

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

**MARMARA DENİZİ İSTANBUL KIYILARINDA PAH  
VE ORGANOKLÖRLÜ PESTİSİDLERİN HPLC İLE  
TAYİNİ VE SEDİMENT JEOKİMYASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Ömer Suat TAŞKIN**

**Kimyasal Oşinografi Anabilim Dalı**

**I. Danışman**

**Doç. Dr. Erol ERÇAĞ**

**II. Danışman**

**Doç. Dr. Nuray BALKIS**

**TEMMUZ 2010**

## ÖNSÖZ

Çalışmamı titizlikle yöneten, beni çalışmaya teşvik eden, tezimin hazırlanmasında hiçbir yardımı benden esirgemeyen bilgi ve tecrübesinden yararlandığım saygıdeğer hocalarım Doç. Dr. Nuray BALKIS'a ve Doç. Dr. Erol ERÇAĞ'a sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimimiz süresince başarılı bireyler olmamız için bilgilerini tereddüt etmeden bize aktaran başta Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü Müdürü ve Kimyasal oşinografi Anabilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Reşat APAK olmak üzere deniz bilimleri öğretim üyelerine ve araştırma görevlilerine teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans eğitimime başladığım ilk günden itibaren laboratuvar çalışmalarında ve tezi hazırlama sürecinde yanımda olan Araş. Gör. Abdullah AKSU, Araş. Gör. Mahmut Selim ERŞAN ve Yrd. Doç. Dr. A. Edip MÜFTÜOĞLU'na en içten şükranlarımı sunarım.

Ayrıca laboratuvar çalışmalarında tecrübelerinden yararlandığım öğretmenim Hakan HİÇSÖNMEZ'e, örneklerin alınmasında ve laboratuvar çalışmalarındaki tecrübesi ile katkılarından dolayı Özkan ÇAMURCU, Adem OKUŞ, Suat ÖZTÜRK, Sezgin ÇAMURCU ve İ.Ü. Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü R/V Arar personeline teşekkür ederim.

Son olarak eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi yardımlarını benden esirgemeyen sevgili aileme sonsuz hürmetlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Yüksek lisans tezi olarak yürütülen bu çalışma İÜ Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü tarafınca sürdürülen İSKİ-Su Kalitesi İzleme Projesi'nden desteklenmiştir.

<b>İÇİNDEKİLER</b>	<b>Sayfa</b>
ÖNSÖZ.....	i
ABSTRACT.....	v
TABLO LİSTESİ.....	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
KISALTMA LİSTESİ.....	ix
I. GİRİŞ .....	1
1.1. Çalışmanın Amacı.....	1
1.2. İstanbul Boğazı'nın Kirlilik Kaynakları.....	1
1.3. Boğaza Verilen Atık Su Deşarjları .....	2
1.4. Gemi Trafığı .....	3
1.5. Poliaromatik Hidrokarbonlar (PAH).....	5
1.5.1. Poliaromatik Hidrokarbonların Bulunduğu Yerler.....	6
1.5.2. Poliaromatik Hidrokarbon Kaynakları .....	8
1.5.3. Başlıca Poliaromatik Hidrokarbonlar .....	9
1.5.4. Poliaromatik Hidrokarbonların Analiz Teknikleri .....	10
1.5.6. Poliaromatik Hidrokarbonların Deniz Ekosisteminde Birikimi.....	11
1.5.6.1. Su Kütlelerinde Birikim .....	11
1.5.6.2. Sedimentte Birikim .....	12
1.6. Pestisitler .....	12
1.6.1. Pestisitlerin Sınıflandırılması .....	13
1.6.2. Pestisitlerin Dağılım Yolu.....	14
1.6.3. Organoklorlu Pestisitler .....	18
1.7. Metal Kirliliği .....	22
1.7.1. Metallerin Denize Taşınım Yolları ve Kaynakları .....	22
1.7.2. Sediment Jeokimyası .....	25
1.7.3. Sedimentte Metal Kirliliği .....	26
1.7.4. Sedimentlerde Metal Dağılımı .....	26
II. LİTERATÜR ÖZETİ.....	28

III. ÇALIŞMA ALANI.....	33
3.1. Marmara Denizi İstanbul Boğazı ve Kıyıları .....	33
3.2. Marmara Denizi'nin Oşinografik Özellikleri .....	33
IV. MATERYAL METOT .....	35
4.1. Örneklerin Alınması.....	35
4.2. Standart Çözeltiler ve Kalibrasyon .....	36
4.3. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar .....	39
4.4. Sedimentte Ekstraksiyon .....	42
4.5. Ekstraktı Temizleme İşlemi.....	43
4.6. Sediment Jeokimyası.....	44
4.6.1. Sedimentte Karbon ve Azot Analizi .....	44
4.6.2. Sedimentte Al, Fe, Mn, Pb, Cu, Cr, Cd Analizi .....	45
V. BULGULAR .....	47
5.3. Yüzey Sedimentlerinde Pestisit Konsantrasyonları .....	56
5.4. Yüzey Sedimentlerinde Metal Konsantrasyonları .....	61
VI. TARTIŞMA VE SONUÇLAR .....	72
6.1. Yüzey sedimentlerinde Poliaromatik Hidrokarbonlar .....	72
6.2. Yüzey sedimentlerinde Pestisitler .....	75
6.3. Yüzey sedimentlerinde Metaller, Karbon ve Azot .....	76
KAYNAKÇA.....	78
EK.....	88
ÖZGEÇMİŞ .....	89

## ÖZET

### MARMARA DENİZİ İSTANBUL KIYILARINDA PAH VE ORGANOKÖRLÜ PESTİSİDLERİN HPLC İLE TAYİNİ VE SEDİMENT JEOKİMYASI

**Ömer Suat TAŞKIN**

Marmara Denizi İstanbul kıyı bölgeleri atık su deşarjları, nüfus artışı ve yoğun gemi trafiğinden güçlü bir şekilde etkilenmektedir. İstanbul Boğazı'nın oşinografik özellikleri yoğun bir şekilde çalışılmış olmakla beraber boğaz ekosisteminde önemli kirleticilerden olan PAH, pestisit ve ağır metal analizlerini kapsayan detaylı bir çalışma yapılmamıştır. Poliaromatik hidrokarbonların (PAH) ve pestisitlerin çevrede bulunma sıklığı ve insan sağlığı üzerindeki zararlı etkileri nedeniyle bu bileşikler, pek çok alanda ön plana çıkmakta ve bunların bir karışımdan ayrılarak tayinleri önem kazanmaktadır. Ayrıca ağır metaller ile bu moleküllerin korelasyonunun yapılması bu çalışmanın iyi yönetim stratejilerinin geliştirilmesinde ve risk değerlendirme uygulamalarında veri tabanı oluşturacağı düşünülmektedir. Sediment örnekleri İstanbul Boğazı giriş ve çıkışı, Büyükçekmece, Küçükçekmece, Moda Koyu, Tuzla tersane bölgesi kıyı ve açığından olmak üzere 7 bölgeden toplanmıştır. Bu çalışmada deniz ortamında sedimente birikmiş antropojenik ve biyojenik kaynaklardan doğan 8 ayrı PAH ve pestisit molekülünün analizi yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) yöntemiyle, ağır metal analizleri ise çözünürleştirme işleminden sonra atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ile yapılmıştır.

## **ABSTRACT**

### **THE DETERMINATION OF PAH AND ORGANOCHLORINE PESTICIDES IN THE MARMARA SEA, THE COST OF ISTANBUL BY HPLC AND SEDIMENT GEOCHEMISTRY**

**Omer Suat TASKIN**

The Marmara Sea, the cost of Istanbul region have been severely affected due to not only growing population but also heavy vessel traffic that cause environmental pollution. Even though the oceanographic properties of the Bosphorus have been widely studied, a detailed study on pesticides, heavy metals and PAHs (polyaromatic hydrocarbons), which are major pollutants in water ecosystem, has yet to be done. Since PAHs and pesticides are commonly found in nature, and have been proven to cause numerous negative health effects, the determination of these compounds in aqueous solutions has become very important in various fields. In addition, having a correlation study between heavy metals and PAHs would be very useful to create a database in order to develop new management and risk assessment strategies. In this study, sediment samples were collected from seven locations, including the Bosphorus entry and exit points, Büyükçekmece, Küçükçekmece, Moda Bay, and the coastal points of the Tuzla Shipyard. The eight different PAH sediments and pesticides that come from anthropogenic and biogenic sources were analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC), while the heavy metal analysis was performed by atomic absorption spectrometry (AAS).

<b>TABLO LİSTESİ</b>	<b>Sayfa</b>
Tablo 1. İstanbul Boğazı'ndaki gemi kazaları .....	4
Tablo 2. Büyük gemi kazaları ve deniz ekosistemine etkileri .....	5
Tablo 3. PAH kökenlerinin belirlenmesinde kullanılan oranlar .....	6
Tablo 4. Dünya genelinde sedimentteki PAH konsantrasyonları .....	30
Tablo 5. Dünya genelinde sedimentlerdeki pestisit konsantrasyonları .....	31
Tablo 6. İstasyonların koordinatları .....	36
Tablo 7. PAH ve pestisit moleküllerinde yüzde geri kazanım değerleri .....	42
Tablo 8. Anazlizi yapılan elementlerin doğruluk değerleri .....	46
Tablo 9. PAH konsantrasyonları dağılımı .....	51
Tablo 10. Pestisit konsantrasyonları dağılımı .....	57
Tablo 11. PAH ve pestisit konsantrasyonlarının birbiriyle korelasyonu.....	67
Tablo 12. PAH konsantrasyonlarının birbiriyle korelasyonu .....	68
Tablo 13. Pestisit konsantrasyonlarının birbiriyle korelasyonu.....	69
Tablo 14. Metal sonuçlarının birbirleriyle korelasyonu .....	70
Tablo 15. PAH ve pestisit moleküllerinin metaller ile korelasyonu .....	71
Tablo 16. Yüzey sedimentlerinde PAH kaynak verileri.....	72

<b>ŞEKİL LİSTESİ</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 1. Boğaz boyunca İSKİ atıksu deşarj noktaları.....	2
Şekil 2. Geçmişte yaşanan gemi kazaları .....	3
Şekil 3. PAH oluşumu ve çevrede dağılımı.....	9
Şekil 4. Bazı Poliaromatik Hidrokarbonlar .....	10
Şekil 5. Pestisitlerin dağılım mekanizması.....	16
Şekil 6. Sediment ve canlı organizmalarda pestisit hareketi .....	19
Şekil 7. DDT ve metabolitlerinin kimyasal yapıları .....	21
Şekil 8. Karacık tarafından yapılan çalışmada örnek alınan lokasyonlar.....	28
Şekil 9. İstasyon haritası.....	35
Şekil 10. PAH'a ait kalibrasyon eğrileri.....	37
Şekil 11. Pestisitlere ait kalibrasyon eğrileri .....	38
Şekil 12. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi cihazının şematik görünüşü .....	39
Şekil 13. Ekstraktı temizleme düzeneği .....	44
Şekil 14. Atomik absorpsiyon spektrofotometre cihazının şematik görünüşü .....	46
Şekil 15. Yüzey sedimentlerinde toplam organik karbon dağılımı.....	47
Şekil 16. Yüzey sedimentlerinde toplam CaCO <sub>3</sub> dağılımı .....	48
Şekil 17. Yüzey sedimentlerinde toplam karbon dağılımı .....	48
Şekil 18. Yüzey sedimentlerinde toplam organik azot dağılımı .....	49
Şekil 19. Yüzey sedimentlerinde toplam azot dağılımı.....	50
Şekil 20. Yüzey sedimentlerinde toplam inorganik azot dağılımı .....	50
Şekil 21. Naftalen konsantrasyonlarının istasyonlara göre dağılımı.....	52
Şekil 22. Asenaftilen konsantrasyonlarının istasyonlara göre dağılımı .....	52
Şekil 23. Asenaften konsantrasyonlarının istasyonlara göre dağılımı .....	53
Şekil 24. Fenatren konsantrasyonlarının istasyonlara göre dağılımı.....	54
Şekil 25. Antrasen konsantrasyonlarının istasyonlara göre dağılımı .....	54
Şekil 26. Floranten konsantrasyonlarının istasyonlara göre dağılımı .....	55



Şekil 27. Piren konsantrasyonlarının istasyonlara göre dağılımı .....	55
Şekil 28. Benz(a)antrasen konsantrasyonlarının istasyonlara göre dağılımı .....	56
Şekil 29. $\alpha + \beta$ HCH konsantrasyonunun istasyonlara göre dağılımı .....	57
Şekil 30. 4'4 DDD konsantrasyonunun istasyonlara göre dağılımı .....	58
Şekil 31. 2'4 DDD konsantrasyonunun istasyonlara göre dağılımı .....	59
Şekil 32. $\alpha$ Endosülfan konsantrasyonunun istasyonlara göre dağılımı .....	59
Şekil 33. Endrin konsantrasyonunun istasyonlara göre dağılımı .....	60
Şekil 34. 2'4 DDE konsantrasyonunun istasyonlara göre dağılımı .....	60
Şekil 35. 4'4 DDE konsantrasyonunun istasyonlara göre dağılımı .....	61
Şekil 36. Yüzey sedimentlerinde toplam Cd dağılımı.....	62
Şekil 37. Yüzey sedimentlerinde toplam Cu dağılımı.....	62
Şekil 38. Yüzey sedimentlerinde toplam Al dağılımı .....	63
Şekil 39. Yüzey sedimentlerinde toplam Fe dağılımı .....	64
Şekil 40. Yüzey sedimentlerinde toplam Mn dağılımı.....	64
Şekil 41. Yüzey sedimentlerinde toplam Pb dağılımı .....	65
Şekil 42. Yüzey sedimentlerinde toplam Cr dağılımı .....	66
Şekil 43. Yüzey sedimentlerinde Fen/Ant oranları .....	73
Şekil 44. Yüzey sedimentlerinde Flo/Pyr oranları .....	73
Şekil 45. Yüzey sedimentlerinde Fen/Ant karşı Flo/Pyr izomerik oranları .....	74
Şekil 46. Yüzey sedimentlerinde (Fen/Ant)/(Flo/Pyr) izomerik oranları.....	74

## KISALTMA LİSTESİ

atm	: Atmosfer
DCM	: Diklorometan
EPA	: Amerika Çevre Koruma Merkezi
FID	: Alev İyonlaşma Detektörü
GC	: Gaz Kromatografisi
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
kg	: Kilogram
L	: Litre
mL	: Mililitre
ng	: Nanogram
PAH	: Poliaromatik Hidrokarbon
ppb	: Milyarda bir kısım
ppm	: Milyonda bir kısım
uv-vis	: Ultraviyole Görünür Bölge
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
$\mu\text{m}$	: Mikrometre
$\mu\text{l}$	: Mikrolitre
$\mu\text{g}$	: Mikrogram
BHC	: Hekzaklorobenzen
DDT	: Diklorodifeniltrikloroetan
DDD	: Diklorodifenildikloroetan
DDE	: Diklorodifenildikloroetilen
DDA	: Diklorodifenilasetikasit
HCH	: Hekzakloroheksan

PCB : Poliklorlubifenil  
DAD : Diyod Array Dedektör  
MS : Moleküler Spektroskopi

## **I. GİRİŞ**

### **1.1. Çalışmanın Amacı**

Türkiye önemli bir stratejik pozisyona sahiptir. Bu pozisyon sadece Asya ile Avrupa arasında jeolojik bağlantı değil ayrıca bu iki kıtanın tarihini ve kültürünü barındırmaktadır. Bu bağlantıda İstanbul çok önemli bir rol alır. 3000 yıldan daha fazla bir süre içerisinde, İstanbul Türkiye'nin en kalabalık ve endüstrileşmiş şehri olmuştur (TCİB, 2007). Bu popülasyon ve endüstri oranının hızlı artmasından dolayı İstanbul birçok kirlilik problemi ile karşılaşmıştır.

İstanbul Boğazı'nın oşinografik parametreleri çok fazla çalışılmış olmasına rağmen akuatik ekosistemde bireysel kirleticiler üzerinde çok fazla durulmamıştır. Bu tezde İstanbul kıyıları boyunca 7 ayrı istasyondan sediment örnekleri alınmıştır. Bu sediment örneklerinde Polisiklik Aromatik Hidrokarbon, pestisit, ağır metal ve karbon-azot analizleri yapılmıştır. PAH kaynakları (pirolitik ve petrojenik) bazı moleküler oranlar kullanılarak aranmıştır. Pestisit analizlerinde bu moleküllerin birbirine dönüşüm formları gözlemlenmiştir. Son olarak ağır metal analizlerinde ise metallerin birbiri arasındaki korelasyonlar incelenmiştir.

### **1.2. İstanbul Boğazı'nın Kirlilik Kaynakları**

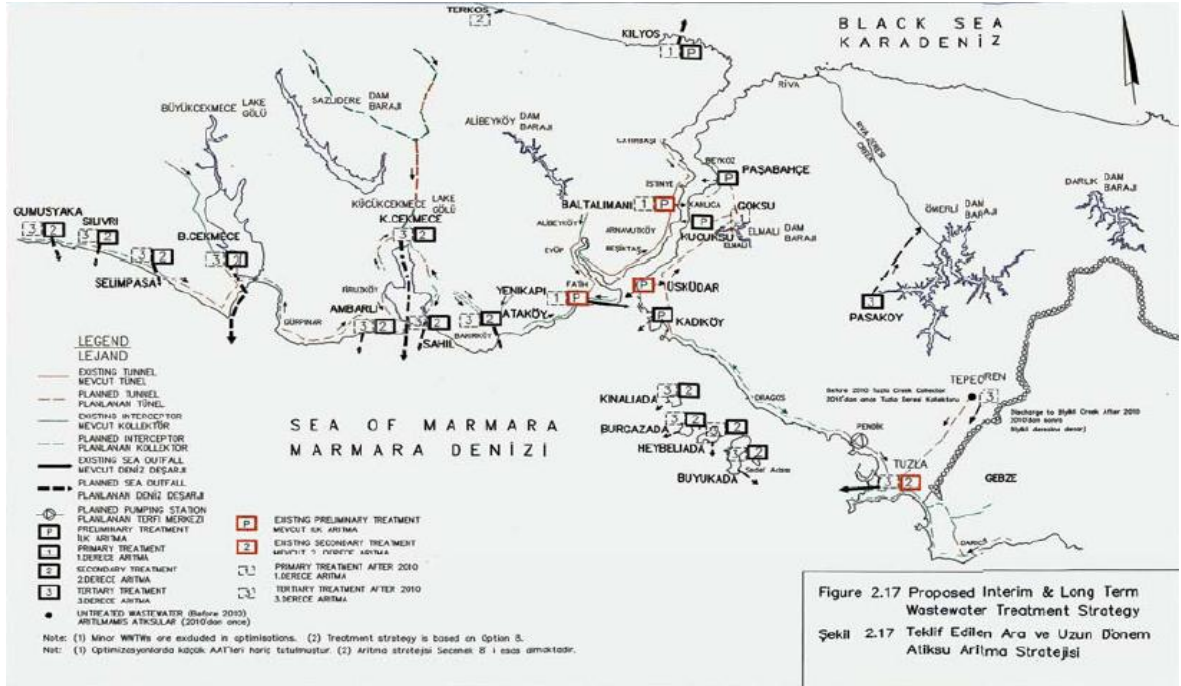
Kirletici olarak tanımlanan basit inorganik iyonlardan kompleks organik moleküllere kadar çok farklı kimyasallar vardır. Genel olarak kirletici seviyesi önemli bir faktördür. Kirletici madde bir organizma için zararlı olmasına rağmen aynı kirletici madde diğer organizmayı etkilemeyebilir (Walker v.d., 2001). Kirleticiler ekosisteme çeşitli yollarla girebilir; insan kaynaklı istenmeyen durumlar sonucu (yangınlar ve gemi kazaları), atıklar (lağım ve endüstriyel atıklar), pestisit uygulamaları vs. bunlar çevreye girdiğinde havaya, suya ve canlı organizmalara taşınabilir (Karacık, 2008).

İstanbul Boğazı'nın temel olarak kirlilik problemi İstanbul şehrinin yüksek popülasyonu, Karadeniz'den içeriye akış ve yoğun gemi trafiğinden kaynaklanmalıdır. İstanbul Türkiye'nin en kalabalık (%15 / Toplam nüfus) ve sanayileşmiş (toplam sanayinin %50 si) şehri olarak bilinmektedir. Ayrıca İstanbul'da şu an 12 milyondan fazla kişi yaşamaktadır ve bu nüfus yılda yaklaşık 500.000 kişi artmaktadır (TCİB, 2007).

Bu nüfus artışı önemli çevre problemlerine sebep olmaktadır ki bunların başında Boğaz'a yapılan deşarjlar gelmektedir. Boğazdaki kirliliğe neden olan diğerk bir faktör Karadeniz'den Marmara Denizi'ne doğru olan akıştır. Ayrıca İstanbul Boğazı Azerbaycan, Kazakistan ve Rusya'nın petrol naklinde bir kapı niteliği taşımaktadır. Bu durum da çok yoğun gemi trafiğine neden olmaktadır.

### 1.3. Boğaza Verilen Atık Su Deşarjları

İstanbul'daki deşarjlar Marmara Denizi'nin alt tabakasına doğru verilir ve bunun Karadeniz'e taşınması 5 ile 7 yıl arasında sürer. İstanbul'da bu deşarj noktalarının kontrolü İSKİ (İstanbul Su ve Kanalizasyon İşletmesi) tarafından yapılmaktadır. İSKİ atık su deşarj noktaları Şekil 1'de gösterilmektedir.



Şekil 1. Boğaz boyunca İSKİ atıksu deşarj noktaları (İSKİ, 1999)

#### 1.4. Gemi Trafiki

İstanbul Boğazı dünyanın en yoğun gemi geçit yollarından biridir. Boğazdan her yıl 50.000 gemi geçer. Eğer yerel gemi trafiği de hesaba katılırsa yaklaşık olarak günde bunun 2000 katı geçiş olur (Akten, 2002; Koldemir v.d., 2005). Bunların yanında sayısız balık ve gezi tekneleri de Boğazın dünyanın en kalabalık geçiş yollarından biri olmasında rol oynar (Sarıöz ve Narlı, 2003). Kazaların genel olarak hangi bölgelerde gerçekleştiği Şekil 2’de verilmiştir.

Boğazdan geçiş yapan gemilerin yaklaşık olarak % 10’ u tehlikeli sıvı yüklüdür ve özellikle de petrol içerir. Tanker ile petrol taşımının maliyeti (Boğazı kullanarak) varil başına 20 sentten daha düşükken, boru hattı ile taşımının maliyeti varil başına 1-2 \$ arasında değişir. Bu bağlamda Boğazdan Azerbaycan, Kazakistan ve Rusya petroleri 80-100 MTPA (milyon ton bir yılda) değerinde sevk edildi.



Şekil 2. Geçmişte yaşanan gemi kazaları (Kornhauser ve Clark, 1995)

Boğazdan geçen gemilerin sayısının çok fazla olmasından dolayı gemi kazalarının meydana gelme olasılığı çok yüksektir ve Tablo 1’de yıllara göre meydana gelen kaza sayıları verilmiştir (TCBBYEGM, 2007). Artan bu gemi trafiği Boğaz ekosistemini ve insan sağlığını olumsuz bir şekilde etkilemektedir.

Tablo 1. İstanbul Boğazı’ndaki 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

Büyük gemi kazalarının deniz ekosistemine etkisi Tablo 2’de gösterilmiştir. Yüksek hacimlerde petrol taşıyan tankerlerin Boğaz’dan geçişi sırasında kaza meydana gelmesiyle petrolün deniz ekosistemine dağılması büyük problemlere yol açmaktadır. Mart 1994’te *Nassia* adlı Yunan gemisinin kazası sonucu 20.000 ton petrol Boğaz’a yayıldı. Bu kaza sonucu denizel ortamda birçok canlı hayatı etkilenirken sea lettuce ve velvet horns türlerinde aşırı ölümler gerçekleşti. Aralık 1999’da bir Rus gemisi *Volgoneft-248* İstanbul’un güneybatı kıyılarında karaya oturdu ve ikiye bölündü. Gemideki fuel oil Marmara Denizi’ nin yaklaşık 13 m<sup>2</sup> lik bölgesine yayıldı. Bu kaza denizel ortamdaki çeşitli türlerde % 90 oranında ölümlerle sonuçlanan ekolojik hasar bıraktı. Ayrıca denize yayılan petrolden dolayı 52 farklı tür yok olma tehlikesi ile karşı karşıya kalmıştır (Öztürk v.d., 2001; Taş v.d., 2010).

Tablo 2. Büyük gemi kazaları ve deniz ekosistemine etkileri (Öztürk v.d, 2001)

	<b>INDEPENDENTA</b>	<b>NASSIA</b>	<b>VOLGONEFT-248</b>
<b>Yıl</b>	1979	1994	1999
<b>Alan</b>	Marmara Denizi ve İstanbul Boğazı	Karadeniz ve İstanbul Boğazı	Marmara Denizi
<b>Nedenleri</b>	Kötü Hava Şartları	Kötü Hava Şartları	Kötü hava şartları ve geminin zayıf durumu
<b>Miktar (Petrol)</b>	94 000 ton	20 000 ton	1279 ton
<b>Mesafe</b>	> 60 mil	40 mil	3 mil
<b>Bentik Topluluk Ölüm Oranı</b>	% 96 Ölüm oranı	4 kabuklu hayvan türü 6 yumuşakça türü 9 alg türü kurtarılamadı	% 90 Ölüm oranı
<b>Kuşların Ölüm Miktarı</b>	17 000	>1500	<3000 martı, ördek vs.
<b>Ölen Bazı Türler</b>		İriburunlu Yunus, Domuz balığı	
<b>Diğer Bilgiler</b>	Denizin dibi 5.5 km çaplık alanda 46 g/m <sup>2</sup> konsantrasyonda kalın bir katran tabakasıyla kaplandı.	Körfez ve sahil petrolle kaplandı ve bu durum 5 yıl sonra normale döndü.	Gemi ikiye bölündü ve alanı olumsuz etkiledi.

### 1.5. Poliaromatik Hidrokarbonlar (PAH)

İki ya da daha fazla benzen halkasının birleşmesiyle meydana gelen bileşikler poliaromatik hidrokarbonlar (PAH) olarak adlandırılırlar. Bunlardan iki halkalı olanı naftalin, üç halkalı olanları antrasen, fenantren ve halka sayısı daha fazla olan poliaromatik hidrokarbonlar da kendilerine özgü adlarla ifade edilirler (Gong v.d., 2005). PAH'ların, hidrokarbonların yüksek sıcaklıkta pirolizi sonucunda oluştuğu uzun süreden beri bilinmektedir (Pensado v.d., 2005).



Poliaromatik hidrokarbonlar, bilinen bütün çevresel olaylardaki başlıca organik kirleticilerdendir ve geniş bir çevreye dağılmış olmalarından dolayı oldukça önemlidirler. Bu bileşiklerin fazlalığı çevresel kaygılara neden olmaktadır. Poliaromatik hidrokarbonların esas kaynakları yanmanın tam olmaması, eksoz gazları, organik maddelerin diajenetik prosesleri, orman yangınları ve mikrobiyolojik sentezler ya da dönüşümlerdir. Yani bu bileşikler hem bazı doğal olaylar sonucunda hem de antropojenik prosesler sonucunda oluşmaktadır ve kökenleri de Tablo 3’de görüldüğü gibi çeşitli oranlar kullanılmaktadır (Quiroz v.d., 2005).

Doğada yüzden fazla PAH olmasına rağmen, Gıda Bilimleri Komitesi, Amerika Araştırma Merkezi ve Avrupa Birliği’nin yaptığı araştırmalarda bunların on beş tanesinin mutogenetik/genotoksik ve kanserojenik özellikte olduğunu kanıtlamıştır. Bu nedenle Uluslar arası Kanser Araştırma Merkezi ve Amerikan Çevre Araştırma Merkezleri tarafından bu maddeler kanserojen ve çevre kirleticisi olarak kabul edilmiştir (Lawrence v.d., 1984).

Tablo 3. PAH kökenlerinin belirlenmesinde kullanılan oranlar (Readman v.d., 2002)

	FEN/ANT	FLO/PYR	(FEN/ANT)/ (FLO/PYR)
<b>Pirolitik köken</b>	<10	>1	$\frac{0-10}{>1}$
<b>Petrojenik köken</b>	>15	<1	$\frac{>10}{<1}$
<b>Referans</b>	Soclo, 1986	Sicre v.d, 1987	Baumard v.d, 1998

FEN/ANT: Fenantren konsantrasyonu/Antrasen konsantrasyonu

FLO/PYR: Floranten konsantrasyonu /Piren konsantrasyonu

(FEN/ANT)/ (FLO/PYR): (Fenantren kons./Antrasen kons.)/(Floranten kons./Piren kons.)

### 1.5.1. Poliaromatik Hidrokarbonların Bulunduğu Yerler

Poliaromatik hidrokarbonlar, hemen hemen bütün toprak çeşitlerinde bulunabilen kirleticilerdendir. Kömürün prolizinde, 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 da geçmektedir. Bu nedenle, bu kirleticilerin yerleşim yerlerinden mümkün olduğu kadar temizlenmesi gerekmektedir. Poliaromatik hidrokarbonlar hem gıdalarda birikirler hem de çevresel kirleticiler olarak atmosferde doğrudan bulunurlar. Bu yüzden hava, toprak ya da sular da bu maddeler tarafından etkilenmektedir ki bu çok önemlidir (Gong v.d., 2005). Poliaromatik hidrokarbonlar ile ilgili yapılan çalışmalar, birçok örnekte bu kirleticilerin bulunduğunu ortaya koymuştur. Bu örneklerden bazıları aşağıda verilmiştir.

- Toprakta (kuru ağırlıkta 40–1300 µg/kg),
- Bitkisel sıvı yağlar, margarinler, tereyağında, tütsülenmiş et ve balık gibi gıda maddelerinde,
- Buğday, çavdar, mercimek gibi tahıllarda,
- Sebzelerde (kuru ağırlıkta 10–20 µg/kg), tahıllardan üretilen gıdalarda örneğin puding gibi tatlılarda, bisküvilerde, keklerde ve çocuk mamalarında,
- Kuyu (kaynak) suyu gibi içme sularında,
- Deniz ve nehir suyunda,
- Sigara dumanı ile odun ve kömür dumanında,
- Atmosferdeki toz ve partiküllerde,
- Petrol ve türevlerinde,
- Polietilen kaplarda,
- Taş kömürü katranında bulunmaktadır.

Endüstriyel organik maddelerin, boya, ilaç, patlayıcı maddeler, sentetik polimerler v.b. maddelerin % 90'nını aromatik bileşikler oluşturur. Poliaromatik hidrokarbonların çeşitli gıda maddelerinden, içme sularından ve solunum sırasında alınan havadan insanlara geçtikleri tahmin edilmektedir (Pensado v.d., 2005).

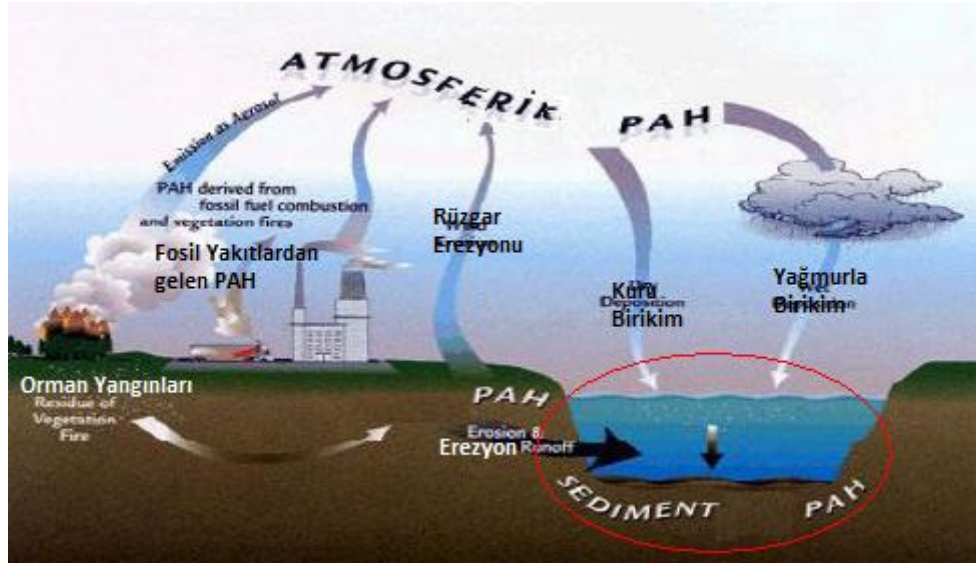
Dünya sağlık örgütünün (WHO) içme suyundaki maksimum PAH miktarlarını belirlemesi ile bu bileşiklerin izlenmesinde kullanılan analiz tekniklerine özel bir ilgi ortaya

çıkılmaktadır. Bundan dolayı içilebilir ve atık su arıtma işlemlerinin PAH düzeylerine olan etkileri duyarlı bir şekilde incelenmekte ve bu bileşiklerin sulu ortamlardaki muhtemel kaynaklarına da önem verilmektedir. Poliaromatik hidrokarbonlar çevrede düşük konsantrasyonda bulunmalarına rağmen, organik dokulardaki birikimi dokunun lipofilik karakterine ve bozunabilme mukavemetine bağlıdır. Deniz ürünlerinde bulunan PAH' lar bunun iyi bir örneğidir. Birçok su canlısında bu bileşikler fazla miktarlarda bulunmaktadır (Quiroz v.d., 2005).

### **1.5.2. Poliaromatik Hidrokarbon Kaynakları**

PAH insan kaynaklı ve doğal kaynaklı oluşmaktadır. Fakat en çok fosil ve akaryakıt türevlerinin yanması sonucu oluşur. PAH kaynakları ısı, güç üretimi, endüstriyel proses, yakma, taşıt trafiği, sigara dumanı, volkanik patlama ve orman yangınlarıdır. Minimum PAH kaynağı, fakat insanlık için oldukça büyük tehlike kaynağı sigara dumanıdır. PAH' lara atmosferde, suda, toprakta, gıdalarda rastlanmıştır. PAH' lar belirli bir amaç için üretilmemektedir. Bu bileşikler kömür, fueloil, akaryakıt, odun gibi maddelerden enerji elde edilirken yanma ya da tam yanmama sonucu oluşur. Bu nedenle bu maddeler atmosferde sürekli bulunurlar. Çevresel etmenlerle havadaki oranı farklılık gösterir. Örneğin; sigara içilmeyen evlerde PAH oranı 0,1-0,6 ng/m<sup>3</sup> iken içilen evlerde 0,4-1,8 ng/m<sup>3</sup> tür. Sigara dumanında nikotin, asetaldehit, aseton, benzen, formaldehit, benzo-[a]-piren gibi maddeler bulunmaktadır. Sigara içilen ortamlarda PAH oranı içilmeyen yerlerdekilere göre ortalama 5 kat daha fazladır. Antropojen etkilerle meydana gelen PAH birikiminin yanı sıra topraklarda doğal yollarla da PAH oluşabilmektedir. Aromatik bileşikler toprağın organik bünyesinde doğal olarak bulduklarından belirli koşullar altında PAH'lara dönüşebilmektedir.

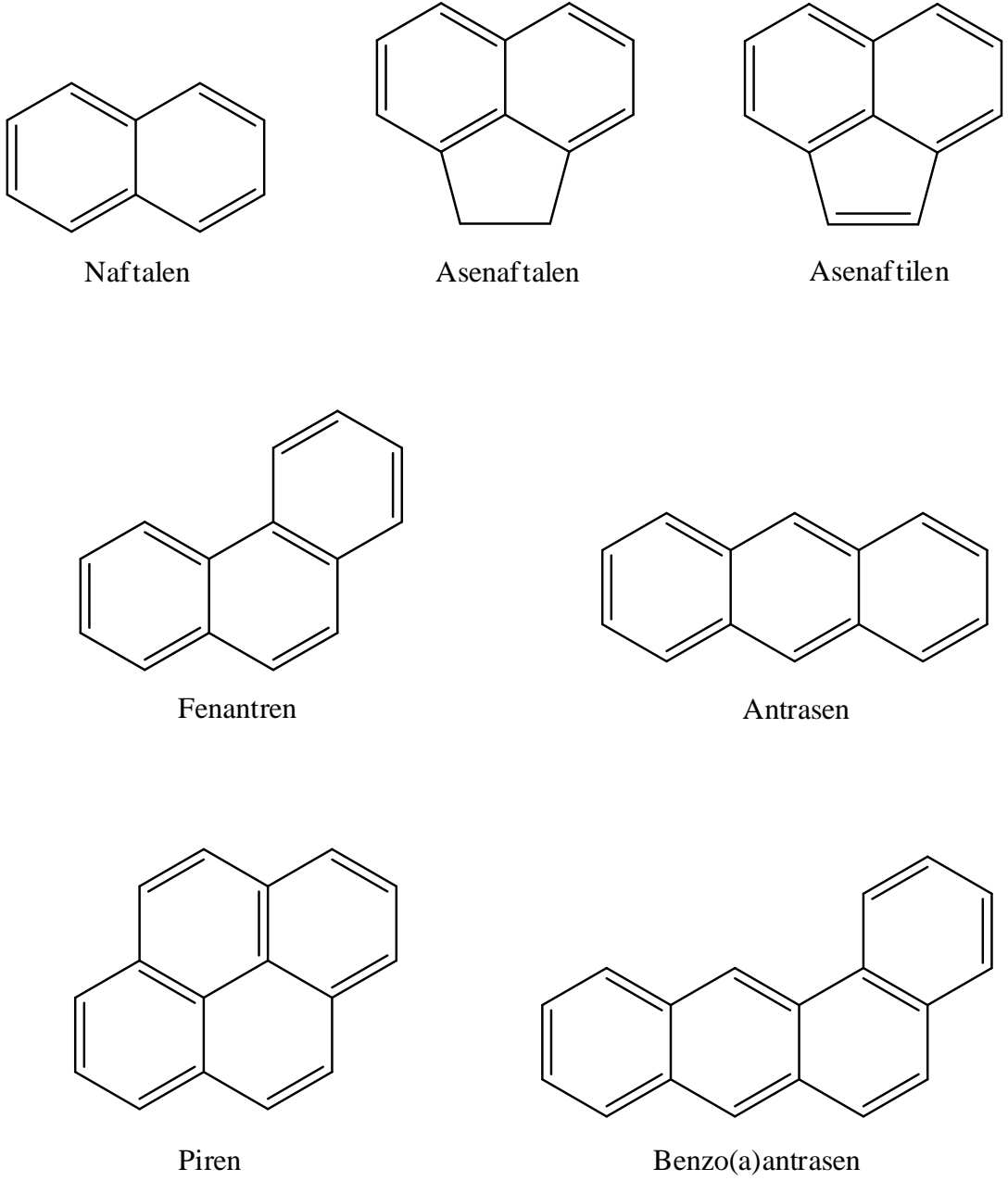
Toprağa gelen PAH'ların toprakta tutunması topraktaki humuslu maddeler tarafından olmaktadır. Bu maddelerin bağlanma güçleri moleküldeki benzen halkasının sayısının artması ile artmaktadır. Organik maddelerle olan bu kuvvetli bağlanma nedeni ile PAH'lar organik maddenin fazla olduğu topraklarda birikim göstermektedir (İdeli, 2007).



Şekil 3. PAH oluşumu ve çevrede dağılımı

### 1.5.3. Başlıca Poliaromatik Hidrokarbonlar

EPA, 16 PAH'ı temel kirleticiler olarak belirlemiştir. Bunlar naftalin, asenaftalin, asenaftilen, floren, fenantren, antrasen, floranten, piren, krisen, benzo[a]antrasen, benzo[b]floranten, benzo[k]floranten, benzo[a]piren, indeno[1,2,3-c,d]piren, benzo[g,h,i]perilen ve dibenzo[a,h]antrasen. Bunlardan çalışmamızda analiz edilmiş olanlar; naftalin, asenaftalin, asenaftilen, fenantren, antrasen, floranten, piren ve benzo[a]antrasendir.



Şekil 4. Bazı Poliaromatik Hidrokarbonlar

#### 1.5.4. Poliaromatik Hidrokarbonların Analiz Teknikleri

Poliaromatik hidrokarbonlar, günümüzde hemen her yerde karşımıza çıkmaktadır. Bu yüzden bu kirleticilerin uygun analiz yöntemleri ile tayin edilmesi ve çevremizden uzaklaştırılması için önlemler alınması gerekir. Bu bileşiklerin analiz edilmeleri için ilk olarak solvent ekstraksiyonu yapılması, elde edilen ekstraktın temizlenmesi ve konsantre edilmesi

gerekir (Quiroz v.d., 2005). Örneklerin saflaştırılması ve özellikle de ekstraksiyonları bu organik kirleticilerin analizlerinde en kritik basamaktır. Çünkü bu basamaklardaki kayıplar kantitatif hatalara neden olmaktadır (Lawrence v.d., 1984). Örneklerin saflaştırılması ve tanımlanmasındaki duyarlılık geliştirilen metoda bağlıdır. Ayrıca bu metodun yüksek doğruluğu ya da eser analiz sonuçlarının güvenilirliği için birkaç teknik tarafından da doğrulanabilir olması gerekir (Skoog v.d., 1997)

PAH'ların tayinleri için çeşitli metotlar geliştirilmiştir. Bu metotlar;

- Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi (HPLC) – Fotometrik Dedektör (UV - Vis),
- Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi (HPLC) – Flourimetrik Dedektör,
- Gaz Kromatografi (GC) – Moleküler Spektroskopi (MS), Alev İyonlaşma Detektörü (FID),
- Miseller Elektro kinetik Kapiler Kromatografi – Ultraviyole Detektörü (UV)'dür (İdeli, 2007).

#### **1.5.6. Poliaromatik Hidrokarbonların Deniz Ekosisteminde Birikimi**

Ham petrolün abiyotik sistemdeki birikimi, su kütleindeki ve sedimentteki birikim olarak iki bölümde ele alınabilir.

##### **1.5.6.1. Su Kütlelerinde Birikim**

Deniz suyunda meydana gelen birikim şekilleri üç ana grupta toplanmaktadır.

- a) Su kütlelerinde içersinde çözülmüş veya partikül fazındaki birikimler
- b) Su yüzeyinde oluşan filmler
- c) Yüzer katranlar

Deniz suyu kütlelerinde saptanan birikimler yüzeyde en fazla olmak üzere derinlere gidildikçe azalan oranlarda yoğunluk göstermekte 2000 m ve daha fazla derinliklerde hemen hemen sıfır olmaktadır. Birikimler, hidrokarbonların karbon sayısına bağlı olarak değişmekle birlikte, 0.03-30 µg/l arasında bulunmaktadır. Bu değerlerden yararlanarak denizlerdeki petrol ayrışma ürünlerinin 400 milyon tona ulaştığı hesap edilmektedir. Bu konularda yapılan

araştırmalar ham petrolün su kütlesindeki dağılımının petrolün türüne, başka bir deyişle de petrolün kökenine bağlı olduğunu ortaya koymaktadır.

Denize dökülen ham petrolün yüzeyde oluşturduğu film kalınlığı, petrolün su yüzeyinde kalma süresi ile ters orantılıdır. Bu ise, ham petrolün türüne göre değişen fiziksel özelliklerine bağlıdır. Bu nedenle, kökeni bilinen bir ham petrol atığının ne kadar bir zaman sürecinde ne kadar bir alana yayılabileceğini ve ne kadar bölümünün buharlaşp ne kadarının katrana dönüşebileceğini yaklaşık olarak hesaplamak mümkün olmaktadır (Artüz, 1991).

#### **1.5.6.2. Sedimentte Birikim**

Hidrokarbonların denizel sedimentlerdeki yoğunluğu, su kütlesindeki yoğunluğun en az 4 katıdır. Kirilenmemiş kıyı bölgeleri ve açık denizlerdeki sedimentler, 1-4 ppm oranında kuru ağırlıkta hidrokarbon içermektedir. Kirilenmiş bölgelerde ise, çok daha yüksek oranlarda hidrokarbon bulunmaktadır. Ancak bu hidrokarbon içeriğinin doğal mı, yoksa denize dökülen ham petrolden mi geldiğini saptamak oldukça güçtür. Bununla birlikte, hidrokarbon kökenini belirlemeye yarayan bazı ayırıcı özellikler de bulunmaktadır (Artüz, 1991).

Doğal proseslerle ekosistemde oluşan hidrokarbonlar, sedimentin derinliğine inmekte, buna karşın atık hidrokarbonlar sediment yüzeyine yayılmaktadır.

Biyolojik kökenli hidrokarbonlar genel olarak 12 den daha yüksek ve tek sayıda karbona sahip normal parafinlerden oluşurlar. Buna karşın petrol hidrokarbonlarındaki normal parafinlerde bu tek karbonlu düzen bulunmamaktadır. Bu türlerin ayrımı, infrared (IR) spektrofotometresinde yapılacak analizlerle de gerçekleştirilebilmektedir (Artüz, 1991).

#### **1.6. Pestisitler**

Pestisitler pest denilen zararlıları bitki, hayvan ve insanlardan uzaklaştırmak, yok etmek veya sayılarını azaltmak amacıyla kullanılan kimyasal maddelerdir. Pestisitler çevrede yaygın olarak bulunurlar ve insanların maruz kaldığı kimyasal maddeler arasında özel bir yere sahiptirler. Sentetik pestisitlerin tarımsal ve tarımsal olmayan alanlarda kullanımına son 50 yıl içinde başlanmış ve hem gıda hem de vektörlerden kaynaklanan öldürücü hastalıkların yaygınlaşması ile kullanımları giderek artmıştır (Margariti v.d., 2007).

Pestisitler doğrudan çevreye, bitkilere, hayvan barınakları ve meskenlere, insan ve hayvanların vücuduna uygulandıktan sonra; insan ve hayvanlar için birçok istenmeyen etkilere yol açarlar. Ayrıca çevreye uygulanan pestisitler, çevrenin çeşitli unsurları tarafından emilerek veya yüzeylerinde tutularak, hava ve su hareketleri ile buldukları yerden çok uzaklara da taşınırlar. Böylece, dolaylı yoldan bu kesimlerde yaşayan canlılar için de tehlikeli olurlar (Kaya ve Bilgili, 2002). Pestisit kalıntılarının en önemli kaynağı gıdalardır. Bitkilerin doğrudan veya toprakta kalan pestisiti kendi bünyesine alması ve bunların insan gıdası veya hayvan yemi olarak kullanılması sonucunda bu kimyasal maddeler besin zincirine girmektedirler (Yücel, 2007). Aynı zamanda, özellikle sığır gibi süt hayvanlarında dış ve iç parazitlerin kontrolü amacı ile kullanılan pestisitler de hayvanların sütlerinde kalıntıya neden olabilmektedir (Ciscato v.d., 2002). Bunların yanında halk sağlığını korunması ve özellikle de sivrisinek, karasinek gibi uçucu zararlılarla mücadele amacıyla açık alanlarda yoğun şekilde kullanılan pestisitler, hayvanların bunlara çeşitli şekillerde maruz kalmalarına ve gıda değeri taşıyan hayvansal ürünlerde kalıntı oluşmasına sebep olurlar.

#### **1.6.1. Pestisitlerin Sınıflandırılması**

Pestisitlerde aranan en önemli özellik, zararlı hayvanlara ve böceklere karşı çok zehirli, buna karşılık memeli hayvanlara ve insana karşı pek az zehirli ya da zehirsiz olmalıdır. Fakat pestisitlerin büyük çoğunluğu hem zararlı canlılar ve hem de insanlarla memeli canlılar için aynı derecede zehirlidir. Bazı pestisitler uygulandığı bitki, toprak ve su ortamında yıllarca bozulmadan kalabilen, tüm canlıların vücudunda birikebilen zehirlerdir (Güney, 1992). Halen 300 kadar sentetik organik pestisit bilinmektedir. Bunlardan çıkılarak çeşitli ad ve formülasyonda 10.000 'in üstünde ticari pestisit preparatı hazırlanmıştır. Sayıları ve formülasyonları çok olmasına rağmen, pestisitler kimyasal formüllerine veya kullanılma amaçlarına göre birkaç ana gruba ayrılır (Gündüz, 1994). Bunlar formülasyon şekillerine göre, kullanılma tekniğine göre, kullanıldıkları zararlı gruplarına göre, zararlının biyolojik dönemine göre, etki şekillerine göre, toksikolojik özelliklerine göre ve zararlılara karşı kullanılan ilaçların bileşimindeki etkili madde grubuna göre de gruplandırılmıştır (Yıldırım, 2000). Pestisitler çeşitli şekillerde sınıflandırılabilirler. En önemli sınıflandırma, etki alanlarına ve kimyasal yapılarına göre yapılan sınıflandırmalardır (Canyurt, 1994).

Kimyasal yapılarına göre pestisitleri de 3 grup altında incelemek mümkündür:



- İnorganik madde içerenler (bakırlı, kükürtlü, arsenikli pestisitler),
- Organik madde içerenler (petrol yağları, katran yağları ve bitkilerden çıkarılan organik madde içerenler),
- Sentetik organik bileşikler.

En yaygın şekilde kullanılan bu son grubu kendi içinde kimyasal yapılarına göre incelersek;

- Klorlandırılmış hidrokarbonlar veya diğer bir ifade ile organik klorlu bileşikler,
- Karbamatlar,
- Diğer organik bileşikler (2,4-D, 2,4,5-T ve Civa bileşikleri)

olarak sınıflandırmak mümkündür (Canyurt, 1994).

Pestisitlerin uygun olmayan doz ve sürelerde uygulanması ile gerekli önlemlerin yeterince alınmaması sonucu akut ve kronik zehirlilik ile karsinojenik, mutajenik ve teratojenik etki riskleri yanında hedef zararlıların direnç kazanması, çevre ve besinlerin kirlenmesi gibi zararlı etkiler ortaya çıkmaktadır (Güler ve Çobanoğlu, 1997; Kaya ve Bilgili, 2002). Bu denli önemli tehlikeleri göz önüne alınarak Avrupa Birliğince gıdalarda oluşan pestisit kalıntılarının izlenmesi ve gerekli tedbirlerin alınması amacıyla birliğe üye ve aday ülkeler için bir “Kalıntı İzleme Programı” oluşturulmuştur. Ülkemizde de buna paralel olarak Tarım ve Köyişleri Bakanlığı tarafından çeşitli gıda türleri ile birlikte sütlerde pestisit kalıntılarının izlenmesi için “Ulusal Kalıntı Kontrol Planı” yürürlüğe konmuştur. Bu plan uyarınca inek sütlerinde Organoklorlu pestisitlerden diklorodifeniltrikloroetan (DDT), alfa-Benzenheksaklorür (alfa-BHC), heksaklorobenzen (HCB), aldrin ve organik fosforlu (OF)’lardan triklorfon, malatyon ve diazinonun kalıntı miktarının izlenmesi gerekmektedir.

### **1.6.2. Pestisitlerin Dağılım Yolu**

Pestisitlerin çevreye dağılımı 5 ayrı basamak üzerinden yürür.

- Taşınım
- Tutunma

- Transformasyon
- Buharlaşma
- Emilim

#### **a) Tutunma**

Genel olarak adsorpsiyon olarak bilinen tutunma veya alıkonma, pestisitın toprağın yzeyine bağlanma yeteneğidir. Bazı toprakların karakteristik yapısı pestisitın adsorbe olma oranı, pH, nem içeriği, kil içeriği, oksit içeriği, katyon değişim kapasitesi, spesifik yzey alanı ve organik madde içeriği ile bağlantılıdır.

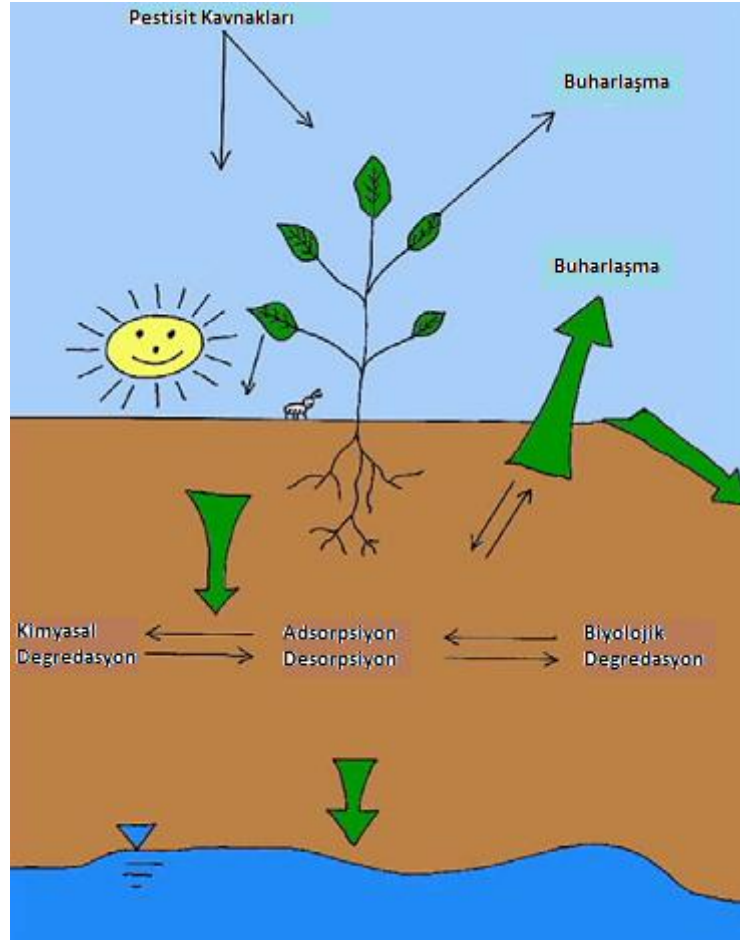
Tutunma pestisitın karakteristik yapısını bazı durumlarda etkiler. Birincisi, adsorpsiyon pestisite onun kimyasal transformasyonlar yapabilmesini zorlayan bir ortam oluşturmasını sağlar. Bu kimyasal değişimler çok karmaşık problemler ortaya çıkarır ki bu durumu düzeltmek çok zordur. Adsorpsiyon ayrıca pestisitın taşınma yeteneğini de etkileyebilir. Yani basitçe, toprak tarafından fazla pestisit adsorpsiyonu daha az taşınacağı anlamına gelmektedir.

#### **b) Transformasyon (Dönüşüm)**

Pestisitlerle ilgili olarak ana basamaklardan biri de taşınım prosesidir. Pestisitler toprağa ve yeraltı suyuna girdiğinde onlar mikroorganizmalar, bitkiler ve hayvanlar tarafından degrede, transforme veya depo edilebilir. Shukla'ya göre transformasyon terimi pestisitın bileşimi veya kimyasal yapısındaki bütün değişimleri içerir.

Üç ana transformasyon prosesi vardır:

- Fotokimyasal Proses
- Kimyasal Proses
- Mikrobiyal Proses



Şekil 5. Pestisitlerin dağılım mekanizması (Filiz, 2005)

Pestisitler toprak içerisine absorbe edildiğinde, onlar topraktaki mikroorganizmaların metabolik prosesini etkiler. Mikroorganizmalar toprağın altındaki pestisit hareketinin major kontrol faktörüdür çünkü onlar pestisit molekülünü  $H_2O$  ve  $CO_2$  moleküllerine parçalar. Pestisitlerin mikrobiyal transformasyonunda beş temel proses gereklidir ki bunlar; biyodegradasyon, kometabolizma, polimerizasyon veya konjugasyon, biriktirme ve mikrobiyal aktivitenin ikincil etkisidir.

Mikrobiyal popülasyonu beş temel etkisi:

- pH
- Organik madde içeriği
- Toprak nem durumu

- Sıcaklık
- Havalanma
- Katyon değişim kapasitesi

Mikrobiyal transformasyon ile kimyasal transformasyonu ayırt etmek oldukça zordur. Kimyasal transformasyon pestisit suya girer girmez pestisit moleküllerinde gerçekleşir. Burada sudaki kimyasal reaksiyonu etkileyecek birkaç fiziksel ve kimyasal özellik vardır. Bunlar pH, tamponlama, genel asit ve baz katalizi, sıcaklık, çözülmüş organik ve askıda katı, metal iyonları ve su kolonundaki redoks durumudur. Toprak tipi de ayrıca pestisit kimyasal transformasyonunu etkiler. Sedimentteki hidroliz ve redoks reaksiyonları genel olarak transformasyon usullerinden en önemlileri olarak düşünülür. Fotokimyasal transformasyon ise özellikle yüzeyde uygulanan birçok pestisit için önemli bir degradasyon yoludur.

### **c) Taşınım**

Bir pestisit birkaç farklı yolla taşınabilir. En yaygın olanı 'yığın akış' ve 'difüzyon'. Yığın akış, bir pestisit akan bir suya taşındığında alıkonulur ve pestisit molekülleri çok uzun mesafelere taşınabilir. Yığın akış topraktaki su hareket oranının bir fonksiyonudur. Difüzyon yığın akışa göre çok daha gelişigüzel bir halde meydana gelir. Bir pestisit gelişigüzel molekül hareketiyle yüksek konsantrasyonlu bir alandan düşük konsantrasyonlu bir alana taşındığında difüzyon meydana gelir. Difüzyon yığın akışa göre çok daha yavaş bir süreçtir ki durum onun rastgeleliğinden kaynaklanır. Bu da pestisit molekülünün yapısına ve toprağın karakterine bağlıdır.

### **d) Bitki Emilimi**

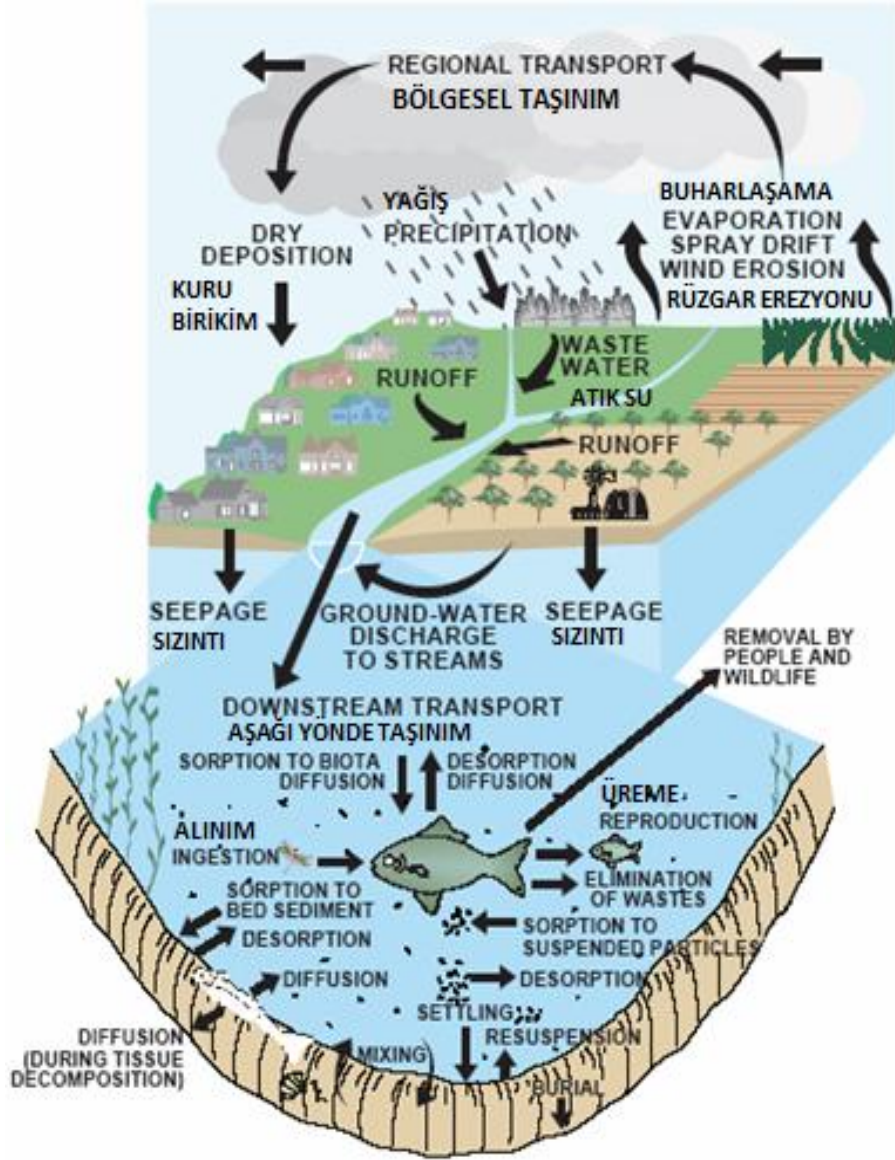
Bitki emilimi, pestisitlerin bitki yapısının içerisine taşınma prosesidir. Bu proses iki farklı metodik yola ayrılabilir; bitki kökünden sorpsiyon ve bitkinin yüzey yapısına doğru sıralı hareket ile adsorpsiyondur.

Bitki içindeki hareket ve sorpsiyonun en önemli faktörü pestisit sudaki çözünürlüğüdür. Ayrıca toprağın içeriğide bitki emiliminde önemlidir. Polar olmayan pestisitlerin organik madde içeriği de özellikle önem taşır. pH, kil ve mikrobiyal aktivite gibi

diğer faktörler pestisitın artan polaritesinden daha önemlidir. Eğer bir pestisit bitki yapısına yerleşirse ve devamında bu bitkinin toplanması ile bitki içerisindeki pestisit birikimi besin zincirinde önemli hasarlara yol açabilir (Filiz, 2005).

### **1.6.3. Organoklorlu Pestisitler**

Organoklorlu pestisitler çeşitli hidrokarbonların değişen oranlarda (% 33–67 arasında) klorlandırılmasıyla hazırlanan çok sayıda bileşiğı kapsar. Bu grupta bulunan bileşiklerin tamamı yapılarında karbon-klor bağları da dahil karbon, klor, hidrojen ve bazen oksijen bulunması; siklik karbon halkası varlığı; suda çözünmeme ama yağda iyi çözünme ve kimyasal bakımdan dayanıklı olma gibi pek çok ortak özellik taşırlar. Bu bileşikler kimyasal yapılarına göre çeşitli alt gruplara ayrılırlar. Bunlar benzenheksaklorür izomerleri (lindan gibi), siklodien grubu (aldrin, dieldrin, endrin, endosulfan gibi), DDT ve analogları (metoksiklor, dikofol, klorobenzilat gibi)'dir.



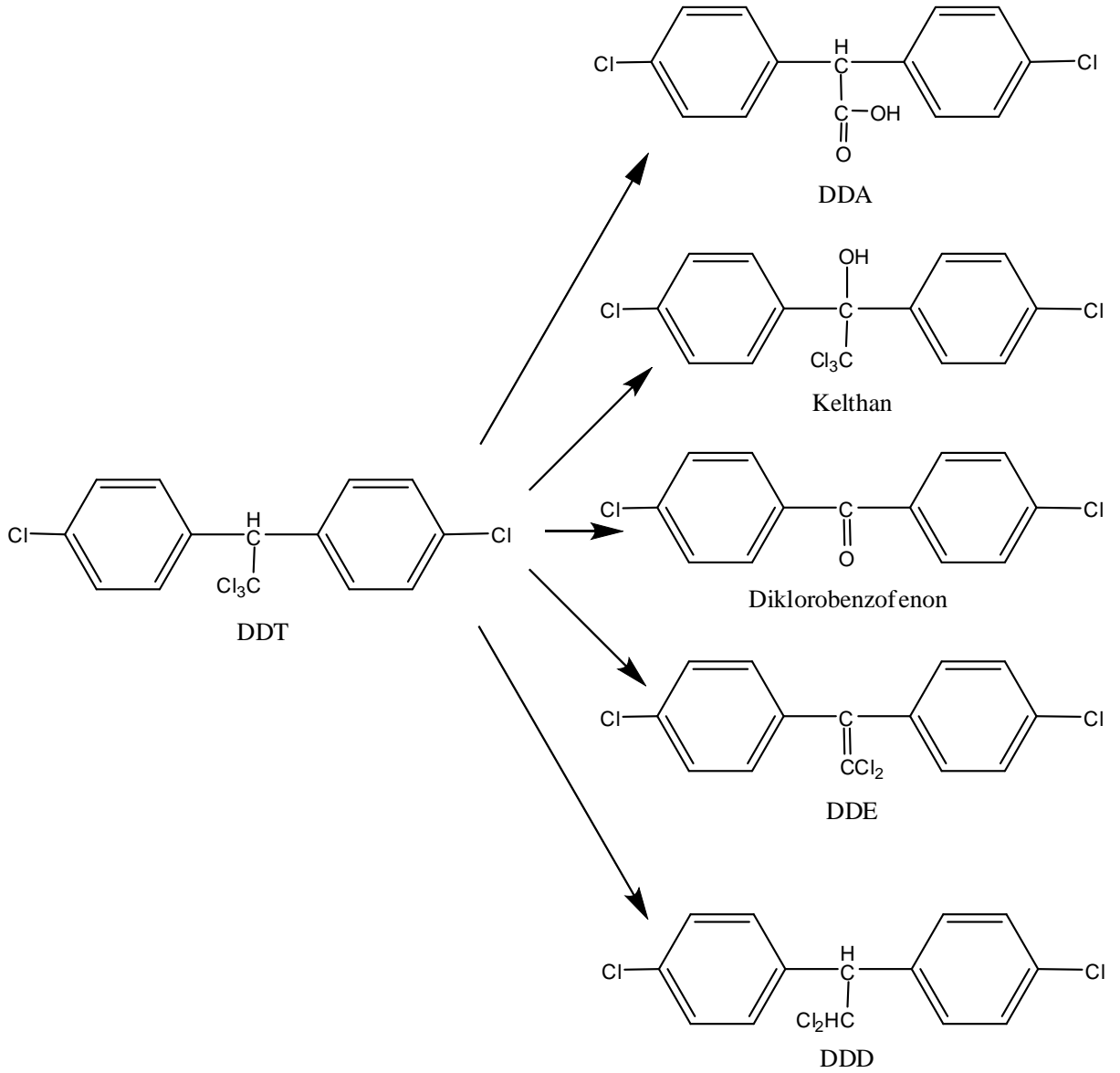
Şekil 6. Sediment ve canlı organizmalarda pestisit hareketi (Majewski ve Capel, 1995)

Organoklorlu pestisitler 1940'lı yıllardan itibaren yoğun bir şekilde üretilip kullanılmışlardır. Özellikle DDT'den 2. Dünya Savaşı sırasında askerlerin ve sivil halkın sıtma, tifo gibi vektörlerle taşınan bulaşıcı hastalıklara karşı korunması amacıyla yararlanılmıştır. Ancak yıllar geçtikçe organoklorlu pestisitlerin çeşitli sakıncaları olduğu anlaşılmıştır.

İlk olarak 1960'lı yıllarda, kullanımını takiben kuşlarda ölüm oranını yükselttiği ve üreme performansı üzerine olumsuz etki ederek yumurta kabuğunda incelmelere neden

olduğu bildirilmiştir. DDT ve BHC'nin tarımda kullanılan dozlarının döllenmiş yumurta üzerinde uygulanmasının embriyoda teratojenik etkiye yol açtığı saptanmış, bu etkinin iskelette deformasyon ve gözlerin normalden küçük olması ile karakterize olduğu belirtilmiştir. Daha ileri çalışmalarda organoklorlu pestisitlerin mutajenik, karsinojenik, histopatolojik, enzim indükleyici ve/veya inhibe edici etkileri bulunmuştur. Yapılan deneysel çalışmalarla bu bileşiklerin hormonal sistem üzerinde de istenmeyen etkilerinin olduğu ortaya konmuştur. DDT'nin izomerlerinin östrojenik etkisi olduğu ve  $\alpha$  ve  $\beta$  östrojen reseptörü üzerinden etki gösterdiği belirtilmiştir. Dişi ratlarda yapılan bir çalışmada pp'-DDE'nin anti androjenik etkisi gösterilmiştir. Organoklorlu pestisitlerin tüm bu istenmeyen etkilerinin fark edilmeye başlanması ile 1970'li yılların başında çoğu gelişmiş ülkede kullanımları sınırlandırılmış veya yasaklanmıştır. Ülkemizde ise aldrin ve lindanın kullanımı 1979 tarihinde yasaklanmıştır. DDT ve BHC'nin uygulanmaları ise 1978 yılında sınırlandırılmış, 1985'te ise tamamen yasaklanmıştır (Kaya ve Bilgili, 2002).

Organoklorlu bileşikler vücuda ağız, deri ve solunum yoluyla girerler. Emilmeleri taşıt maddeye göre değişmekle birlikte yağlı çözeltileri iyi emilir. Dolaşıma giren bileşikler kısmen serum lipoproteinlerine bağlanırlar (Kaya ve Bilgili, 2002). Yapılarında bulunan aromatik halka ve klor, dokularda enzimatik işlemlerle uzaklaştırılmalarını zorlaştırır. DDT yavaş bir şekilde biyotransformasyona uğrar; hem enzimatik hem de enzimatik olmayan yollarla deklorinizasyona uğrayarak diklorodifenildikloroetilen (DDE) metabolitine dönüşür. Diğer yandan redüksiyon ve oksidasyon reaksiyonları ile diklorodifenildikloroetan (DDD) ve diklorodifenilasetikasit (DDA)'e dönüştürülür. Bileşikler idrar, süt ve dışkıyla atılırlar. DDT'yi 8 ppm miktarda içeren otu yiyen hayvanların sütlerinde 3 ppm insektisid bulunabilmektedir (Kaya ve Bilgili, 2002). Aldrin vücutta oksidatif reaksiyonlarla dieldrine dönüşür. BHC'nin  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$ -izomerleri deklorinizasyon, glutasyon, konjugasyon ve aromatik halka hidrosilasyonu ile vücuttan atılabilir fenolik ürünlere dönüştürülürler.  $\beta$ -BHC yavaş metabolize olduğundan dokularda kalıntısına daha fazla rastlanır. Organoklorlu pestisitler, yağ/su dağılım katsayıları büyük olduğundan yağ ve yağdan zengin dokularda birikme eğilimindedirler (Kaya ve Bilgili, 2002).



Şekil 7. DDT ve metabolitlerinin kimyasal yapıları

Uzun yıllar hem tarımsal alanda çeşitli haşerelere karşı hem de halk sağlığı alanında özellikle vektörlerle taşınan salgın hastalıkların mücadelesinde insektisit olarak kullanılmıştır. Kimyasal yönden son derece dayanıklıdır. Suda çözünmez; aromatik ve klor içeren çözücülerde iyi derecede; hidroksilik ve polar çözücüler ile petrol yağlarında ise orta derecede çözünür. DDT 27°C'de sikloheksanda 1000 g/l, diklorometanda 850 g/l, benzende 770 g/l, asetonunda 500 g/l, etanolunda 60 g/l ve metanolde 40 g/l oranlarında çözünür. Ergime noktasının üstündeki derecelerde ve alkali çözeltilerde deklorinizasyona uğrayarak insektisit etkisi olmayan DDE metabolitine dönüşür. DDT Uluslararası Kanser Araştırma Kurumu



(International Agency for Research on Cancer, IARC) tarafından grup 2B'de (insanlar için olası karsinojen) sınıflandırılır. Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization, WHO)'nün zehirlilik sınıflandırmasına göre ise Sınıf II (orta derecede zehirli)'de yer almaktadır (Güvenç, 2008).

### **1.7. Metal Kirliliği**

Sanayi devrimi sonrasında insan aktiviteleri sonucu açığa çıkan kirleticilerin arıtılma ihtiyacı, nüfus artışı ve artan atık miktarına bağlı olarak daha da artış göstermiştir. Bu amaçla kirleticilerin göl, nehir, akarsu ve kıyı sularına deşarjına karar verilmiştir. Ancak bu durumda, atık su deposu olarak kullanılan alıcı ortamların biyolojik olarak tahrip olması sonucunu doğurmuştur. Atık suların alıcı ortamlara deşarjı neticesinde iki tür kirletici doğal ortamın dengesinin bozulmasına neden olur.

- Ortama ulaşan besi elementleri ortamın aşırı beslenmesine ve bunun neticesinde de ortamdaki oksijen konsantrasyonunun düşmesine neden olur.
- Sentetik kimyasallar ve diğer atıklar su ekosistemini aşırı derecede etkiler.

Yapılan araştırmalar neticesinde endüstriyel ve evsel atık suların doğal sulara milyonlarca farklı kirletici madde ulaştırdığı tespit edilmiştir. Alıcı ortama ulaşan bu kirleticilerin tamamı tehlikeli olmamasına rağmen alıcı suların tat ve koku kalitesi üzerinde olumsuz etki gösterirler. Ayrıca bu kirleticiler insan yaşamı üzerine direk etkileri olmamasına karşılık su ekosisteminde ağır tahribatlara yol açabilirler (Fröstner ve Salamons, 1980).

Metaller deniz suyunun önemli bir ögesini oluştururlar. Metallerin maden cevherlerinin erozyonu, volkanik aktiviteler, toz bulutları, orman yangınları ve tarım gibi doğal kaynakları ve insan aktiviteleri sonucu oluşan girdilerinin etkileri değerlendirildiğinde metal girdileri karmaşık bir hal alır.

#### **1.7.1. Metallerin Denize Taşınım Yolları ve Kaynakları**

Deniz suyunda metallerin kaynağı esas olarak doğal ya da antropojenik kökenlidir. Bunlar; karalar üzerindeki zengin metal kaynaklarından atmosfer yoluyla olan taşınım (Chester,1990), akarsularla olan girdiler, denizaltı hidrotermal ve volkanik aktiviteler

diyajenez gibi doğal ve jeokimyasal prosesler ile hızla artan insan aktiviteleridir (Loring ve Rantala, 1992)

Metallerin atmosferik etkilerle denizlere girişleri, kayalıklardan rüzgârlarla taşınan volkanik faaliyetler ve yer kabuğundan gelen maddelerle sağlanır. İnsan etkinlikleriyle de atmosfere metal ve ağır metal girişi olmakta, buradan da dolaylı yönden denizlere taşınmaktadır. Bu parçacıklar gaz değişimi, yağışlar gibi etkenlerle denize ulaşır. Kozmik yolla pek nadiren de olsa asılı maddeler taşınabilir.

Kirleticilerin atmosferde kalış süresi ve hava kütlelerinde kat edeceği mesafe gazın reaktivitesine ya da taneciğin yoğunluğuna bağlıdır. Örneğin, kurşunun kalış süresi 5 gün, gaz halindeki organik bileşikler birkaç gün ile on gün arasındadır (Clark, 1992). Atmosferdeki kirleticiler gaz halinde (civa, selenyum v.b) aerosol şeklinde bulunabilirler. Deniz üzerindeki atmosferde mevcut anorganik aerosollerin kimyasal bileşimi, örneğin alındığı bölgenin coğrafi konumuna ve meteorolojik şartlara bağlıdır. Deniz yüzeyinden yaklaşık 2 km yukarıda aerosolün başlıca bileşeni deniz tuzudur. Bu tuz bir ölçüde yeniden denize geri dönebilir. Karalardan rüzgarla deniz üzerinde taşınan tozlardan oluşan aerosollerde önemlidir, çünkü eser elementlerin deniz ortamına taşınmasına yol açarlar (Baykut, v.d., 1987).

Denize atmosferik yolla giren madde miktarını saptamak çok güçtür. Yağışlarla gelen yükün tespiti mümkün olsa da iki yönlü olan deniz atmosfer etkisinin sonuçlarını açıklamak kolay değildir. Michigan Gölünde havadaki partiküllerin döküntüsü As, Ag, Cr, Fe, Zn' den oluşan toplam girdinin 1/5'ini oluşturur.

Sudaki eser metal döngüsünün anlaşılabilmesi için çözeltideki metallerin kimyasal türlerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu fiziko-kimyasal süreçler birleşerek çözeltideki elementin toplam konsantrasyonunu oluştururlar. Çözeltide metal türü ayrılması; büyük ölçüde su-katı faz değişimi, redoks reaksiyonları ve elde mevcut kompleks ligandların oluşumu tarafından kontrol edilir (Stumm ve Morgan, 1970). Askıda katı madde ve sedimanlar arasındaki hareketler; metallerin türlere ayrılmasını, aquatik (sucul) organizmalarca biyolojik kullanılabilirliğini ve/veya toksikliğini belirler ve metallerin Haliçler vasıtasıyla ve redoks sınırları boyunca çevrimini etkiler.

Deniz suyunda var olan eser metallerin belirlenebilmesi için önce formlarının, sonra da diğler çözünürlük ürünlerinin etkisinin bilinmesi gerekir. Bu metaller fiziksel olarak dört esas formda incelenebilir;

- Canlı organizmaların bünyesinde,
- Kolloid parçacıkları olarak,
- Diğler kolloid parçacıkları üzerine adsorbe olarak,
- Çözünmüş formda

İlk üç formun deneysel olarak belirlenebilmesi güçtür, fakat hemen hepsi gerçek çözültide askıda katı madde olarak ortaya çıkmaktadırlar (Krauskopf, 1956). Son yıllarda yapılan çalışmalara dayanarak Tappina ve arkadaşları kıyı sularında, çözünmüş metallerin konsantrasyonunu kontrol eden ana prosesleri şöyle özetlemiştir:

- Deniz suyu ile tatlı suyun karışım bölgelerinde çözünmüş metal ve konsantrasyonlarının daha yüksek olması (Duinker ve Nolting, 1982; Windom v.d., 1983; Balls, 1989; Kremling ve Hydes,1988).
- Sedimentten indirgenerek suya taşınan çözünmüş metal girdisi (Yeats v.d.,1979; Kremling 1983; Heggie v.d., 1987)
- Planktonik organizmaların etkisi (Morris, 1971, 1974; Kauner ve Martin, 1973; Abe ve Matsunaga, 1988)

Nehirler genel olarak deniz suyuna oranla daha yüksek konsantrasyondaki çözünmüş metalleri içerdiklerinden deniz suyundaki çözünmüş metallerin temel kaynaklarıdır (Martin v.d.,1991). Bunlar, denizlere doğal kaynaklardan metal taşıdıkları gibi yerleşim yeri ve sanayi bölgesinden geçerken aldıkları antropojenik kökenli metalleri de denizlere ulaştırırlar. Zaman zaman hidrolojik koşulların güçlü fırtınalar ve önemli yağışlar gibi etkenlerle değişmesi ile lokal olan kirlilik problemleri aniden geniş bir alana yayılarak çevre sorunlarını artırabilir.

### 1.7.2. Sediment Jeokimyası

Denizel ortamda çözünmüş organik maddelerin (özellikle de humik maddelerin) metal dağılımı üzerinde; kompleks oluşumunu ve çözünürlüğü arttırma, oksitlenmiş ve indirgenmiş metal bileşikleri arasındaki dağılımı değiştirme, metal içeren kolloidlerin kararlılığını etkileme ve askıdaki maddeye adsorbe edilmelerinin miktarını belirleme gibi etkileri vardır. Metaller organik maddeye; 1) Karboksil grubundaki hidrojen ile yer değiştirerek, 2) karbon atomuna bağlanmak suretiyle organo-metal bileşimini oluşturarak, 3) N, O veya S gibi atomlar aracılığıyla karbon atomlarına bağlanarak sedimentlerde birikir (Krauskopf, 1979). Ayrıca organik madde ile kompleks oluşturan metal bileşiği, çökme sırasında kil mineralleri tarafından adsorblanma suretiyle de derişikleşir (Krauskopf,1979; Fröstner ve Witmann, 1981). Organik maddeye bağlı olan metaller biyolojik aktiviteler sırasında kullanılabilir ve oksik koşullar altında organik maddenin bozuşması ile çözünmüş olarak tekrar serbest hale geçer. Organik maddeler metallerin taşınımında, sediment ortamda birikimlerinde ve depolanmadan sonra diyajenez olaylarında yer almalarında önemli rol oynar.

Organik karbon dağılımı sedimentin çökme ortamları, su kolonu koşulları ve sediment tarafından tutulan kirleticiler hakkında bilgiler vermesi nedeniyle ölçülmesi gereken önemli bir parametredir. Genellikle organik madde konsantrasyonu küçülen tane boyu ile artar. Bu nedenle de sedimentin kil fraksiyonu kum fraksiyonuna göre daha fazla organik madde içerir. Organik madde birikiminde su kolonunda birincil üretim ve oksijen miktarı ile sedimentin geçirgenliği, gözenek suyunun kimyası, mikrobiyolojisi ve sedimenti oluşturan malzemenin fiziksel ve mineroloji özellikleri gibi faktörler rol oynar (Folger, 1972). Kil mineralleri fitoplanktonların bozunması ile oluşan organik maddenin % 50-60 'ını absorblayabilir. Haliç karışımlarında sedimentin organik madde içeriği çözünmüş metaller için önemli bir bileşendir (Boldrin v.d., 1989).

Sediment kolonunda organik maddenin birikimi birincil üretime paralel olarak artar, güncel sedimentlerde yaptıkları jeokimyasal çalışmalarda humik maddelerin metal birikiminde önemli rol oynadığını tespit etmişlerdir. Humik maddelerin özellikle Cu, Zn, Mo ve daha az derecede Ni, Co ve Pb elementlerini biriktirme eğilimi gösterdiklerini, Fe, Mn ve V elementlerinin birikiminde ise ihmal edilecek düzeyde etki ettiklerini işaret etmişlerdir.

### **1.7.3. Sedimentte Metal Kirliliği**

Rüzgar, akarsu veya atmosfer yoluyla endüstriyel ve evsel atıklarla ve doğal karasal kaynaklardan giren ağır metaller sedimente geçinceye kadar suda birçok fiziksel ve biyojeokimyasal proses 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. (Chester, 1990).

Denizel ortama çeşitli faktörlerin etkisi altında giren ağır metaller sedimentlerin ince tane boyu fraksiyonlarında birikme eğilimi gösterirler. Sedimentlerde tane boyu küçüldükçe buna bağlı olarak yüzey alanı, yüzey yükü, organik madde içeriği gibi özellikler artar (Fröstner ve Witmann, 1981, Horowitz ve Elrick, 1987). İnce tane boyutundaki sedimentler partiküller geniş, spesifik yüzey alanına sahiptir ve ince taneli sedimentlerin organik karbon içeriği yüksektir (Boldrin v.d., 1989).

### **1.7.4. Sedimentlerde Metal Dağılımı**

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 biyojeokimyasal proses 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 konsantre hale geldiğinde genellikle iki yol izlenir. Ya direk deniz suyuna metal difüzyonu olur, ya da metaller sedimentler ortamdaki inorganik veya organik bileşenlerle birleşerek sediment içinde autijenik mineralleri oluştururlar. Ağır metallerin sediment-gözenek suyu-deniz suyu fazları arasındaki bu remobilizasyon ve resirkülasyon olayları sediment kolonunda diyajenetik şartlar altında gerçekleşir (Chester, 1990). Sonuç olarak, dip sedimentlerinin jeokimyası bu şekilde su kolonu kimyasını da etkilemekte ve dolayısı ile kirlenmiş sedimentlerde depolanan ağır metaller sadece bentik canlıları için değil, üzerinde su kolonundaki canlı ortam için de bir toksik etki oluşturmaktadır.

Sedimentlerin ağır metalleri biriktirme kapasiteleri çeşitli faktörlere bağlıdır (Horowitz ve Elrick, 1987). Bunlar 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; Horowitz ve Elrick, 1987).

## II. LİTERATÜR ÖZETİ

Marmara Denizi İstanbul kıyıları ve boğazı sedimentlerinde PAH, pestisit ve metal kirliliğini kapsayan bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır. Ancak spesifik olarak PAH, pestisit ve metal kirliliği ile çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmada toplanan tüm örneklerde yukarıdaki parametreler incelenmiştir ve aralarındaki korelasyonlar belirlenmiştir. Elde edilen PAH verileri ile kirliliğinin kökeni yani prolitik veya petrojenik kaynaklı olduğu da tespit edilmiştir.

İstanbul Boğazı'nda yapılan kapsamlı PAH çalışmalarından biri Oya Okay önderliğinde Burak Karacık tarafından yapılan yüksek lisans tezidir. Bu çalışma da Boğaz'daki PAH kirliliği ayrıntılı bir şekilde incelenmiş ve çeşitli parametrelerin takibi ile çalışma desteklenmiştir. Analizler sonucu elde edilen veriler incelendiğinde PAH kirliliğinin en yoğun olduğu bölge 6 numaralı İstinye istasyonu (Şekil 8) olarak belirlenmiştir. Bu duruma İstinye'deki deşarj noktasından gelen kirleticilerin sebep olduğu düşünülmektedir.



Şekil 8. Karacık tarafından yapılan çalışmada örnek alınan lokasyonlar (Karacık, 2008)

Karacık tarafından yapılan çalışmada 21 ve 23 numaralı istasyonlardan (Şekil 8) elde edilen T-PAH değerleri sırasıyla 171 ng.g<sup>-1</sup> ve 144 ng.g<sup>-1</sup>' dir. Bu istasyonların bulunduğu lokasyonlar MK ve MY2 istasyonları ile yakın koordinatlara sahiptir. MK ve MY2 istasyonlarından elde edilen verilerin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu duruma MK istasyonunun deşarj noktasına çok yakın bir bölgede olması, MY2 istasyonunun ise Tuzla tersane bölgesi üzerinde olması neden olmaktadır.

Boğaz'ın Karadeniz girişi bölgesinde gerçekleştirilen çalışmaya göre  $\Sigma$  PAH konsantrasyonları 13,8-531 ng.g<sup>-1</sup> aralığında değişmektedir ve ortalama değer 113 ng.g<sup>-1</sup> dir (Readman v.d, 2002). Bu çalışmada 9 ve 10 numaralı istasyondaki  $\Sigma$  PAH konsantrasyonu 46,4 ng.g<sup>-1</sup> ve 531 ng.g<sup>-1</sup> olarak ölçülmüştür. Çalışmamızdaki K0 istasyonu ile 10 numaralı istasyondan elde edilen veriler karşılaştırıldığında K0 istasyonundaki değerin daha düşük olduğu görülmüştür. Bu duruma K0 istasyonunun akıntının daha fazla olduğu bir bölgede olmasının neden olduğu düşünülmektedir. M8 istasyonu ile 9 numaralı istasyon karşılaştırıldığında M8 istasyonundan elde edilen değerin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir ki bu durumun da çalışmanın yapıldığı tarihten itibaren hızla artan gemi trafiğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Tablo 4. Dünya genelinde sedimentteki PAH konsantrasyonları

<b>Araştırma Alanı</b>	<b>Yıl</b>	<b>PAH Adedi</b>	<b>Konsantrasyon (ng.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Referans</b>
Fransa, Akdeniz	1996	18	36-6900	Baumard v.d, 1998
İspanya, Akdeniz	1996	18	1-8400	Baumard v.d, 1998
Mayorka, Akdeniz	1996	18	0.3-100	Baumard v.d, 1998
Baltık Denizi	1993	15	9-1871	Witt, 1995
Avustralia, Batı Sahili	1991	11	1-3200	Burt ve Ebell, 1995
Ukrayna, Karadeniz	1995	17	30-608	Readman v.d, 2002
<b>Türkiye'deki Çalışmalarda PAH Konsantrasyonları (ng.g<sup>-1</sup>)</b>				
İzmit Körfezi	1999	14	120-11400	Tolun v.d, 2006
Gemlik Körfezi	2005	14	51-13482	Ünlü ve Alpar, 2006
Boğaz Girişi, Karadeniz	1995	17	14-531	Readman v.d, 2002
İstanbul Boğazı	2007	16	1-3152	Karacık, 2008

Tüm dünyada kullanımı çok fazla olan ve yasaklanmasına rağmen kullanımına devam edilen pestisitlerin insan sağlığına ve diğer canlı yaşamlarına etkileri tespit edildiğinden beri analizleri büyük önem kazanmıştır. Su, canlı, süt ve sediment örneklerinde pestisit analizlerine dünya literatüründe sıklıkla rastlanmaktadır. Sediment örnekleri üzerinde yapılan çalışmalara ve elde edilen sonuçlara Tablo 4'de yer verilmiştir. Ancak Marmara Denizi İstanbul kıyıları ve Boğazı sedimentlerinde ayrıntılı bir pestisit analizine rastlanmamıştır. Türkiye genelinde çeşitli çalışmalar mevcuttur.

Gediz ve Bakırçay nehirleri yüzey sedimentlerinde yapılan pestisit çalışmasında organoklorlu pestisitlerin bu bölgedeki dağılımı incelenmiştir. Bu çalışmada  $\alpha$  -  $\beta$  endosülfan, 4'4 DDD, 4'4 DDE ve endrin moleküllerinin incelendiği görülmüştür. Elde edilen verilere göre bulunan değerler Marmara Denizi ile karşılaştırıldığında daha düşük olduğu tespit edilmiştir ki bu duruma Marmara Denizi İstanbul Boğazı' ndaki yoğun gemi trafiğinin yanı sıra İstanbul'daki yoğun nüfus artışından kaynaklanan kirleticilerin neden olduğu düşünülmektedir.

Tablo 5. Dünya genelinde sedimentlerdeki pestisit konsantrasyonları

Ülke	Lokasyon	Yıl	$\Sigma$ -DDT (ng.g <sup>-1</sup> )	Referans
Mısır	Nil Nehri	1993	DDT: 7; DDE: 45	Yamashita v.d, 2000
Fransa	Rhon Deltası	1994-1996	DDT: 5-15	Ifremer, 1998
Yunanistan	Kuzey Haliç	1992-1993	$\Sigma$ DDT: 0,3-60	Albanis v.d, 1994
İspanya	Ebro (Delta)	1990	$\Sigma$ DDT: 47(av)	Tolosa v.d, 1995
Yugoslavya	Danube	2001	$\Sigma$ DDT: 3,20	UNEP, 2002
İtalya	Po Nehri	1996-1997	$\Sigma$ DDT: 3,9-18,7	Camusso v.d, 2002
Türkiye	İstanbul Boğazı	2002	$\Sigma$ DDT: 0,2-7,2	Fillmann v.d, 2002
Türkiye	Gediz Bakırçay	2004	$\Sigma$ DDT: 0,09-5,53 $\Sigma$ DDT: 0,56-5,37	Filiz, 2005

Ağır metal kirliliği açısından Marmara Denizi İstanbul kıyıları ve Boğazı sedimentlerinde birçok çalışma yapılmıştır. Marmara Denizi' nin sedimentlerinin metal içerikleri belli bölgelere özgü veya genel olarak ve ayrıca zaman içindeki değişimleri araştırmacılarca incelenmiştir (Ergin v.d, 1991; Balkıs ve Çağatay, 2001, Algan v.d, 1999).

Balkıs ve Algan tarafından yapılan Marmara Denizi yüzey sedimentlerinde metallerin birikimi ve denetleyen mekanizmalar adlı çalışma Marmara Denizindeki metal kirliliğinin

nedenine ışık tutmaktadır. Bu çalışmada yüzey sedimentlerinde elde edilen metal verilerinin kökeni ve bu verilerin birbiri ile korelasyonu incelenmiştir (Balkıs ve Algan, 2005).

Yüzey sedimentlerinin jeokimyasal özelliği önceki yıllarda yapılan çalışmalarda hesaplanan tane boyu dağılımları gözönünde bulundurularak yorumlanmıştır (Algan v.d, 1999; Algan v.d, 2004).

Balkıs ve Algan tarafından yapılan çalışmada elde edilen verilerle karşılaştırma yapıldığında yüzey sedimentlerinde Fe ve Mn değerlerinde azalma olduğu görülmüştür. Ancak Cu, Pb ve Cr içeriklerinde MY1 istasyonunda artış olduğu gözlemlenmiştir (Balkıs ve Algan, 2005).

### **III. ÇALIŞMA ALANI**

#### **3.1. Marmara Denizi İstanbul Boğazı ve Kıyıları**

İstanbul Boğazı ve Çanakkale Boğazı Marmara deniziyle birlikte Türkiye'nin Boğazlar Sistemini oluşturur. Bu sistem Karadeniz ile Akdeniz arasında bir bağlantı sağlar. İstanbul Boğazının yaklaşık olarak uzunluğu 31 km ve genişliği ise 0.7 km den 3.5 km ye kadar değişir. İstanbul Boğazının ortalama genişliği 1.3 km dir. Derinlik ise 33 metre etrafında değişiklik gösterirken maksimum derinlik 110 metredir.

#### **3.2. Marmara Denizi'nin Oşinografik Özellikleri**

Marmara ve Boğazlar iki tabakalı bir ekosisteme sahiptir. Karadeniz kaynaklı az tuzlu sular 15-20 m üst su kolonunda yer alırken dip basende Çanakkale'den giren Akdeniz kaynaklı tuzlu sular yer almaktadır (Beşiktepe v.d., 1993). Bu sistemde ışıklı tabakanın haloklin tabakası ile çakışması nedeniyle fotosenteze bağlı üretim üst tabakaya sınırlanmıştır; alt suda ise yüzeyden çöken partikül organik madde ve bunlarla beslenen bakteriler biyojeokimyasal döngüde rol oynamaktadır.

Marmara Denizi üst takasındaki 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 yoğun etkisi altındadır. 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 haloklin tabakasının hemen altındaki suların çözünmüş oksijen değerlerinde hızlı çöküşler (oksiklin) oluşmuştur. Besin tuzları profilleri, bölgesel ve mevsimler ölçekte incelenirse, en düşük konsantrasyonların Çanakkale girişine yakın bölgede, en yüksek değerlerin de İstanbul Boğazı'na yakın alanlarda ve haloklin tabakasının hemen altındaki oksijen minimum tabakasında gözlemlendiği anlaşılmaktadır (Polat ve Tuğrul, 1996).

Marmara Denizi' nin ilkbahar akısı (su hacmi) kıştan fazladır. İklimsel faktörler ve buharlaşmanın etkisiyle alt sudan yüzey suyuna olan karışımlar daha etkili olmaktadır. Su

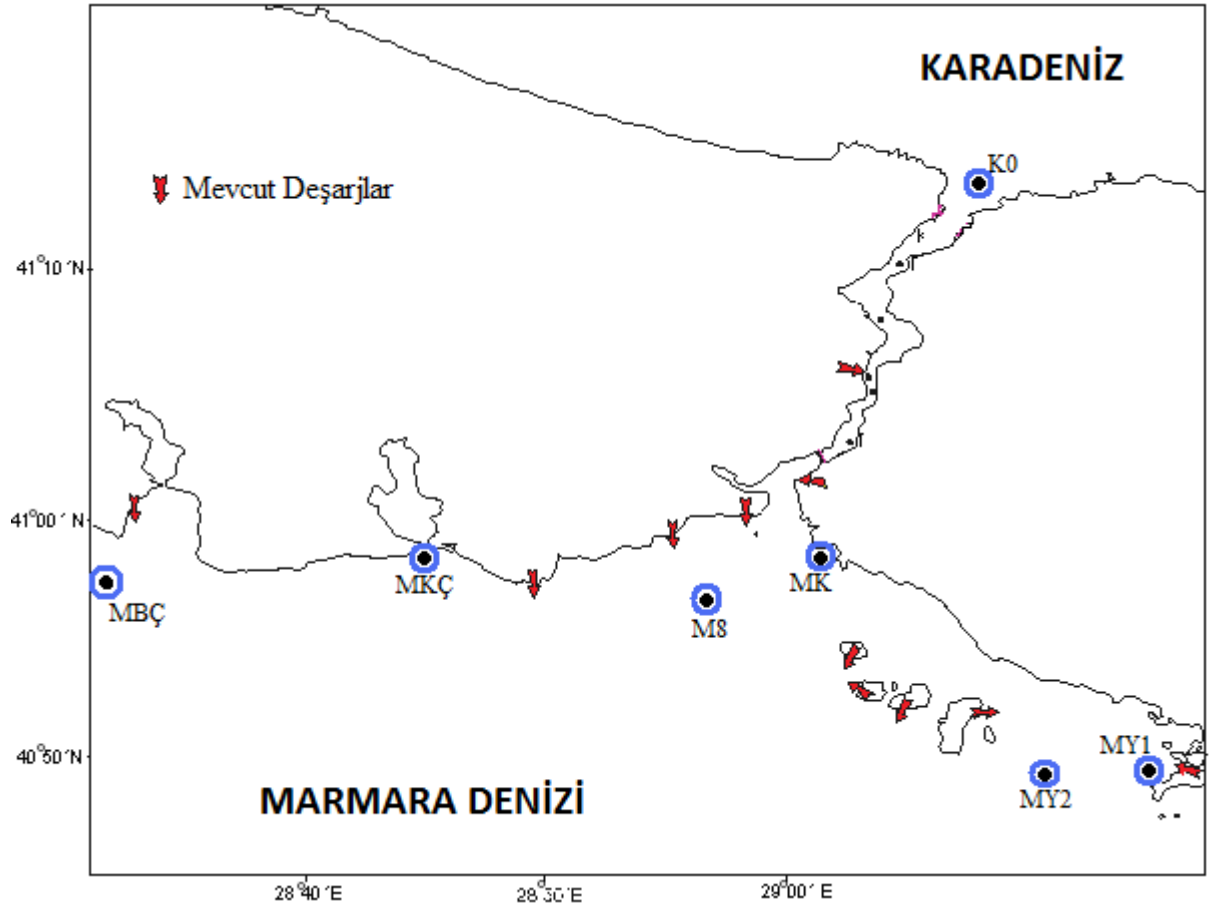
kolonu boyunca ilk 50 m deki değişimler oldukça yüksektir. Alt suyun yenilenme süresi 3 ile 7 yıl arasında değişmektedir. Ege'den giren suyun etkisiyle alt suyun yenilenme süresi bazı dönemlerde kısalabilmektedir. Üst tabakanın yenilenme süresi ise 3 ile 6 ay yani yılda 2 kezdir. Nütrient dağılımlarında en büyük değişimler fosfor içeriklerinde görülmektedir. Bunun nedeni Karadeniz'de nitrifikasyon nedeniyle toplam azotun tam olarak hesaplanamaması olabilir. En yüksek değişimler birincil üretim nedeniyle ilkbaharda olmaktadır. Sonbahardaki değişimler ise birincil üretimin en düşük seviyede olması ve küçük boyutlu canlıların oluşmasıyla ilişkilidir.

Marmara Denizi'nde N/P oranı 8 ile 14,7 arasında değişmektedir. Yani Red Field oranı yakalanmamaktadır. Alt suda ise 7 ile 10 arasında değişmektedir. N/P oranının alt suda düşük olmasının nedeni toplam azot ölçüm yöntemine bağlıdır. 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 (Polat ve Tuğrul, 1996).

#### IV. MATERYAL METOT

##### 4.1. Örneklerin Alınması

Sediment örnekleri Marmara Denizi İstanbul kıyılarından olmak üzere 7 ayrı noktadan toplanmıştır (Şekil 9) Örneklerin alınması için Van Veen Grab kullanılmıştır ve yüzey kısmından (0-5 cm) sıyrarak alınan örnekler cam kavanozlara konulmuştur. Her örnek alınımından sonra örnekler bekletilmeden buzluğa yerleştirilmiştir. Örnekler ön işlemlerde kullanılana kadar  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de bekletilmiştir.



Şekil 9. İstasyon haritası

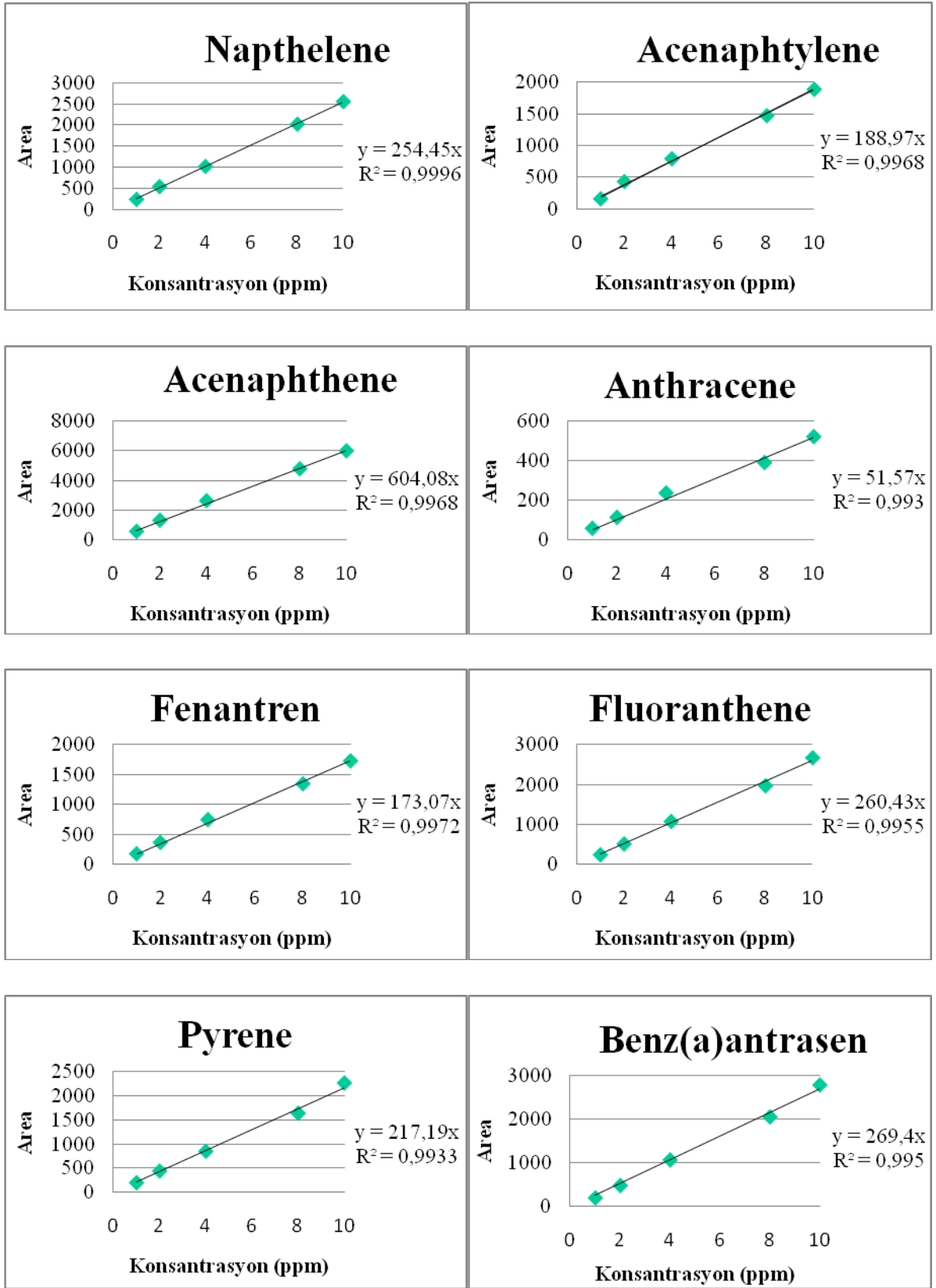
Tablo 6. İstasyonların koordinatları

İstasyon	İstasyon Kodu	Pozisyon	Derinlik (m)
İstanbul Boğazı Girişi	K0	41°201.290N–29°04.00'E	72
İstanbul Boğazı Çıkışı	M8	41°230.000N–29°03.11'E	65
Küçükçekmece	MKÇ	40°963.40N–28°762.20'E	38
Büyükçekmece	MBC	40°963.00N–28°538.33'E	50
Moda Koyu	MK	40°976.93N–29°024.82'E	8
Tuzla (Kıyı)	MY1	40°825.43N–29°254.41'E	42
Tuzla (Açık)	MY2	40°828.40N–29°188.73'E	89

#### 4.2. Standart Çözeltiler ve Kalibrasyon

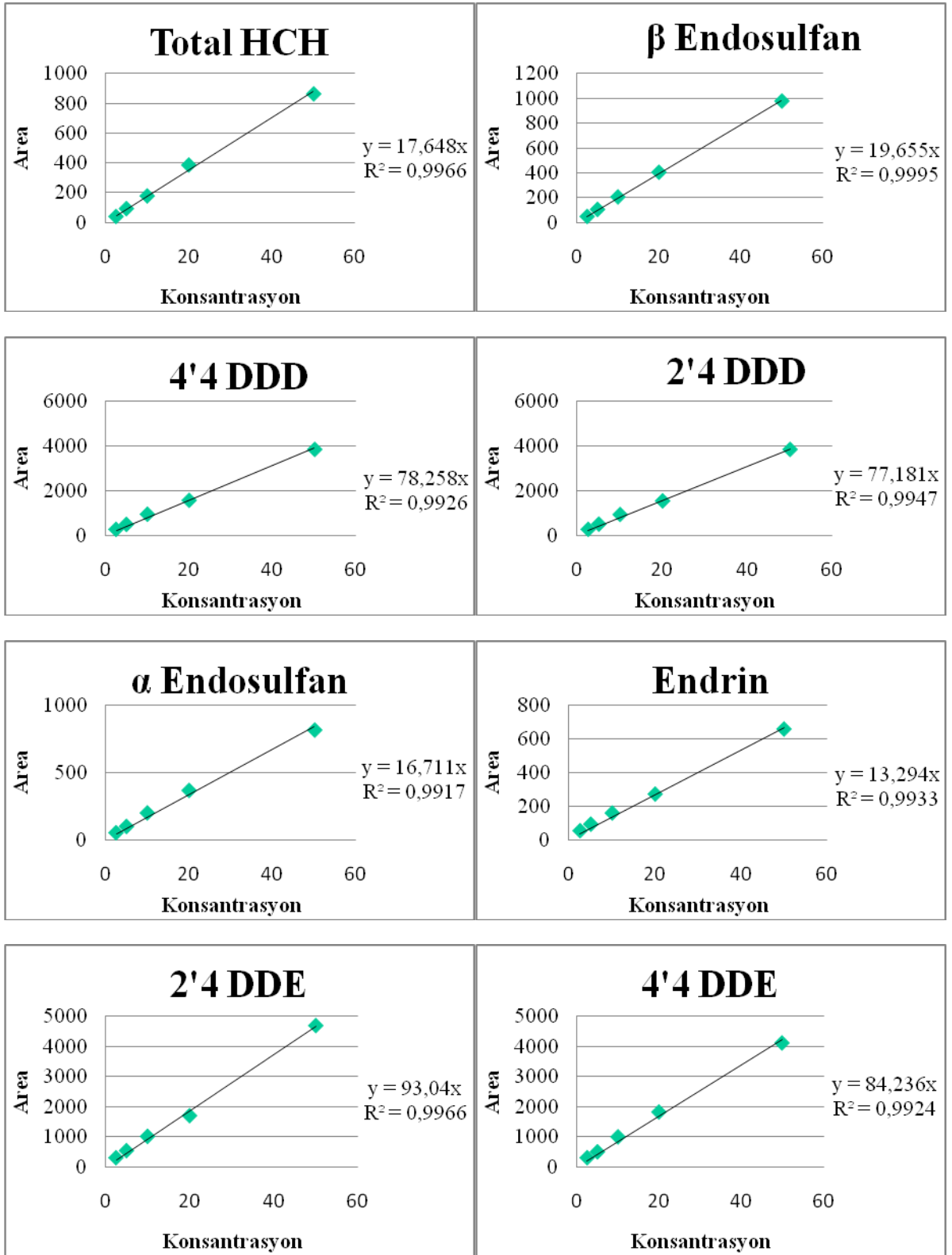
PAH analizlerinde 8 ayrı PAH molekülünü içeren standart stok çözeltiler hazırlanmıştır. Standartlar Dr. Ehrenstorfer GmbH markalı olup çalışılan standart çözeltilerin konsantrasyonları sırasıyla 1, 2, 4, 8 ve 10 ppm olacak şekilde heksan içerisinde hazırlanmıştır. Herbir standarttan 10 mg tartılıp 10 ml'lik balon jodede heksan tamalayarak Daha sonra bu moleküllerin spektrumu alınarak cihazın kütüphanesine eklenmiştir. Çünkü örnekteki piklerin karşılaştırılması bu kütüphanedeki spektrumlara göre yapılmıştır. PAH'a ait kalibrasyon eğrileri Şekil 10'da verilmiştir.

Pestisit analizlerinde ise yine aynı şekilde 8 ayrı pestisit molekülünü içeren standart stok çözeltiler hazırlanmıştır. Standartlar Dr. Ehrenstorfer GmbH markalı olup çalışılan standart çözeltilerin konsantrasyonları sırasıyla 2.5, 5, 10, 20 ppm olacak şekilde heksan içerisinde hazırlanmıştır. Daha sonra bu moleküllerin spektrumu alınarak cihazın kütüphanesine eklenmiştir. Çünkü örnekteki piklerin karşılaştırılması bu kütüphanedeki spektrumlara göre yapılmıştır. Pestisitlere ait kalibrasyon eğrileri Şekil 11'de verilmiştir.



Şekil 10. PAH'a ait kalibrasyon eğrileri



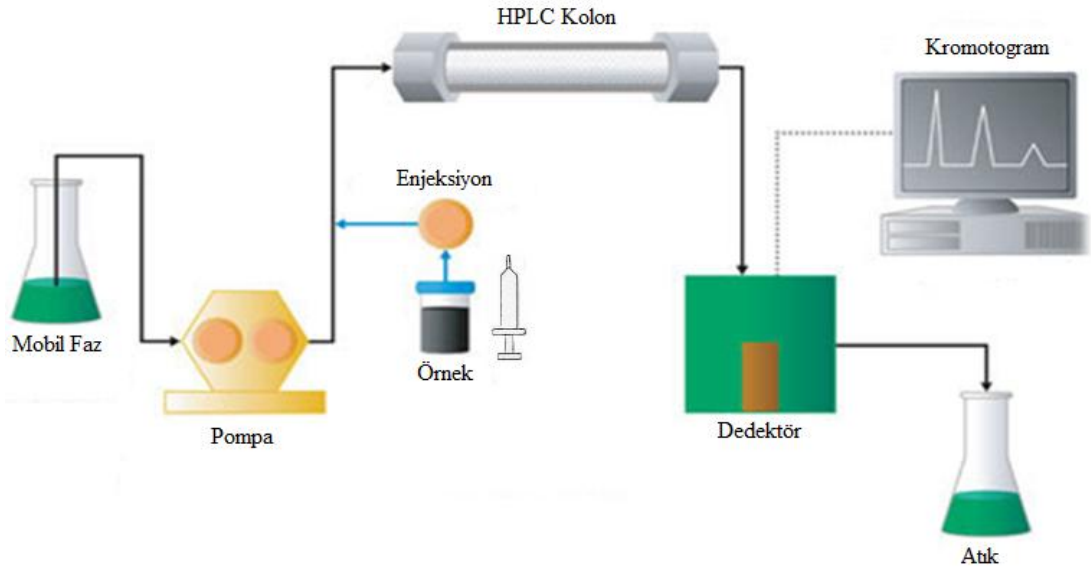


Şekil 11. Pestisitlere ait kalibrasyon eğrileri

### 4.3. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar

PAH ve pestisit analizlerinde kullanılan enstrümant HP- 1100 model HPLC cihazıdır. Bu HPLC sistemi 5 farklı dalga boyunda analiz imkanı sunan UV-DAD dedektörüne sahiptir. PAH analizleri için C18, 250 x 4 mm i.d., 5 µm kolon, pestisit analizleri için ise Oktil, 250 x 4 mm i.d., 5 µm kolon kullanılmıştır. Kullanılan mobil faz ise metanol, asetonitril ve su karışımından oluşmaktadır. PAH analizleri 31 dk sürerken pestisit analizleri 16 dk içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi cihazı, kendine özgü işlevlere sahip olan pompa, enjektör, kolon, dedektör ve kaydedici olmak üzere beş ana bölümden oluşan bir sistemdir (Şekil 12).



Şekil 12. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi cihazının şematik görünüşü

HPLC normal sıcaklıkta uçucu olmayan ve yüksek polariteye sahip maddelerin analizinde kullanılır. HPLC sistemi bir çözücüde çözülebilen bütün maddelere uygulanabilir. Mobil faz kolondan basınçla geçirilirken kolon içinden geçen maddeler kolon dolgu maddesiyle farklı etkileşimlerden dolayı alıkonma zamanları da farklı olur ve dedektöre farklı zamanlarda gelirler. Ayrılan maddeler dedektöre farklı zamanlarda geldiği için maddenin konsantrasyonuna bağlı olarak pik oluşur.

### **PAH Analizlerindeki Mobil Faz Sistemi**

Metanol	%70
Su	%30
Akış Oranı	0,8 ml/dk
Dalga Boyu	254-450 nm

### **Pestisit Analizlerindeki Mobil Faz Sistemi**

Metanol	%85
Su: Asetonitril (1:2)	%15
Akış Oranı	0.5 ml/dk
Dalga Boyu	190-360 nm

### **Kullanılan Cihazlar**

HPLC	HP AGILENT 1100 UV-DAD
AAS	SHIMADZU 6701F
CHN	CARLO ERBA NC 2500

### **Kullanılan Kimyasallar**

Heksan	Merck 1,04391 (>98)
DCM	Merck 1,06044 (>98)
Aseton	1,00013 (>98)
Asetonitril	1,00030 (>98)
Metanol	1,06018 (>98)
Hidroflorik asit	1,00563 (Metal analizleri için)

Hidroklorik asit	1,00314 (Metal analizleri için)
Nitrik asit	1,00443 (Metal analizleri için)
Perklorik asit	1,00519 (Metal analizleri için)
Metal Standartlar	Merck
Karbon ve Azot Standartları	Thermo
PAH ve Pestisit Standartları	Dr. Ehrenstorfer GmbH

PAH ve pestisitteki mobil faz sistemi birçok denemeden sonra aletin ve kullanılan kolonların uygunluğuna göre tespit edilmiştir. Bu açıdan da bu mobil fazlar diğer çalışmalardan farklılık göstermektedir. Özellikle pestisit analizlerindeki mobil faz sistemi analiz süresinin kısılmasına ve piklerin daha net ortaya çıkmasına yardımcı olmuştur.

Analizi yapılan bileşiklere ait geri kazanım değerleri, sediment örnekleri üzerine konsantrasyonu bilinen çözeltiler tatbik edilerek standart katkı yöntemiyle, tüm ekstraksiyon ve analiz işlemleri tekrarlanarak hesaplanmıştır. Geri kazanım değerleri yüzde (%) olarak Tablo 7’de verilmiştir.

Tablo 7. PAH ve pestisit moleküllerinde yüzde geri kazanım değerleri

<b>Molekül Adı</b>	<b>% Geri Kazanım</b>	<b>Molekül Adı</b>	<b>% Geri Kazanım</b>
<b>NAFTALEN</b>	96-100	<b><math>\alpha + \beta</math> HCH</b>	99-100
<b>ASENAFTEN</b>	97-100	<b><math>\alpha</math> ENDOSÜLFAN</b>	92-95
<b>ASENAFTİLEN</b>	95-100	<b><math>\beta</math> ENDOSULFAN</b>	93-96
<b>FENANTREN</b>	97-100	<b>ENDRİN</b>	94-98
<b>ANTRASEN</b>	96-100	<b>2,4 DDE</b>	96-100
<b>FLORANTEN</b>	97-100	<b>4,4 DDE</b>	96-100
<b>PİREN</b>	98-100	<b>2,4 DDD</b>	98-100
<b>BENZO(A)ANTRASEN</b>	95-100	<b>4,4 DDD</b>	97-100

#### 4.4. Sedimentte Ekstraksiyon

İlk olarak örnekler PAH ve pestisit analizleri için freeze-drying sisteminde kurutulmuştur. PAH analizlerinde yaklaşık 25 gr kuru örnek 50 ml Heksan:DCM (1:1) çözücü sistemiyle 30 dk boyunca ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Daha sonra çözücü sistemi ayrılarak katı kısma aynı çözücü sistemi tatbik edilerek 30 dk daha ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Ekstraktlar birleştirilerek azot ortamında uçurulmuştur. Kalıntı 2 ml heksan ile tamamlanmıştır (Sarrazine v.d., 2006).

Pestisit analizlerinde yaklaşık 25 gr kuru örnek 50 ml Heksan:Aseton (1:1) çözücü sistemiyle 30 dk boyunca ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Daha sonra çözücü sistemi ayrılarak katı kısma aynı çözücü sistemi tatbik edilerek 30 dk daha ultrasonik banyoda

bekletilmiştir. Ekstraktlar birleştirilerek azot ortamında uçurulmuştur. Kalıntı 2 ml heksan ile tamamlanmıştır.

Bu ekstraksiyon işleminde dikkat edilecek husus ultrasonik banyonun çalışmasından meydana gelecek sıcaklık artışıdır. Bunu bertaraf etmenin yolu da su sirkülasyonunun sağlanması ile olur.

#### **4.5. Ekstraktı Temizleme İşlemi**

Organik kirleticilerin analizlerinde matriksten gelebilecek yağ asitleri ve ftalatlar gibi maddelerin uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu maddeler analizi yapılacak olan molekülün kromatogramda pikini örterek engelleyebilir. Temizleme işlemi florosil, alümina, silika vs. gibi maddelerle yapılmaktadır. PAH ve pestisit analizlerinde daha çok florosil kullanılmaktadır. Florosilin temizleme işleminde kullanılması için bazı ön işlemlere tabi tutulması gerekmektedir. 140 °C’de 16 saat boyunca aktive edilen florosilin % 3’ü kadar organik madde içermeyen suyla deaktive edilip 10 dk boyunca karıştırılır. Kolon, bir pastör pipeti uç kısmına cam yünü, üstüne 1 gr deaktive florosil ve son olarak susuz sodyum sülfat konarak hazırlanır (Şekil 13). 5 ml heksan ile kolon şartlanır. Ardından 1 ml numune tatbik edilir. 5 ml heksan ile alifatik moleküller alınırken 5 ml Heksan:DCM (1:1) ile de aromatik moleküller alınır. Daha sonra azot ortamında aromatik moleküller içeren çözelti son hacim 1 ml olacak şekilde uçurulup HPLC – DAD cihazında analizi yapılır (EPA, 3620B).

Pestisit analizlerinde de kolon yukarıdaki gibi hazırlanarak 5 ml heksan ile şartlanır. Ardından 1 ml numune tatbik edilir. 10 ml Heksan:Aseton (9:1) ile organoklorlu pestisitler alınır. Böylelikle PCB (Poliklorlubifenil)’lerden ve diğer girişim yapabilecek maddelerden arındırılmış olur. Daha sonra azot ortamında çözelti son hacim 1 ml olacak şekilde uçurulup HPLC – DAD cihazında analizi yapılır (EPA, 3620B).

Kolon kromatografisi sırasında kolonun kuru kalmamasına, akışın düzgün olmasına ve hava kabarcığı yapmamasına çok dikkat edilmelidir.



Şekil 13. Ekstraktı temizleme düzeneği

#### 4.6. Sediment Jeokimyası

##### 4.6.1. Sedimentte Karbon ve Azot Analizi

Yüzey sediment örnekleri R/V Arar I ile Van veen grab tipi örnek alıcı kullanılarak toplanmıştır. Yüzey örneklerinin en üst 3 cm'lik bir kısmı plastik bir kaşık yardımı ile alınmıştır. Örnekler gemide derin dondurucuda saklanıp, laboratuvara ulaştırıldıktan sonra, kurutma işlemine başlayana kadar 4°C'de muhafaza edilmiştir.

Toplan karbon ve azot analizleri CHN analizöründe yapılmaktadır. CHN elementel analiz cihazının çalışma prensibi otosampler aracılığı ile yanma kolonuna gönderilen kalay kapsüller içine sıkıştırılmış numunenin bir anda yanmasına (flush combustion) dayanmaktadır. Kolondaki durağan faz gözenekli bir tabaka olup, elementel bakır granülleri ile krom-trioksitli oksidasyon katalizöründen yapılmıştır. Kolonda yanma işlemi 1000 °C'de gerçekleşmektedir. Bu sıcaklıkta >98 geri-kazanım elde edilmektedir. Numune ve kalay kapsül oksijence zenginleştirilmiş ortamda ergimektedir. Yanma ürünleri karışımı taşıyıcı

helyum gazı ile yanma reaktöründen indirgenme kolonuna taşınmaktadır. Ortamdaki fazla oksijen uzaklaştırılmakta ve azot oksitler N<sub>2</sub>'ye indirgenmektedir. N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'dan oluşan gaz karışımı kromatografik kolondan (fırın 60 °C) geçerek kalış sürelerine göre piklerine ayrılmaktadır. Daha sonra bu sinyaller altında kalan alanlar bir kalibrasyon faktörü kullanılarak ağırlık yüzdeleri olarak hesaplanmaktadır.

Toplam organik karbon ve azotta ise 2 N HCL ile muamele edilen örneğin inorganik kısmı uçurulup asitten kurtarılır. Daha sonra 50 °C'de kurutulan örnekler elementel analiz cihazında yukarıdaki şartlarda ölçümü yapılır.

$$TC = TOC + TIC$$

$$TN = TIN + TON$$

TC: Toplam karbon

TN: Toplam Azot

TOC: Toplam Organik Karbon

TON: Toplam Organik Azot

TIC: Toplam İnorganik Karbon

TIN: Toplam İnorganik Azot

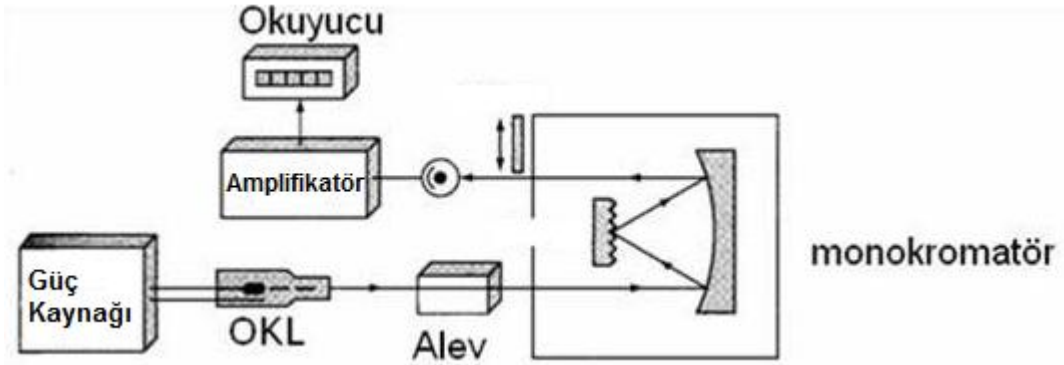
#### 4.6.2. Sedimentte Al, Fe, Mn, Pb, Cu, Cr, Cd Analizi

Yüzey sediment örnekleri 45°C'de kurutulduktan ve agat havanda öğütüldükten sonra kapalı çözünürleştirme sisteminde HF+ HNO<sub>3</sub>+ HClO<sub>4</sub> (5 ml + 3ml + 2 ml) kuvvetli asit karışımı ile 180 °C'de çözünürleştirilmiştir (Loring ve Rantala, 1992). Daha sonra 1 M HCl ile seyreltilerek çözeltiye alınmış ve SHIMADZU 6701F Atomik Absorbsiyon Spektrometresinde (AAS), Fe, Mn, Pb, Cu, Cr, Cd elementleri hava-asetilen aleviyle, Al ise; Asetilen-N<sub>2</sub>O aleviyle analiz edilmiştir. Metal analizlerinde tane boyu düzeltmesi Al ile yapılmıştır (Algan v.d, 2004). Metal analizlerinin doğruluk değeri Tablo 8'de verilmiştir.

Atomik absorpsiyon spektrofotometre cihazında ölçüm, atomların kendine özgü ışığı absorplaması prensibine dayanır. Bir numunenin gaz halindeki atomlara veya temel iyonlara dönüştürülmesine atomlaşma denir. Temel halde bulunan atomlar dışarıdan uyarılarak yüksek enerji seviyesine geçerler. Bu halde uzun süre kalmayan atomlar tekrar temel düzeye dönerken kendine özgü dalga boylarında ışımaya yaparlar. Atomik absorpsiyon cihazlarında, tayin edilecek her element için katodu tayin edilmek istenen elementten yapılmış oyuk katot lambası kullanılır. Örneklerin atomlaşmasını sağlamak için gerekli sistemler alevli ve alevsiz



olmak üzere ikiye ayrılır. Alevli sistemlerde örnek sisteme verildikten sonra hava ve yakıtla karışarak aerosol halinde alev gönderilerek örnek atomlaştırılır. Daha sonra oyuk katot lambasından gelen ışında absorplanarak ölçüm yapılır. Alevsiz sistemlere ise grafit fırınlı uygulamalar örnek olarak verilebilir (Şekil 14).



Şekil 14. Atomik absorpsiyon spektrofotometre cihazının şematik görünüşü

Tablo 8. Analizi yapılan elementlerin doğruluk değerleri

Referans Malzeme	Element	Ölçülen değer (bu çalışma) ppm ( $\mu\text{g/g}$ )	Referans değeri veya aralığı ppm ( $\mu\text{g/g}$ )
IAEA433 <sup>a</sup>	Fe	42800	40300-41300
IAEA433	Al	78200	76800-79600
IAEA405 <sup>b</sup>	Cr	81.8	80-88
IAEA405	Cu	47.3	46.5-48.9
IAEA405	Pb	76.9	72.6-77
IAEA433	Cd	0.153	0.145-0.161
IAEA433	Mn	316	312-320
QTM080MS*	TOC	3.2 (%)	2.8 (%)
QTM080MS	TIC	0.9 (%)	1.3 (%)

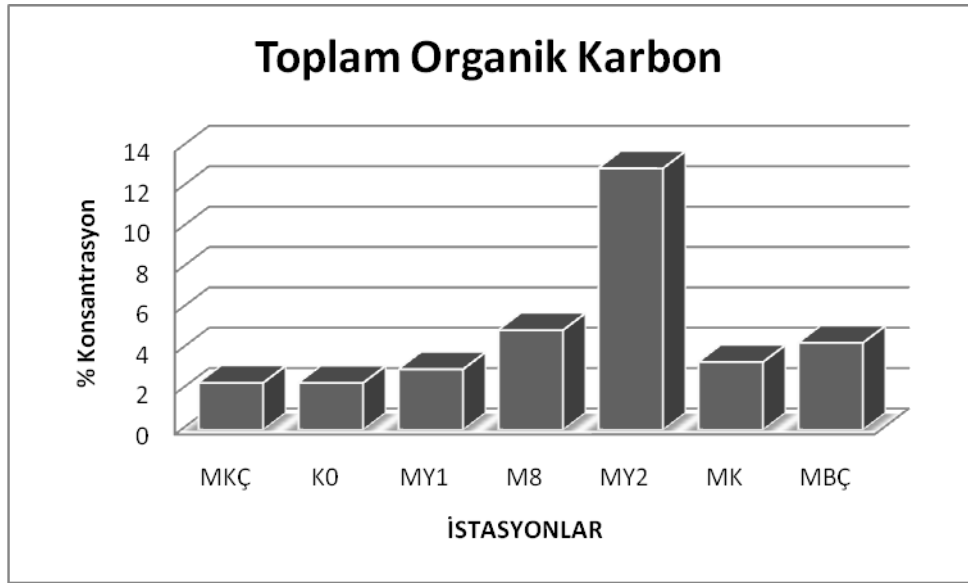
<sup>a,b</sup> IAEA-MEL Laboratuvarı referans örneği

\*QUASIMEME Laboratuvarı referans örneği

## V. BULGULAR

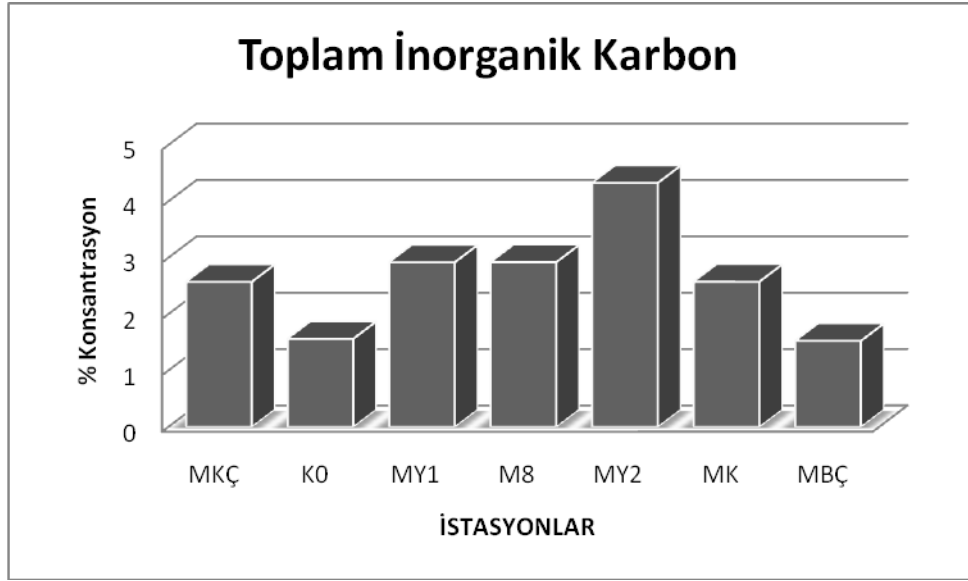
### 5.1. Sediment Jeokimyası

Yüzey sedimentlerinde toplam organik karbon içerikleri % 2,32 - 12,9 arasında değişmektedir. En yüksek değere MY2 istasyonunda yani Tuzla bölgesinde rastlanırken en düşük değer K0 istasyonunda yani Boğaz'ın Karadeniz girişinde tespit edilmiştir.



Şekil 15. Yüzey sedimentlerinde toplam organik karbon dağılımı

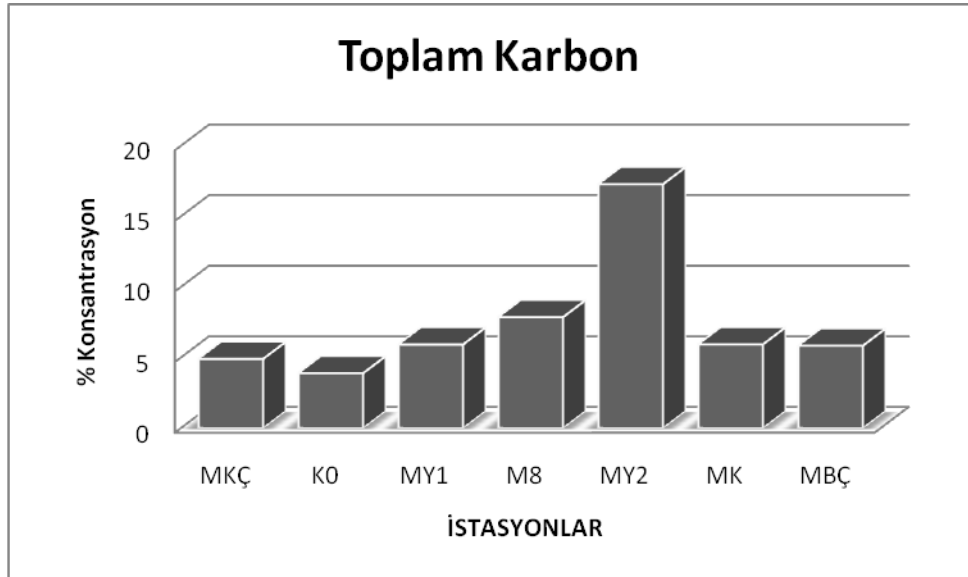
Yüzey sedimentlerinde toplam kalsiyum karbonat içerikleri %1,52 – 4,32 arasında değişmektedir. En yüksek değere MY2 istasyonunda yani Tuzla bölgesinde rastlanırken en düşük değer MBÇ istasyonunda yani Büyükçekmece bölgesinde tespit edilmiştir.



Şekil 16. Yüze sedimentlerinde toplam  $\text{CaCO}_3$  dağılımı

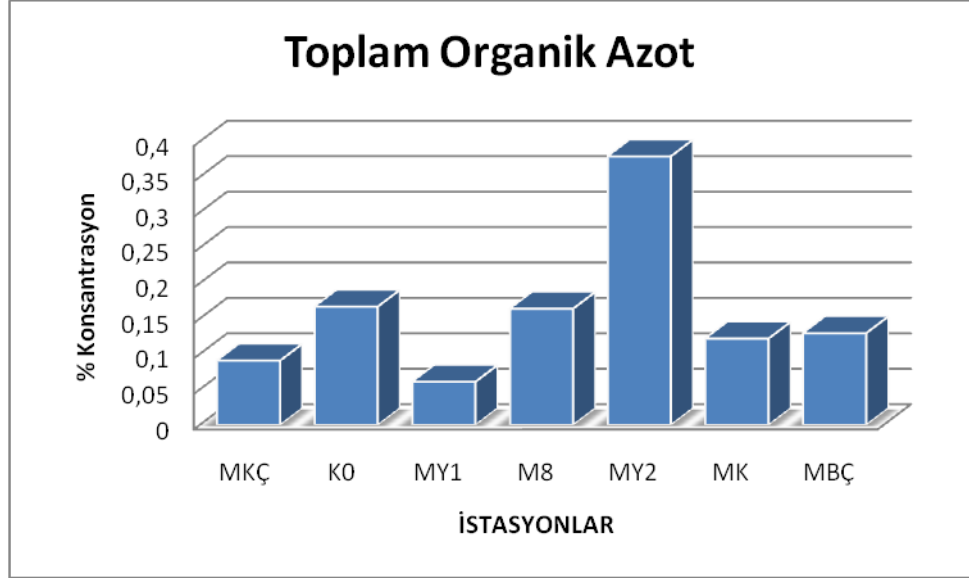
Yüze sedimentlerinde toplam karbon içerikleri % 3,88 - 17,2 arasında değişmektedir. En yüksek değere MY2 istasyonunda yani Tuzla bölgesinde rastlanırken en düşük değer K0 istasyonunda yani Boğaz'ın Karadeniz girişinde tespit edilmiştir.

Analizler sonucunda toplam karbon içerikleri ile toplam organik karbon değerlerinin yüksek korelasyon gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 17. Yüze sedimentlerinde toplam karbon dağılımı

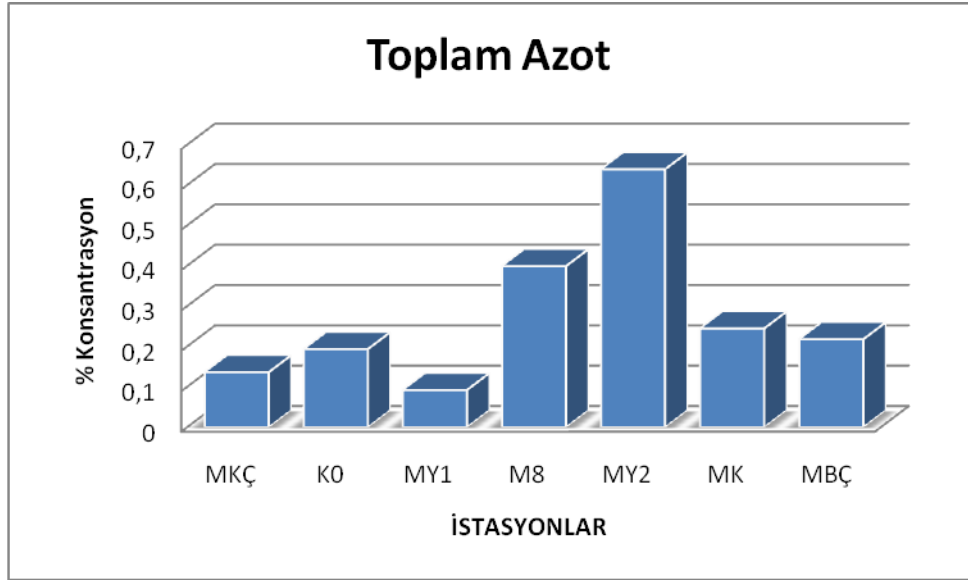
Yüzey sedimentlerinde toplam organik azot içerikleri % 0,06 – 0,37 arasında değişmektedir. En yüksek değere MY2 istasyonunda yani Tuzla bölgesinde rastlanırken en düşük değer MY1 istasyonunda tespit edilmiştir.



Şekil 18. Yüzey sedimentlerinde toplam organik azot dağılımı

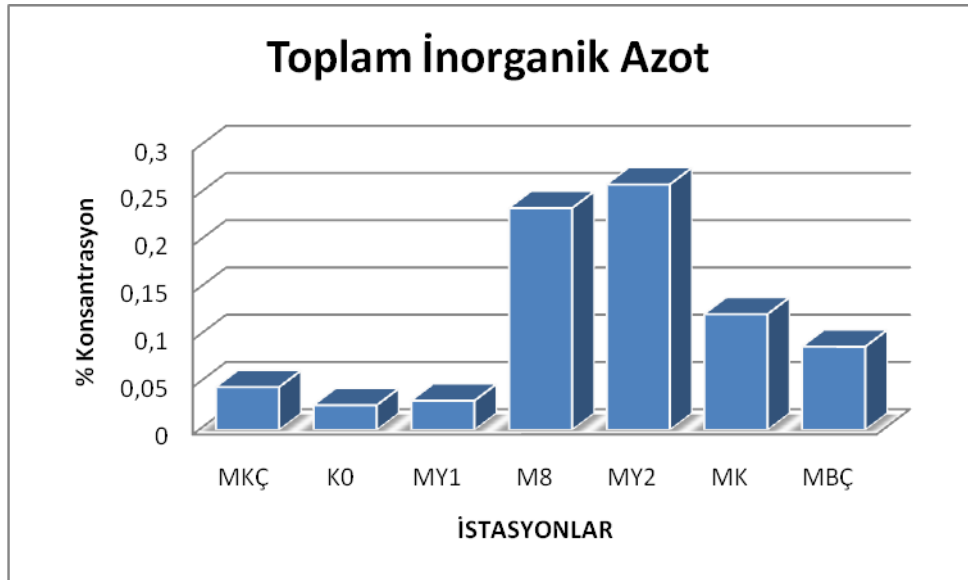
Yüzey sedimentlerinde toplam azot içerikleri %0,09 – 0,63 arasında değişmektedir. En yüksek değere MY2 istasyonunda yani Tuzla bölgesinde rastlanırken en düşük değer MY1 istasyonunda tespit edilmiştir.

Analizler sonucunda toplam azot içerikleri ile toplam organik azot değerlerinin yüksek korelasyon gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 19. Yüzey sedimentlerinde toplam azot dağılımı

Yüzey sedimentlerinde toplam inorganik azot içerikleri %0,02 – 0,25 arasında değişmektedir. En yüksek değere MY2 istasyonunda yani Tuzla bölgesinde rastlanırken en düşük değer K0 istasyonunda yani Boğaz'ın Karadeniz girişinde tespit edilmiştir.



Şekil 20. Yüzey sedimentlerinde toplam inorganik azot dağılımı

Analizler sonucunda toplam azot içerikleri ile toplam organik azot değerlerinin arasındaki korelasyona yakın seviyede toplam inorganik azot değerlerinin de yüksek korelasyon gösterdiği tespit edilmiştir.

## 5.2. Yüzey Sedimentlerinde Poliaromatik Hidrokarbon Konsantrasyonları

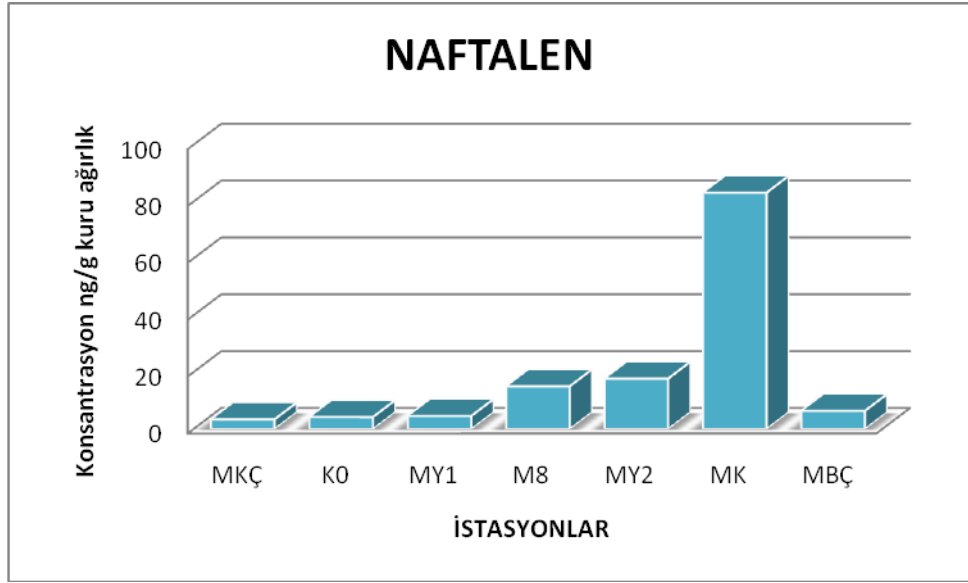
Sediment örneklerinde ölçülen PAH konsantrasyonları 0,42 ng.g<sup>-1</sup> ile 1702,6 ng.g<sup>-1</sup> arasında değişmektedir (Tablo 9). PAH konsantrasyonlarının en yüksek olduğu lokasyonlar MK ve MY1 istasyonlarıdır. Bu durumun MK istasyonunun bulunduğu moda koyu bölgesinde deşarj noktasından kaynaklandığı düşünülmektedir. MY1 istasyonunun bulunduğu Tuzla bölgesinde ise tersanelerin büyük etkisi vardır.

Tablo 9. PAH konsantrasyonları dağılımı (ng.g<sup>-1</sup>)

İSTASYON	NAF.	ASY.	ASE.	FEN.	ANT.	FL.	PYR.	BEN.[a] ANT.
<b>MKÇ</b>	3,37	4,21	0,42	29,5	53,9	17,4	22,5	19
<b>K0</b>	4,18	6,81	0,48	42	76,9	27,9	-	51,1
<b>MY1</b>	4,57	5,84	1,58	14,5	54,7	13,5	24,1	30,5
<b>M8</b>	15	8,98	-	9,83	-	94,6	24,8	94,8
<b>MY2</b>	17,7	12,5	-	458,5	1530,5	470,5	191,6	662,6
<b>MK</b>	83,1	56,2	-	1548,1	833,8	1702,6	430,2	1355,4
<b>MBCÇ</b>	6,35	5,73	1,12	15,3	21,9	14,9	14,7	44,5

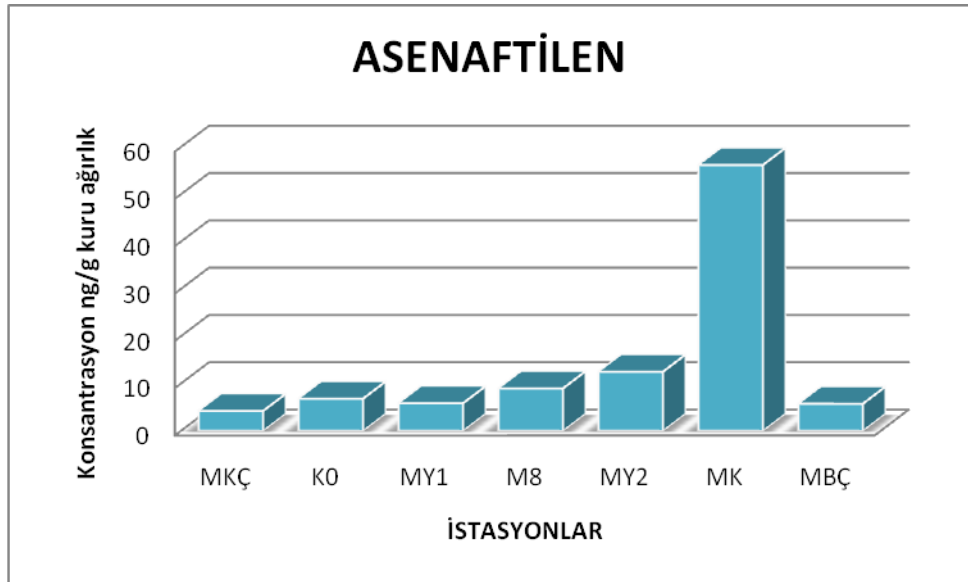
- : Aletin dedeksiyon limitlerinin altındadır.

Naftalen konsantrasyonları 3,37 ng.g<sup>-1</sup> ile 83,1 ng.g<sup>-1</sup> arasında değişmektedir. Naftalen konsantrasyonları incelendiğinde en yüksek değer MY1 bölgesinde olduğu görülmektedir.



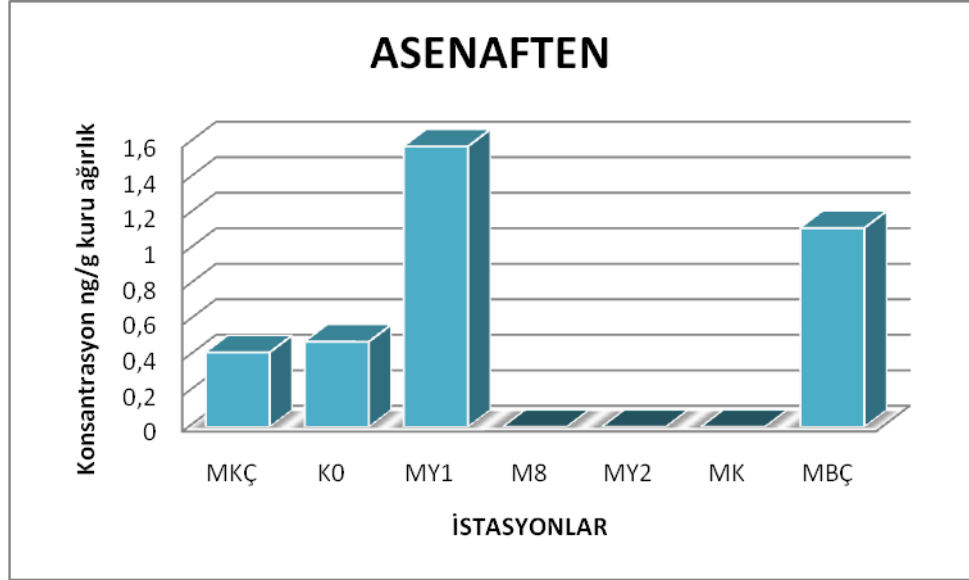
Şekil 21. Naftalen konsantrasyonlarının istasyonlara göre dağılımı

Asenaftilen konsantrasyonları  $4,21 \text{ ng.g}^{-1}$  ile  $56,2 \text{ ng.g}^{-1}$  arasında değişmektedir. Asenaftilen konsantrasyonları incelendiğinde en yüksek değer MK bölgesinde olduğu görülmektedir.



Şekil 22. Asenaftilen konsantrasyonlarının istasyonlara göre dağılımı

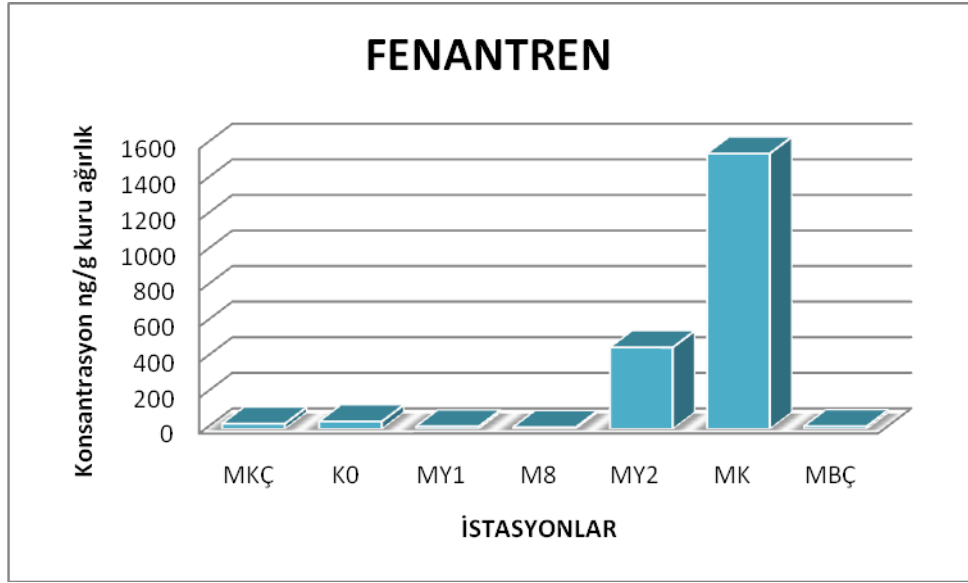
Asenaften konsantrasyonları  $0,42 \text{ ng.g}^{-1}$  ile  $1,58 \text{ ng.g}^{-1}$  arasında değişmektedir. Asenaften konsantrasyonları incelendiğinde en yüksek değerin MY1 bölgesinde olduğu görülmektedir. M8, MY2 ve MK istasyonları yani İstanbul Boğazı Marmara Denizi girişi, Tuzla ve Moda koyu bölgesinden alınan sediment örneklerinde asenaftene rastlanmamıştır.



şekil 23. Asenaften konsantrasyonlarının istasyonlara göre dağılımı

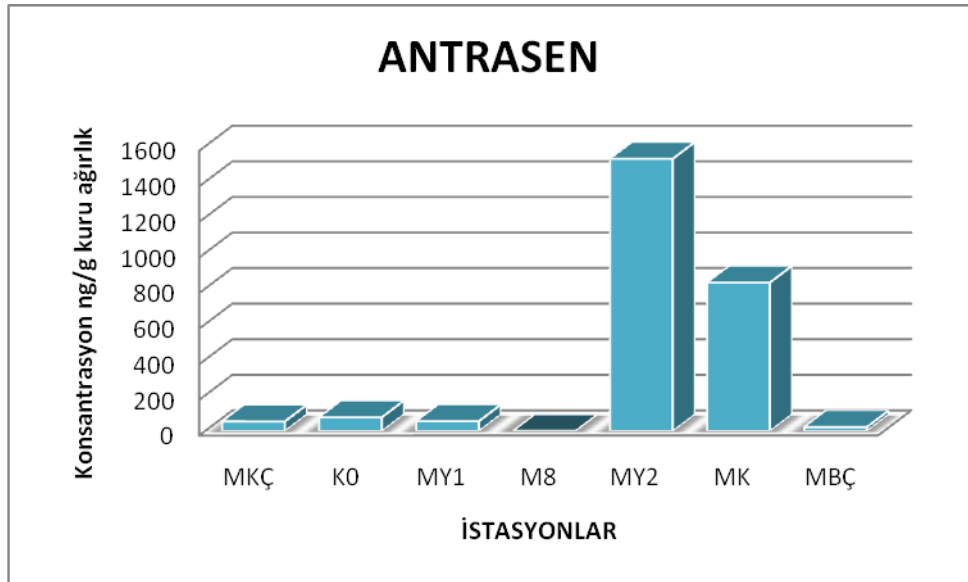
Fenatren konsantrasyonları  $9,83 \text{ ng.g}^{-1}$  ile  $1548,1 \text{ ng.g}^{-1}$  arasında değişmektedir. Fenatren konsantrasyonları incelendiğinde en yüksek değerin MK bölgesinde olduğu görülmektedir.





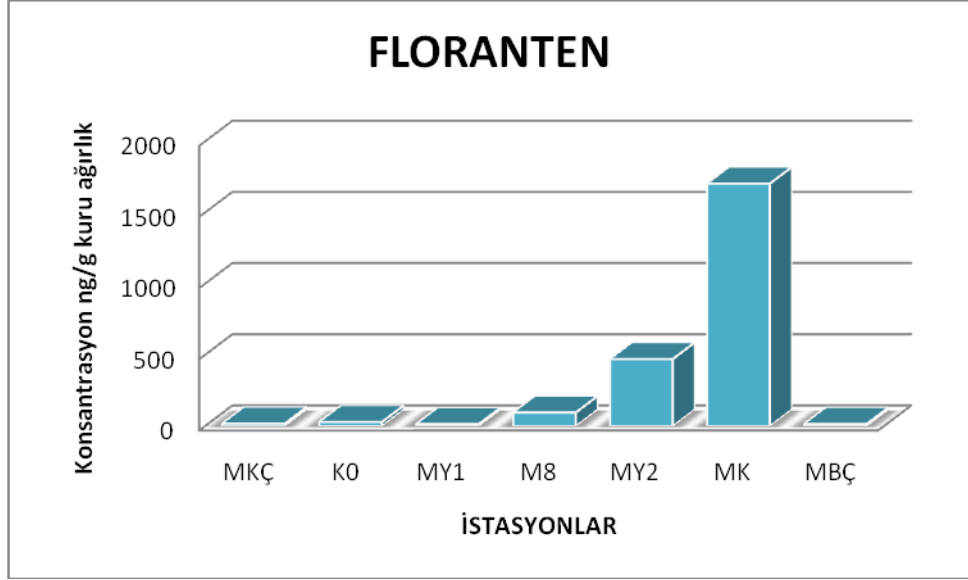
Şekil 24. Fenatren konsantrasyonlarının istasyonlara göre dağılımı

Antrasen konsantrasyonları  $21,9 \text{ ng.g}^{-1}$  ile  $1530,5 \text{ ng.g}^{-1}$  arasında değişmektedir. Antrasen konsantrasyonları incelendiğinde en yüksek değer MY2 bölgesinde olduğu görülmektedir.



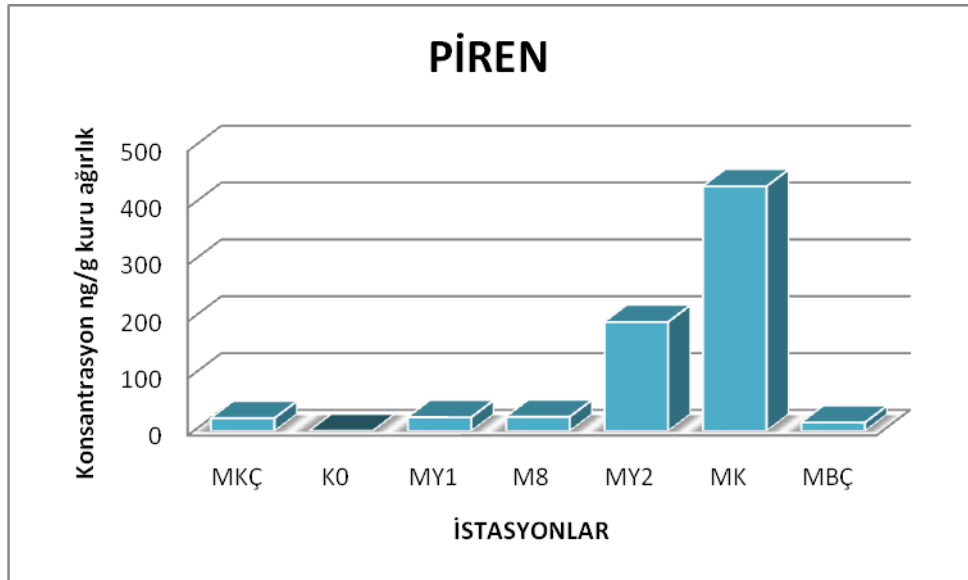
Şekil 25. Antrasen konsantrasyonlarının istasyonlara göre dağılımı

Floranten konsantrasyonları  $13,5 \text{ ng.g}^{-1}$  ile  $1702,6 \text{ ng.g}^{-1}$  arasında değişmektedir. Floranten konsantrasyonları incelendiğinde en yüksek değerin MK bölgesinde olduğu görülmektedir.



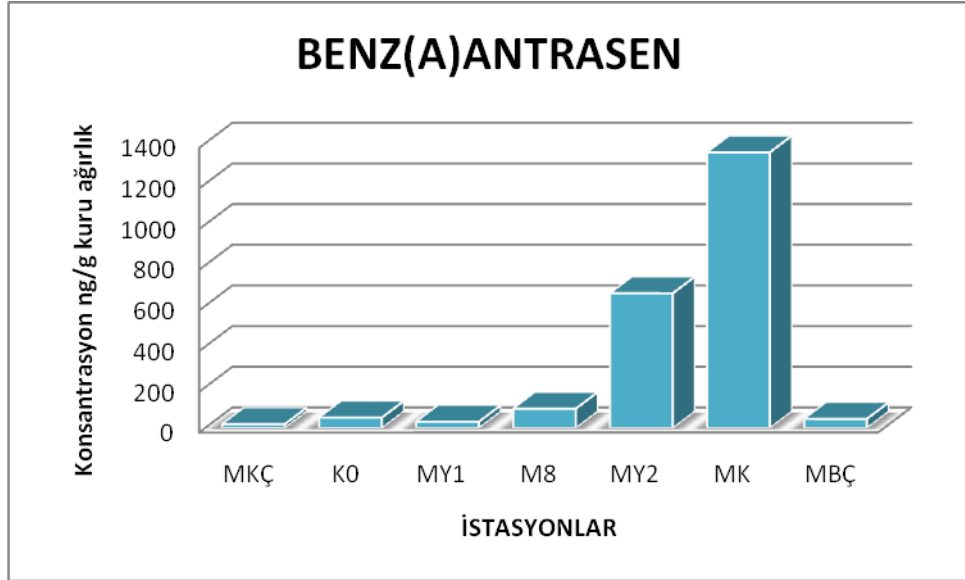
Şekil 26. Floranten konsantrasyonlarının istasyonlara göre dağılımı

Piren konsantrasyonları  $14,7 \text{ ng.g}^{-1}$  ile  $430,2 \text{ ng.g}^{-1}$  arasında değişmektedir. Piren konsantrasyonları incelendiğinde en yüksek değerin MK bölgesinde olduğu görülmektedir.



Şekil 27. Piren konsantrasyonlarının istasyonlara göre dağılımı

Benz(a)antrasen konsantrasyonları  $19 \text{ ng.g}^{-1}$  ile  $1355,4 \text{ ng.g}^{-1}$  arasında değişmektedir. Asenaftilen konsantrasyonları incelendiğinde en yüksek değerin MY2 bölgesinde olduğu görülmektedir.



Şekil 28. Benz(a)antrasen konsantrasyonlarının istasyonlara göre dağılımı

### 5.3. Yüzey Sedimentlerinde Pestisit Konsantrasyonları

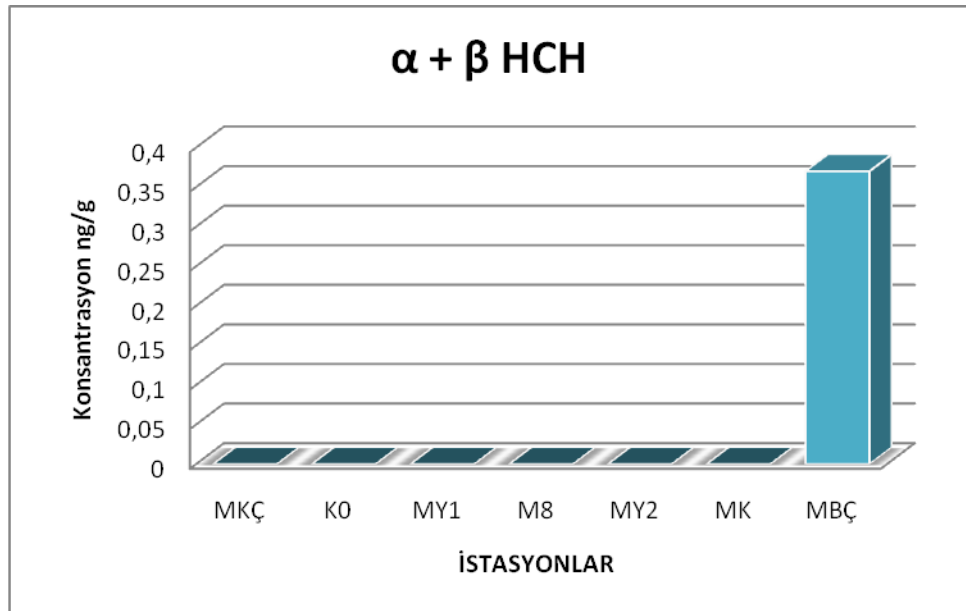
Pestisit konsantrasyonları incelendiğinde yüksek konsantrasyon değerlerinin DDT' nin yan ürünleri olan DDD ve DDE moleküllerinde olduğu görülmektedir. DDT'nin yapısında bulunan aromatik halka ve klor, dokularda enzimatik işlemlerle uzaklaştırılmalarını zorlaştırır. DDT yavaş bir şekilde biyotransformasyona uğrar; hem enzimatik hem de enzimatik olmayan yollarla deklorinizasyona uğrayarak diklorodifenildikloroetilen (DDE) metabolitine dönüşür. Diğer yandan redüksiyon ve oksidasyon reaksiyonları ile diklorodifenildikloroetan (DDD) molekülüne dönüşür.

Tablo 10. Pestisit konsantrasyonları dağılımı (ng.g<sup>-1</sup>)

İSTASYON	T. HCH	β END.	4'4 DDD	2'4 DDD	α END.	ENR.	2'4 DDE	4'4 DDE
MKÇ	-	-	2,75	0,50	-	-	4,53	5,96
K0	-	-	3,48	1,14	-	-	6,65	4,83
MY1	-	-	4,34	3,43	-	-	2,70	4,22
M8	-	-	5,03	7,12	-	-	3,81	6,24
MY2	-	-	5,46	1,94	-	-	3,23	1,92
MK	-	-	4,76	2,38	1,83	0,79	3,23	4,93
MBC	0,37	-	2,72	0,33	-	-	0,94	0,44

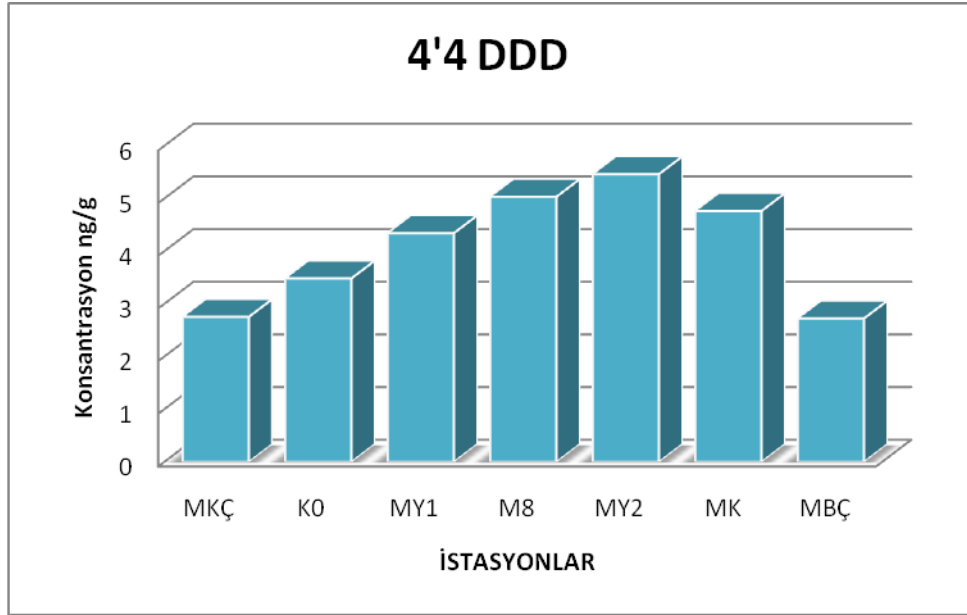
- : Aletin dedeksiyon limitlerinin altındadır.

Sediment örneklerinden yalnız MBC istasyonuna ait örnekte hegzaklorobenzen (HCH) pestisit molekülüne rastlanmıştır. Bu molekülün konsantrasyonu ise 0,37 ng.g<sup>-1</sup> olarak ölçülmüştür (Tablo 10). HCH molekülünün izomerleri deklorinizasyon, glutasyon, konjugasyon ve aromatik halka hidroksilasyonu ile vücuttan atılabilir fenolik ürünlere dönüşebilirler. Bu nedenle sediment ortamında daha az rastlandığı düşünülmektedir.



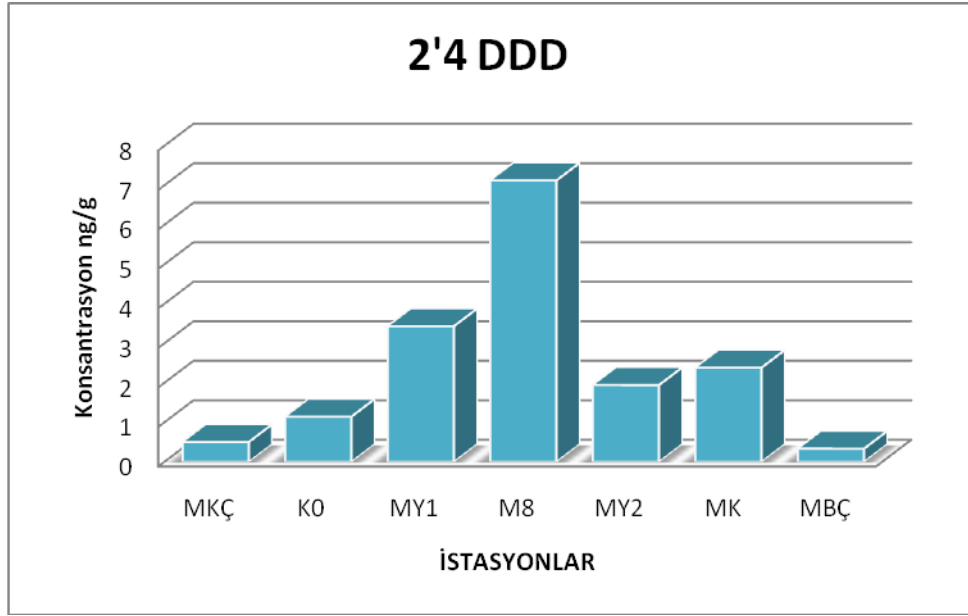
Şekil 29. α + β HCH konsantrasyonunun istasyonlara göre dağılımı

DDT'nin yan ürünlerinden 4'4 DDD molekülüne her istasyonda rastlanmıştır. Konsantrasyon  $2,72 \text{ ng.g}^{-1}$  ile  $5,46 \text{ ng.g}^{-1}$  arasında değişmektedir. En yüksek değer MY2 istasyonunda yani Tuzla bölgesindeyken en düşük değer MKÇ istasyonunda yani Küçükçekmece bölgesinde ölçülmüştür.



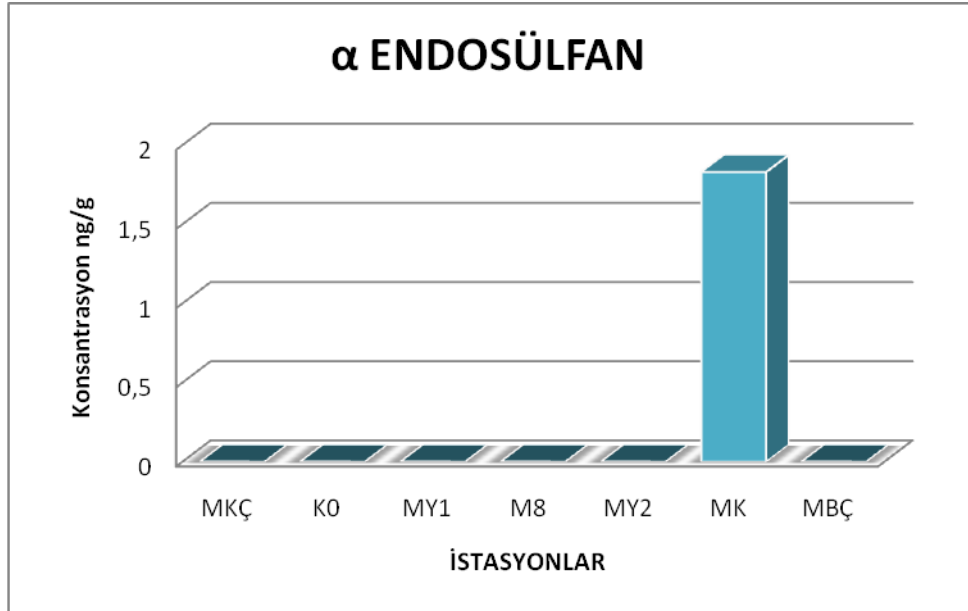
Şekil 30. 4'4 DDD konsantrasyonunun istasyonlara göre dağılımı

DDT'nin metabolitlerinden 2'4 DDD molekülüne her istasyonda rastlanmıştır. Konsantrasyon  $0,33 \text{ ng.g}^{-1}$  ile  $7,12 \text{ ng.g}^{-1}$  arasında değişmektedir. En yüksek değer M8 istasyonunda yani Boğaz'ın Marmara girişi bölgesindeyken en düşük değer MBÇ istasyonunda yani Küçükçekmece bölgesinde ölçülmüştür.



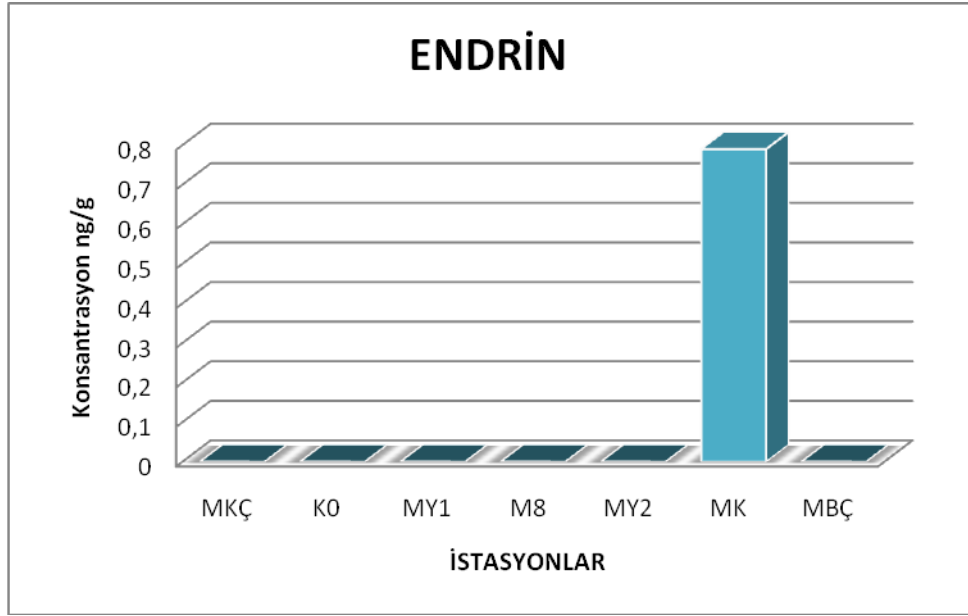
Şekil 31. 2'4 DDD konsantrasyonunun istasyonlara göre dağılımı

Sediment örneklerinden yalnız MK istasyonuna ait örnekte  $\alpha$  Endosülfan molekülüne rastlanmıştır. Bu molekülün konsantrasyonu ise  $1,83 \text{ ng.g}^{-1}$  olarak ölçülmüştür.



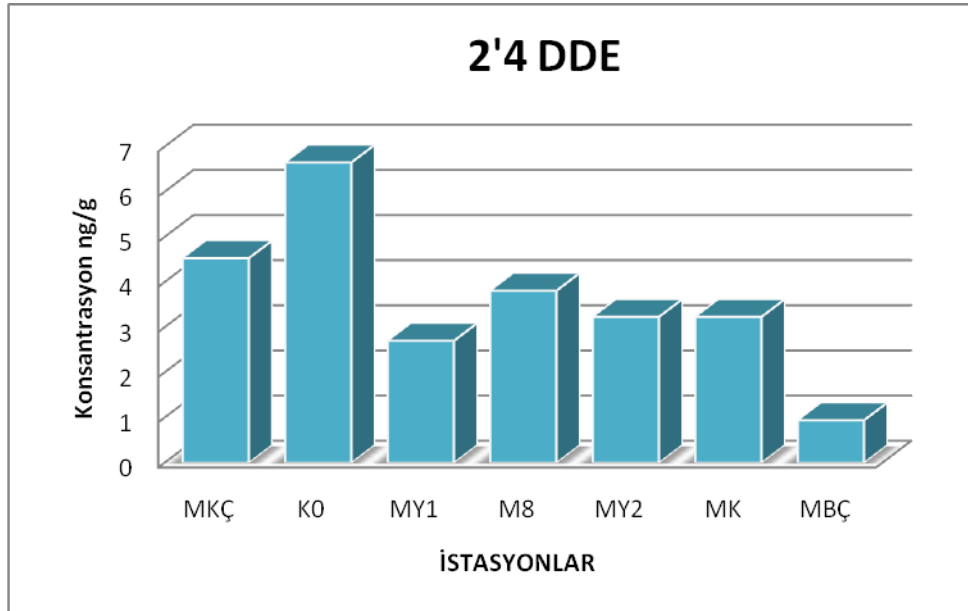
Şekil 32.  $\alpha$  Endosülfan konsantrasyonunun istasyonlara göre dağılımı

Sediment örneklerinden yalnız MK istasyonuna ait örnekte endrin molekülüne rastlanmıştır. Bu molekülün konsantrasyonu ise  $0,79 \text{ ng.g}^{-1}$  olarak ölçülmüştür.



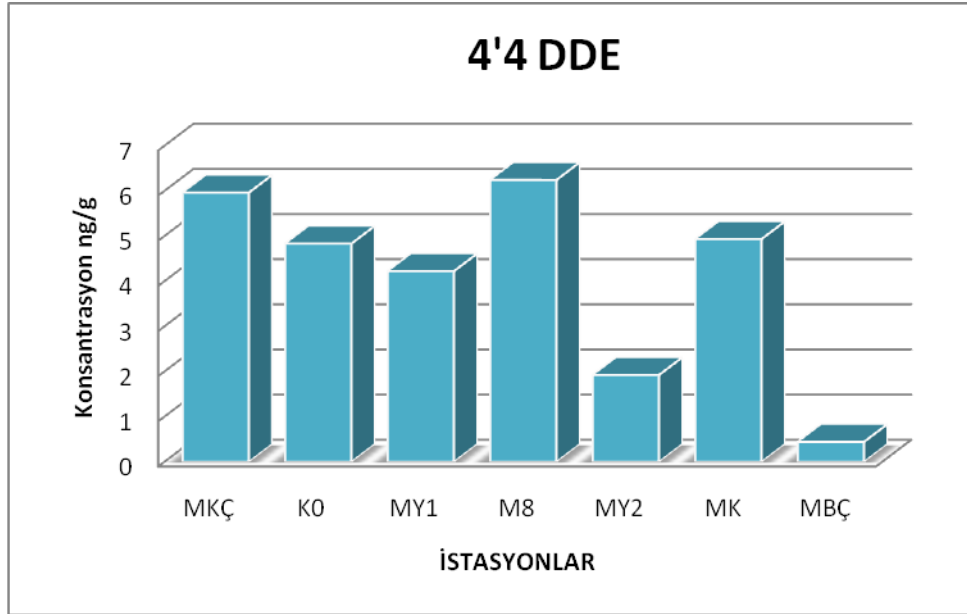
Şekil 33. Endrin konsantrasyonunun istasyonlara göre dağılımı

DDT'nin metabolitlerinden 2'4 DDE molekülüne her istasyonda rastlanmıştır. Konsantrasyon  $0,09 \text{ ng.g}^{-1}$  ile  $6,65 \text{ ng.g}^{-1}$  arasında değişmektedir. En yüksek değer K0 istasyonunda yani Boğaz'ın Karadeniz girişi bölgesindeyken en düşük değer MBÇ istasyonunda yani Küçükçekmece bölgesinde ölçülmüştür.



Şekil 34. 2'4 DDE konsantrasyonunun istasyonlara göre dağılımı

DDT'nin metabolitlerinden 4'4 DDE molekülünün konsantrasyonu  $0,44 \text{ ng.g}^{-1}$  ile  $6,24 \text{ ng.g}^{-1}$  arasında değişmektedir. En yüksek değer M8 istasyonunda yani Boğaz'ın Marmara girişi bölgesindeyken en düşük değer MBC istasyonunda yani Küçükçekmece bölgesinde ölçülmüştür.

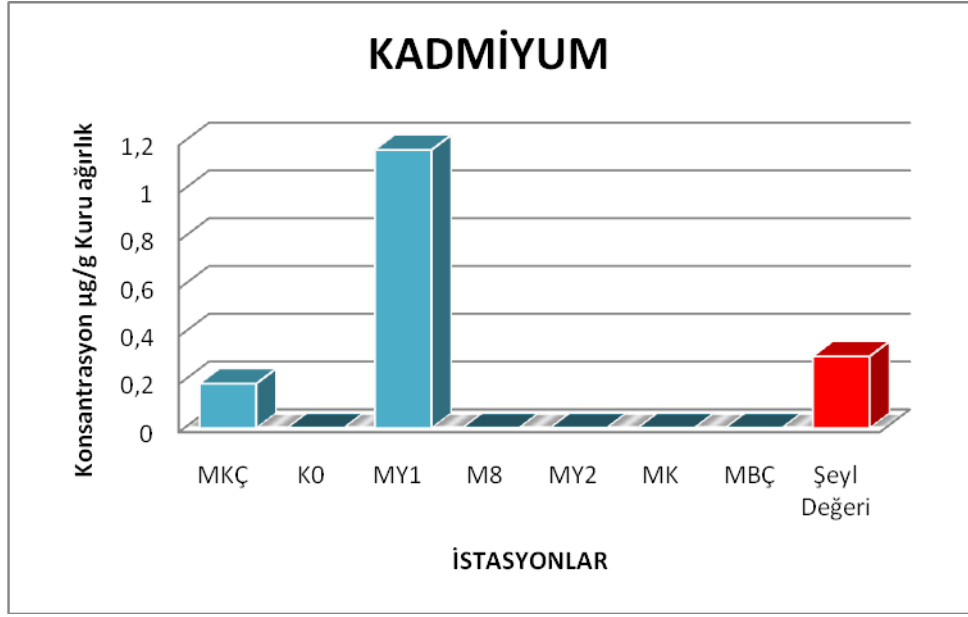


Şekil 35. 4'4 DDE konsantrasyonunun istasyonlara göre dağılımı

#### 5.4. Yüzey Sedimentlerinde Metal Konsantrasyonları

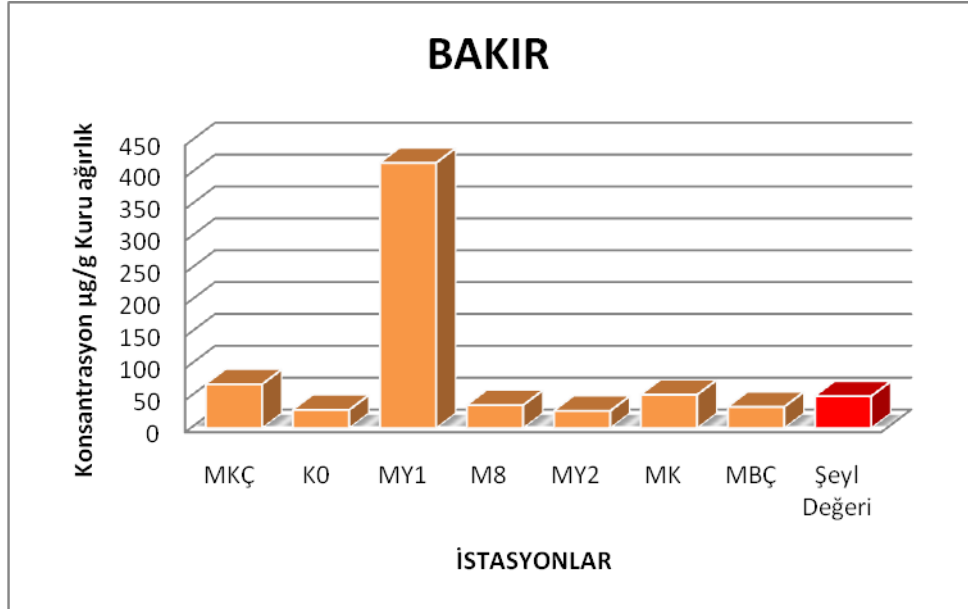
Sediment örneklerindeki kadmiyum metalinin konsantrasyonu  $0,18 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$  ile  $1,16 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$  arasında değişmektedir. En yüksek değer MY1 istasyonunda görülmüştür ki bu değer şeyl ortalamasının yaklaşık dört katına denktir. Burada şeyl ortalaması Krauskopf tarafından yapılan şeyl alanı olan kıyıda 200 m açığa kadar sahayı kapsayan alandaki metal değerleri ölçüt alınarak belirlenmiştir (Algan v.d, 2004).





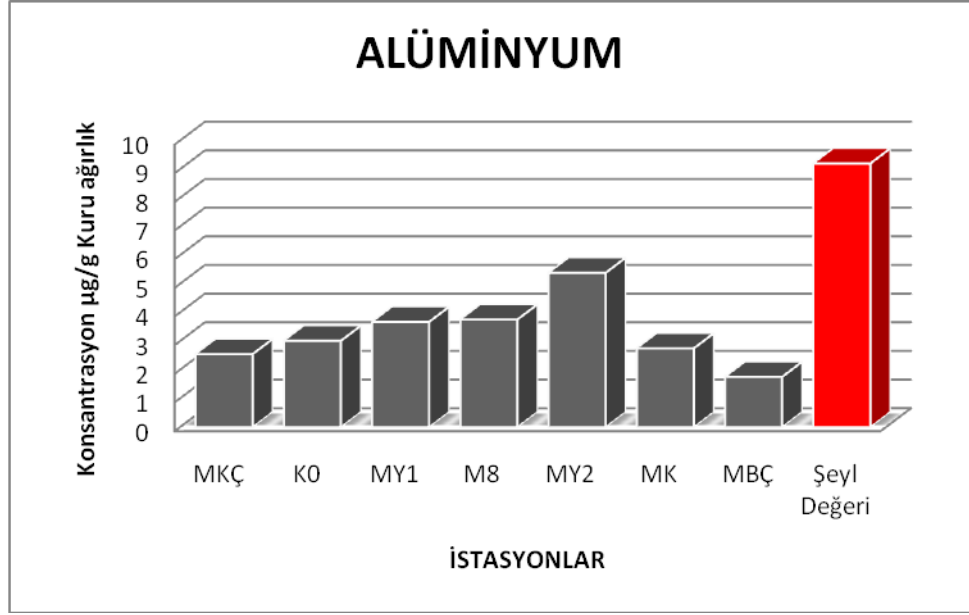
Şekil 36. Yüze sedimentlerinde toplam Cd dağılımı

Yüze sedimentlerinde bakır değerleri incelendiğinde konsantrasyon  $416,1 \mu\text{g.g}^{-1}$  ile  $26,95 \mu\text{g.g}^{-1}$  arasında değişmektedir. En yüksek değere MY1 istasyonunda rastlanırken en düşük değer ise MY2 istasyonudur. Bu bölgeler sırasıyla Tuzla giriş ve çıkış bölgelerini göstermektedir. Şeyl ortalamasının üzerinde üç farklı istasyon vardır.



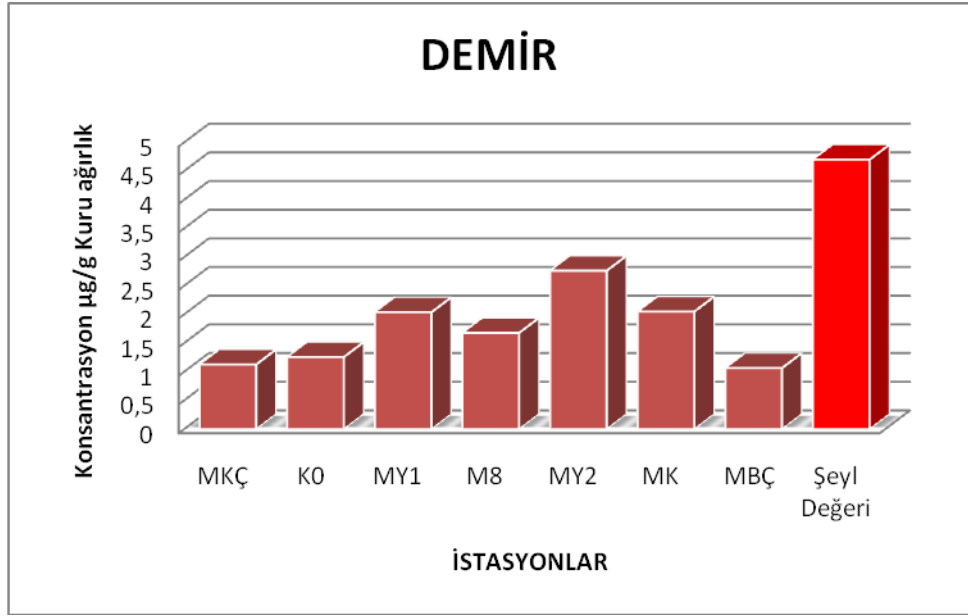
Şekil 37. Yüze sedimentlerinde toplam Cu dağılımı

Alüminyum konsantrasyonları %1,74 - 5,38 arasında değişmektedir. En yüksek konsantrasyon değeri MY2 istasyonunda görülürken en düşük değer MBC istasyonunda yani Büyükçekmece bölgesinde görülmüştür. Tüm örneklerde ölçülen değerler şeyl ortalamasının altında tespit edilmiştir.



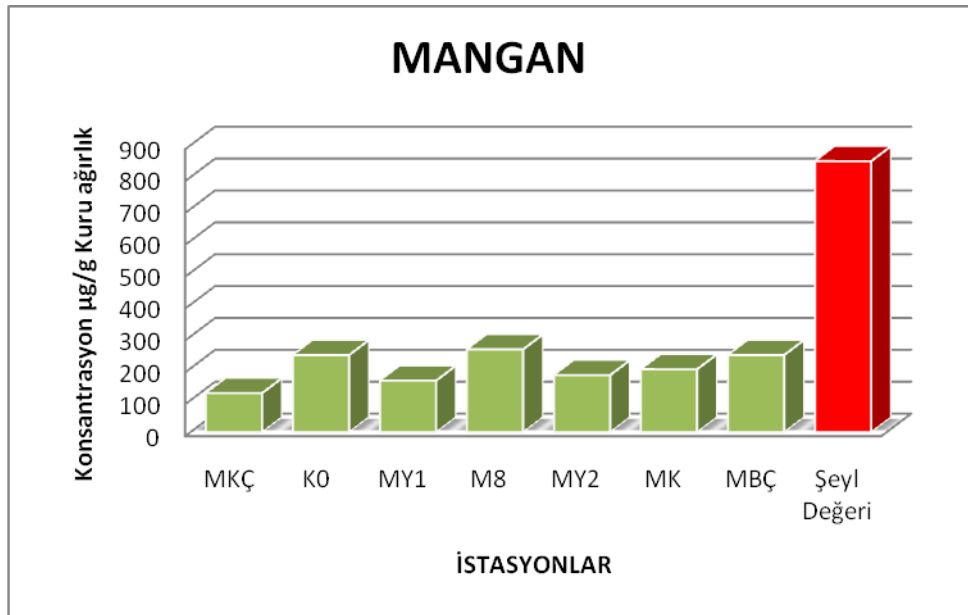
Şekil 38. Yüze sedimentlerinde toplam Al dağılımı

Demir konsantrasyonları %1,06 - 2,76 arasında değişmektedir. En yüksek konsantrasyon değeri MY2 istasyonunda görülürken en düşük değer MBC istasyonunda yani Büyükçekmece bölgesinde görülmüştür. Tüm örneklerde ölçülen değerler şeyl ortalamasının altında tespit edilmiştir.



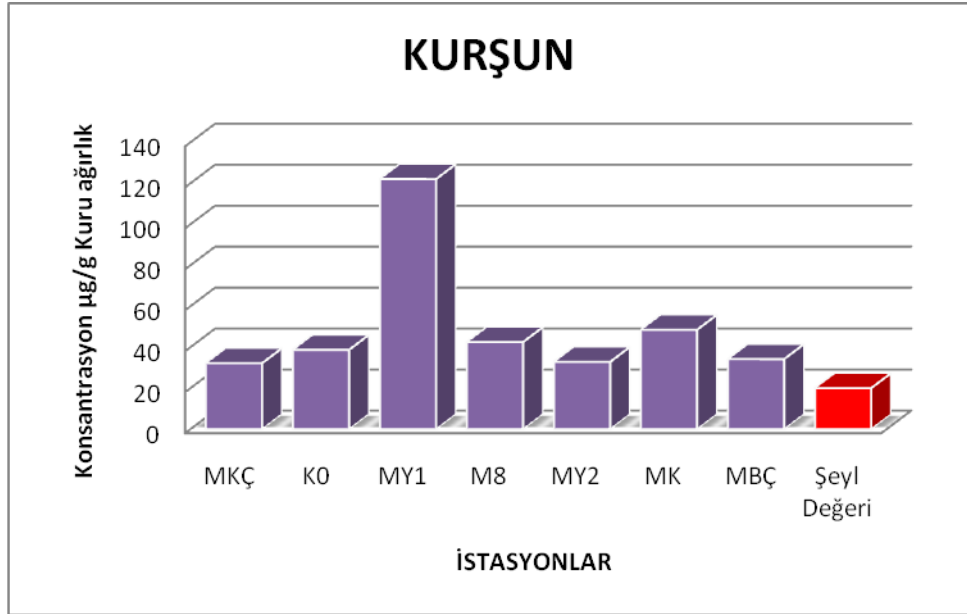
Şekil 39. Yüzey sedimentlerinde toplam Fe dağılımı

Sediment örneklerinde mangan konsantrasyonları  $122,2 \mu\text{g.g}^{-1}$  ile  $241,7 \mu\text{g.g}^{-1}$  arasında değişmektedir. En yüksek konsantrasyon değeri K0 ve MBÇ istasyonunda yani Boğaz'm Karadeniz girişi ve Büyükçekmece bölgesinde görülürken en düşük değer MKÇ istasyonunda yani Küçükçekmece bölgesinde görülmüştür. Tüm örneklerde ölçülen değerler şeyl ortalamasının altında tespit edilmiştir.



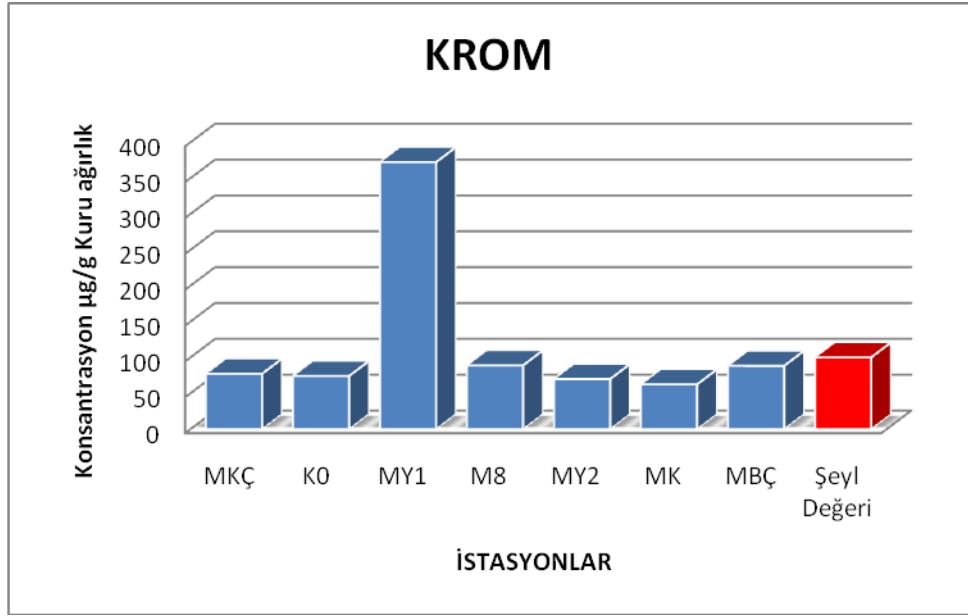
Şekil 40. Yüzey sedimentlerinde toplam Mn dağılımı

Kurşun konsantrasyonları  $32,1 \mu\text{g.g}^{-1}$  ile  $122,1 \mu\text{g.g}^{-1}$  arasında değişmektedir. En yüksek konsantrasyon değeri MY1 istasyonunda görülürken en düşük değer MKÇ istasyonunda yani Küçükçekmece bölgesinde görülmüştür. Tüm örneklerde ölçülen değerler şeyl ortalamasının üzerinde tespit edilmiştir.



Şekil 41. Yüzey sedimentlerinde toplam Pb dağılımı

Krom konsantrasyonları  $62,4 \mu\text{g.g}^{-1}$  ile  $372,2 \mu\text{g.g}^{-1}$  arasında değişmektedir. En yüksek konsantrasyon değeri MY1 istasyonunda görülürken en düşük değer MK istasyonunda yani Büyükçekmece bölgesinde görülmüştür. Şeyl ortalamasının üzerinde bir değere yalnız MY1 istasyonundan alınan örnekten elde edilen sonuçta rastlanmıştır.



Şekil 42. Yüzev sedimentlerinde toplam Cr dağılımı

Tablo 11. PAH ve pestisit konsantrasyonlarının birbiriyle korelasyonu

	NAFTALEN	ASENAFTİLEN	ASENAFTEN	FENANTREN	ANTRASEN	FLORANTEN	PİREN	BENZ(a) ANTRASEN
<b>TOPLAM HCH</b>	X	X	X	X	X	X	X	X
<b>β END.</b>	X	X	X	X	X	X	X	X
<b>4'4 DDD</b>	<b>0.76</b>	<b>0.76</b>	<b>0.75</b>	0.07	0.03	0.05	<b>0.63</b>	0.07
<b>2'4 DDD</b>	0.29	0.29	0.31	0.004	0.0005	0.002	0.15	0.002
<b>α END.</b>	X	X	X	X	X	X	X	X
<b>ENDRIN</b>	X	X	X	X	X	X	X	X
<b>2'4 DDE</b>	0.31	0.31	0.32	0.01	0.0002	0.006	0.21	0.008
<b>4'4 DDE</b>	0.37	0.37	0.38	0.03	0.007	0.02	0.28	0.02

Tablo 12. PAH konsantrasyonlarının birbiriyle korelasyonu

	NAFTALEN	ASENAFTİLEN	ASENAFTEN	FENANTREN	ANTRASEN	FLORANTEN	PİREN	BENZ(a) ANTRASEN
NAFTALEN	1.00	<b>0.99</b>	-0.23	<b>0.95</b>	0.22	<b>0.97</b>	<b>0.91</b>	<b>0.89</b>
ASENAFTİLEN		1.00	-0.19	<b>0.96</b>	0.21	<b>0.97</b>	<b>0.90</b>	<b>0.88</b>
ASENAFTEN			1.00	0.21	0.14	0.21	0.23	0.25
FENANTREN				1.00	0.35	<b>0.99</b>	<b>0.97</b>	<b>0.96</b>
ANTRASEN					1.00	0.21	0.23	0.25
FLORANTEN						1.00	<b>0.97</b>	<b>0.95</b>
PİREN							1.00	0.25
BENZ(a) ANTRASEN								1.00
TOC	0	-0.001	-0.15	0.01	<b>0.68</b>	0.009	0.06	0.08
TIC	0.01	0.006	-0.13	0.03	<b>0.53</b>	0.03	0.11	0.11
TON	0	-0.0005	-0.30	0.01	<b>0.64</b>	0.009	0.04	0.08
TIN	0.05	0.02	-0.43	0.04	0.37	0.05	0.10	0.13
TN	0.01	0.004	-0.41	0.02	<b>0.57</b>	0.03	0.08	0.12
TC	0.0009	0	-0.15	0.01	<b>0.70</b>	0.01	0.07	0.09

Tablo 13. Pestisit konsantrasyonlarının birbiriyle korelasyonu

	TOPLAM HCH	$\beta$ END.	4'4 DDD	2'4 DDD	$\alpha$ END.	ENDRİN	2'4 DDE	4'4 DDE
TOPLAM HCH	1.00	X	X	X	X	X	X	X
$\beta$ END.		1.00	X	X	X	X	X	X
4'4 DDD			1.00	0.43	X	X	0.01	0.01
2'4 DDD				1.00	X	X	0.01	0.22
$\alpha$ END.					1.00	X	X	X
ENDRİN						1.00	X	X
2'4 DDE							1.00	0.48
4'4 DDE								1.00
TOC	X	X	<b>0.72</b>	0.28	X	X	0.28	0.33
TIC	X	X	<b>0.72</b>	0.28	X	X	0.28	0.34
TON	X	X	<b>0.71</b>	0.29	X	X	0.28	0.33
TIN	X	X	<b>0.72</b>	0.29	X	X	0.28	0.34
TN	X	X	<b>0.71</b>	0.29	X	X	0.28	0.34
TC	X	X	<b>0.72</b>	0.28	X	X	0.27	0.34



Tablo 14. Metal sonuçlarının birbirleriyle korelasyonu

	<b>Cd</b>	<b>Al</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Pb</b>	<b>Cr</b>	<b>TOC</b>	<b>TIC</b>	<b>TON</b>	<b>TIN</b>	<b>TC</b>	<b>TN</b>
<b>Cd</b>	1.00	0.007	<b>0.91</b>	0.004	-0.22	<b>0.78</b>	<b>0.90</b>						
<b>Al</b>		1.00	0.01	<b>0.73</b>	-0.01	0.01	0.02						
<b>Cu</b>			1.00	0.04	-0.16	<b>0.95</b>	<b>0.98</b>						
<b>Fe</b>				1.00	-0.04	0.06	0.05						
<b>Mn</b>					1.00	-0.07	-0.11						
<b>Pb</b>						1.00	<b>0.96</b>						
<b>Cr</b>							1.00						
<b>TOC</b>	0.48	-0.01	0.26	-0.54	0.21	0.41	-0.02	1.00	0.61	<b>0.87</b>	0.64	<b>0.98</b>	<b>0.86</b>
<b>TIC</b>	<b>0.62</b>	0.06	0.08	-0.16	0.00001	0.48	-0.06		1.00	0.40	0.49	0.73	0.51
<b>TON</b>	0.50	<b>0.59</b>	-0.18	-0.55	-0.58	-0.36	-0.11			1.00	0.56	<b>0.82</b>	<b>0.88</b>
<b>TIN</b>	0.47	0.60	-0.18	<b>0.68</b>	-0.58	-0.38	-0.11				1.00	0.65	<b>0.86</b>
<b>TC</b>	<b>0.55</b>	-0.16	0.41	-0.25	0.39	0.51	-0.006					1.00	<b>0.84</b>
<b>TN</b>	0.53	0.59	-0.15	0.65	-0.56	-0.23	-0.11						1.00

Tablo 15. PAH ve pestisit moleküllerinin metaller ile korelasyonu

	<b>Cd</b>	<b>Al</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Pb</b>	<b>Cr</b>
<b>NAFTALEN</b>	-0.20	-0.002	-0.03	0.13	0.0007	-0.006	-0.05
<b>ASENAFTİLEN</b>	-0.18	-0.005	-0.03	0.12	0	-0.003	-0.04
<b>ASENAFTEN</b>	<b>0.66</b>	-0.11	0.56	-0.08	-0.02	0.47	0.57
<b>FENANTREN</b>	-0.19	0.001	-0.03	0.21	-0.007	-0.009	-0.05
<b>ANTRASEN</b>	-0.11	0.44	-0.06	0.69	-0.04	-0.05	-0.05
<b>FLORANTEN</b>	-0.2	0.0008	-0.04	0.20	-0.003	-0.009	-0.05
<b>PİREN</b>	-0.17	0.02	-0.03	0.31	-0.01	-0.01	-0.06
<b>BENZ(a) ANTRASEN</b>	-0.21	0.03	-0.05	0.33	-0.01	-0.01	-0.06
<b>TOPLAM HCH</b>	X	X	X	X	X	X	X
<b>β END.</b>	X	X	X	X	X	X	X
<b>4'4 DDD</b>	-0.01	<b>0.67</b>	0.004	<b>0.80</b>	0.01	0.03	0.01
<b>2'4 DDD</b>	0.003	0.16	0.02	0.09	0.13	0.07	0.03
<b>α END.</b>	X	X	X	X	X	X	X
<b>ENDRIN</b>	X	X	X	X	X	X	X
<b>2'4 DDE</b>	-0.02	0.04	0.02	-0.004	-0.003	-0.02	-0.02
<b>4'4 DDE</b>	0.0007	0	0.006	-0.01	-0.02	0.01	0.0008

## VI. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

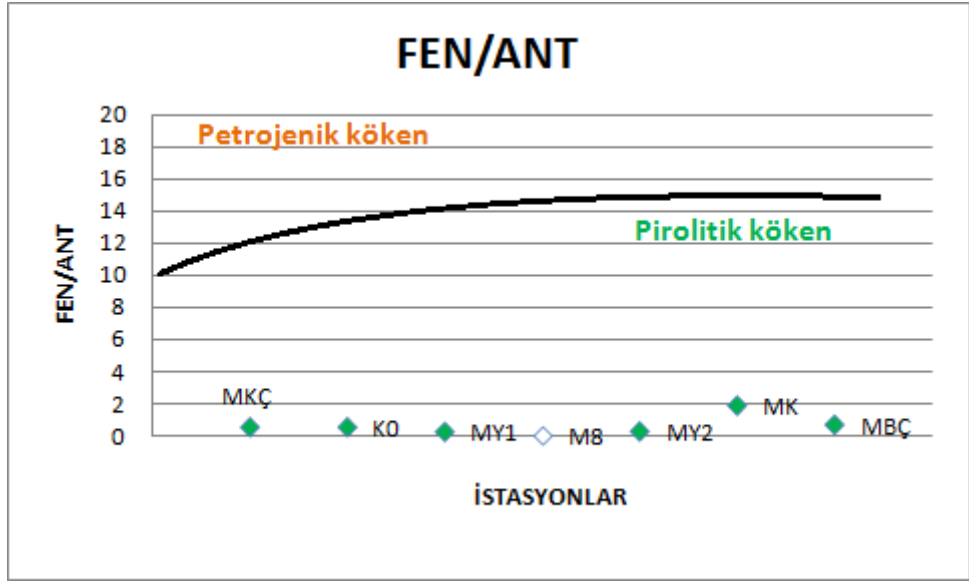
### 6.1. Yüzey sedimentlerinde Poliaromatik Hidrokarbonlar

Çalışma alanındaki en yüksek ve en düşük değerlerin ölçüldüğü noktalar sırasıyla MK ve MKÇ istasyonlarıdır. Burada MK istasyonu Moda koyu yakınlarında olup bir deşarj noktasına oldukça yakın bulunmaktadır. MKÇ istasyonu ise Küçük Çekmece kıyısında bulunmaktadır ve burada ölçülen değerler diğer istasyonlara göre daha düşük düzeydedir.

Tablo 16. Yüzey sedimentlerinde PAH kaynak verileri

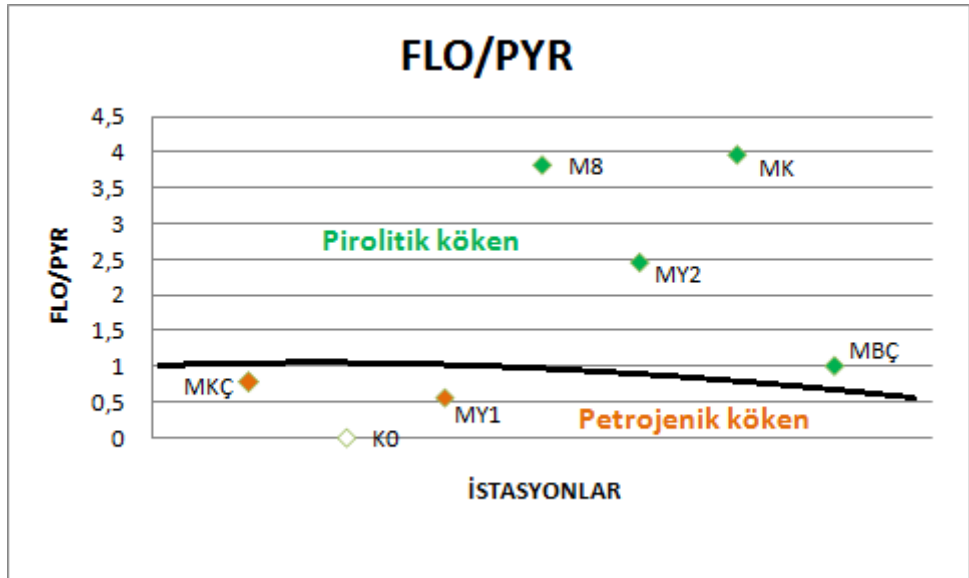
	FEN/ANT	FLO/PYR	(FEN/ANT)/(FLO/PYR)
<b>MKÇ</b>	0,547	0,773	0,707
<b>K0</b>	0,546	-	-
<b>MY1</b>	0,265	0,560	0,473
<b>M8</b>	-	3,814	-
<b>MY2</b>	0,299	2,455	0,121
<b>MK</b>	1,856	3,957	0,469
<b>MBC</b>	0,698	1,013	0,689

PAH moleküllerinin analizi sonucunda bazı moleküllerin oranlarına bağlı olarak bu organik kirleticilerin kaynağının tayini yapılmıştır ve bu oran da Tablo 16'da görülmektedir. FEN/ANT oranına göre bu değerlerin 10'dan küçük olması kirliliğin pirolitik kökenli olduğu, 15'den büyük olması ise petrojenik kökenli olduğunu göstermektedir. Buna göre FEN/ANT oranından herbir PAH molekülünün pirolitik kökenli olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum Şekil 43'de grafik üzerinde gösterilmiştir.

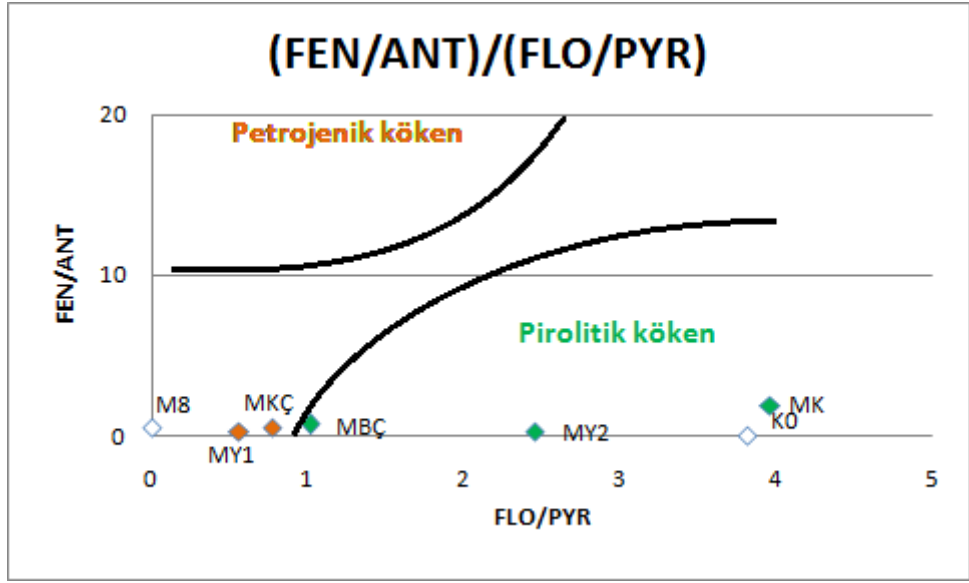


Şekil 43. Yüzey sedimentlerinde Fen/Ant oranları

FLO/PYR oranının ise 1'den büyük olması pirolitik kökeni, 1'den küçük olması petrojenik kökeni göstermektedir. Bu duruma göre M8 ve MBÇ bölgelerindeki kirliliğin petrojenik kaynaklı olduğu sonucu doğmaktadır. Diğer istasyonlarda ise FLO/PYR oranının 1'den büyük olmasından dolayı kaynağın pirolitik kökenli olduğu kanısına varılmaktadır (Şekil 44).

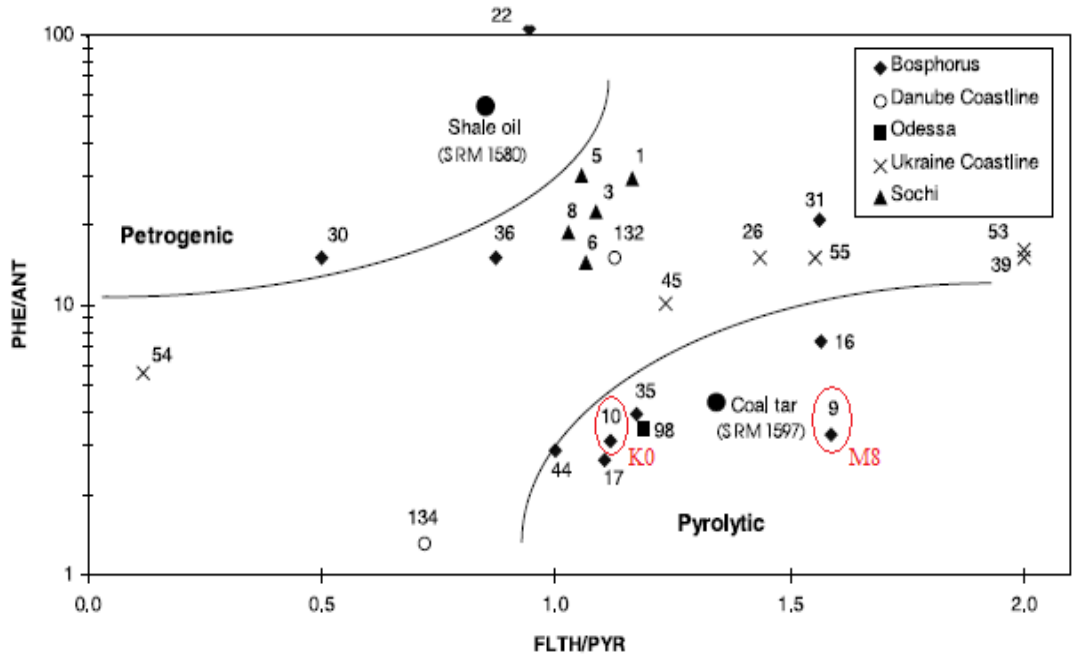


Şekil 44. Yüzey sedimentlerinde Flo/PyR oranları



Şekil 45. Yüze sedimentlerinde Fen/Ant karşı Flo/Pyr izomerik oranları

Fen/Ant değerinin Flo/Pyr değerine karşı izomerik oranı istasyonlara göre pirolitik ve petrojenik kaynaklı bölgeler hakkında bilgi vermektedir. Burada sadece MY1 ve MKÇ istasyonlarında hem petrojenik hem de pirolitik kökenin olabileceği ancak pirolitik kökenli kirliliğin daha baskın olduğu görülmektedir. MBC, MY2 ve MK istasyonlarında kirliliğin pirolitik kökenli olduğu görülmektedir (Şekil 45).



Şekil 46. Yüze sedimentlerinde (Fen/Ant)/(Flo/Pyr) izomerik oranları (Readman v.d, 2002)

Readman ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada Boğaz girişi ve çıkışından iki istasyon yer almaktadır. 9 ve 10 numaralı istasyonlar kendi çalışmamızdaki M8 ve K0 istasyonlarımıza yakın bir lokasyonda bulunmaktadır. Buradan elde edilen veriler karşılaştırıldığında her iki çalışmadaki istasyonlardaki kirliliğin pirolitik kaynaklı olduğu görülmektedir (Şekil 46).

PAH moleküllerinin birbiri arasındaki korelasyonlar incelendiğinde naftalenin asenaftilen, fenantren, floranten, piren ve benzo(a)antrasen arasındaki değer oldukça dikkat çekicidir (Tablo 12). Bu duruma bu moleküllerin yapısındaki temel birimin benzen molekülü olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Pestisitler arasındaki korelasyonun ise sadece 4'4 DDD ile naftalen, asenaftilen, asenaften ve piren arasında olduğu tespit edilmiştir (Tablo 11). Metallerle korelasyonunda ise sadece asenaftenin Cd, Cu ve Cr arasında bir korelasyon gösterdiği görülmüştür (Tablo 15).

## **6.2. Yüzey sedimentlerinde Pestisitler**

Çalışma alanındaki en yüksek ve en düşük değerlerin ölçüldüğü noktalar sırasıyla M8 ve MBÇ istasyonlarıdır. İstasyonlarda genel olarak ölçülen moleküller DDT'nin metabolitleri olan DDD ve DDE'dir. Genellikle bu moleküllerin konsantrasyonları yüksek ölçülmüştür ki bu durumun DDT'nin geçmiş yıllarda tarımda çok fazla kullanılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Pestisit moleküllerinin kendi aralarındaki korelasyon incelendiğinde DDD moleküllerinin arasında düşük bir korelasyon değeri olduğu görülmektedir (Tablo 13). Metaller ile aralarındaki korelasyon ise yalnızca 4'4 DDD ile Fe ve Al arasında görülmüştür (Tablo 15). Böyle bir sonuç için de bu metaller ve pestisitlerin karasal kaynaklı olması yorumu yapılabilir. Ayrıca DDD molekülünün toplam karbon ve azot değerleriyle de korelasyon gösterdiği tespit edilmiştir.

Fillmann ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen Karadeniz'in bazı kıyılarını ve İstanbul Boğazı girişi ve çıkışındaki istasyonlardan elde edilen verilere göre M8 ve K0 istasyonlarımızla yakın lokasyonlar karşılaştırıldığında DDT'nin metabolitleri olan DDD ve DDE moleküllerinin diğerlerine nazaran daha yoğun miktarda bulunduğu görülmektedir. Endrin ve HCH pestisitlerinin daha düşük konsantrasyon değerleri ölçüldüğü belirlenmiştir.

Sonuçlar, 80'li yıllarda kullanımı yasaklanan DDT'nin bozunma ürünlerinin halen varlığını sürdürdüğünü göstermektedir.

### **6.3. Yüzeysel sedimentlerde Metaller, Karbon ve Azot**

Yüzeysel sedimentlerinin jeokimyasal özelliği önceki yıllarda yapılan çalışmalarda hesaplanan tane boyu dağılımları gözönünde bulundurularak yorumlanmıştır (Algan v.d, 1999; Algan v.d, 2004). Ayrıca Al ile normalizasyon yapılarak tane boyu düzeltilmesi kullanılmıştır.

Balkıs ve Algan tarafından yapılan çalışmada elde edilen verilerle karşılaştırma yapıldığında yüzeysel sedimentlerinde Fe ve Mn değerlerinde azalma olduğu görülmüştür. Ancak Cu, Pb ve Cr içeriklerinde MY1 istasyonunda artış olduğu gözlemlenmiştir (Balkıs ve Algan, 2005).

Bu çalışmada Fe, Mn ve Al metallerinin yanında toksik olan metallere Pb, Cd, Cu ve Cr analizi yapılmıştır. MY1 istasyonu yüzeysel sedimentlerinde Cd, Cu, Pb ve Cr içerikleri şeyl ortalamasının oldukça üzerindedir (Krauskopf, 1979). Yüksek değerler yoğun karasal girdilerle ilişkilidir. Buna karşılık Al, Fe ve Mn içerikleri ise şeyl ortalamasının altındadır. Al ve Fe içeriklerinin düşük olması kaba taneli (çamur ve kum) olma özelliğinden kaynaklanmaktadır. Mn içeriklerinin 800 ppm'in (Krauskopf, 1979) altında olması ise ortamın anoksik özelliğinden kaynaklanmaktadır. Sedimentlerde mangan oksit ve hidroksitleri halinde çöken Mn(IV) iyonları anoksik koşullarda Mn(II)'ye indirgenerek çözünür ve sediment yüzeylerinden su kolonuna geçer. Sonuç olarak da sediment yüzeylerindeki Mn değerleri azalır. Çalışma sahasındaki yüksek organik karbon ve azot içerikleri de sedimentlerin anoksik özelliğini desteklemektedir.

Toplam karbon ve toplam azot içerikleri en yüksek değerlerde MY2 istasyonunda ölçülmüştür. Bu lokasyon yoğun olarak antropojenik (evsel ve endüstriyel) girdilerin etkisi altındadır. Çünkü İstanbul Büyükşehir Belediyesi'nin bu bölgede alt su deşarjı bulunmaktadır.

Metallerden elde edilen verilerle kendi aralarında, PAH ve pestisitlerle korelasyon değerleri incelenmiştir. Pestisitler ve PAH molekülleri arasındaki korelasyonlarda yalnız asenaften ve 4'4 DDD arasında bir değer belirlenmiştir. Metallerin kendi aralarındaki

korelasyonlar ise Cd ile Cu, Pb ve Cr arasında, Al ile Fe arasında, Cu ile Cr ve Pb arasında ve son olarak Pb ile Cr arasında yüksek korelasyon olduğu gözlemlenmiştir (Tablo 14).

Toplam organik karbonun toplam organik azot, toplam karbon ve toplam azot ile korelasyon gösterdiği görülmektedir. Toplam inorganik karbon sadece Cd ile bir korelasyon değerine sahiptir. Toplam organik azotun toplam karbon ve toplam azot ile korelasyon değeri vardır.

Sonuç olarak yüksek lisans tezi olarak yürütölen bu çalışmada;

- Yüzey sedimentlerinde PAH içerikleri bu bölgede HPLC yöntemiyle ilk defa çalışılmıştır.
- Pestisit içerikleri bu kapsamda PAH ve metal analizleri ile bir arada ilk defa incelenmiş olup, uzun yıllar önce kullanımı yasaklanan DDT'nin metabolitlerine rastlanılmasına dayanarak etkisinin halen sürdüğü vurgulanmıştır.
- Sediment jeokimyasına incelenmiş olup, önceki çalışmalarla karşılaştırılması yapılmıştır.

Çalışma sonunda elde edilen veriler bundan sonraki araştırmalara yukarıdaki bilgiler ışığında temel bir kaynak oluşturacaktır.



## KAYNAKÇA

ABE, K., MATSUNAGA, K. (1988): Mechanism controlling Cd and PO<sub>4</sub> concentration in Funka Bay , Japan. *Marine Chemistry*. 23, 145-152.

AKTEN, N. (2002): The Bosphorus: Factors contributing to marine casualties. *Turkish J. Marine Sciences*.8: 179-195.

ALBANIS, T. A., DANIS, T. G., KOURGIA, M. K. (1994): Transportation of pesticides in estuaries of the Axios, Loudias and Aliakmon rivers (Thermaikos Gulf), Greece. *he Science of the Total Environment*, 156, 11-22.

ALGAN, O., ÇAĞATAY, M. N., SARIKAYA, H. Z., BALKIS, N., SARI, E. (1999): Pollution monitoring using marine sediments: A case study on the Istanbul Metropolitan Area. *Tr. J. of Engineering and Environmental Science* 23: 39-48.

ALGAN, O., BALKIS, N., ÇAĞATAY, M. N., SARI, E. (2004): The sources of metal contents in the shelf sediments from the Marmara Sea, Turkey. *Environmental Geology*, 46: 932-950.

BALKIS, N., 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.)

ARTÜZ, M. L., (1991): Petrol Kirlenmesi Açısından Denizlerimizde Durum. *M.B.B. Natural Resources*. 12-1.

BALKIS, N. and 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.

BALLS, P. W. (1989): The partition of trace metals between dissolved and particulate phases in European coastal waters: a compilation of field data and comparison with laboratory studies. *Netherlands Journal of Sea Research*.23, 7-14.

BARRANCO, A., ALONSO-SALCES, R.M., BAKKALI, A., BERRUETA, L. A., GALLO, B., VICENTE, F., SAROBE, M. (2003): Solid-phase clean-up in the liquid chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils, *Journal of chromatography A*, 988, 33-40.

BAUMARD, P., BUDZINSKI, H., MCHIN, Q., GARRIGUES, P., BURGEOT, T., 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.

BAYKUT, F., AYDIN, A., BAYKUT, S. (1987): Çevre Koruma ve Korunma, Güney Matbaacılık Tic. Ltd. Şti. İst.

BEŞİKTEPE, Ş., ÖZSOY, E., ÜNLÜATA, Ü. (1993): Cycling of the Marmara Sea by the Dardanelles lower layer inflow. *Deep Sea Research I* Vol. 40 No:9 pp 1815-1838.

BOLDRIN, A., JURACK, M., MENEGAZZO VITTURO, L., RABITTI, S. RAMPAZZO, G. (1989): Geochemical considerations on trace element distributions in suspended matter and sediments at the river- sea interface, Adige River Mouth, northern Adriatic Sea. *Appl. Geochem.* 4, 409-421.

BURT, J. S., EBELL, G. F. (1995): Organic pollutants in mussels and sediments of the coastal waters off Perth, Western Australia. *Marine Pollution Bulletin* 30, 723–732.

CAMUSSO, M., GOLOSSI, S., VIGNATI, D. (2002): Assessment of river Po sediment quality by micropollutant analysis. *Water Research*, 36, 2491-2504.

CANYURT, M. A. (1994): Tarımda pestisit kullanımının su ürünleri üzerine etkileri-kıyı sorunları ve çevre sempozyumu. Belediye Yayınları, Kuşadası.

CHESTER, R. (1990): *Marine Geochemistry*. Unwin. Hyman Ltd, London.

CISCATO, C.H.P., GEBARA, A.B., SPINOSA, H.S. (2002): Pesticide residues in cow milk consumed in Sao Paulo city (Brazil). *Journal of Environmental Science and Health*, B37 (4), 323-330.

CLARK, J.B. (1992): *Marine Pollution*, Third Edition Clarendon Press OXFORD.

DUINKER, J. C., NOLTING, R.F. (1982): Dissolved copper, zinc and cadmium in the Southern Bight of the North Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 13, 93-96.

EPA (Environment Protection Agency), Standard Methods, 3620 B.

ERGİN M., SAYDAM C., BAŞTÜRK Ö., ERDEM E., 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.

FILLMANN, G., READMAN, J. W., TOLOSA, I., BARTOCCI, J., VILLENEUVE, J. P., CATTINI, C., MEE, L. D. (2002): Persistent organochlorine residues in sediments from the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*. 44, 122–133.

FİLİZ, N., (2005): Gediz ve Bakırçay Yüzey Sedimentlerinde Organoklorlu Pestisit Kalıntılarının Dağılımı. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir.

FOLGER, D. W. (1972): Texture and organic carbon content of bottom sediments in some estuaries of the United States. In: Environmental Framework of Coastal Plain Estuaries, Geological Society of America Memoir 133, (ed. B. W. Nelson), pp. 391-408.

FRÖSTNER, U., SALAMONS, W. (1980): Trace metal analysis on polluted sediments, Part 1: Assessment of sources and intensities. Environ. Technol. Lett, 1, 494-505.

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

GONG Z., WILKE B. M., ALEF, K, 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.

GÜLER, Ç., ÇOBANOĞLU, Z. (1997): *Pestisitler*. Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi No: 52.

GÜNDÜZ, T. (1994): Çevre sorunları. Bilge Yayıncılık, Ankara.

GÜNEY, E. (1992): Çevre sorunları. Hatiboğlu Yayınları, Ankara.

GÜVENÇ, D. (2008): Samsun Yöresinden Toplanan Çiğ Süt Örneklerinde Bazı Pestisit Kalıntılarının Araştırılması. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Samsun.

HEGGIE, D., KLINKHAMMER, CULLEN, D. (1987): Manganese and copper fluxes from continental margin sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 51,1059-1070.

HOROWITZ, A. ve ELRICK, K.A. (1987): The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. Applied chemistry, 2: 437-451.

IFREMER (1998): Reseau National d'Observation de la Qualite du Milieu Marin(RNO)

İDELİ, C. (2007): Bazı Gıda Maddeleri ve Bitkisel Yağlarda Poliaromatik Hidrokarbonların (PAH) Analizleri. Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Manisa.

İSTANBUL SU ve KANALİZASYON İDARESİ (İSKİ). (1999): İstanbul Su Temini, Kanalizasyon ve Drenaj, Atık su ve Uzaklaştırma Master Planı: Nihai Rapor, İstanbul Büyükşehir Belediyesi, İstanbul.

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

KAUNER, G. A., MARTIN, J. H. (1973): Seasonal variability of cadmium, copper, manganese, lead and zinc in water and phytoplankton in Monterey Bay, California. *Limnology and oceanography* 18, 597-604.

KAYA, S., BİLGİLİ, A. (2002): Pestisitler. *Veteriner Hekimliğinde Toksikoloji*. İkinci Baskı Editörler, Kaya, S., Pirinççi, İ., Bilgili, A. Medisan Yayınevi, Ankara, 385-535.

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

KORNHAUSER, AL., CLARK WA. (1995): Quantitative Forecast of Vessel Casualties Resulting from Additional Tanker Traffic through the Bosphorus, ALK Associates Inc. Report, Princeton, New Jersey.

KRAUSKOPF, K. B. (1956): Concentration of thirteen rare metals in sea water. *Geochimica Acta*, 9, 1-32.

KRAUSKOPF, K. B. (1979): Introduction Geochemistry. International series in the Earth and Planetary Science. Mc. Graw-Hill.

KREMLING, K. (1983): Trace metals fronts in European shelf waters. *Nature*. 303, 225-227.

KREMLING, K., HYDES, D. J. (1988): Summer distribution of dissolved Al, Cd, Co, Cu, Mn and Ni in surface waters around the British Isles. *Continental Research*. 8, 89-105.

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

LORING, D. H., ve RANTALA, T. (1992): Manuel for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-Science Reviews*, 32, 235–283.

MAJEWSKI, M. S. ve CAPEL, P. D. (1995): *Pesticides in the atmosphere—distribution, trends and governing factors*. Ann Arbor Press, Inc., Chelsea, Mich.

MARGARITI, M.G., TSAKALOF, A. K., TSATSAKIS, A. M. (2007): Analytical methods of biological monitoring for exposure to pesticides: recent update. *Therapeutic Drug Monitoring*, 29 (2), 150-163.

MARONI, M., COLOSIO, C., FERIOLI, A., FAIT, A. (2000): Biological monitoring of pesticide exposure: A review. Introduction. *Toxicology*, 7,143 (1), 1-118.

MARTIN, J. M., 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.

MORRIS, A. W. ( 1971): Trace metal variations in seawater of the Menai Straits caused by a bloom of *Phaeocystis* nature. 223, 427-428.

MORRIS, A.W. (1974): Seasonal variation of dissolved metals in inshore waters of the Menai straits. *Marine Bulletin*. 5, 54-59.

ÖZTÜRK B., ÖZTÜRK A. A., ALGAN N. (2001): Ship originated pollution in the Turkish Straits System Proceedings of the International Symposium on the Problems of Regional Seas May 12-14, İstanbul, Turkey, 86-93.

PENSADO, L., CASAIS, M. C., MEJUTO, M. C., 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.

POLAT, C., TUGRUL S. (1996): Chemical exchange between the Mediterranean and the Black Sea via the Turkish Straits. *Bulletin del'Institut oceanographique*, Monaco, no special 17, CIESM Science Series no 2, 167-186.

QUIROZ, R., POPP, P., URRUTIA, R., BAUER, C., ARANEDA, A., TREUTLER, H.C., 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., FILLMANN, G., TOLOSA, I., BARTOCCI, J., VILLENEUVE, J. P., CATINNI, C., MEE, L. D. (2002): Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*. 44, 48-62

SARIÖZ, K., NARLI, E. (2003): Assessment of manoeuvring performance of large tankers in restricted waterways: a real-time simulation approach *Ocean Engineering* 30 (12): 1535-1551.

SARRAZIN, L., DIANA, C., WAFO, E., PICHARD-LAGADEC, V., SCHEMBRI, T., MONOD, J. (2006): Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Marine, Brackish, and River Sediments by HPLC, Following Ultrasonic Extraction. V 29, Issue 1, p 69 – 85.

SICRE, M. A., MARTY, J. C., SALIOT, A., APARICIO, X., GRIMALT, J., ALBAIGES, J. (1987): Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the mediterranean sea: occurrence and origin. Atmosphere Environment 21, 2247–2259.

SKOOG, A. D., HOLLER, J., NIEMAN, T.A. (1997): Çeviri Editörleri, Kılıç, E., Köseoglu, F., Yılmaz, Enstrümental Analiz İlkeleri, Bilim yayımları.

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

STUMM, W., MORGAN, J. J. (1970): Aquatic Chemistry, Wiley Inter Science.

TAPPINA, A. D. , HYDES, D. J., BURTON, J. D., STATHAM, P. J. (1993): Concentration, distribution and seasonal variability of dissolved Cd, Co, Cu, Mn, Pb, Ni and Zn in the English Channel. Continental Shelf Research. Vol,13, 8/9, 996.

TAŞ, S., OKUŞ, E., ÜNLÜ, S., ALTIÖK H. (2010): 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 (Baskıda).

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

TCİB, (2007): Türkiye Cumhuriyeti İçişleri Bakanlığı.



TOLOSA, I., BAYONA, J. M., ALBAIGES, J. (1995): Spatial and temporal distribution, fluxes, and budgets of organochlorinated compounds in Northwest Mediterranean sediments. *Environmental Science & Technology*, 29, 2519-2527.

TOLUN, L., MARTENS, D., OKAY, O., 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 (2002): Regionally based assessment of persistent toxic substances. Mediterranean Regional Report.

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

WALKER, C. H., HOPKIN, S. P., SIBLY, R. M., PEAKALL, D. (2001): Principles of Ecotoxicology, Taylor and Francis, London.

WINDOM, H. J., WALLACE, G., SMITH, R., DUDEK, N., MAEDA, M., DULMAGE, R., STORTI, F. (1983): Behaviour of copper in South-eastern United States Estuaries. *Marine Chemistry*. 12, SH. 183-193.

WITT, G. (1995): Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic sea. *Marine Pollution Bulletin* 31, 237-248.

YAMASHITA, N., URUSHIGAWA, Y., MASUNAGA, S., WALASH, M., MIYAZAKI, A. (2000): Organochlorine pesticides in water; sediment and fish from the Nile River and Manzala Lake in Egypt. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 77, 289-303.

YEATS, P. A., SUNDBY, B., BEWERS, J. M. (1979): Manganese cycling in coastal waters. *Marine Chemistry* 8, 43-55.

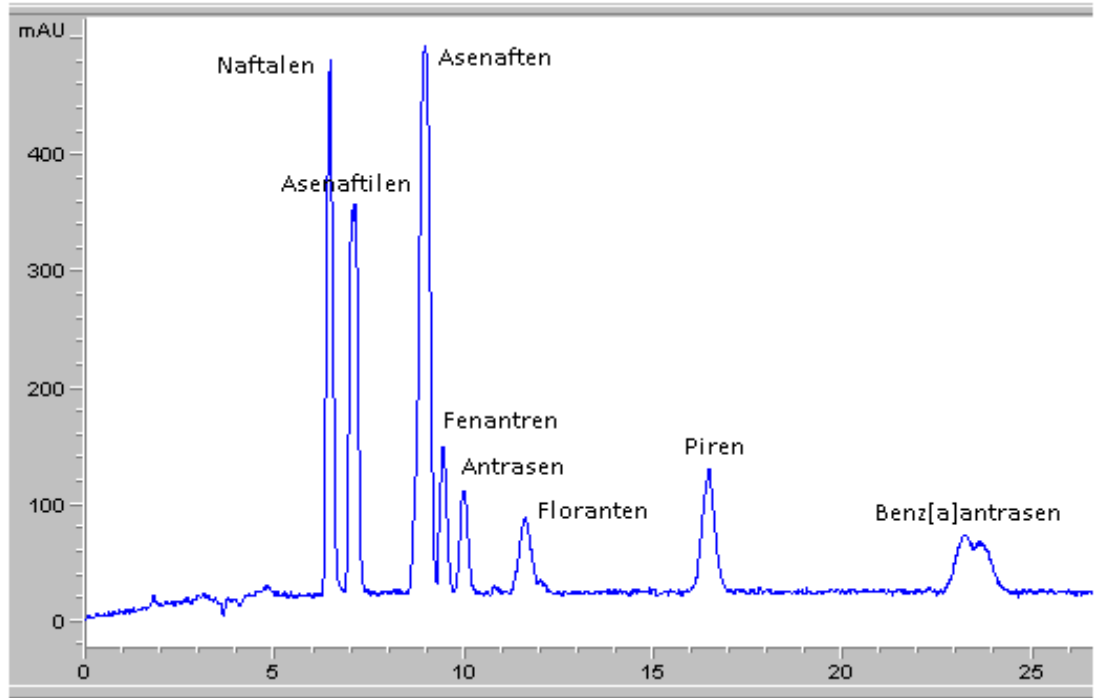
YILDIRIM, E. (2000): Tarımsal zararlılarla mücadele yöntemleri ve kullanılan ilaçlar. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Erzurum.

YÜCEL, Ü. (2007): Pestisitlerin insan ve çevre üzerine etkileri. Erişim: [<http://www.dogainsanisbirligidernegi.org.tr/makaleler/pestisitler.doc>] Erişim tarihi: 05.06.09.

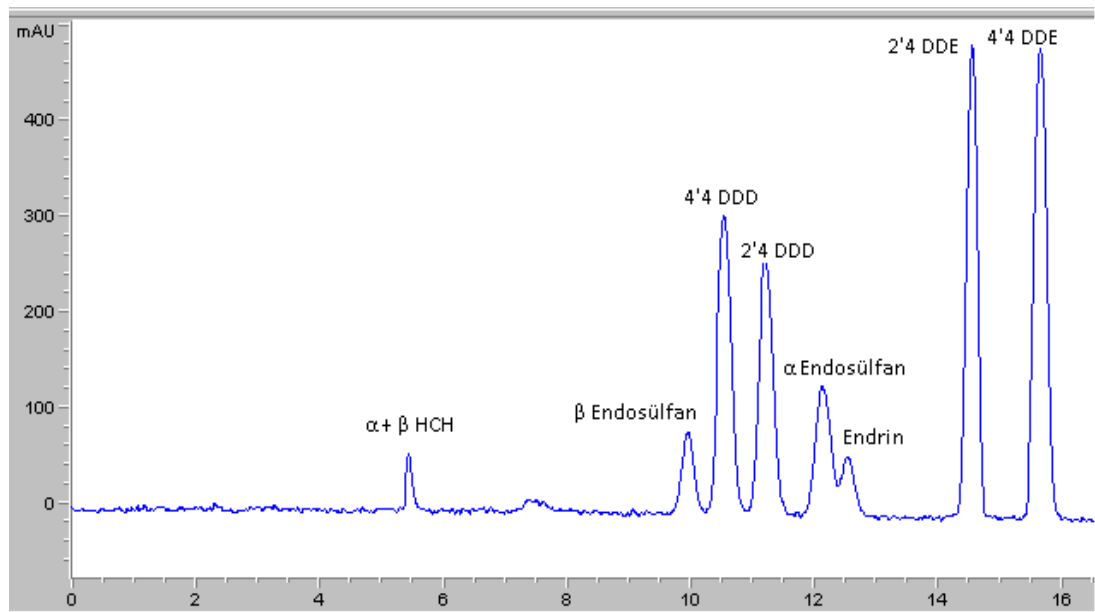
**EK**

## **PAH ve Pestisitlerin HPLC Kromotogramları**

PAH'a ait Kromotogram



Pestisite ait Kromotogram



## **ÖZGEÇMİŞ**

Doğum tarihi : 27.08.1987

Doğum Yeri : İstanbul

Lise : (2001-2004) Üsküdar Cumhuriyet Lisesi

Lisans : (2004-2008) Sakarya Üniversitesi Kimya