 durumunda pirolitik kökeni gösteriyorsa da fizikokimyasal ve mikrobiyal biyodegradasyon süreçleri sırasında yüksek halkalı aromatik bileşiklerin düşük halkalılara olan dönüşümlerinden ötürü 0.4 ile 0.9 arasındaki değerler de her iki kökenin varlığını yansıtmaktadır (Gogou v.d., 2000;

Simo v.d., 1997). Bu durumda 1, 3, 8 ve 19 no'lu örneklerde pirolitik kökenli birikimlere doğru bir eğilim görülmektedir.

Tablo 16. Bazı alifatik ve aromatik hidrokarbonların moleküler oranları.

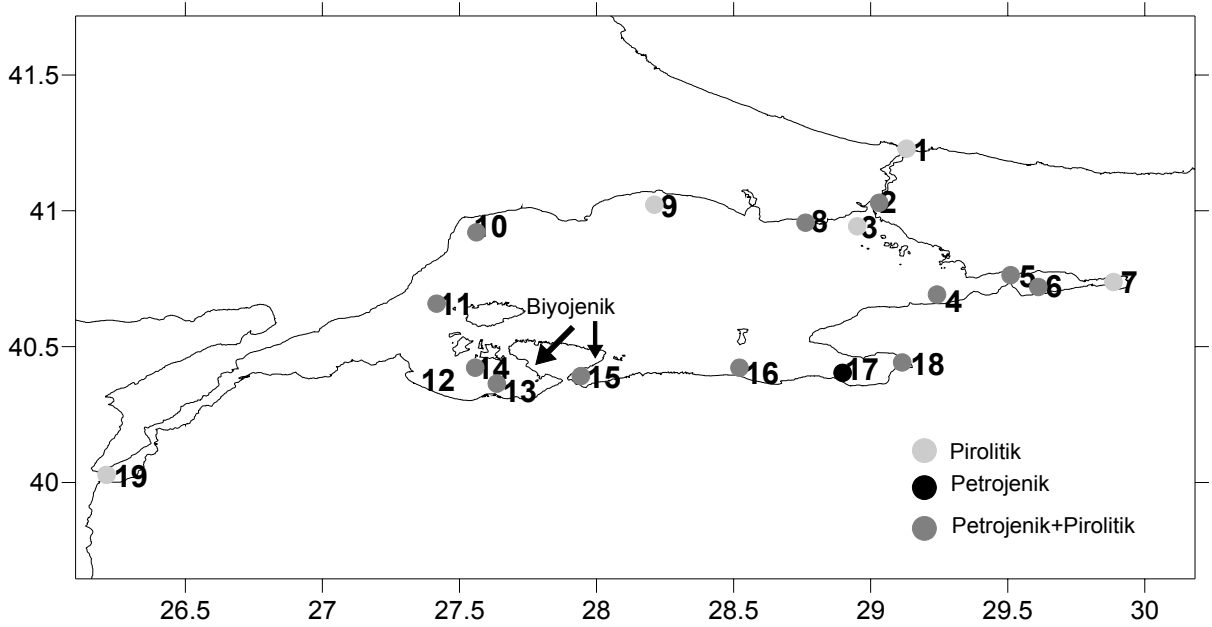
	Heptadekan C ₍₁₇₎ / Oktadekan (C ₁₈)	NanodekanC ₁₉ / EikosanC ₂₀	FLRT/PYR	FNT/ANT	(FNT/ANT)/ (FLRT/PYR)	BaA/CHR
1	-		1,93	-		0,55
2	-		2,21	-		0,37
3	-		2,19	-		0,66
4	1,96	0,30	2,27	-		0,20
5	-		-	-		0,15
6	0,83		2,07	-		0,37
7	0,63		1,10	-		-
8	0,53	0,62	1,92	19,03	9,94	0,63
9	-		-	-		-
10	-		2,01	-		0,23
11	-		1,96	-		0,30
12	-		-	-		-
13	0,63	9,0	1,64	-		0,32
14	-		1,66	-		0,31
15	2,57		1,91	-		0,11
16	-		2,36	-		0,14
17	-		2,19	-		0,32
18	-		2,07	-		0,26
19	-		-	-		0,69
Biyojenik	2,1 – 3,0	1>				
Petrojenik	<1	<1	<1	>15	0-10	≤0,4
Pirolitik			>1	<10	>10	>0.9
Referans	Meyers ve Ishiwatari, 1993; Meyrs, 1994, 2003	UNEP/IOC/IAEA, 1992;Readman v.d., 2002	Sicre v.d., 1987	Soclo, 1986	Baumard v.d., 1998	Gschwend ve Hites, 1981

Köken belirlemeye yönelik oranların hepsi birlikte derlendirildiğinde örneklerin çoğunda petrojenik ve pirolitik kökenin varlığı görülmektedir (Şekil 15). Bununla beraber, 1 ve 3 nolu (İstanbul Boğazı giriş ve çıkışı) yüzey sedimenti örneklerinde hidrokarbon

birikimlerinin FLRT/PYR oranına göre pirolitik kökenli olduğu, 5 nolu (Dil Deresi önü) yüzey sedimenti örneğinde hidrokarbonların BaA/CHR oranına petrojenik kökeni gösterdiği görülmüştür. 13 (Gönen Nehri ağzı) ve 15 (Bandırma Körfezi iç kısmı) nolu yüzey sedimenti örneklerinde hidrokarbon birikimleri C_{17}/C_{18} ve C_{19}/C_{20} oranlarına göre biyojenik kökenli hidrokarbonların da bulunduğu belirlenmiştir. 4 (Yalova önü) ve 8 (Küçükçekmece önü) nolu yüzey sedimenti örneklerinde kolay bozulan Naftalen ve Asenaftilen bileşiklerinin bulunması taze petrol girdisine işaret etmiştir. Aksi takdirde bu iki bileşik ortamda çok hızlı bir şekilde bozulmaya uğrar ve tespit edilemezlerdi. 2 (İstanbul Boğazı), 6 (İzmit Körfezi orta kesim), 7 (İzmit Körfezi iç kesim), 8 (Küçükçekmece önü), 10 (Tekirdağ), 11 (Şarköy), 14 (Erdek Körfezi orta kesim), 16 (Susurluk Nehri ağzı), 17 (Gemlik Körfezi orta kesim) ve 18 (Gemlik Körfezi iç kesim) nolu yüzey sedimenti örneklerinde hidrokarbon birikimleri hem pirolitik hem de petrojenik kökeni içermektedir. 13 (Gönen Nehri ağzı) ve 15 (Bandırma Körfezi iç kısmı) nolu yüzey sedimenti örneklerinde hidrokarbon birikimleri biyojeninin yanı sıra pirolitik ve petrojenik kökenleri bir arada içermektedir. 9 (Silivri), 12 (Biga Nehri ağzı) ve 19 (Çanakkale Boğazı) nolu yüzey sedimenti örneklerinde ise köken ayrımı yapılamamıştır. Taşkın v.d., (2011) Küçük Çekmece ve Tuzla civarından alınan sediment örneklerinde FNT/ANT oranlarının pirolitik kökeni, FLRT/PYR oranlarının ise petrojenik kökeni işaret ettiğini göstermişlerdir. İstanbul Boğazı girişi ve kıyılarından alınan sediment örneklerde çoğunlukla pirolitik kökenli etkileri yansıtmaktadır (Karacık, 2008; Taskın v.d., 2011).

Bandırma ve Erdek körfezlerinden alınan 15 ve 13 no'lu örneklerin ise petrojenik ve pirolitik karışık kökenin yanı sıra alifatik bileşik oranlarına göre biyojenik kökenli hidrokarbon birikimini göstermektedir. Bandırma Körfezi'nde yüksek orandaki birincil üretime (Sur v.d., 2009) kara tarafındaki evsel atıklara ilave olarak denizde bir mikronutrient olarak rol oynayan Bor elementine ait işletmenin varlığı sebep olmaktadır (Balkıs v.d., 2009). Erdek Körfezi'nde ise Gönen Nehri ile tarımsal faaliyet sonucu getirilen besi elementi fazlalığı yine birincil üretimin artmasına neden olmaktadır (Kurun v.d., 2011). İzmit ve Gemlik körfezlerinde ise olması gereken biyojenik köken, çevrelerindeki petrol rafinerisi ve endüstriyel kuruluşlarının ve evsel atıkların yoğunluğu doğal olarak petrojenik ve pirolitik kökenleri tarafından baskılanmış olmalıdır. Benzer şekilde, Ünlü ve Alpar, (2006) Gemlik Körfezi yüzey sedimentlerinde pirolitikçe baskın, karışık kökenli hidrokarbon içeriklerini

antropojenik girdilerin karasal deşarjlar ve atmosferik taşınım yolları ile biriktiğini göstermişlerdir.



Şekil 15: Yüzey sedimentlerinin hidrokarbon içeriklerinin oranlarına göre kökenleri.

4.1.2. Hidrokarbonların taşınım yolları

Petrojenik kökenli PAH'lar genellikle yerel veya kaynak noktalar ile ilişkilidirler (rafineri veya diğer petrol endüstrilerinin bulunduğu yerler). Pirolitik kökenli olanlar ise daha geniş bir bölgesel alanda bulunabilirler. Yanma ürünü PAH'lar rüzgarla (aeolian) taşınan bileşikler içerirler, petrojenik PAH'larda ise nehirlerle (fluvial) taşınım baskındır (Burgess v.d., 2003). Organik maddenin denizel veya karasal köken ayrımında kullanılan C/N oranları hidrokarbon bileşiklerinin taşınım yolları hakkında dolaylı olarak fikir verir. Dahle v.d., (2003) Kara Sea şelf sedimentlerinin TC/TN oranının nispi değişimlerine göre petrojenik ve pirolitik kökenli hidrokarbon birikimlerinin hangi alanlarda nehir kökenli partiküllerden taşınarak geldiklerini göstermişlerdir.

Örneklerin TC ve TN, değerleri TC Çevre Orman Bakanlığı'nca desteklenen Marmara Kirlilik İzleme çalışmasından alınarak Tablo 19'da aralarındaki oranlar verilmiştir. 10, 12, 13 ve 16 nolu istasyonlara ait yüzey sedimentlerinde 2, 4 ve 18 nolu istasyonlarda ise TC/TN oranı 20 den büyük olup, karasal kökenli partikülleri göstermektedir (Tablo 17). Tekirdağ

açıklarındaki (10) ve güney şelf alanından (12, 13, 16) alınan örneklerde bu oran denizel kökenli hidrokarbon birikimini göstermektedir. Bu örnekler, Gönen Nehir ağzı hariç, çok düşük miktarda ve karışık kökenden hidrokarbon içermektedirler.

Marmara Denizi güney şelf alanında önemli miktarda nehir yükü olmasına rağmen karışık kökenli hidrokarbon birikimlerin nedeni atmosferik taşınımlar olarak görünmektedir. Kuzey şelfe ise önemli bir nehir girdisi olmamakla beraber, evsel ve endüstriyel deşarj sistemleri rüzgar ve akıntılar ile taşınanların yanı sıra önemli rol oynamaktadır.

Tablo 17. Yüzey sedimentlerinde TC, TN içerikleri ve TC/TN oranları (Sur v.d., 2009).

	TC	TN	TC/TN
1	3,25	0,18	18,17
2	7,64	0,28	27,78
3	3,35	0,20	16,86
4	4,43	0,20	22,20
5	5,56	0,38	14,78
6	5,56	0,35	16,08
7	4,23	0,31	13,67
8	1,85	0,15	12,50
9	3,98	0,24	16,35
10	1,95	0,41	4,78
11	3,15	0,21	14,96
12	2,12	0,21	10,00
13	4,08	0,54	7,49
14	3,80	0,21	18,39
15	4,31	0,33	13,24
16	0,95	0,12	8,16
17	3,46	0,26	13,34
18	4,82	0,19	25,67
19	3,07	0,20	15,72
Meyers ve Ishiwatari,1993; Meyers, 1994; 2003)			4-10 algal >20 damarlı bitkiler

4.2. Hidrokarbonların V, Mo ve Cd Metalleri ile İlişkisi

Petrol hidrokarbon birikiminin olduğu bölgelerde genellikle metal yoğunluğunun da fazla olması beklenmektedir. Bunun sebebi ise metallerin organik bileşikler ile kovalent bağlarla bağlanmak suretiyle ortamda zenginleşmesidir. Bu çalışmada incelenen Mo ve Cd

metalleri yerel olarak Küçük Çekmece açıkları, İzmit ve Gemlik körfezlerinde zenginleşmeler göstermektedir. Mo ile Cd içerikleri arasında kuvvetli pozitif korelasyon ($r= 0.65$) benzer biyojeokimyasal mekanizmalarla biriktiklerini göstermektedir. V ise farklı olarak İstanbul Boğazı çıkışında ve İzmit Körfezi iç kısmında zenginleşme göstermektedir. Bu anlamda çalışma alanında önemli ve geniş yayımlı bir metal zenginleşmesi olmamakla birlikte bu metallerin hangi hidrokarbon molekülü ile birlikte hareket ettiğini belirlemek için korelasyonları Tablo 18 ve 19’da verilmiştir. Buna göre; Mo ile Benzo (e) piren ve Benzo (b) fluorenten arasında nispeten yüksek, Siklo (c,d) piren arasında ise daha düşük pozitif korelasyon bulunmaktadır. Cd da aynı bileşikler ile bir ilişki göstermektedir. V ise sadece Benzo (b) fluorenten ile bir ilişki göstermektedir. V hiçbir alifatik bileşen ile ilişki göstermezken, Mo’nin Eikosan ile yüksek ve tetradekan ve oktadekan ile daha düşük düzeyde pozitif bir ilişkisi bulunmaktadır (Tablo 21). Cd ise sadece Eikosan ile bir ilişki göstermektedir. Vanadyum içeriklerinin alifatik ve aromatik bileşiklerle kuvvetli korelasyon göstermesi beklenirken, zayıf değerlerin elde edilmesi incelenen sediment örneklerinde doğrudan taze bir ham petrol ve petrol türevlerinden kaynaklanan bir girdinin olmaması ile açıklanabilir. Analiz sonuçlarına göre Küçükçekmece ve Yalova dışında kalan örneklerde taze petrol girdisinin bulunmaması da bu görüşü desteklemektedir.

Tablo 18. Metaller ve alifatik moleküller arasındaki korelasyonlar

	V	Mo	Cd
Dodekan C ₁₂	0,02	0,36	0,22
Tetradekan C ₁₄	-0,14	0,58	0,40
Heptadekan C ₁₇	-0,36	0,33	0,16
Oktadekan C ₁₈	-0,06	0,57	0,38
Eikosan C ₂₀	0,03	0,96	0,75

Tablo 19. Metaller ve aromatik moleküller arasındaki korelasyonlar.

	V	Mo	Cd
FNT.	0,15	0,13	0,13
FLRT.	0,32	-0,00	0,03
PYR.	0,32	0,01	0,05
S.PYR	0,10	0,5	0,35
BaANT.	0,48	0,12	0,05
CHRY	0,34	0,00	0,04
BePYR	0,1	0,88	0,59
BbFLRT	0,57	0,77	0,61
BkFLRT	0,17	0,03	0,11
BeAPYR	0,35	0,1	0,04

4.3. Sonuç ve Gelecekteki Araştırmalar İçin Öneriler

Marmara Denizi şelf alanlarındaki yüzey sedimentlerinin hidrokarbon içerikleri çoğunlukla petrojenik ve pirolitik kökenin her ikisini de içermektedir. İstanbul Boğazı'nın her iki girişinde (1 ve 3 nolu örnekler) tamamen pirolitik kökeni temsil ederken, İzmit Körfezi'nde Dil Deresi önündeki (5 nolu örnek) yüzey sedimentinde hidrokarbon birikimi gerideki Dilovası'nda yer alan yoğun (kimya, metal ve petrokimya) sanayinin etkisi ile petrojenik kökeni yansıtmaktadır. Yalova (4 nolu örnek) ve Küçükçekmece önlerindeki (8 nolu örnek) sedimentlerde tespit edilen Naftalen ve asenaftalen bileşikler ise taze petrol girdisini göstermektedir. Hidrokarbon bileşiklerinin miktar dağılımları ve birbirleri arasındaki ilişkiler özellikle Küçük Çekmece, İstanbul Boğazı ve Gönen Nehri ağzında önemli birikim noktalarını göstermektedir. Bu yüksek değerlerin bir kısmı (özellikle İstanbul şehri) alt suya verilen antropojenik deşarjların etkisini yansıtıyor olabilir. İSKİ'nin İstanbul Boğazı'nda, Baltalimanı ve Üsküdar önlerinde, Sarayburnu'nda ve Küçükçekmece açıklarında alt su deşarjları bulunmaktadır. Günümüze kadar (1995-2009) özellikle İSKİ destekli yapılan çalışmalarda sahillerin yüzme sporuna açılabilmesi için öncelikli olarak kıyılarda mikrobiyolojik kirliliğin takibi yapılmıştır. Karasal kökenli bu deşarjlar Marmara Denizi'nin İstanbul Kıyılarındaki mikrobiyolojik kirlilik yükünü arttırdığı gibi inorganik ve organik kirleticilerin yoğunlaşmasına da neden olmaktadır. Bu nedenle bu bölgede insan sağlığını tehdit eden patojen bakterilerin deniz ortamındaki değişimleri takip edilirken, hidrokarbon bileşiklerinin de toksik ve kansorejen etkileri göz önünde bulundurularak birikimleri izlenmelidir.

Alifatik bileşiklerden dodekanın diğer bileşiklere göre çoğunlukla yüksek değerlerde belirlenmesi ise bu bileşiğin Jet Uçaklarda yakıt olarak kullanılması ve Marmara Denizi üzerindeki yoğun hava trafiği göz önüne alındığında hidrokarbonların dağılımlarında atmosferik girdilerin etkisini göstermektedir.

Marmara Denizi'nde sürdürülen kirlilik izleme çalışmalarının yanı sıra doğal girdilere (background değer) ait verilerin elde edilebilmesi için tarihlendirilmiş sediment karot örneklerinde hidrokarbon bileşikleri incelenmelidir. Ayrıca daha yaygın bir örnekleme ağı ile alınacak örneklerde farklı kökenleri temsil eden ve daha yüksek molekül ağırlıklı bileşikler de araştırılmalıdır.

KAYNAKLAR

- AKTEN, N. (2002): The Bosphorus: Factors Contributing To Marine Casualties. Turkish J. Marine Sciences 8, 179-195.
- ALGAN, O., BALKIS, N., ÇAĞATAY, N. ve SARI, E. (2004): The Sources Of Metal Contents in The Shelf Sediments From the Marmara Sea. Environmental Geology, 46, 932-951.
- ANYAKORA, C., OGBECHE, A., PALMER, P., COKER, H., UKPO, G. ve OGAH, C. (2005): GC/MS analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons in sediment samples from the Niger Delta region. Chemosphere 60, 990–997.
- ASMALI, Ö. (2006): Ders notları. T.C. Başbakanlık Denizcilik Müsteşarlığı.
- BAKER, J. E. ve EISENREICH, S. J. (1990): Concentrations and fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls across the air–water interface of Lake Superior. Environ. Sci. Technol. 24, 342–352.
- BALKIS, N. AKSU, A. ve ERŞAN, M.S. (2011): Petroleum hydrocarbon contamination of the Southern Black Sea Shelf, Turkey. Environmental Science and Pollution Research, (DOI) 10.1007/s11356-011-0583-4.
- BALKIS, N., YÜKSEK A. , ALTIOK, H., TAŞ, S., MÜFTÜOĞLU, E. AKSU, A., YILMAZ, N., DEMİR, V., ERŞAN, M.S. ve DEMİREL N. (2009): M/V HAYAT N Gemisinin Enkaz Kaldırma Raporu. Balıkesir İl Çevre ve Orman Müdürlüğü.
- BALKIS, N. ve ÇAĞATAY, M. N. (2001): Factors Controlling Metal Distributions in the Surface Sediments Of The Erdek Bay, Sea of Marmara, Turkey. Environmental International, 27, 1-13.
- BALKIS, N. ve ALGAN, O. (2005): Marmara Denizi Yüzey Sedimentlerinde (Şelf Alanı) Metallerin Birikimi ve Denetleyen Mekanizmalar. Deniz Kirliliği, Temel Kirleticiler ve Analiz Yöntemleri, 177-204. (Ed: GÜVEN, KC, ÖZTÜRK, B.)
- BALLS, P.W., HULL, S., MILLER, B. S., PIRIE, J. M. ve PROCTOR, W. (1997): ‘Trace metal in Scottish estuarine and coastal sediments., Mar. Pollut. Bull., 34, 42–50.
- BAUMARD, P., BUDZINSKI, H., MCHIN, Q., GARRIGUES, P., BURGEOT, T. ve BELLOCQ, J. (1998): Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from mussel and sediment records. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 47, 77–90.
- BEŞİKTEPE, Ş.T., SUR, H. I., ÖZSOY, E., LATİF, M.A., OĞUZ, T., ve ÜNLÜATA, Ü. (1994): The Circulation and Hydrography of the Marmara Sea", Progress in Oceanography, 34, 285-334,.

- BOULOUBASSI, I. ve SALIOT, A. (1993): Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). *Oceanologica Acta*, 16, 145–161.
- BOYLE, E.A., SCLATER, F. ve EDMOND, J.M. (1976): On The Marine Geochemistry Of Cadmium. *Nature*, 263, 42-44.
- BOYLE, E.A., SCLATER, F.R. ve EDMOND, J.M. (1977): The Distribution Of Dissolved Copper in The Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 37, 38-54.
- BROOKS, J., CONFORD, C. ve ARCHER, R. (1987): The role of hydrocarbon source rocks in petroleum exploration In: Books, J. And Fleet, A.J (Eds.), *Marine and Petroleum Source Rocks*, Geological Society of America, Special Publications, 26, 17-46.
- BRULAND, K.W. (1983): Trace Elements in Sea-Water. In, J.P. Riley and G. Skirrow (Eds.). *Chemical Oceanography*. Academic Press. London, 2nd ed., 8, 157-220.
- BUDZINSKI, H., JONES, I., BELLOCQ, J., PIERARD, C., GARRIGUES, P. (1997): Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry*, 58,,85 –97.
- BURGESS, R. M., AHRENS, M. J., HICKEY, C. W. (2003): Geochemistry of PAHs in aquatic environments, source persistence and distribution. In, Douben (ed.) *PAH, an ecotoxicological perspective*. S. 35-47. John Wiley and sons.
- BURNS, K. A. ve VILLENEUVE, J. P. (1983): Biogeochemical processes affecting the distribution and vertical transport of hydrocarbon residues in the coastal Mediterranean. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 995-1006.
- BUTLER, J. D. ve CROSSLEY, F. (1981): Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on soot particles', *Atmosph. Environ.*, 15, 91–94.
- CALLENDER, E. (2003): Heavy metals in the environment – historical trends, In *Environmental Geochemistry* (ed. B.S.Lollar), 9 *Treatise on Geochemistry* H.D. Holland and K.K. Turekian (eds.), Elsevier-Pergamon, Oxford. 67-105 ISBN:978-0-444-53193-3.
- CERNIGLIA, C. E. ve HEITKAMP, M. A. (1989): Microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. In: (Varanasi, U., (Ed.), *Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment*, 41–68, CRC Press, Boca Raton, FL.
- CHESTER, R. (1990): *Marine Geochemistry*. Unwin Hyman Ltd. ISBN 0-04-551108-X
- CLARK, R.B. (1997): *Marine Pollution*. fourth ed. Clarendon Press, Oxford, 270. ISBN 1-870553-13-6

CRUSIUS, J. CALVERT, S., PEDERSON, T., SAGE, D. (1996): Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition. *Earth Planet. Sci Lett.*, 145,,65-78.

ÇAĞATAY, M.N., BALKIS, N., SANCAR, Ü., ÇAKIR, Z., ERYILMAZ, F.Y., ERYILMAZ, M., SARI, E., EREL, L. AKÇER, S. ve BİLTEKİN, D. (2006): Marmara Denizi Çökel Jeokimyası Atlası (Tübitak Projesi) 103Y053. İTÜ-EMCOL, Doğu Akdeniz Deniz ve Göl Araştırmaları Merkezi.

ÇOBAN-YILDIZ, Y., TUĞRUL, S., POLAT, S.C_EDİGER, D., ve YILMAZ, A., A. (2000): Comparative Study on the Abundance and Elemental Composition of POM in Three Interconnected Basins, the Black, the Marmara and the Mediterranean Seas", *Mediterranean Marine Sciences*, 1 (1), 51-63.

DAHLE, S., SAVINOVA, V. M, MATISHOVE, G. G., EVENSET, A., NAES, K. (2003): Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bottom sediments of the Kara Sea shelf, Gulf of Ob and Yenisei Bay. *The Science of the Total Environment* 306,, 57–71.

DAVIDSON, R.M. ve CLARKE, L.B. (1996): Trace elements in coal. Perspectives. London, IEA Coal Research No. 21.

DAVISON, R.L., NATUSCH, J.R. WALLACE, C.A. ve EVANS J. (1974): Trace elements in fly ash, dependence of concentration on particle size. *Environmental Science Technology*, 8,1107-1113.

DE MORA, S. J. (2007): Chemistry of the oceans. In: Harrison, R. (Ed.) Principles of environmental chemistry, s. 170-234. Royal Society of Chemistry.

DORAN, J.W. ve MARTENS, D.C. (1972): Molybdenum availability as influenced by application of fly ash to soil. *Journal Of Environmental Quality*, 1,186-189.

DUAN, Y., WANG, C. Y., ZHENG, C. Y., WU, B. X. ve ZHENG, G. D. (2008): Geochemical study of crude oils from the Xifeng oil field of the Ordos basin, China. *Journal of Asian Science*, 31, 341–356.

EHRET, W.F. (1950): Smith's Intraductory College Chemistry, Appleton-Century-Comp. New York.

EGLINTON, G., HAMILTON, R.J. (1967): Leaf epicuticular waxes. *Science* 156, 1322-1335.

EREL, L. (1997): Trakya'da kır şehir ve kıyı yerleşmelerinin nüfus özellikleri (1935–1990) . *Türk Coğrafya Dergisi*, 32, 35–53

ERGİN M., SAYDAM C., BAŞTÜRK Ö., ERDEM E. ve YÖRÜK R. (1991): Heavy Metal Concentration in Surface Sediments From The Two Coastal Inlets (Golden Horn Estuary and Izmit Bay) of The Northeastern Sea of Marmara. *Chemical Geology*, 91, 269-285.

FANG, G. C., WU, Y. S., CHEN, J. C., CHANG, C. N., HO, T. T. (2006): Characteristic of polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and source identification for fine and coarse particulates at Taichung Harbor near Taiwan Strait during 2004-2005. *Sci. Total. Env.*, 366,, 729-738.

FÖRSTNER, U. ve WITMANN, G. (1981): *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Springer, Berlin.

GAO, X., CHEN, S., XIE, X., LONG, A. ve MA, F. (2007): Nonaromatic hydrocarbons in surface sediments near the Pearl River estuary in the South China Sea. *Environmental Pollution*, 148, 40–47.

GAZİOĞLU, C., GÖKAŞAN, E., ALGAN, O., YÜCEL, Z. Y., TOK, B. ve DOĞAN, E. (2002): Morphologic Features of the Marmara Sea from Multi-beam Data. *Marine Geology*, 190/1-2, 397-420.

GIGER, W., SCHAFFNER, C. ve WAKEHAM, S.G. (1980): Aliphatic and olefinic hydrocarbons in recent sediments of Greifensee, Switzerland. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 119–129.

GOGOU, A., STRATIGAKIS, N., KANAKIDOU, M. ve STEPHANOU, E.G. (1996): Organic aerosols in Eastern Mediterranean: components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories. *Org. Geochem.* 25, 79–96.

GOGOU, A., BOULOUBASSI, I. ve STEPHANOU, E.G. (2000): Marine organic geochemistry of The Eastern Mediterranean, 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments. *Marine Chemistry*, 68, 265–282.

GONG Z., WILKE B. M. ve ALEF, K. ve LI, P., (2005): Influence of soil moisture on sunflower oil extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from a manufactured gas plant soil, *Science of the Total Environment*, 343, 51-59.

GÖKAŞAN, E., TUR, H., ERGİN, M., GÖRÜM, T., BATUK, F.G., SAĞCI, N., USTAÖMER, T., EMEM, O. ve ALP, H. (2009): Late Quaternary evolution of the Çanakkale Strait region (Dardanelles, NW Turkey), implications of a major erosional event for the postglacial Mediterranean-Marmara Sea connection, *Geo-Marine Letters*, Vol. 30, Number 2, 113-131, doi,, 10.1007/s00367-009-0166-2.

GSCHWEND, P. M. ve HITES, R. A. (1981): Fluxes of the polycyclic aromatic compounds to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States. *Geochim Cosmochim Acta*, 45, 2359 –2367.

GUZZELLA, L. ve DEPAOLIS, A. (1994): Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Adriatic sea. *Marine Pollution Bulletin*, 28,, 159– 165

GÜVEN, K.C., ÜNLÜ, S., CUMALI, S. ve NESİMLİGİL, F. (2005) : Oil Pollution of the Black Sea, Turkish Straits System, (İstanbul Strait, Bosphorus, Sea of Marmara, Çanakkale Strait, Dardanelles) and Golden Horn, in 1997-2003. *Journal of the Black Sea /Mediterranean Enviroment*, 11,3,243.

HALSALL, C. J. (2007) :, Environmental organic chemistry. In : *Principles of Environmental Chemistry* (R. M. Harrison, ed.), The Royal Society of Chemistry, 279-310.

IMO, (2002): *Combating Oil Spills, Manual on Oil Pollution*, MEPC 48/ 6,

JACOBS, L. ve EMERSON, S. (1982): Trace metal solubility in an anoxic fjord. *Earth Planet. Sci., Lett.*, 60, 237-252.

KARACIK, B. (2008): İstanbul Boğazı Boyunca PAH Kirlenmesinin Boyutlarının ve Oşinografik Karakterinin Belirlenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.

KERSTEN, M. ve FÖRSTNER, U. (1987):, Cadmium associations in freshwater and marine sediment. In: *Advances in Environmental Science and Technology*, 19,51-58.

KOLDEMİR, B. (2005):, Bosphorus, Is The Passage Getting Safer?İstanbul Boğazı, Geçişler Artık Daha Güvenli mi, *J. Black Sea/ Mediterranean Environment*, 11, 139-148.

KRAUSKOPF, K.B. (1979): *Introduction to Geochemistry*. 2nd.edition, McGraw-Hill Kogakusha, Ltd. Tokyo, 617.

KURUN, A., BALKIS, N., BALKIS, H. ve AKSU, A. (2011): Distributions of total metals in the surface sediments of the Bandırma and Erdek Gulfs, Marmara Sea, Turkey. *Toxicological and Environmental Chemistry*, DOI:10.1080/02772248.2011.633914

LANDING, W.M. ve LEWIS, B.L. (1991): Thermodynamic Modeling Of Trace Metal Speciation İn The Black Sea. In: J.W. Murray And E.Izdar (Eds.). *Black Sea Oceanography*. Kluwer, Dordrecht, 125-160.

LATİF, M. A., OĞUZ, T., SUR, H. İ., Ş. BEŞİKTEPE, ÖZSOY, E. ve ÜNLÜATA Ü. (1990): *Oceanography of the Turkish Straits - Third Annual Report, Volume I. Physical Oceanography of the Turkish Straits*, Institute of Marine Sciences, METU, Erdemli, İçel.

LAWRENCE, F., JAMES. J. ve WEBER F D. (1984): Determination of Polysyclic Aromatic Hydrocarbons in Some Canadian Commercial Fish, Shelfish, and Meat Products by Liquid Chromatography with Confirmation by Capillary Gas Chromatography-Mass Spectrometry, 32, No. 4.

LE DREAU, Y., JACQUOT, F., DOUMENQ, P., GUILIANO, M., BERTRAND, J.C. ve MILLE, G. (1997): Hydrocarbon balance of a site which had been highly and chronically contaminated by petroleum wastes of a refinery (from 1956 to 1992). *Marine Pollution Bulletin*, 34, 456–468.

LIPIATOU, E., MARTY, J. C., SALIOY, A.(1993): Sediment trap fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*, 44, 43–54.

LORING, D.H. ve RANTALA, R.T.T. (1992): *Manual for The Geochemical Analyses Of Marine Sediments And Suspended Particulate Matter*. *Earth-Science Reviews*, 32,,235-283.

LUOMA, S. N. (1990): Processes affecting metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments. In: *Heavy metals in the marine environment*. R. W. Furness and P. S. Rainbow (eds.), pp. 51-66, CRC Press, Inc.

MACKAY, D., SHIN, W. Y., MA, K. C. (1992): *Illustrated Handbook of Physical Chemical Properties and Environmental Fate of Organic Chemicals*, vol. 2. Lewis Publishers, Boca Raton, FL.

MARTIN, J. M. ve WINDOM, H. L. (1991): Present and future roles of ocean margins in regulating marine biogeochemical cycles of trace element. In: *Ocean margin Processes in Global Change*, R.F.C. Mantoura, J. M. Martin and R. Wollast, editors, Wiley, Chichester. 45-47.

MEYERS P.A. ve ISHIWATARI, R. (1993): In *Organic Geochemistry Principles and Applications*; Engels, M.H.; Macko, S.A., eds; Plenum Press,, New York.

MEYERS, P.A., (1994): Preservation of source identification of sedimentary organic matter during and after deposition. *Chemical Geology*, 144, 289–302.

MEYERS, P.A. (2003): Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions, a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Organic Geochemistry* 3, 261–289.

NEFF, J.M. (1979): *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment*. Applied Science Publisher, London.

NIKOLAOU , A., KOSTOPOULOU, M., LOFRANO, G., MERİÇ, S., PETSAS, A., VAGI, M. (2009): Levels and toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments. *Trends in Analytical Chemistry*, 28, 6, 2009.

OKAY, O.S., TOLUN, L., TELLİ-KARAKOÇ, F., TÜFEKÇİ, V., TÜFEKÇİ, H. ve OLGUN, A. (2003): The changes of T-PAH levels and health status of mussels in Izmit bay (Turkey) after Marmara earthquake and subsequent refinery fire. *Environ Int*, 965,1–5.

- OLIVEIRA, C.R. ve SANTOS MADUREIRA, L.A. (2011): Assessment and sources of nonaromatic hydrocarbons in surface sediments of three harbors in Santa Catarina State, Brazil. *Environ. Monit. Assess.*, 173, 91–105, DOI 10.1007/s10661-010-1373-z
- ÖZTÜRK, B., ÖZTÜRK, A.A. ve ALGAN, N. (2001): Ship originated pollution in the Turkish Straits System Proceedings of the International Symposium on the Problems of Regional Seas (eds B. Öztürk B and N. Algan), May 12-14, İstanbul, Turkey, 86-93.
- PEKEY, H., KARAKAS, D., AYBERK, S., TOLUN, L., ve BAKOGLU, M. (2004): Ecological risk assessment using trace elements from surface sediments of Izmit Bay (Northeastern Marmara Sea) Turkey. *Marine Pollution Bulletin*, 48, 946–953.
- PENSADO, L., CASAIS, M. C., MEJUTO, M. C. ve CELA, R. (2005): Application Of Matrix Solid-Phase in The Analysis Of Priority Polycyclic Aromatic Hydrocarbons In Fish Samples, *Journal of chromatography A*, 1077, 103-109.
- PHILIPCHUK, M. F. ve VOLKOV, I. I. (1974): Behaviour of molybdenum in processes of sediment formation and diagenesis in Black Sea. In: E.T. Degens and D.A. Ross (Eds.), *The Black Sea -Geology, Chemistry and Biology*, Am. Assoc. Pet. Geol., Mem. 20, pp. 542-553.
- POLAT, Ç .S. ve TUĞRUL, S. (1995): Nutrient and Organic Carbon Exchanges between the Black and Marmara Seas Through the Bosphorus Strait". *Continental Shelf Research*, 15 (9), 1115-1132.
- POLAT, S.Ç., TUĞRUL, S., ÇOBAN, Y., BAŞTÜRK, Ö., ve SALİHOĞLU, I. (1998): Elemental Composition of Seston and Nutrient Dynamics in the Sea of Marmara", *Hydrobiologia*, 363, 157-167.
- PRAHL, F. G. ve CARPENTER, R. (1979): The role of zooplankton fecal pellets in the sedimentation of polycyclic aromatic hydrocarbons in dabob bay, Washington. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 1959–1972.
- QUIROZ, R., POPP, P., URRUTIA, R., BAUER, C., ARANEDA, A., TREUTLER, H.C. ve BARA, R. (2005): PAH fluxes in the Laja Lake of South central Chile Andes over the last 50 years, Evidence from a dated sediment core, *Science of the Total Environment*, 349, 150-160.
- READMAN, J.W., PRESTON, M.R. ve MANTOURA, R.F.C. (1986a): A integrated technique to quantify sewage, oil and PAH pollution in estuarine and coastal environments. *Marine Pollution Bulletin*, 17, 298–308.
- READMAN, J.W., MANTOURA, R.F.C., LLEWELLYN, C.A., PRESTON, M.R. ve REEVES, A.D. (1986b): The use of pollutant and biogenic markers as source discriminants of organic inputs to estuarine sediments. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 27, 29–54.

- READMAN, J.W., BARTOCCI, J., TOLOSA, I., FOWLER, S.W., OREGIONI, B., ve ABDULRAHEEM, M.Y. (1996): Recovery of the coastal marine environment in the Gulf following 1991 the war related oil spills. *Marine Pollution Bulletin*, 32, 493–498.
- READMAN, J. W., FILLMANN, G., TOLOSA, I., BARTOCCI, J., VILLENEUVE, J. P., CATINNI, C. ve MEE, L. D. (2002): Petroleum and PAH Contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 44, 48–62.
- RIELEY, G., COLLIER, R. J., JONES, D. M., EGLINTON, G., EAKIN, P. A. ve FALLICK A. E. (1991): Sources of sedimentary lipids deduced from stable carbon-isotope analyses of individual compounds. *Nature* 352, 425-426.
- ROBERTSON, A. (1998): Petroleum hydrocarbons. In, AMAP Asssesment Report, Arctic Pollution Issues. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway, 661–716.
- RUBIO, B., NOMBELA, M. A. ve VILAS, F. (2000): ‘Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain), An assessment of metal pollution’. *Mar. Pollut. Bull.*, 40(11), 968–980.
- SALIOT, A. (1981): Natural hydrocarbons in sea water in *Marine Organic Chemistry*. E. Duursma & R. Dawson. eds. Elsevier. Amsterdam, 327-374.
- SARRAZIN, L., DIANA, C., WAFO, E., PICHARD-LAGADEC, V., SCHEMBRI, T. ve MONOD, J. (2006): Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Marine, Brackish, and River Sediments by HPLC, Following Ultrasonic Extraction, 69 - 85.
- SARIÖZ, K. ve NARLI, E., (2003): Assessment Of Manoeuvring Performance Of Large Tankers In Restricted Waterways, A Real-Time Simulation Approach *Ocean Engineering* 30 (12), 1535-1551.
- SHAW, T.J., GIESKES, J.M. ve JAHNKE, R.A. (1990): Early Diagenesis In Differing Depositional Environments, The Response Of Transition Metals In Pore Water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54. 1233-1246.
- SICRE, M. A., MARTY, J. C., SALIOT, A., APARICIO, X., GRIMALT, J., ALBAIGES, J. (1987): Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different size aerosols over the Mediterranean Sea, occurrence and origin. *Atmos Environ.*, 21,2247 –2259.
- SIMO, R., GRIMALT, J. O., ALBAIGES, J. (1997): Loss of unburned-fuel hydrocarbons from combustion aerosols during atmospheric transport. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2697–2700.
- SIMONEIT, B. R. T. (1984): Organic matter of the troposphere. III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western United States. *Atmospheric Environment*, 18, 51–67.

SIMONEIT, B.R.T., SHENG, G., CHEN, X., FU, J. ve ZHANG, J. (1991): Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from urban áreas of China. *Atmospheric Environment*, 25A, 2111–2129.

SOCLO, H. (1986): Etude de la distribution des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les sediments marins recents, identifucation des sources. Ph.D. Thesis, University Bourdeaux I, Bourdeaux, France, 158.

SOCLO, H.H., GARRIGUES, P.H. ve EWALD, M. (2000): Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coastal Marine Sediments, Case Studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Area. *Marine Pollution Bulletin*, 40, 387-396

SUR, H.İ., APAK, R., YÜKSEK, ALTIOK, H., TAŞ, S., BALKIS, N., ÜNLÜ, S., ERÇAĞ, E., YILMAZ, N., MÜFTÜOĞLU, E., AKSU, A., DEMİREL, N. ve ERŞAN, MS. (2009): Marmara Denizi Kirlilik İzleme Projesi. TC. Çevre ve Orman Bakanlığı.

TAŞ, S., OKUŞ, E., ÜNLÜ, S. ve ALTIOK H. (2011): A study on phytoplankton following ‘Volgoneft-248’ oil spill on the north-eastern coast of the Sea of Marmara. *Journal of Marine Biological Association of the United Kingdom* 91(3), 715–725.

TAŞKIN, Ö.S., BALKIS, N. ve AKSU, A. (2011): Metal (Al, Fe, Mn and Cu) distributions and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the surface sediments of the Marmara Sea and the coast of Istanbul, Turkey, *Marine Pollution Bulletin*, (DOI) 10.1016/j.marpolbul.2011.08.013.

TCBBYEGM, (2007): T.C. Başbakanlık Basın-Yayın ve Enformasyon Genel Müdürlüğü.

TISSOT, B.P. ve WELTE, D.H. (1984): *Petroleum Formation and Occurrence*, Springer-Verlang, Berlin, 699s.

TOLUN, L., MARTENS, D., OKAY, O. ve SCHRAMM, K. W. (2006): Polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in coastal sediments of the Izmit Bay (Marmara Sea), Case studies before and after the Izmit Earthquake, *Environment International*, 32 (6), 758-765.

UNEP/IOC/IAEA (1992): *Determination of Petroleum Hydrocarbons in Sediments Reference Methods For Marine Pollution Studies*, 20, UNEP, 75.

UNEP (1995): *Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. Reference methods for Marine Polltion Studies* 72.

ÜNLÜ, S., ve ALPAR, B. (2006): Distribution and sources of hydrocarbons in surface sediments of Gemlik Bay (Marmara Sea, Turkey), *Chemosphere*, 64 (5), 764-777

- ÜNLÜATA, Ü. ve ÖZSOY, E. (1986): Oceanography of the Turkish Straits - First Annual Report, Volume II, Health of the Turkish Straits, I. Oxygen Deficiency of the Sea of Marmara, Institute of Marine Sciences, METU, Erdemli, İçel, Turkey, 81.
- ÜNLÜATA, Ü., OĞUZ, T., LATİF, M.A ve ÖZSOY, E. (1990): On the Physical Oceanography of the Turkish Straits, In: The Physical Oceanography of Sea Straits , L.J. Pratt, editor, NATO/ASI Series, Kluwer.
- VENKATESAN, M. I. (1988): Occurrence and possible sources of perylene in marine sediments-a review. *Mar. Chem.*, 25,1 –17.
- VOLKMAN, K., HOLDSWORTH, D.G., NEİLL, G.P. ve BAVOR, H.J. (1992): Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *Science of the Total Environment*, 112, 203–219.
- WAKEHAM, S.G. (1996): Aliphatic and polycyclic hydrocarbons in Black Sea sediments. *Marine Chemistry*, 53, 187–205.
- WAKEHAM, S.G., SCHAFFNER, C. ve GIGER, W. (1980): Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments-II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 415–429.
- WANG, X. C., ZHANG, Y.X., ve CHEN, R. F. (2001): Distributions and partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in sediments from Boston Harbor, United States. *Marine Pollution Bulletin*, 42, 1139-1149.
- WANG, X. -C., SUN, S., MA, H. Q., ve LIU, Y. (2006): Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China. *Marine Pollution Bulletin*, 52(2), 129.
- WILD, S.R., McGRATH, S. P., JONES, K. C. (1990): Polynuclear aromatic hydrocarbon (PAH) content of archived sewage sludges. *Chemosphere*, 20, 703-716.
- WITT, G. (1995): Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic sea. *Marine Pollution Bulletin*, 31, 237–248.
- WOODBURY, P.B. (1992): Trace Elements In Municipal Solid Waste Composites, A Review Of Potential Detrimental Effects On Plants, Soil Biota, and Water Quality. *Biomass Bioenergy*, 3, 239-259.
- YANG , G. P. (2000): Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the South China Sea. *Environ. Pollut.*, 108, 163–171.
- YAYLA, M.K. (1999): "Primary Production, Availability and Uptake of Nutrients and Photo-Adaptation of Phytoplankton in the Black Sea, the Sea of Marmara and the Eastern Mediterranean", Master Thesis, METU, Institute of Marine Sciences, 128,

- YAŞAR, D., AKSU, A.E. ve USLU, O. (2001): Anthropogenic pollution in İzmit Bay, heavy metal concentrations in surface sediments. *Turk. J. Eng. Environ. Sci.*, 25,299–313
- YUN, T., TIANLING, N Z., XINHONG, W. (2003): PAH contamination and PAH-degrading bacteria in Xiamen Western Sea. *Chem. Speciat. Bioavail.*, 14, 25–34.
- YUNKER, M. B., MacDONALD, R. W., VELTKAMP, D. J., CRETNEY, W. J. (1995): Terrestrial and marine biomarkers in a seasonally ice-covered arctic estuary-integration of multivariate and biomarkers approaches. *Mar. Chem.*, 49, 1–50.
- ZAGHDEN, H., KALLEL, M., BOUBAKER, E., OUDOT, J., SALIOY, A. (2007): Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Sfax, Tunisia, Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*, 105, 70–89.
- ZANG, J. ve LIU, C.L. (2002): Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China-Weathering features, antropogenic impact and chemical fluxes, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 54,1051-1070.
- ZHANG, L., YE, X., FENG, H., JING, Y., OUYANG, T., YU, X., LIANG, R., GAO, C. ve CHEN, W. (2007): Heavy metal contamination in western Xiamen Bay sediments and its vicinity, China, *Marine Pollution Bulletin*, 54,974-982.

EKLER

Ek-1. Alifatik Hidrokarbon Ölçüm Koşulları

Fırın metodu,

Başlangıç sıcaklığı, 45 'C (On) Maksimum sıcaklık, 310 'C

Rate Final temp Final time

1 8.00 280 10.00

2 8.00 300 5.00

3 0.0(Off)

Toplam süre, 46.88 min

BACK INLET (SPLIT/SPLITLESS)

Mod, Split

İnlet Sıcaklık, 280 'C (On)

Basınç, 11.81 psi (On)

Split oranı, 50,1

Split akışı, 50.0 mL/min

Total flow, 53.9 mL/min

Gaz, Helium

KOLON,

Kapiler kolon, HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane

Maksimum sıcaklık, 325 'C

Uzunluk, 30.0 m

Çap, 250.00 um

Dolgu Gözeneği, 0.25 um

Basınç, 11.81 psi

Akış, 1.0 mL/min

MS ŞARTLARI,

Solvent Delay , 9.50 min

[SİM Şartları]

GRUP 1

Group ID , dodecan

Resolution , High

Group Start Time , 9.70

Plot 1 Ion , 57.00

Ions/Dwell In Group (Mass, Dwell) (Mass, Dwell) (Mass, Dwell)
(57.00, 100) (71.00, 100) (85.00, 100)
(170.00, 100)

GRUP 2

Group ID , tridecan

Resolution , High

Group Start Time , 11.55

Plot 1 Ion , 57.00

Ions/Dwell In Group (Mass, Dwell) (Mass, Dwell) (Mass, Dwell)
(57.00, 100) (71.00, 100) (85.00, 100)
(184.00, 100)

GRUP 3

Group ID , tetradecan

Resolution , High

Group Start Time , 13.00

Plot 1 Ion , 57.00

Ions/Dwell In Group (Mass, Dwell) (Mass, Dwell) (Mass, Dwell)
(57.00, 100) (71.00, 100) (85.00, 100)
(198.00, 100)

GRUP 4

Group ID , pentadecan

Resolution , High

Group Start Time , 14.00

Plot 1 Ion , 57.00

Ions/Dwell In Group (Mass, Dwell) (Mass, Dwell) (Mass, Dwell)
(57.00, 100) (71.00, 100) (85.00, 100)

(212.00, 100)

GRUP 5

Group ID , hexadecan

Resolution , High

Group Start Time , 16.00

Plot 1 Ion , 74.10

Ions/Dwell In Group (Mass, Dwell) (Mass, Dwell) (Mass, Dwell)

(57.00, 100) (74.10, 100) (85.00, 100)

GRUP 6

Group ID , heptadecan

Resolution , High

Group Start Time , 17.00

Plot 1 Ion , 57.00

Ions/Dwell In Group (Mass, Dwell) (Mass, Dwell) (Mass, Dwell)

(57.00, 100) (85.00, 100) (71.00, 100)

(99.00, 100)

GRUP 7

Group ID , octadecan

Resolution , High

Group Start Time , 19.05

Plot 1 Ion , 57.00

Ions/Dwell In Group (Mass, Dwell) (Mass, Dwell) (Mass, Dwell)

(57.00, 100) (71.00, 100) (85.00, 100)

(254.00, 100)

GRUP 8

Group ID , nonadecan

Resolution , High

Group Start Time , 20.30

Plot 1 Ion , 57.00

Ions/Dwell In Group (Mass, Dwell) (Mass, Dwell) (Mass, Dwell)

(57.00, 100) (71.00, 100) (85.00, 100)

(268.00, 100)

GRUP 9

Group ID , eicosan

Resolution , High

Group Start Time , 21.53

Plot 1 Ion , 57.00

Ions/Dwell In Group (Mass, Dwell) (Mass, Dwell) (Mass, Dwell)

(57.00, 100) (71.00, 100) (85.00, 100)

(282.00, 100)

Ek-2. Aromatik Hidrokarbon Ölçüm Koşulları

Fırın Metodu,

Başlangıç sıcaklığı, 60 'C (On)

Maksimum sıcaklık, 310 'C

Basamaklar

Rate Final temp Final time

1 6.00 175 4.00

2 3.00 235 0.00

3 8.00 300 5.00

Toplam süre, 57.29 min

BACK INLET (SPLIT/SPLITLESS),

Mod, Split

Başlangıç sıcaklığı, 208 'C (On)

Basınç, 12.50 psi (On)

Split oranı, 50,1

Split akış, 49.8 mL/min

Toplam akış, 53.7 mL/min

Gaz, Helium

KOLON,

Kapiler kolon, HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane

Maksimum sıcaklık, 325 'C

Uzunluk, 30.0 m
Çap, 250.00 um
Dolgu Gözeneği, 0.25 um
Basınç, 11.81 psi
Akış, 1.0 mL/min

GRUP 1

Group ID , naftalen
Resolution , High
Group Start Time , 10.16
Plot 1 Ion , 128.00
Ions/Dwell In Group (Mass, Dwell) (Mass, Dwell) (Mass, Dwell)
(128.00, 100) (127.00, 100) (129.00, 100)

GRUP 2

Group ID , acenaftelen
Resolution , High
Group Start Time , 15.98
Plot 1 Ion , 152.00
Ions/Dwell In Group (Mass, Dwell) (Mass, Dwell) (Mass, Dwell)
(152.00, 100) (151.00, 100) (150.00, 100)

GRUP 3

Group ID , acenaften
Resolution , High
Group Start Time , 16.71
Plot 1 Ion , 153.00
Ions/Dwell In Group (Mass, Dwell) (Mass, Dwell) (Mass, Dwell)
(153.00, 100) (154.00, 100) (152.00, 100)

GRUP 4

Group ID , flouren
Resolution , High

Group Start Time , 18.67
Plot 1 Ion , 166.00
Ions/Dwell In Group (Mass, Dwell) (Mass, Dwell) (Mass, Dwell)
(166.00, 100) (165.00, 100) (163.00, 100)

GRUP 5

Group ID , fenantren
Resolution , High
Group Start Time , 22.72
Plot 1 Ion , 178.00
Ions/Dwell In Group (Mass, Dwell) (Mass, Dwell) (Mass, Dwell)
(178.00, 100) (176.00, 100) (179.00, 100)

GRUP 6

Group ID , antrasen
Resolution , High
Group Start Time , 22.97
Plot 1 Ion , 176.00
Ions/Dwell In Group (Mass, Dwell) (Mass, Dwell) (Mass, Dwell)
(176.00, 100) (178.00, 100) (102.00, 100)

GRUP 7

Group ID , flouranten
Resolution , High
Group Start Time , 30.86
Plot 1 Ion , 202.00
Ions/Dwell In Group (Mass, Dwell) (Mass, Dwell) (Mass, Dwell)
(202.00, 100) (200.00, 100) (203.00, 100)

GRUP 8

Group ID , pyren
Resolution , High

Group Start Time , 32.35
Plot 1 Ion , 202.00
Ions/Dwell In Group (Mass, Dwell) (Mass, Dwell) (Mass, Dwell)
(202.00, 100) (201.00, 100) (200.00, 100)

GRUP 9

Group ID , siklopentapyren
Resolution , High
Group Start Time , 41.46
Plot 1 Ion , 226.00
Ions/Dwell In Group (Mass, Dwell) (Mass, Dwell) (Mass, Dwell)
(226.00, 100) (224.00, 100) (113.00, 100)

GRUP 10

Group ID , benzoAantrasen
Resolution , High
Group Start Time , 41.70
Plot 1 Ion , 228.00
Ions/Dwell In Group (Mass, Dwell) (Mass, Dwell) (Mass, Dwell)
(228.00, 100) (229.00, 100) (114.00, 100)

GRUP 11

Group ID , Chyrsen
Resolution , High
Group Start Time , 42.00
Plot 1 Ion , 228.00
Ions/Dwell In Group (Mass, Dwell) (Mass, Dwell) (Mass, Dwell)
(228.00, 100) (226.00, 100) (113.00, 100)

GRUP 12

Group ID , benzoEpyren
Resolution , High
Group Start Time , 48.31
Plot 1 Ion , 252.00

Ions/Dwell In Group (Mass, Dwell) (Mass, Dwell) (Mass, Dwell)
(252.00, 100) (250.00, 100) (253.00, 100)

GRUP 13

Group ID , benzoBfloranten

Resolution , High

Group Start Time , 48.42

Plot 1 Ion , 252.00

Ions/Dwell In Group (Mass, Dwell) (Mass, Dwell) (Mass, Dwell)
(252.00, 100) (126.00, 100) (250.00, 100)

GRUP 14

Group ID , benzoKfloranten

Resolution , High

Group Start Time , 49.35

Plot 1 Ion , 252.00

Ions/Dwell In Group (Mass, Dwell) (Mass, Dwell) (Mass, Dwell)
(252.00, 100) (250.00, 100) (253.00, 100)

GRUP 15

Group ID , benzoApyren

Resolution , High

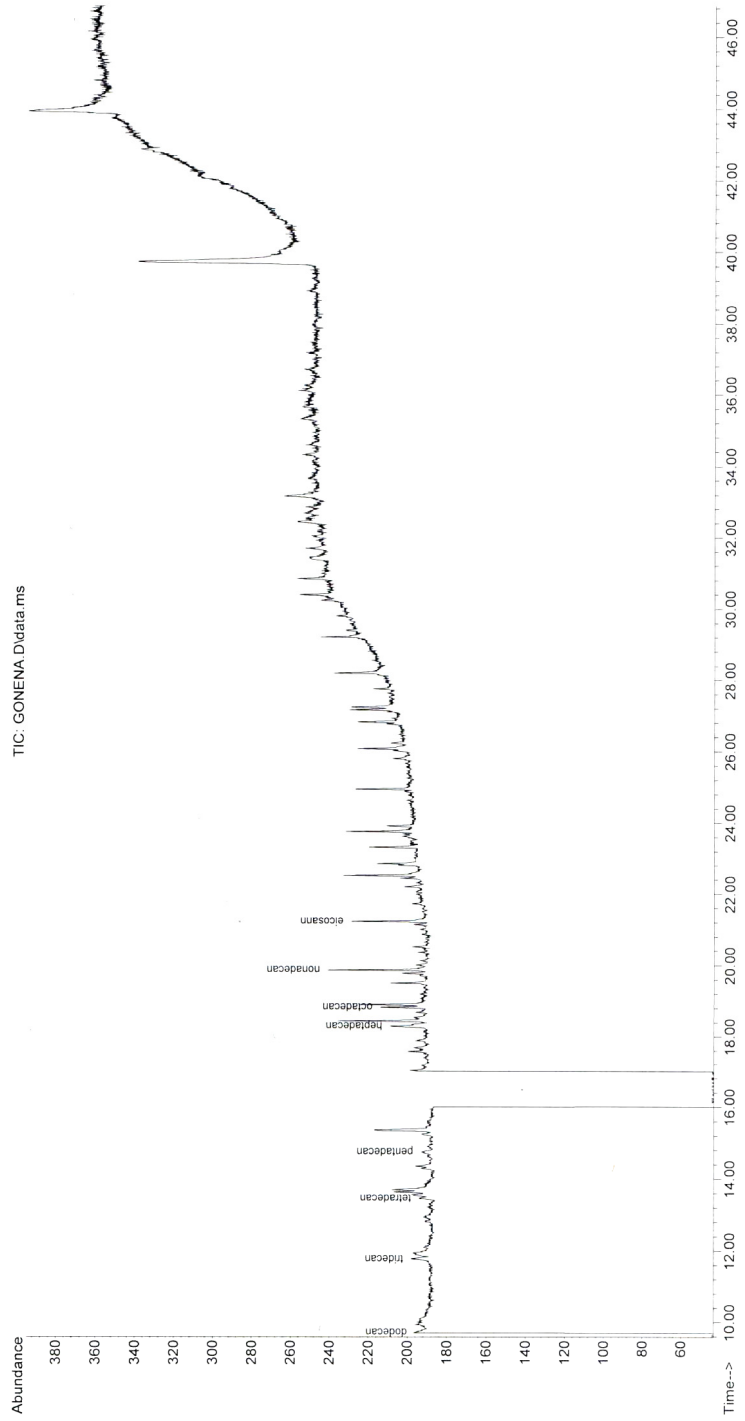
Group Start Time , 49.52

Plot 1 Ion , 252.00

Ions/Dwell In Group (Mass, Dwell) (Mass, Dwell) (Mass, Dwell)
(252.00, 100) (250.00, 100) (126.00, 100)

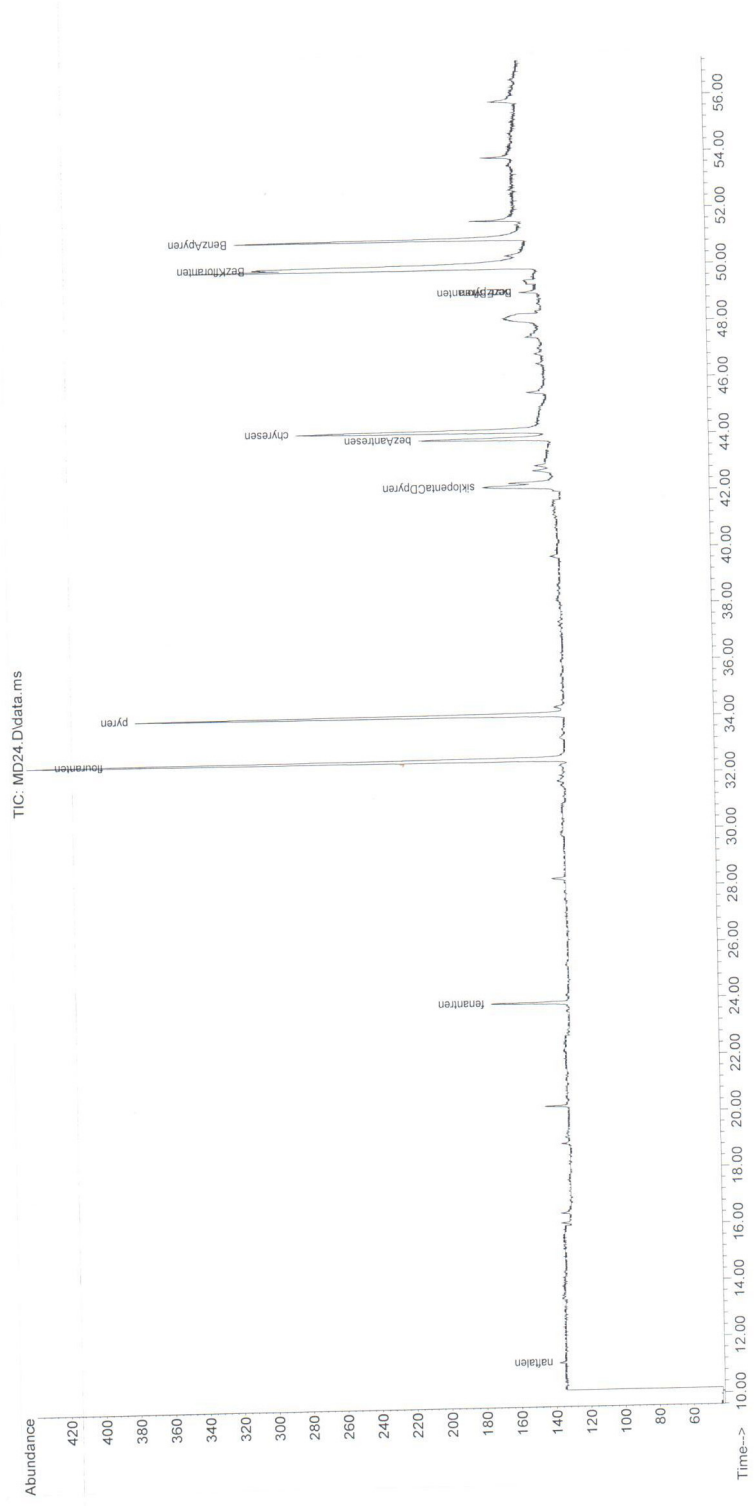
Ek-3. Alifatik Hidrokarbon Bileşiklerine Ait Kromatogram

File : C:\msdchem\1\METHODS\ALIFSIM.M\GONENA.D
Operator :
Acquired : 19 Apr 2011 12:08 using AcqMethod ALIFSIM.M
Instrument : Agilent GCMSD
Sample Name : GONENA
Misc Info :
Vial Number : 17



Ek-4. Aromatik Hidrokarbon Bileşiklerine Ait Kromatogram

File : C:\msdchem\1\DATA\MANGAL KOMURU\MD24.D
Operator : meryem
Acquired : 15 Apr 2011 14:17 using AcqMethod ARMTK2.M
Instrument : Agilent GCMSD
Sample Name : MD24
Misc Info :
Vial Number : 18



ÖZGEÇMİŞ

Ad : Mehmet Şehsuvar

Soyadı : BALKIS

Ünvan : Kimya Yüksek Mühendisi

Doğum tarihi ve yeri: 10/11/1960 İstanbul, Türkiye

e-mail : msbalkis@alpergroup.net

Eğitim

Lise : (1977-1980), Vatan Lisesi, İstanbul

Lisans : (1980-1985), İ. Ü. Müh. Fak. Kimya Müh. Bl.

Yüksek Lisans : (1986-1988) İ. Ü. Deniz Bilimleri ve Coğrafya Enstitüsü.

Yabancı Dil : Almanca, İngilizce