

**MERSİN KÖRFEZİ' NDE BARBUN BALIĞI' NDA  
(*Mullus barbatus*, L., 1758) VE SEDİMANLARDA İZ  
METALLER VE PETROL HİDROKARBON  
TÜREVLERİ**

**ŞEHMUS BAŞDUVAR**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SU ÜRÜNLERİ  
ANA BİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Danışman  
Prof. Dr. Özden BAŞTÜRK**

**MERSİN  
ARALIK – 2015**

Şehmus BAŞDUVAR tarafından Prof. Dr. Özden BAŞTÜRK danışmanlığında hazırlanan "Mersin Körfezi'nde Barbun Balığı'nda (Mullus barbatus, Linnaeus, 1758) ve Sedimanlarda İz Metaller ve Petrol Hidrokarbon Türevleri" başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Prof. Dr. Özden BAŞTÜRK

Doç. Dr. Mehmet Tahir ALP

Yrd. Doç. Dr. Mustafa YÜCEL

İmza  
İmza  
İmza

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu' nun 15./01./2016 tarih ve 2016-2/129 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Ayla ÇELİK  
Enstitü Müdürü



## MERSİN KÖRFEZİ' NDE BARBUN BALIĞI' NDA (*Mullus barbatus*, L., 1758) VE SEDİMANLARDA İZ METALLER VE PETROL HİDROKARBON TÜREVLERİ

Şehmus BAŞDUVAR

### ÖZ

Mersin Körfezi' nde Karataş, Seyhan, Tırtar ve Göksu bölgelerinden 2014 yılında sediman ve Barbun balığı (*Mullus barbatus*) örneklemeleri yapılmıştır. Alınan sediman ve balık örneklerinde petrol hidrokarbon türevleri (Alifatik ve Aromatik) ile iz metal (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn) kirliliği analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, sediman örneklerinde toplam karbon, toplam PAH ve tane boyu analizleri gerçekleştirilerek sonuçlar arasındaki ilişkiler irdelenmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar ile, aynı bölgede geçmiş yıllarda yapılan çalışmaların sonuçları trend analizleri için karşılaştırılmıştır. Araştırma bölgelerinin sahip olduğu kirlilik seviyelerinin zamansal değişimleri analiz edilmiş ve bölgesel dağılımlardaki benzerlik ve farklılıkların sebepleri ele alınmıştır. Ayrıca, çalışmadan elde edilen bulgular kullanılarak bölgesel kirliliğin kökeni araştırılmıştır. Metal kirliliğinin kökeni çalışma alanlarında iz metal zenginleşme faktörleri hesaplanarak saptanmıştır. Sonuçlara göre, kıyısız alanlardaki girdilere bağlı olarak izlenen parametrelerin derişimleri bölgesel olarak yıldan yıla değişkenlik göstermekte olup artış trendi içerisindedir. Tüm sediman örnekleme bölgelerinde hidrokarbon kirliliği kaynağının petrol kökenli (petrojenik) olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, sediman ve balık örneklerinin birbirleri arasındaki metal ve hidrokarbon birikimlerinin oransal yüzdeleri irdelenmiştir. Petrol hidrokarbonlarının balık ve sediman örnekleri arasında genel olarak 5 ve bölgesel olarak daha yüksek oranlarda, metal derişimlerinin (Cd, Cu ve Zn dışında) 1 den küçük oranlarda değiştiği saptanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Mersin Körfezi, Sediman, *Mullus barbatus*, İz Metal, Petrol Hidrokarbonları

**Danışman:** Prof.Dr. Özden BAŞTÜRK, Mersin Üniversitesi, Su Ürünleri Ana Bilim Dalı

## TRACE METALS AND PETROLEUM HYDROCARBON DERIVATIVES IN RED MULLET (*Mullus barbatus*, L., 1758) AND SEDIMENTS OF THE MERSIN BAY

Şehmus BAŞDUVAR

### ABSTRACT

Sediment and red mullet (*Mullus barbatus*) samples were collected from Karataş, Seyhan, Tırtar and Göksu regions located in Mersin Bay in 2014. Petroleum hydrocarbon derivatives (Aliphatic and Aromatic) and trace metal (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn) contamination analyses were performed in collected fish and sediment samples. Moreover, Total Carbon (TC), total Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) and grain size analyses were done in order to indicate relationships between examined parameters. Results obtained from current study were compared with the results from previous studies done in the same region in aim to conduct trend analysis for each parameter. Temporal variations of pollution levels were examined and similarities and differences in spatial distributions were identified. With the results obtained from this study the origin of regional pollution was explored. The origin of metal pollution was detected by measuring enrichment factors of trace metals. Furthermore, the percent ratios of the accumulation of trace metals and hydrocarbon in both sediment and fish samples were calculated. Measured parameters concentrations in the coastal regions displayed interannual variability with an increasing trend due to the input from land-based sources. In all sediment sampling regions, experiments revealed that the origin of the hydrocarbon pollution is of petroleum-origin (petrogenic). The ratios of petroleum hydrocarbons in fish and sediment samples were generally found as 5 or higher regionally, though metal concentrations were varied in ratios less than 1 (with the exception of Cd, Cu and Zn).

**Keywords:** Mersin Bay, Sediment, *Mullus barbatus*, Trace Metals, Petroleum Hydrocarbons

**Supervisor:** Prof. Dr. Özden BAŞTÜRK, Mersin University, Faculty of Fisheries

## TEŞEKKÜRLER

Fakültede bulunduğum zaman içerisinde, yüzlerinden gülümsemelerini hiçbir zaman esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerini benimle karşılıksız paylaşan ve her zaman destekleyen, başta temel bilimler bölüm başkanı ve aynı zamanda danışman hocam Sayın Prof. Dr. Özden BAŞTÜRK' e, Sayın dekanım Prof. Dr. Bedii CİCİK' e ve Su Ürünleri ABD mensubu değerli hocalarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

ODTÜ Deniz Bilimleri Enstitüsü' nde çalışıyor olduğum halde, bana Mersin Üniversitesi' nde yüksek lisans yapma imkanı tanıyarak öncelikle bana inanan ve DEKOSİM PROJESİ kapsamında alınan cihazlar dahil tüm olanaklardan yararlanmamı sağlayıp destek olan Kimyasal Oşinografi ABD başkanı Sayın Prof. Dr. Süleyman TUĞRUL' a ve enstitü müdürü Sayın Prof. Dr. Ahmet E. KIDEYŞ' e minnettarlığımı sunarım.

Tezin hazırlanmasında ve deney aşamalarında her daim yanımda olan ODTÜ DBE Kimyasal Oşinografi Laboratuvarı personeli Pınar KALEGERİ, Merve YEŞİLDAĞ, Eren DİNÇER, Ramazan ÜLGER, Esabil KAKAÇ, Mehmet DURMAZ ve İsmail AKÇAY' a; arazi çalışmalarını yaptığım R.V.BİLİM2 ve R.V. LAMAS araştırma gemileri personeline ve enspektör Sayın Taylan KIZILTAŞ' a,

Beni her zaman destekleyip, olmadık zamanlarda götürdüğüm işleri ivedilikle ve sorunsuz bir şekilde yapan arkadaşlarım Ceren GÜRASLAN ve Ertan KEŞ' e,

Ve bilhassa aileme gönülden teşekkür ederim,

iyi ki varsınız!

## İÇİNDEKİLER

<b>Öz</b>	I
<b>Abstract</b>	II
<b>Teşekkürler</b>	III
<b>İçindekiler</b>	IV
<b>Çizelgeler</b>	VII
<b>Şekiller</b>	IX
<b>Birimler</b>	XIII
<b>Kısaltmalar</b>	XIV
<b>1.GİRİŞ</b>	1
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI</b>	6
2.1. SEDİMAN VE BALIKTA PETROL HİDROKARBON KİRLİLİĞİ	7
2.2. SEDİMAN VE BALIKTA METAL KİRLİLİĞİ	9
2.3. AĞIR METALLERİN VE PAH'LARIN İNSAN VE HAYVAN SAĞLIĞI ÜZERİNE ETKİLERİ	12
2.4. MERSİN KÖRFEZİ'NDE SEDİMAN VE BALIKTA PETROL HİDROKARBON KİRLİLİĞİ	14
2.4.1. Sedimanda Petrol Hidrokarbonları	14
2.4.2. Balıkta Petrol Hidrokarbonları	16
2.5. MERSİN KÖRFEZİ'NDE SEDİMAN VE BALIKTA METAL KİRLİLİĞİ	18
2.5.1. Sedimanda metal kirliliği	18
2.5.2. Balıkta metal kirliliği	21
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM</b>	25
3.1. MATERYAL	25
3.1.1. Örnekleme İstasyonları	25
3.1.2. Hidrokarbon ve metal analizleri için Sediman ve Balık Örneklerinin Hazırlanması	27
3.1.2.1. Hidrokarbon ve metal analizleri için balık örneklerinin hazırlanması	27

3.1.2.2. Hidrokarbon ve metal analizleri için sediman örneklerinin hazırlanması	28
<b>3.2. ANALİZ YÖNTEMLERİ</b>	<b>29</b>
3.2.1. Balıkta Petrol Hidrokarbonları Analiz Yöntemi	29
3.2.1.1. Hekzan ile özütlenebilen organik madde (HEOM)	31
3.2.1.2. Adsorbantların Aktive Edilmesi	32
3.2.1.3. Tutucu kolonun hazırlanması	32
3.2.1.4. Bileşiklerin gruplara ayrılması	33
3.2.2. Sedimanda Petrol hidrokarbonları Analiz Yöntemi	34
3.2.2.1. Bakırın aktivasyonu ve Kükürt gideriminde kullanımı	34
3.2.3. Balıkta Metal Analiz Yöntemi	35
3.2.4. Sedimanda Metal Analiz Yöntemi	36
3.2.5. Sedimanda Toplam Karbon (TC) ve Organik Karbon (TOC) analiz yöntemi	37
3.2.6. Sedimanda Toplam Aromatik Hidrokarbonları analiz yöntemi	38
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA</b>	<b>39</b>
4.1. BULGULAR	39
4.1.1 Sedimanda Karbon Analizleri	39
4.1.2. Sedimanda Toplam Aromatik Hidrokarbon Seviyeleri	41
4.1.3. Petrol Hidrokarbonlarının Analizleri	44
4.1.3.1. Balıkta Petrol Hidrokarbon Analiz Sonuçları	46
4.1.3.2.Sedimanda Petrol Hidrokarbon Analiz Sonuçları	50
4.1.4. Metal Analizleri	53
4.1.4.1. Balıkta Metal Analiz Sonuçları	54
4.1.4.2. Sedimanda Metal Analiz Sonuçları	56
4.2. TARTIŞMA	59
4.2.1. Sedimanda Karbon Sonuçları	59
4.2.2.Sedimanda Toplam Aromatik Hidrokarbon Sonuçları	60
4.2.3.Sediman ve Balıkta Petrol Hidrokarbon Sonuçları	61

4.2.3.1. Sedimanda Petrol Hidrokarbon sonuçları	61
4.2.3.2. Balıkta Petrol Hidrokarbon sonuçları	70
4.2.4. Sediman ve Balıkta Metal Sonuçları	74
4.2.4.1. Sedimanda metal sonuçları	74
4.2.4.2. Sedimanda zenginleşme faktörü	78
4.2.4.3. Balıkta Metal sonuçları	80
4.2.5. Sediman ve Barbun Balığında Petrol Hidrokarbon derişimlerinin Karşılaştırılması	84
4.2.6.Sediman ve Barbun Balığında Metal Derişimlerinin Karşılaştırılması	85
4.2.7.Sediman ve Barbun Balığında Kirlilik Derişim Oranlarının Karşılaştırılması	86
<b>5. SONUÇLAR</b>	87
<b>KAYNAKLAR</b>	90



## ÇİZELGELER

<b>Çizelge 2.1.</b> Ekosisteme karışan toksik etkiye sahip ağır metal kaynakları	10
<b>Çizelge 2.2.</b> Ağır metal kirleticilerinin endüstri türlerine göre dağılımları	13
<b>Çizelge 2.3.</b> 2003-2009 yılları arası Mersin Körfezi'nde toplam alifatik ve toplam aromatik petrol hidrokarbon derişimleri	15
<b>Çizelge 2.4.</b> 2003-2009 yılları arası Mersin Körfezi balıklarında ( <i>Mullus barbatus</i> ) ortalama alifatik ve aromatik petrol hidrokarbon derişimleri ( $\mu\text{g/g}$ )	17
<b>Çizelge 2.5.</b> 1999-2009 yılları arasında Mersin bölgesi sedimanlarında ölçülen metal derişimleri	18
<b>Çizelge 2.6.</b> 2007-2009 yılları arasında Karataş bölgesi sedimanlarında ölçülen metal derişimleri	19
<b>Çizelge 2.7.</b> 1999-2009 yılları arasında Taşucu-Göksu bölgesi sedimanlarında ölçülen metal derişimleri	20
<b>Çizelge 2.8.</b> 1999-2009 yılları arası Mersin bölgesi balıklarında ( <i>Mullus barbatus</i> ) Cd, Cu ve Zn derişimleri	21
<b>Çizelge 2.9.</b> 1999-2009 yılları arası Göksu bölgesi balıklarında ( <i>Mullus barbatus</i> ) Cd, Cu ve Zn derişimleri	22
<b>Çizelge 2.10.</b> 1999-2009 yılları arası Tırtar bölgesi balıklarında ( <i>Mullus barbatus</i> ) Cd, Cu ve Zn derişimleri	23
<b>Çizelge 3.1.</b> Sediman ve balık örneklerinde analiz edilecek parametreler	26
<b>Çizelge 3.2.</b> Sediman örnekleme yapılan istasyon koordinatları ve derinlikleri	27
<b>Çizelge 3.3.</b> Balık örnekleme için trol çekimi yapılan istasyon koordinatları	27
<b>Çizelge 3.4.</b> Mikrodalga cihazı sıcaklık - zaman ayarları	30
<b>Çizelge 4.1.</b> Derişimi bilinen ( $0.15 \text{ mgC/g}$ ) örneğin 10 tekrarlı TOC ölçümü	39
<b>Çizelge 4.2.</b> TOC derişim hesaplamaları için kullanılan standart karbon	

değerleri ve elde edilen alanları ile çizilmiş eğimler	40
<b>Çizelge 4.3.</b> 2014 yılında Göksu, Seyhan, Tırtar ve Karataş sedimanlarında yapılan TC, TOC ve TİC sonuçları	41
<b>Çizelge 4.4.</b> Derişimi bilinen Krisen örneğinin 10 tekrarlı ölçüm sonuçları	42
<b>Çizelge 4.5.</b> Standart eklenmiş örnek ve Krisen standardı floresans değerleri	43
<b>Çizelge 4.6.</b> Sediman örneklerinde toplam PAH değerleri	44
<b>Çizelge 4.7.</b> Analizlerde kullanılan balıkların boy, ağırlık ve Kuru ağırlık / Yaş ağırlık oranları	47
<b>Çizelge 4.8.</b> 2014 yılı Tırtar, Seyhan, Göksu ve Karataş Balık örnekleri ile IAEA - 406 SRM örneğinin petrol hidrokarbon analiz sonuçları	48
<b>Çizelge 4.9.</b> 2014 yılı Mersin Körfezi sedimanlarında tane boyu analizleri	50
<b>Çizelge 4.10.</b> 2014 yılı Göksu, Tırtar, Seyhan, ve Karataş sediman örnekleri ile IAEA - 417 SRM örneğinin petrol hidrokarbon analiz sonuçları	51
<b>Çizelge 4.11.</b> Anı örneğinin 10 tekrarlı ölçüm sonuçları	53
<b>Çizelge 4.12.</b> Nitrik asit+su ile hazırlanan standart eğrilerinin doğru denklemleri ve R <sup>2</sup> değerleri	54
<b>Çizelge 4.13.</b> 2014 yılı Tırtar, Seyhan, Göksu ve Karataş Balık örnekleri ile IAEA - 436 SRM örneğinin metal analiz sonuçları	55
<b>Çizelge 4.14.</b> Hidroflorik asit, nitrik asit, Borik asit ve saf su ile hazırlanan standart eğrilerinin doğru denklemleri ve R <sup>2</sup> değerleri	57
<b>Çizelge 4.15.</b> 2014 yılı Seyhan, Tırtar, Karataş ve Göksu Balık örnekleri ile IAEA - 433 SRM örneğinin metal analiz sonuçları	58
<b>Çizelge 4.16.</b> Mersin Körfezi sedimanlarında 2, 3 ve 4 halkalı hidrokarbonların toplam TPAH oranlarının yüzdeleri	63
<b>Çizelge 4.17.</b> Mersin körfezinde farklı referanslara göre hazırlanmış Zenginleşme Faktörleri sonuçları	78
<b>Çizelge 4.18.</b> 2014 yılı Mersin Körfezi Sediman ve barbun örneklerinde ölçülen Petrol Hidrokarbon derişimlerinin birbirlerine oranlarının yüzde değerleri	84
<b>Çizelge 4.19.</b> 2014 yılı Mersin Körfezi Sediman ve balık örneklerinde	

ölçülen metal derişimlerinin değişim yüzde (%) oranları 86

## ŞEKİLLER

- Şekil 1.** Polisiklik aromatik hidrokarbonların kara, su ve atmosferik döngüsü 2
- Şekil 2.1.** Çevresel toksik etkileri bulunan polisiklik aromatik petrol Hidrokarbonları 8
- Şekil 2.2.** 2003-2009 yılları arasında Mersin, Göksu ve Karataş sedimanlarında toplam alifatik hidrokarbon derişimlerinin yıllara göre değişimleri( $\mu\text{g/g}$ ) 15
- Şekil 2.3.** 2003-2009yılları arasında Mersin, Göksu ve Karataş sedimanlarında toplam aromatik hidrokarbon derişimlerinin yıllara göre değişimleri ( $\mu\text{g/g}$ ) 16
- Şekil 2.4.** 2003-2009 yılları arası Mersin Körfezi balıklarında (*Mullus Barbatas*) ortalama alifatik ve aromatik petrol hidrokarbon derişimleri ( $\mu\text{g/g}$ ). 17
- Şekil 2.5.** 1999-2009 yılları arasında Mersin bölgesi sedimanlarında ölçülen metal derişimleri 18
- Şekil 2.6.** 2007-2009 yılları arasında Karataş bölgesi sedimanlarında ölçülen metal derişimleri 19
- Şekil 2.7.** 1999-2009 yılları arasında Taşucu-Göksu bölgesi Sedimanlarında ölçülen metal derişimleri 20
- Şekil 2.8.** 1999-2009 yılları arası Mersin bölgesi balıklarında (*Mullus Barbatas*) Cd, Cu ve Zn derişimleri 21
- Şekil 2.9.** 1999-2009 yılları arası Göksu bölgesi balıklarında (*Mullus Barbatas*) Cd, Cu ve Zn derişimleri 22
- Şekil 2.10.** 1999-2009 yılları arası Tırtar bölgesi balıklarında (*Mullus Barbatas*) Cd, Cu ve Zn derişimleri 23
- Şekil 3.1.** Balık ve sediman örnekleme yapılan istasyonlar 25
- Şekil 3.2.** (a) Frezee Dry kurutma sistemi soğutma kabı (b) Değirmen, (c) Kül fırını 28

<b>Şekil 3.3.</b> Van Veen Grap örnekleyici	29
<b>Şekil 3.4.</b> Mikrodalga cihazı ve özütleme sistemi	30
<b>Şekil 3.5.</b> Vakumlu ayırma düzeneği	30
<b>Şekil 3.6.</b> Ayırma kolonu	33
<b>Şekil 3.7.</b> Gaz kromatografisi cihazı	33
<b>Şekil 3.8.</b> İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrofotometresi cihazı (ICPMS) ve ESI otomatik örnekleyici	36
<b>Şekil 3.9.</b> CHN (karbon-hidrojen-azot) analiz cihazı	37
<b>Şekil 3.10.</b> Hitachi F2500 model spektrofluorometre	38
<b>Şekil 4.1.</b> Derişimi bilinen (0.15 mgC/g) örneğin 10 tekrarlı TOC ölçümü	39
<b>Şekil 4.2.</b> TOC derişim hesaplamaları için kullanılan standart karbon değerleri ve elde edilen alanları ile çizilmiş eğimler	40
<b>Şekil 4.3.</b> Derişimi bilinen Krisen örneğinin 10 tekrarlı ölçüm sonuçları	42
<b>Şekil 4.4.</b> Krisen standardı ve standart ekleme grafikleri	43
<b>Şekil 4.5.</b> Standart kromatogramı	45
<b>Şekil 4.6.</b> İç standart kromatogramı	45
<b>Şekil 4.7.</b> 100mg/l derişimine sahip örneğin 10 tekrarlı ölçüm sonuçları	53
<b>Şekil 4.8.</b> Balık örneklerinde metal analizi kalibrasyon eğrileri	54
<b>Şekil 4.9.</b> Sediman örneklerinde metal analizi kalibrasyon eğrileri	56
<b>Şekil 4.10.</b> 2014 yılı Seyhan, Karataş, Tırtar ve Göksu örneklerinde TC, TOC ve TIC analizleri	59
<b>Şekil 4.11.</b> 2014 yılı Mersin Körfezi (Karataş, Seyhan, Tırtar, Göksu) Toplam PAH	60
<b>Şekil 4.12.</b> 2014 yılı Mersin Körfezi (Karataş, Seyhan, Tırtar ve Göksu) sedimanlarında petrol hidrokarbonları	61
<b>Şekil 4.13.</b> Sediman örneklerinde Toplam alifatik, toplam aromatik ve toplam petrol hidrokarbonları	62
<b>Şekil 4.14.</b> Karataş, Seyhan, Tırtar ve Göksu sediman örneklerinde % 2 halkalı aromatik bileşiklerin toplam aromatik bileşiklerdeki yüzdeleri	63
<b>Şekil 4.15.</b> Karataş, Seyhan, Tırtar ve Göksu sediman örneklerinde % 3 halkalı aromatik bileşikler, % 4 halkalı aromatik bileşiklerin	

toplam aromatikbileşiklerdeki yüzdeleri	64
<b>Şekil 4.16.</b> Toplam alifatik, toplam aromatik ve toplam petrol hidrokarbonlarının Mersin Körfezi sedimanlarında 2003-2014 yılları arasındaki değişimi	65
<b>Şekil 4.17.</b> Mersin Körfezi 2014 yılı toplam petrol hidrokarbonları / toplam karbon oranları yüzdesi	65
<b>Şekil 4.18</b> Mersin Körfezi sedimanlarının birim hacim ve ağırlıklı örneklerinde alifatik ve aromatik petrol hidrokarbonların kromatogram değerleri	66
<b>Şekil 4.19.</b> 2014 yılı Mersin Körfezi (Karataş, Seyhan, Tırtar ve Göksu) sediman örneklerinde Pristan / n-C17 oranları	67
<b>Şekil 4.20.</b> Karataş, Seyhan, Tırtar ve Göksu sedimanlarında Pristan/Fitan Oranları	68
<b>Şekil 4.21.</b> Sediman örneklerinde Floranten/piren oranları	69
<b>Şekil 4.22.</b> Mersin Körfezi balıklarında 2014 yılında yapılan petrol hidrokarbonları analiz sonuçları	70
<b>Şekil 4.23.</b> 2014 yılı Mersin Körfezi barbun örneklerinde toplam alifatik , toplam aromatik ve toplam petrol hidrokarbonları	71
<b>Şekil 4.24 .</b> Balık örneklerinde 2, 3 ve 4 halkalı bileşiklerin toplam aromatik bileşiklerdeki yüzdeleri	72
<b>Şekil 4.25.</b> Mersin Körfezi balıklarının birim hacim ve ağırlıklı örneklerinde aromatik petrol hidrokarbonların kromatogram değerleri	73
<b>Şekil 4.26.</b> 2014 yılı Mersin Körfezi ( Seyhan, Karataş, Tırtar ve Göksu) sedimanlarında Mn, Co, Ni, Pb, Cu, Zn ve Cr metal derişimlerinin karşılaştırılması	74
<b>Şekil 4.27.</b> 2014 yılı Mersin Körfezi ( Seyhan, Karataş, Tırtar ve Göksu) sedimanlarında Al ve Fe metal derişimlerinin karşılaştırılması	74
<b>Şekil 4.28.</b> 2014 yılı Mersin Körfezi sediman örneklerinde Al, Cd, Co ve Cr analizleri	75
<b>Şekil 4.29.</b> 2014 yılı Mersin Körfezi sediman örneklerinde Cu, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn analizleri	76
<b>Şekil 4.30.</b> Mersin Körfezi sedimanlarının Krauskopf (1979) demir değerlerine	

göre Zenginleşme Faktörleri	79
<b>Şekil 4.31.</b> Mersin Körfezi sedimanlarının IAEA-433 sertifikalı referans örneğinin demir elementi sonuçlarına göre Zenginleşme Faktörleri	79
<b>Şekil 4.32.</b> 2014 yılı Mersin Körfezi ( Seyhan, Karataş, Tırtar ve Göksu) balık örneklerinde Metal Analiz Sonuçları	80
<b>Şekil 4.33.</b> 2014 yılı Mersin Körfezi balık örneklerinde Al, Cd, Co, Cr ve Cu analizleri	81
<b>Şekil 4.34.</b> 2014 yılı Mersin Körfezi balık örneklerinde Fe, Mn, Ni ve Pb analizleri	82

## BİRİMLER

<b>µg/g</b> :	Mikrogram/Gram
<b>µg/kg</b> :	Mikrogram/Kilogram
<b>µm</b> :	Mikrometre
<b>cm</b> :	Santimetre
<b>dk</b> :	Dakika
<b>g</b> :	Gram
<b>g/cm<sup>3</sup></b> :	Gram/Santimetreküp
<b>g/kg</b> :	Gram/Kilogram
<b>km</b> :	Kilometre
<b>km<sup>3</sup></b> :	Kilometreküp
<b>m</b> :	Metre
<b>mg</b> :	Miligram
<b>mg/kg</b> :	Miligram/Kilogram
<b>mg/L</b> :	Miligram/Litre
<b>mgC</b> :	Miligram karbon
<b>ml</b> :	Mililitre
<b>ng/g</b> :	Nanogram/Gram
<b>RFU</b> :	Relative Fluorescens Unit
<b>°C</b> :	Santigrat Derece

## **KISALTMALAR**

**AB:** Avrupa Birliği

**CHN :** Karbon-Hidrojen-Azot Analizörü

**EPA:** Çevresel koruma ajansı (Environmental Protection Agency)

**FID:** Alev İyonizasyon Dedektörü

**H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:**Borik asit

**HCL:** Hidroklorik asit

**HEOM:** Hekzan ile ekstrakte edilebilen organik madde

**HF:**Hidroflorik Asit

**HNO<sub>3</sub>:** Nitrik Asit

**IAEA :** Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı (International Atomic Energy Agency)

**ICP-MS:** İndüktif olarak eşleştirilmiş plazma - Kütle spektrometresi

**KOH:** Potasyum Hidroksit

**MB:** Mullus Barbatas

**MEDPOL projesi:** Ulusal Kirlilik İzleme projesi (Mediterranean Pollution)

**MESL:** Deniz Ekosistemi Çalışma Laboratuarları (Marine Environmental StudiesLaboratory)

**n-C10:** 10 Karbonlu Düz zincir yapılı hidrokarbonlar

**ODTÜ-DBE:** Ortadoğu Teknik Üniversitesi Deniz Bilimleri Enstitüsü

**PAH :** Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar

**SRM:** Sertifikalı Referans Madde

**Std:** Standart

**TAH :** Toplam Aromatik Hidrokarbon

**TC:** Toplam Karbon

**TCD :** Termal İletkenlik Dedektörü (Thermal Conductivity Detector)

**TIC:** Toplam inorganik Karbon

**TOC:** Toplam Organik Karbon

**TPAH:** Toplam Petrol Aromatik Hidrokarbonlar

**UNEP :** Birleşmiş Milletler Çevre Programı (United Nations Environment Programme )

**USEPA :** Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı

**ZF:** Zenginleşme faktörü







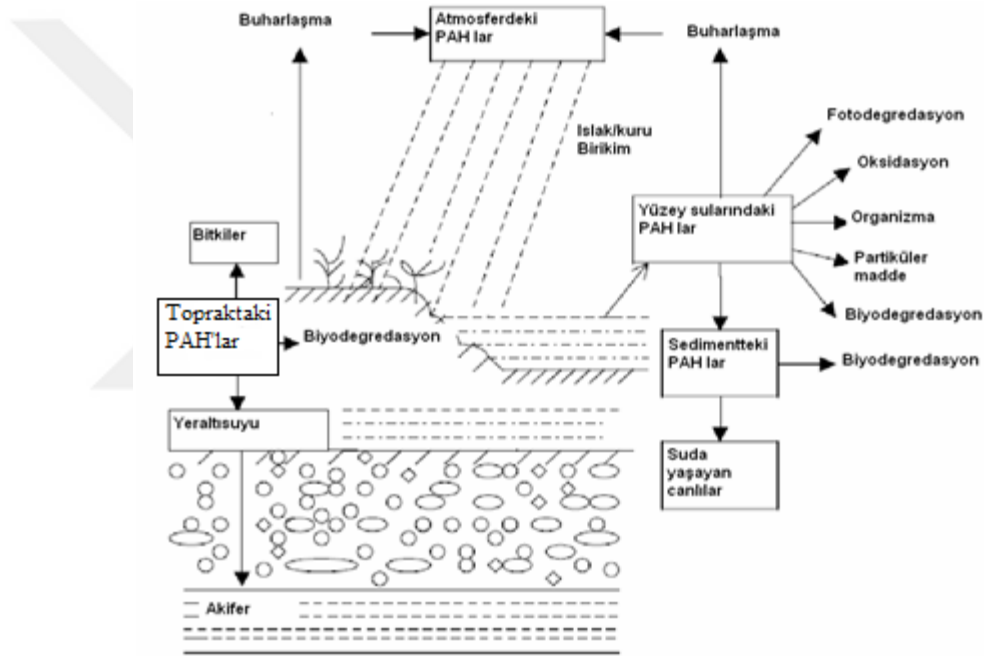
## **1. Giriş**

Çukurova bölgesinde 1970'li yıllarda başlayan hızlı nüfus artışı, sanayileşme ve tarım alanlarındaki yoğun ve kontrolsüz sulama, gübreleme ve ilaç tüketimleri Doğu Akdeniz'de kıyı sularının temel kirletici faktörleri olmuştur. Özellikle, kıyı sularında ötrofik koşullar gelişmiş, petrol kirliliği ve tarımsal kaynaklı organik kirleticilerin deniz ortamı üzerindeki baskıları artmıştır. Bölgedeki insan faaliyetlerinin aşırı artması sonucu, Mersin Körfezi kıyısal alan su kalitesini düşürmüş, sediman fazında ve deniz canlılarında toksik özelliklere sahip kirleticilerin birikimine neden olmuştur [1]. Akdeniz'in korunmasının Birleşmiş Milletler Çevre Programı'nın (UNEP) amaçları arasına yer almasıyla, Akdeniz Bölgesi'nde deniz kirliliğinin kantitatif tesbiti ve kontrol edilmesi ile ilgili 'MEDPOL Ulusal Kirlilik İzleme' programı Barselona Sözleşmesi çerçevesinde, Türkiye'nin de içinde bulunduğu Akdeniz'e kıyıdaş ülkeler ve AB tarafından, Akdeniz'i korumak ve etkili çevre yönetimi sağlamak hedefi ile 1975 yılında benimsenmiştir.

Karbon döngüsü atmosfer, litosfer ve hidrosfer arasında gerçekleşir. Atmosferik yollarla ve karasal girdilerle denizler ve okyanuslar organik ve inorganik karbonun depolandığı alanlar olup küresel karbon döngüsünde denizel kıyı alanlarının büyük önemi vardır. Deniz kıyısal alanları açık deniz organik madde rezervinin önemli bir kaynağını oluşturmaktadır. Kıyısal ortama taşınan karasal kaynaklı materyalin ana bileşenleri kirleticiler olup kıyısal ekosistemler ve halk sağlığı açısından tehlike oluşturmaktadır. Bu nedenle sürdürülebilir kaynak yönetimi ve ekosistemin korunması açısından kıyısal çevre çalışmaları tüm dünya için karbon döngüsünü anlamada anahtar rol oynamaktadır [2].

Hidrokarbonlar denizel kıyı alanlarına taşınan organik maddelerin ana bileşenleridir. Doğada, birçok hidrokarbon karışımıyla karşılaşılabilmektedir. Bunlardan en önemlileri, binlerce hidrokarbonun karışımı olan ve yapıları oluştukları yere bağlı olarak değişebilen petrol kökenli bileşiklerdir. Ham petrolün rafinerilerde işlenmesinden sonra benzin, fuel oil, gaz yağı vb. gibi pek çok ürün elde edilir. Günümüzde pek çok kullanım alanına sahip olan petrol en çok ulaşım ve enerji sektörlerinde kullanılmaktadır. Kullanım sonucu oluşan atıklar havaya, toprağa ve suya bulaşarak zamanla hidrokarbon birikimine neden olmaktadır.

Atmosfer yolu girdinin miktarı çoğunlukla coğrafi konumuna bağlı olarak hidrokarbonlar, denizel ortamlara hem sucul hem de atmosferik yollardan girmektedir [3, 4, 5]. Özellikle antropojenik kaynaklı çeşitli faaliyetler sonucu dünya üzerindeki birçok bölge petrol hidrokarbonları (PH) ile kirletilmiş durumdadır. Hidrokarbonların canlılar üzerindeki birikimlerinin olumsuz etkilere neden olduğu bilinmekle birlikte özellikle polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH) diğer hidrokarbon gruplarına göre daha önemli etkileri olduğu yapılan çalışmalar sonunda anlaşılmaktadır. PAH'ların kara, su ve atmosferik döngüsü Şekil 1' de gösterilmektedir[6].



Şekil 1. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların kara, su ve atmosferik döngüsü [6].

PAH'ların, hidrofobik (su sevmez) yapılarından dolayı sudaki çözünürlükleri oldukça azdır. Ancak yüksek oranda lipofilik (yağ-sever) özelliğe sahiptirler. Yapısında dörtten az benzen halkası bulunduran PAH'lar hafif PAH, dört ve daha fazla benzen halkası bulunduran PAH'lar ise ağır PAH olarak tanımlanır [7]. Hafif PAH'ların sudaki çözünürlükleri daha fazla ve buhar basınçları daha yüksektir. PAH'ların molekül ağırlıkları arttıkça sudaki çözünürlükleri azalır. Aynı zamanda toksik, kanserojenik ve mutojenik özellikleri artar [ 8, 9 ]. Bu tehlikelerinden dolayı toprakta, suda, havada ve gıda örneklerinde bulunan polisiklik aromatik

hidrokarbonların yiyecek ve içeceklerde bulunan miktarları insan sağlığı açısından önemli hale gelmiştir. Doğada 100'ün üzerinde PAH bileşiği mevcuttur [10, 11, 12].

Antropojenik kökenli olan hidrokarbonlar olduğu gibi, karasal bitkilerin reçineleri, denizdeki fitoplankton ve bakteri, biyolojik materyalin yanması gibi doğal kaynaklardan gelen PAH'lar da vardır. Hidrokarbonlar çok çeşitli kaynaklardan gelebilmelerinden dolayı çevre numunelerinde çok karmaşık karışımlar halinde karşımıza çıkarlar. PAH dağılımında, kinetik ve termodinamik koşullar ile organik maddenin doğası da belirleyici rol oynayabilir. Bu bileşiklerin kökenlerinin saptanması, bireysel bileşik derişimlerini esas alan moleküler indislerle yapılabileceği gibi sadece birkaç oranın kullanımı ile de yapılabilmektedir. Çalışma alanında varolan hidrokarbonların hangi kaynaktan geldiğini belirlemek bu şekilde mümkün olabilmektedir [13,14, 15,16].

Akdeniz'in farklı bölgelerinde yüksek oranlarda çeşitli iz metalin doğal ya da insan kaynaklı sebeplerle bu ekosisteme girdiği pek çok araştırmacı tarafından rapor edilmiştir. Bu yüzden, Akdeniz Ekosistemi için en önemli tehditlerden birisinin metal kirliliği olduğu önemle vurgulanmaktadır [17]. Esansiyel ve esansiyel olmayan iz metallerin deniz ortamında birikmesi çok ciddi bir çevresel sorundur [18, 19]. Kamuoyu ilgisinin ve araştırmaların önceliğinin tatlı su havzalarına ve kıyusal ekosistemlere yönelmesinin nedeni buraların akarsu, endüstriyel atıklar ve evsel deşarjlar ile yoğun bir şekilde kirlenmesidir [20, 19, 21, 22].

Arsenik, kadmiyum, krom, bakır, kurşun, nikel, çinko gibi iz metaller özellikle önemli olup doz aşımında sucul canlılarda toksik etki yapmakta ve denizel ortamlarda kalıcı olarak birikebilmektedirler [20, 18, 19]. Herbir metal kirleticinin tatlısu havzası ve kıyı ekosistemlerinde artışına ve birikimine sebep olan antropojenik kaynakları vardır [20, 23, 19].

Ağır metallerin sedimandaki düzeylerinin artması, bunların ortamın değişen pH ve oksijen seviyelerine göre tekrar sedimandan suya karışmasına ve sucul canlılar üzerine toksik etki yapmasına neden olmaktadır. Böylece sediman ayrı bir kirleticici kaynağı olarak ortaya çıkmaktadır [24,25]. Bu nedenle, ağır metallerin çevresel kirlilik düzeylerini belirleme çalışmalarında sediman önem kazanmış ve birçok araştırmacı bu konu üzerine yoğunlaşmıştır [24, 26, 27, 28, 29, 30].

Toprakta özellikle insan kaynaklı kirliliği değerlendirmede yaygın olarak jeokimyasal normalleştirme kullanılır. Zenginleşme faktörü (ZF), birçok çalışmada toprakta, yüzey sedimanında, dip çamurunda ve havadaki metal kirliliğinin insana bağlı etkisinin katkısının hesaplanmasında kullanılmıştır [31].

Balıklarda metal birikimi mevsime [32], balığın boyut ve ağırlığına [33] ve bölgedeki suyun fiziko-kimyasal karakterine [34] bağlı olarak değişiklik gösterir. Su sıcaklığı da metabolizmayı artırma ve fizyolojik parametreleri yükseltme yoluyla balığın metal alımını etkiler [35, 36]. Mevsimsel etkilerle, metal kirliliği olan topraklardan yüzey suları ve artan yağmurun taşıma etkisi ile su kolonuna çok yüksek miktarlarda iz metal taşındığı, buradan da yazın gruplanan balıklara geçtiği gözlenmiştir [35]. Nehirlerden gelen endüstriyel ve tarımsal atıkların yanında, tankerlerden sızan ve rafineri kaynaklı petrol, gemilerin atık yağları metal kirliliğinin başlıca sebepleri arasında yer almaktadır.

Balıklarda metal derişimi, toksisitenin basit bir belirteci olsa da, sucul sistemlerdeki yerel ve zamansal eğilimleri belirlemede ve potansiyel etki hakkında bilgi edinmede önemlidir [37]. Sucul canlıların metal derişimleri ekolojik risk değerlendirmesinde ve potansiyel ölümcül olmayan etkilerin ölçülmesinde kullanılmaktadır [38, 39, 40, 41, 42, 43].

Kirliliğin izlenmesi amacıyla Amerika Birleşik Devletleri'nde Midye İzleme (Mussel Watch) [44] ve Fransa'da RNO (Resau National d'Observation) [45] ulusal izleme programları geliştirilmiştir.

Akdeniz, bölgede bulunan ülkelerin önemli bir odak noktası haline gelmiştir. Bu ekosistemin yarı kapalı yapısı, akıntı sistemi ve sahil şeridi boyunca nüfus yoğunluğunun artması önemli oranda su kirliliğine sebep olmuştur. Bu durumu önlemek için, Akdeniz Ülkeleri tarafından 1975'ten beri Birleşmiş Milletler ve çeşitli uluslar arası ajansların organize edip, desteklediği kapsamlı bir kirlilik önleme ve kontrol programı (MEDPOL Akdeniz Bölgesi Kirliliğinin Değerlendirilmesi ve Kontrolü Programı) uygulanmaktadır.

Mersin körfezi, nüfus yoğunluğunun oldukça fazla olduğu ve petro-kimya endüstrisi ile rafineriler bulunması nedeniyle yerel, endüstriyel, tarımsal ve doğal atıkların boşaldığı bir bölgedir. Göksu, Seyhan, Ceyhan ve Berdan çayı bu bölgeye kimi zaman endüstriyel, kimi zamansa tarımsal ve kentsel atıkları taşımaktadır.

Mersin Körfezi aynı zamanda Akdeniz Bölgesi için önemli trol ve pelajik balıkçılık potansiyeli bulunduran bölgelerden birisidir [46].

Bu çalışmanın temel amacı, yukarıda belirtilen olumsuz koşulların daha iyi anlaşılabilmesi için, Kuzey Doğu Akdeniz bölgesinde (Mersin Körfezi sığ kıta sahanlığı alanında), izlenen parametrelerde bölgesel ve zamana bağlı değişim eğilimlerinin belirlenmesidir. Aynı zamanda 2014 yılı için Göksu, Seyhan, Karataş ve Tırtar bölgelerinden alınan sediman ve barbun balık numunelerinde petrol hidrokarbonları (Alifatik ve Aromatik hidrokarbonlar ), iz metaller ( Cu, Zn, Co, Fe, Mn, Cr, Al, Cd, Pb, Ni ) ve sedimanda Karbon derişimlerinin belirlenmesi; bölgesel dağılımlarının doğal ve insan kaynaklı baskılara bağlı değişimlerinin ortaya konulmasıdır. Bu çalışmadan elde edilecek ölçüm sonuçları ile bölgede daha önce yapılmış metal ve organik kirletici sonuçları karşılaştırılarak zamansal değişimin yönü ve şiddeti belirlenecektir.

## **2. KAYNAK ARAŞTIRMASI**

Su dolaşımının yavaş olduğu yarı kapalı denizlere en iyi örneklerden birisi de Akdeniz'dir. Atlantik okyanusu ile dar bir boğaz olan Cebelitarık Boğazı, Hint Okyanusu ile yapay Süveyş Kanalı ile bağlantılıdır. Ülkemizin güney kıyıları, Doğu Akdeniz'in "Levant Baseni" olarak adlandırılan alanında yer almaktadır. İskenderun ve Mersin Körfezleri Levant baseninde en geniş kıta sahanlığına sahip alanlar olarak yer almaktadır.

İskenderun ve Mersin Körfezleri'ne komşu olan deniz alanları güney kıyılarımızda nehir girdilerin en fazla ve kıta sahanlığın en geniş olduğu bölgedir.

Mersin Körfezi'nde Seyhan, Berdan ve Göksu nehirlerinin taşıdığı karasal girdiler, akıntı sistemleri ve atmosferik toz taşınımı etkilidir [47]. Sanayi ve tarım bölgesi olan Mersin'de petrol depolama tesisleri ve bölgenin en büyük limanı mevcuttur. Mersin Körfezi'nde tarım, sanayi ve yoğun insan nüfusunun neden olduğu evsel atıklar kirliliğe neden olmaktadır. Ayrıca gübre ve plastik üretimi, çimento, cam ve soda sanayi, petrol rafinerisi ve akü dönüşüm tesisleri de körfezde petrol hidrokarbonları ve metal birikimine neden olmaktadır. Bu birikimler, bölgenin su kalitesini düşürmekte, balıkçılık ve dolayısıyla insan sağlığını olumsuz etkilemektedir.

Kuzeydoğu Akdeniz bölgesinde bulunan Göksu ve Tırtar bölgelerinin en önemli kullanımları tarımsal alanlardır. Silifke ve Taşucu yerleşim yerlerinden dolayı Göksu bölgesinde tarımsal faaliyetler fazla olup aynı bölgede liman ve madencilik sektörleri de bulunmaktadır. Bölge ekonomisinde balıkçılığın ayrı bir önemi vardır. Göksu ve Tırtar bölgelerinde yüzey ve yeraltı sularının kalitesini olumsuz yönde etkileyen aktiviteler olarak karşımıza tarımsal arazi kullanımına bağlı olarak bilinçsiz aşırı gübre ve tarım ilacı kullanımı ile özellikle yazlık olarak adlandırılan yerleşimlerden kaynaklanan atık su deşarjları ve gelişigüzel bırakılan atıklar çıkmaktadır. Göksu deltasında yıllık gübre kullanımı ülke ortalamasının oldukça üstündedir [48].

Mersin Körfezi'ne dökülen en büyük akarsu Seyhan Nehri'dir. Seyhan Nehri havzasında Adana ve Tarsus gibi iki büyük yerleşim bölgesi bulunmakta, her iki yerleşimde de tarım ve sanayi faaliyetleri yoğun olarak yapılmaktadır. Seyhan Nehri bu sosyo-ekonomik faaliyetlerden oldukça fazla etkilenmekte, dolaylı olarak da



Mersin Körfezi'ne dökülen akarsular içinde en fazla birikim Seyhan Nehri'nden kaynaklanmaktadır. Karataş yöresi bir tarım bölgesi olup büyük sanayi kuruluşlarının (İskenderun Demir Çelik, Botaş vb) bulunduğu İskenderun Körfezi'ne çok yakın konumdadır.

## 2.1. SEDİMAN VE BALIKTA PETROL HİDROKARBON KİRLİLİĞİ

Isı, güç üretimi, endüstriyel süreçler, yakma, taşıt trafiği, volkanik patlama ve orman yangınları önemli petrol hidrokarbon kaynaklarıdır [49]. Tarımsal, endüstriyel ve evsel atıklar, ulaşım ve enerji üretiminden kaynaklanan hidrokarbonlar hem sucul hem de atmosferik yollarla taşınarak zamanla denizlerde birikime neden olmaktadır. Pekçok bölge kıyasal organik madde kaynaklarının ana bileşiği olan hidrokarbonlarca kirlenmiştir [50, 51, 52, 53]. Antropojenik kökenli hidrokarbonlar olduğu gibi, karasal bitkilerin reçineleri, denizdeki fitoplankton ile bakteriler gibi biyolojik kökenli hidrokarbonlardan kaynaklanan kirlenme söz konusudur. Çok çeşitli kaynaklardan gelebilmeleri sonucu, hidrokarbonlar çevresel örneklerde çok karmaşık karışımlar halinde karşımıza çıkabilmektedirler.

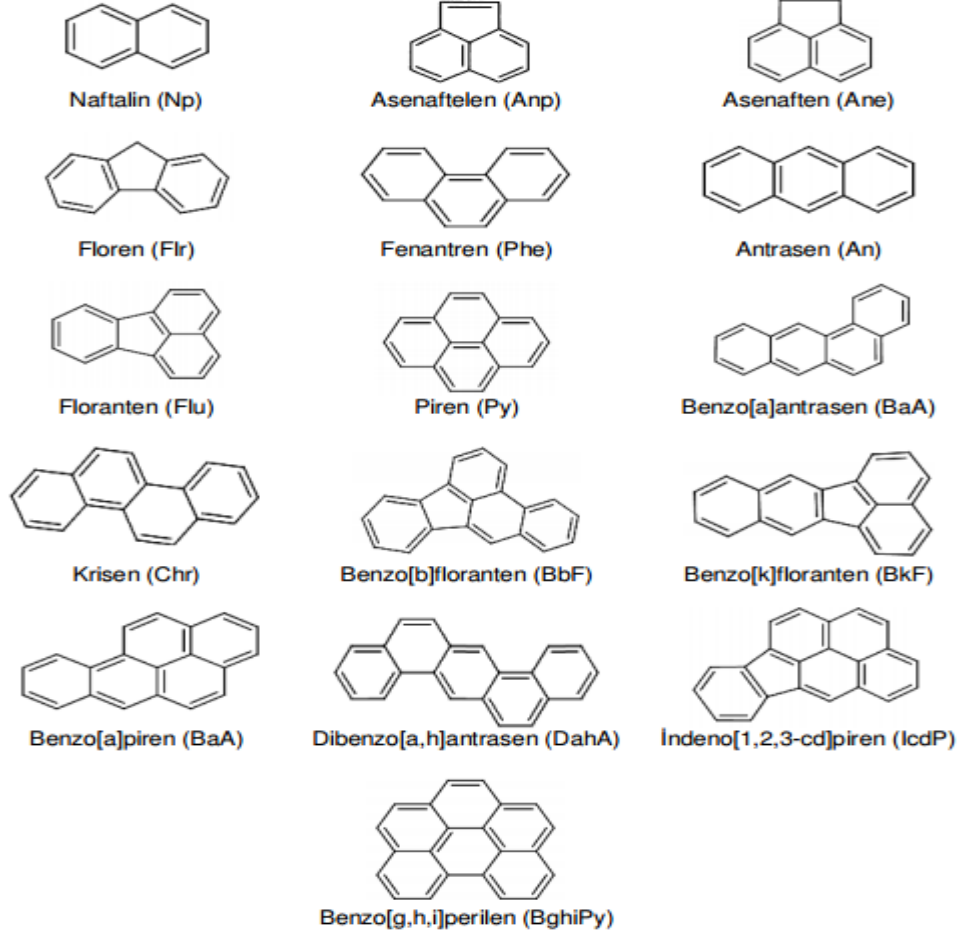
Sucul canlılarda kirleticilere bağlı gözlenen histolojik değişimlerin, özellikle de solungaç ve karaciğer lezyonlarının, kirleticilere karşı balıklarda stres belirteci olduğuna dair yapılan pek çok laboratuvar ve arazi çalışmalarının yanı sıra [54, 55, 56], ham petrol toksisitesinin özellikle solungaçlar ve karaciğerde çeşitli değişimlere neden olduğunu gösteren çalışmalar mevcuttur [55].

Miller ve Miller'a [57] göre, petrol fraksiyonlarından polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) özellikle toksiktir. PAH'ların moleküler büyüklüğünün artışına paralel olarak, çevresel direnci, genetik toksisitesi ve kanserojen etkisi de artmaktadır. PAH'lar aynı zamanda petrol dökülmesi ve fosil yakıtların tamamen yanmaması sonucu çevreye atılan yaygın organik kirleticilerdir.

PAH'ların sucul ortamlarda yayılımlarını, sudaki çözünürlükleri, buhar basınçları gibi faktörler belirler [58].

Hidrokarbonlar arasında, polisiklik olanlar (PAH), çok tehlikeli kimyasallar olmaları sebebiyle özel ilgi çekmiş olup [59], Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı (USE-PA) tarafından öncelikli kirleticiler listesinde dahil edilmiştir. EPA'nın

çok tehlikeli olarak kabul ettiği polisiklik hidrokarbonların kimyasal yapıları ve isimleri Şekil 2,1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Çevresel toksik etkileri bulunan polisiklik aromatik petrol hidrokarbonları [59].

Polisiklik aromatik bileşikler deniz ekosistemlerinin yaygın kirleticileri arasında yer almaktadır. PAH bileşikleri doğada çeşitli kaynaklardan, organik maddenin yanması, jeotermik gradyan etkisiyle yavaşça olgunlaşması [60] sonucu deniz sistemlerine girdiği gibi insan aktivitesi, endüstrileşmiş ve kentleşmiş bölgelerden gelen atıklardan kaynaklanan PAH bileşikleri de sucul ortamlara girebilmektedir. Petrol hidrokarbonları organik maddenin yanması sonucu oluşan bileşiklere kıyasla organizmalarda birikmiş halde gözlenir [44, 61, 62]. Ancak PAH'ların balıklardaki varlığı, kirleticilerin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile ilgili parametrelere yani sediman ve ilgili organizmaların karakterine bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir [63]. Rosenberg ve ark., [64], petrol hidrokarbonlarının

mikroorganizmalara, bitkilere, hayvanlara ve insanlara toksisitesini kanıtlamışlardır. Petrol kirliliği için yapılan bazı biyolojik testler göstermiştir ki, ham petrolün ya da petrol fraksiyonlarının düşük derişimleri bile (5- 100mg/l), mikroalglerin ve deniz hayvanlarının genç formlarının gelişmesini engellemekte ve yok etmektedir. Düşük molekül ağırlıklı bileşikler suda çözünmeye diğerlerine oranla daha yatkındır. Bu bileşiklerden özellikle tri- ve tetra-aromatikler, midye cinsi kabuklularda ya da balıklarda daha yüksek derişimlerde bulunmaktadır [65]. Yüksek organik karbon ihtiva eden sedimanların hidrofobik organiklerin varlığını azalttığı bilinmektedir [66]. Tanecik boyutu farklılıkları dikkate alınması gereken diğer bir kıstas olup daha yüksek molekül ağırlıklı PAH'lar, daha ince parçacıklarda gözlenmektedir [67, 68, 69].

Her kirletici kaynak farklı bir PAH deseni oluşturmakta, PAH dağılımında kinetik ve/veya termodinamik özellikler, organik maddenin doğası da belirleyici rol oynamaktadır. Bu bileşiklerin kaynaklarının saptanmasında bireysel bileşik derişimlerini esas alan moleküler indisler kullanılır. Yine de, sadece birkaç oranın kullanımı ile ilgili kısıtlamalar vardır. Bu nedenle çeşitli moleküler indislerin kullanımı gerekmektedir. Çalışılan matrislerdeki hidrokarbonların hangi kaynaktan geldiğini belirlemek bu şekilde mümkün olabilmektedir [13, 14, 15, 16].

PAH' lar kanserojenik ve mutajenetik özelliğe sahip olmaları nedeniyle [70, 71], çok sayıda çalışmanın konusu olmuşlardır [14, 61]. Bu doğal organik bileşikler hidrofobik yani suyu sevmez özelliğe sahip olmalarından dolayı doğal rezervuarları olan sedimana geçerek hızla absorbe olmaktadır [60].

## 2.2. SEDİMAN VE BALIKTA METAL KİRLİLİĞİ

Düzensiz kentleşme, endüstriyel faaliyetler, motorlu taşıtların egzoz gazları, maden yatakları ve işletmeleri, tarımda verimi arttırmak için gereğinden fazla gübreleme ve ilaçlama gibi etkenler ağır metal kirliliğinin nedenleri arasındadır [72, 73]. Metallerin deniz ortamında birikmesi çok ciddi bir çevresel sorundur [18, 19]. Sucul çevrelerin ağır metallerce kirletilmeleri; ağır metallerin toksik etkileri, sıklıkla karşılaşılan bir problem olmaları, çevresel şartlara karşı dirençli olmaları ve birikme

eğilimlerinden dolayı son derece önemlidir [74]. Ayrıca ağır metaller vücutta birikim özelliği de göstermektedir [75]. Bu sorun dünya genelinde her geçen gün daha da önem kazanmaktadır [76]. Fe, Cu, Mn, Zn gibi ağır metaller biyolojik sistemlerde kullanılmalarından dolayı esansiyeldirler. Hg, Pb, Cd gibi ağır metaller ise esansiyel olmayıp düşük derişimlerde dahi toksik etki yapmaktadırlar [77]. İster esansiyel olsun ister olmasın, tüm metaller belirli bir eşik değerin üzerinde toksik etki göstermektedirler [78]. Ekosisteme karışan toksik etkiye sahip ağır metal kaynakları Çizelge 2,1'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Ekosisteme karışan toksik etkiye sahip ağır metal kaynakları [78].

Biyosferdeki Partikül ve Dumanlar	Taşıtlar (Cd,Mo,Pb)
	Fosil Yakıtlar(As,Cd,Cr,Cu,Mn,Ni,V,U,Pb,Sr,Zn,Ti)
	Şehir ve Fabrika (Cd,Cu,Pb,Sn,Hg,V)
Endüstri	Plastikler (Co, Cr, Hg, Cd)
	Tekstil(Zn,Al,Ti,Sn)
	Ağaç İşletmeciliği (Cu,Cr,As)
	Rafineri(Pb,Ni,Cr)
	Ev aletleri üretim(Cu,Ni,Cd,Zn,Sb)
Metal ve Maden sanayi	Demir ve Çelik Endüstrisi(Zn,Cu,Ni,Cr,Cd)
	Metal İşletmeciliği(Zn,Cu,Ni,Cr,Cd,Hg,Pb,As)
	Metallerin eritilmesi(As,Cd,Hg,Pb,Sb,Se)
Tarım	Sulama(Cd,Pb,Zn)
	Kimyasal ve Hayvansal Gübreler(As,Cd,Cu,Mn,Zn,U,V)
	Kireçler(As,Pb)
	Metal Aşınması(Fe,Pb,Zn)
Atıklar	Lağım(Cd,Cr,Cu,Hg,Mn,Mo,Ni,V,Pb,Zn)
	Kazma ve Delmeler(As,Cd,Fe,Pb)
	Küller(Cu,Pb)

Kirlenmeler, genelde noktasal ve noktasal olmayan iki ana kaynaktan sucul ortama ulaşırlar. Noktasal deşarjlar atık su deşarjları ve endüstriyel kaynaklardan gelen atık sulardır. Noktasal olmayan deşarjlar tehlikeli atık bertaraf bölgeleri ve kaza sonucu sızmalardan salınan maddeler şeklinde olmaktadır. Noktasal kaynakların tiplerini karakterize etmek genelde kolaydır, fakat noktasal olmayan deşarjlar, tarımsal alanlardan gelen pestisitler, kirlilik bulaşmış topraklar ve akuatik sedimanlarda, atmosferik birikimlerden ve yerleşim alanlarından gelen sızıntı kaçaklarını karakterize etmek daha zordur. Çoğu durumda noktasal olmayan kaynaklardan gelen deşarjlar kompleks karışımlardır. Bu kaynaklarda toksik

maddelerin miktarını, deşarjların seviyesini ve zamanlamasını tahmin etmek zordur. Noktasal olmayan deşarjlardaki en büyük zorluk bileşenlerin toksik karakterlerini değiştirebilmesidir [79]. Noktasal olan ve olmayan kaynaklardan gelen atık sularda bazen eser miktarlarda, bazen de yüksek miktarlarda metaller bulunabilir. Bu metaller deşarjın yapıldığı noktadan itibaren akarsu, nehir, göl ve haliçlerden deniz ve okyanuslara kadar ulaşabilirler.

Deniz ortamına giren kirletici maddelerin çoğu karasal kaynaklıdır. Bunlar karadan denizlere, akarsular, yağmur ve kıyı bölgelerdeki atıklar ile taşınır. Doğal şartlar altında denizlerdeki ağır metallerin en önemli kaynağı olarak nehirler görülmektedir. Genel olarak nehirlerle taşınan ağır metallerin büyük bir kısmı çözülmüş halde taşınmaktadır. Partiküler formdaki ağır metallerin sadece bir kısmı denizlere ulaşmaktadır. Çünkü akarsuyun hızı azaldıkça çökme hızlanmakta ve tuzlu su ile tatlı suyun karıştığı körfezlerde çeşitli fiziko-kimyasal değişimler kirleticilerin ortamdaki seviyelerini kontrol etmektedir. Metalik kirleticiler akıntılar, rüzgar ve sularla bir bölgeden başka bir bölgeye sürüklenebilmektedir. Böylelikle hiç kirlenmemiş bölgelere kirlilik taşınabilmektedir. Sulardaki birikim, çözüme şeklinde olabileceği gibi, çözünmeden suların dibinde çökme şeklinde de olabilir. Bu şekilde bir kirlenme endüstriyel ve tarımsal atıklardan meydana geldiği gibi herhangi bir yolla atmosfere verilen metal türü tozlardan da meydana gelebilir. Atmosfere verilen metal türü maddeler sonunda yeryüzüne dönerler ve akarsular yolu ile su yataklarına sürüklenirler. Metal kirlenmesi, organik kirlenmeler gibi kimyasal ve biyolojik yollarla parçalanmayıp, başka bir metal bileşiğine dönüşür. Dönüşme ne olursa olsun metal iyonu ortamdan kaybolmaz [43].

Ağır metallerin sedimandaki derişimlerinin artması ortamın oksijen ve pH değerlerinin değişerek tekrar sedimandan suya karışmasına ve canlılar üzerine toksik etki yapmasına neden olmaktadır. Böylece sediman ayrı bir kirletici kaynağı olarak ortaya çıkmaktadır [24, 25]. Bu nedenle ağır metallerin çevresel kirlilik düzeylerini belirleme çalışmalarında sediman önem kazanmış ve birçok araştırmacı bu konu üzerine yoğunlaşmıştır [24, 26, 27, 28, 29, 30].

Balıklarda metal birikimi mevsime [32], balığın boyuna ve ağırlığına [33] ve bölgedeki suyun fiziko-kimyasal karakterine [34] bağlı olarak değişiklik gösterir. Su sıcaklığı da metabolizmayı artırma ve fizyolojik parametreleri yükseltme yoluyla

balığın metal alımını etkiler [35,36]. Mevsimsel etkilerle, yazın gruplanan balıklara, metal kirliliği olan topraklardan su kolonuna artan yağmurun taşıma etkisiyle çok yüksek miktarlarda iz metal geçtiği gözlenmiştir [35]. Nehirlerden gelen endüstriyel ve tarımsal atıkların yanında, tankerlerden sızan ve rafineri kaynaklı petrol, gemilerin atık yağları metal kirliliğinin başlıca sebepleri arasında yer almaktadır.

Arsenik, kadmiyum, krom, bakır, kurşun, nikel, çinko gibi iz metaller özellikle toksik etkileri açısından önemli olup denizel ortamlarda kalıcıdır [20,18,19]. Söz konusu ağır metallerin tatlısu havzası ve kıyı ekosistemlerinde artışına sebep olan antropojenik kaynakları vardır [20,23,19].

Sucul canlıların metal derişimleri ekolojik risk değerlendirmesinde ve potansiyel ölümcül olmayan etkilerin ölçülmesinde kullanılır [80,39,40,41,42,43]. Balıkta ağır metal derişimleri, toksisitenin basit bir belirtici olsa da, sucul sistemlerdeki yerel ve zamansal eğilimleri belirlemede ve potansiyel etki hakkında bilgi edinmede önemlidir [37].

### 2.3. AĞIR METALLERİN VE PAH' LARIN İNSAN VE HAYVAN SAĞLIĞI ÜZERİNE ETKİLERİ

Genel olarak PAH'ların çevrede dolaşımı, suda kolay çözünebilme derecesine ve kolay buharlaşabilme özelliklerine bağlıdır. Havada partiküllere tutunmuş veya buhar fazda bulunan bu bileşikler rüzgâr ile çok uzun mesafelere taşınabilirler. İnsanlar, kirlenmiş havayı ciğerlerine soludukları zaman genelde havada toz ya da partiküllere tutunmuş olan PAH'lar insan vücuduna girebilir. İçme suyu, yiyecekler ve PAH içeren ürünlerin deri ile temas etmesi bu kimyasalların insan vücuduna girmesinin diğer bir yoludur. Bu bileşikler oluşumları sırasında kompleks karışım halinde buldukları için insanlar çeşitli PAH bileşiğine birlikte maruz kalırlar. PAH'lar insan vücuduna beslenme ya da deri ile teması ile girebilirler. PAH'lar yağ içeren bütün vücut dokularında özellikle karaciğer, yağ ve böbrekte birikme eğilimindedir. Küçük miktarları adrenal bezlerinde, yumurtalıklarda ve dalakta depolanır [10].

PAH'ların kanser ile ilişkisini ilk olarak 1775'de Londra' da St. Bartholomew's Hospital'da cerrah olarak çalışan Percivall Pott'un baca temizleme işçilerinin derilerindeki isten dolayı testis kanserine yakalandıklarını gözlemlemesi

ile olmuştur. Bu gözlem kanserin çevresel faktörlerle oluştuğunun ilk kanıtı olmuştur. Ardından 100 yıl sonra Volkmann ve Bell, Almanya ve İskoçya'da parafin endüstrisinde çalışan insanlarda testis derisi kanserini tespit ederek Pott'un yaptığı gözlemi doğrulamışlardır [81]. Laboratuvar hayvanları ve insanlar üzerinde yapılan araştırmalarda yağ, katran, is, duman gibi kimyasalların özellikle benzo(a)piren içeren zengin PAH kaynağı olduğu bulunmuştur [82]. İnsan vücudu PAH'ları yok etmek için onları yükseltgeyerek suda çözünebilir hale getirmektedir. Bu oksidatif metabolizma ile yüksek verimli diol-epoksit türevleri oluşmakta, oluşan diol-epoksit türevlerinin DNA ile kimyasal tepkime vererek bağ yapması kansere sebep olmaktadır [83]. Benzo[a]piren bilinen en önemli kanserojen PAH olduğu için kanser araştırmalarında model bileşik olarak kabul edilmiştir [81,84]. Sigara içen insanlarda da bu bileşiklerin DNA mutasyonuna neden olduğu görülmüştür [85]. PAH'lar tümör başlatıcı, geliştirici ve ilerletici özellikleri olan bileşiklerdir. Hayvanlar ile yapılan çalışmalarda kısa ya da uzun vadede PAH'lara maruz kaldıklarında bağışıklık sisteminde, vücut sıvılarında sorunlara, akciğer, mesane ve deri kanserlerine neden olduğu görülmüştür [10].

Yoğunluğu  $5 \text{ g/cm}^3$ , den büyük olan metaller "ağır metaller" olarak adlandırılır. Bazı kaynaklarda,  $4.5 \text{ g/cm}^3$  den büyük yoğunluğa sahip olan metaller şeklinde de belirtilmektedir. 60'tan fazla element örnek olarak verilebilirse de Cu, Cd, Cr, Co, Fe, Hg, Mn, Ni, Se, Pb ve Zn en sık rastlanan ve en çok tanınan ağır metallerdir [86, 87, 88].

Ağır metallerin doğaya yayılımında en önemli etkenler sanayi kuruluşlarıdır. Çizelge 2.2'de farklı sektör örneklerindeki yayılımlara örnekler görülmektedir [87].

Çizelge 2.2. Ağır metal kirleticilerinin endüstri türlerine göre dağılımları [87].

Endüstri	Cd	Cr	Cu	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt	-	+	+	+	+	-	-
petrokimya	+	+	-	+	-	+	+
klor-alkali üretimi	+	+	-	+	-	+	+
gübre sanayi	+	+	+	+	+	+	+
Demir çelik sanayi	+	+	+	+	+	+	+

Atık sulardaki ağır metallerin bir kısmı arıtma çamurunda bulunurlar. Çözünmüş kısımlar ise yüzey suları ile içme ve kullanma sularına ve diğer besin

kaynaklarına ulaşabilirler. Havaya, toprağa ve suya karışan metaller bitkiler ve hayvanlar üzerinden besin zinciri ile insanlara ulaşmaktadır. Bunun dışında sular ya da aerosol olarak toz şeklinde de insanları etkilemektedir. Bu metallerin çözünürlükleri, emilimleri ve taşınmaları insan vücudunda farklı özellikte toksisitelere neden olmaktadır. Toksikite, özellikle metallerin proteinlerdeki sülfidril grubuna bağlanması sonucu oluşmakta bu da proteinin işlevlerinin inhibisyonuna ve yapısının bozulmasına neden olmaktadır [88]. Ağır metallerin en göze çarpan özellikleri arasında vücuttan atılmadıkları ve çeşitli dokularda (yağ dokusu, kemik vb.) birikimleridir. Vücutta bulunan metal derişimleri eşik değerleri aştığı andan itibaren zararlı etkileri gözlenmeye başlar. Ancak etkileri derişimleri yanında, metal iyonunun yapısına, çözünürlük değerine, kimyasal yapısına, redoks ve kompleks oluşturma yeteneğine, vücuda alınış şekline, çevrede bulunma sıklığına ve ortamın pH değerine de bağlıdır.

#### **2.4. MERSİN KÖRFEZİ'NDE SEDİMAN VE BALIKTA PETROL HİDROKARBON KİRLİLİĞİ**

Mersin Körfezi'nde önceki yıllara ait metal - petrol hidrokarbon analiz sonuçları için ODTÜ Deniz Bilimleri Enstitüsü'nün uzun yıllar çalışmalarını yürüttüğü MEDPOL projesinin 2009 final raporundan [89] yararlanılmıştır.

##### **2.4.1. Sedimanda Petrol Hidrokarbon Kirliliği**

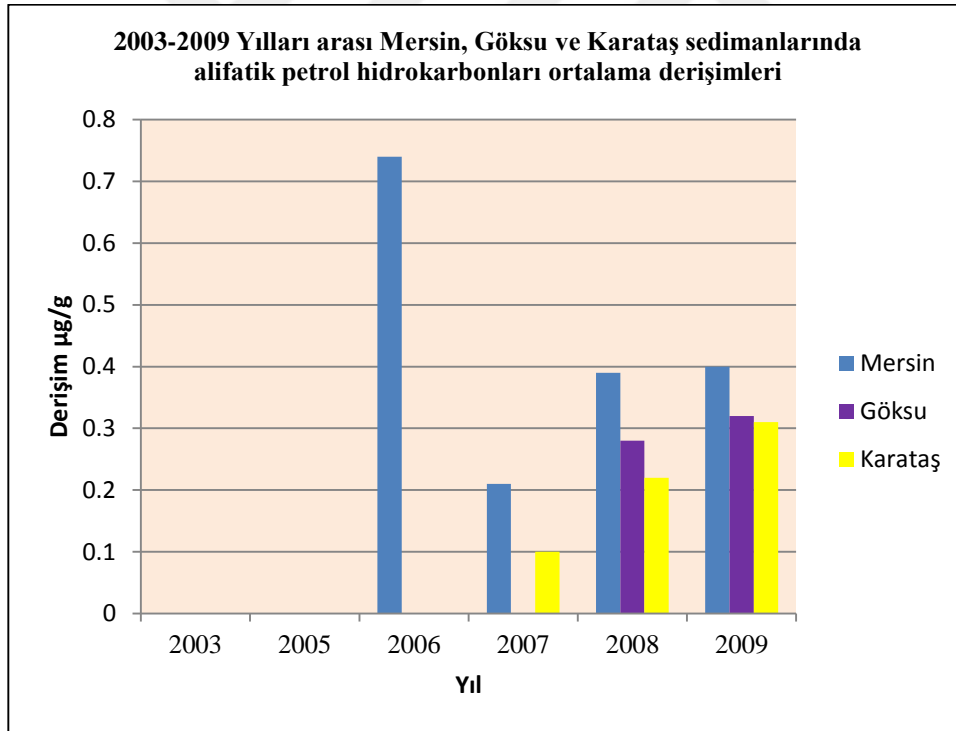
2003-2009 yılları arasında aynı ölçüm yöntemi kullanılarak ODTÜ-DBE tarafından yapılan toplam alifatik hidrokarbon (C10-C34 arası karbonlu bileşikler) ve toplam aromatik hidrokarbon (perilenden küçük bileşikler) analizlerine ait sonuçlar µg/g cinsinden Çizelge 2.3'de verilmiştir.



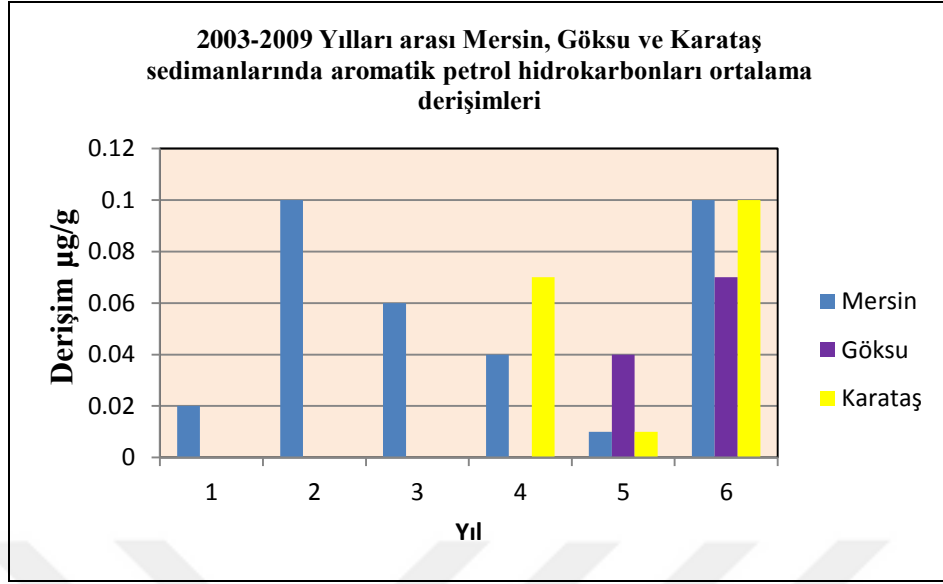
Çizelge 2.3. 2003-2009 yılları arası Mersin Körfezi sedimanlarında toplam alifatik ve toplam aromatik petrol hidrokarbon derişimleri [89].

Yıl	Toplam alifatik petrol hidrokarbonları			Toplam aromatik petrol hidrokarbonları		
	Mersin	Göksu	Karataş	Mersin	Göksu	Karataş
2003				0,02		
2005				0,10		
2006	0,74			0,06		
2007	0,21		0,10	0,04		0,07
2008	0,39	0,28	0,22	0,01	0,04	0,01
2009	0,40	0,32	0,31	0,10	0,07	0,10

2003-2009 yılları arasında Mersin Körfezi ve civarında örnekleme yapılan tüm sediman istasyonlarda ölçülen toplam alifatik ve toplam aromatik petrol hidrokarbon derişimlerinin yıllara bağılı olarak belirgin bir şekilde arttığı görülmektedir (Şekil 2.2 ve Şekil 2.3).



Şekil 2.2. 2003-2009 yılları arasında Mersin, Göksu ve Karataş sedimanlarında toplam alifatik hidrokarbon derişimlerinin yıllara göre değışimleri (µg/g) [89].



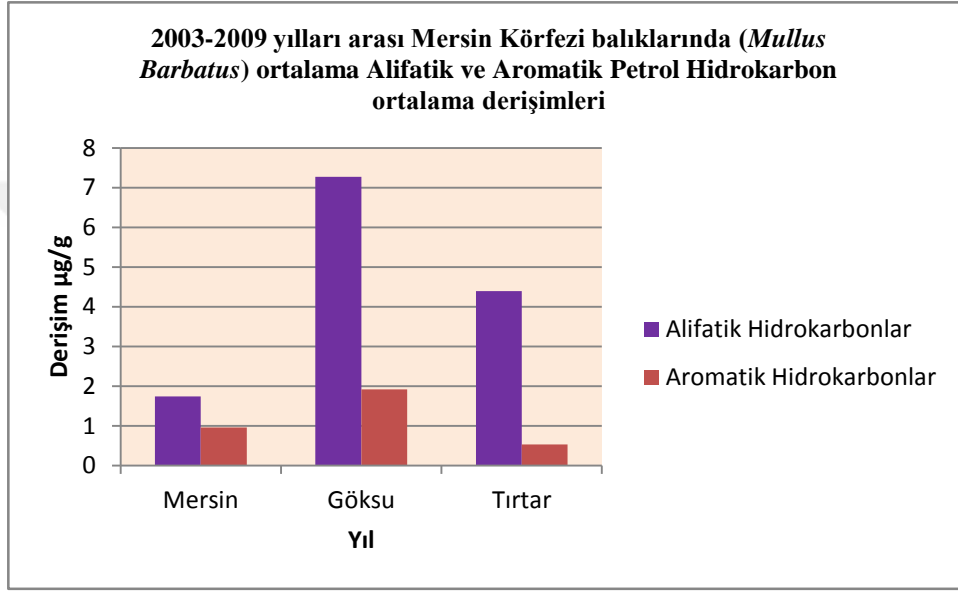
Şekil 2.3. 2003-2009 yılları arasında Mersin, Göksu ve Karataş sedimanlarında toplam aromatik hidrokarbon derişimlerinin yıllara göre değişimleri ( $\mu\text{g/g}$ ) [89].

#### 2.4.2. Balıkta Petrol Hidrokarbon Kirliliği

MEDPOL Kirlilik İzleme projesi kapsamında 2003-2009 yılları arasında Kuzeydoğu Akdeniz kıta sahanlığı üzerinde yer alan 3 farklı kıyısal alanda trol ağı ile barbun balığı (*Mullus barbatus*) örnekleri toplanmıştır. Bu bölgeler, Mersin Limanı-Seyhan Deltası arasında kalan ve karasal kirleticilerin baskısı altındaki sığ bölge olup diğer iki örnekleme bölgesi ise Göksu nehir sularının beslediği nehir ağzına yakın kıyısal bölge ile referans olarak seçilen, karasal baskıların en az düzeyde etkilediği Erdemli-Tırtar arasında kalan kısmen derin kıta sahanlığı alanıdır. Örnekleme yapılan 3 istasyonda alifatik ve aromatik petrol hidrokarbon analizleri yapılmış ve 2003-2009 yılları arasında toplam ortalama değerleri Çizelge 2.4'te sunulmuş, Şekil 2.4'de grafiksel olarak gösterilmiştir.

Çizelge 2.4. 2003-2009 yılları arası Mersin Körfezi balıklarında (*Mullus barbatus*) ortalama Alifatik ve Aromatik Petrol Hidrokarbon ortalama derişimleri ( $\mu\text{g/g}$ ) [89].

İstasyon ( $\mu\text{g/g}$ )	Alifatik Hidrokarbonlar	Aromatik Hidrokarbonlar
Mersin	1,74	0,96
Göksu	7,27	1,92
Tırtar	4,39	0,53



Şekil 2.4. 2003-2009 yılları arası Mersin Körfezi balıklarında (*Mullus barbatus*) ortalama Alifatik ve Aromatik Petrol Hidrokarbon derişimleri ( $\mu\text{g/g}$ ) [89].

Mersin Körfezi (Mersin, Tırtar ve Göksu) bölgelerinden gruplanan balık örneklerinde yapılan petrol hidrokarbon analizlerinde 2003-2009 yılları arasında en yüksek ortalama alifatik ve aromatik petrol hidrokarbon derişim ortalamaları Göksu bölgesinden toplanan balık örneklerine ait olup sırası ile  $7,27 \mu\text{g/g}$  ve  $1,92 \mu\text{g/g}$  değerlerine sahiptir.

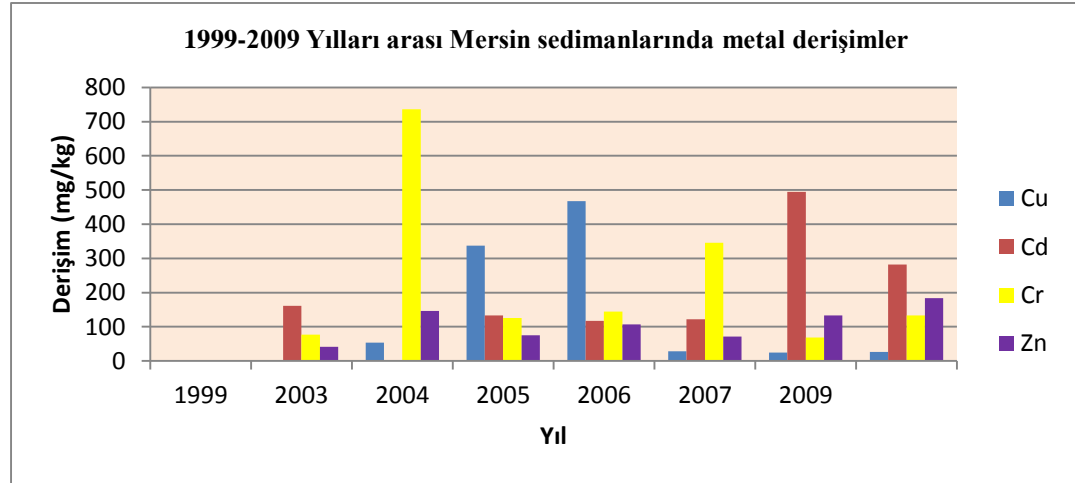
## 2.5. MERSİN KÖRFEZİ'NDE SEDİMAN VE BALIKTA METAL KİRLİLİĞİ

### 2.5.1. Sedimanda Metal Kirliliği

Mersin körfezinde ODTÜ-DBE tarafından 1999-2009 yılları arasında Atomik Absorpsiyon cihazı ile yapılan metal analiz sonuçları Çizelge 2.5'de sunulmuştur. Şekil 2.5'de görüldüğü üzere Cu konsantrasyonlarının genel olarak azalan, Cd değerinin ise artan bir eğilim gösterdiği, Zn değerlerinin ise yıldan yıla dalgalı değerler aldığı görülmektedir.

Çizelge 2.5. 1999-2009 yılları arasında Mersin bölgesi sedimanlarında ölçülen metal derişimleri [89].

<b>Mersin yıl</b>	<b>Cu (mg/kg)</b>	<b>Cd (mg/kg)</b>	<b>Cr (mg/kg)</b>	<b>Zn (mg/kg)</b>
1999		161	77	41
2003	53,3		736	146
2004	337	133	126	75,4
2005	467	117	144	107
2006	28,8	122	346	71,7
2007	24,4	495	68,8	133
2009	26,3	282	133	184



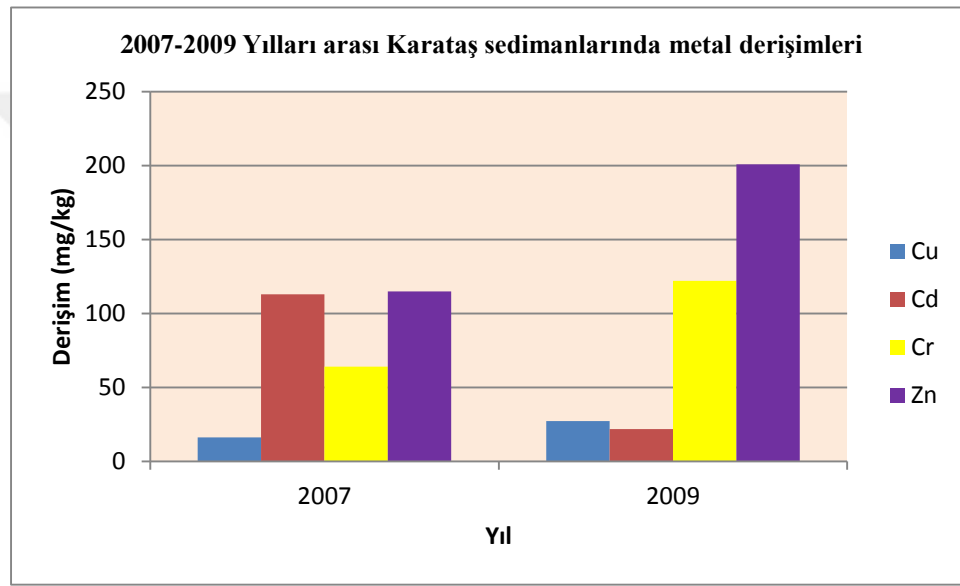
Şekil 2.5. 1999-2009 yılları arasında Mersin bölgesi sedimanlarında ölçülen metal derişimleri [89].

2007-2009 yılları arasında ODTÜ-DBE tarafından Karataş bölgesinden alınan sediman örneklerinde yapılan analizlerde Cu, Cd, Cr ve Zn analizleri

gerçekleştirilmiştir. Ölçülen metal parametrelerinin yıldan yıla değişkenlik gösterdiği Çizelge 2.6 ve Şekil 2.6'da görülmektedir.

Çizelge 2.6. 2007-2009 yılları arasında Karataş bölgesi sedimanlarında ölçülen metal derişimleri [89].

<b>Karataş yıl</b>	<b>Cu (mg/kg)</b>	<b>Cd (mg/kg)</b>	<b>Cr (mg/kg)</b>	<b>Zn (mg/kg)</b>
2007	16,2	113	64	115
2009	27,3	21,8	122	201

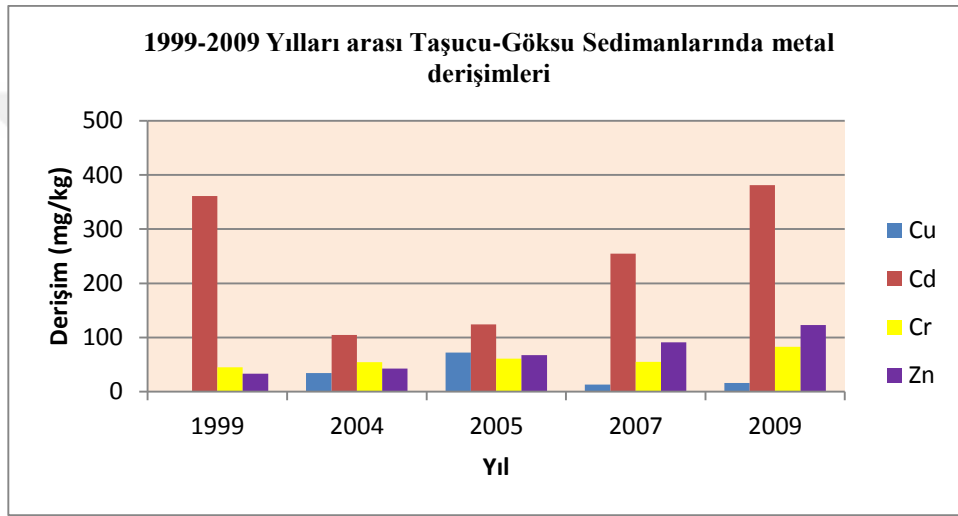


Şekil 2.6. 2007-2009 yılları arasında Karataş bölgesi sedimanlarında ölçülen metal derişimleri [89].

1999-2009 yılları arasında ODTÜ-DBE tarafından Taşucu-Göksu bölgesinden alınan sediman örneklerinde yapılan analizlerde Cu, Cd, Cr ve Zn analizleri gerçekleştirilmiştir. Ölçülen metal parametrelerinin yıldan yıla artış gösterdiği Çizelge 2.7 ve Şekil 2.7'de görülmektedir.

Çizelge 2.7. 1999-2009 yılları arasında Taşucu-Göksu bölgesi sedimanlarında ölçülen metal derişimleri [89].

<b>Taşucu- Göksu yıl</b>	<b>Cu (mg/kg)</b>	<b>Cd (mg/kg)</b>	<b>Cr (mg/kg)</b>	<b>Zn (mg/kg)</b>
1999		361	45	33,4
2004	34,2	105	54,4	42,9
2005	72,3	124	61,3	67,6
2007	13,3	255	54,9	91,3
2009	15,9	381	82,7	123



Şekil 2.7. 1999-2009 yılları arasında Taşucu-Göksu bölgesi sedimanlarında ölçülen metal derişimleri [89].

Bodur ve Ergin [89] 1988 yılında Mersin Körfezi'nde yaptıkları çalışmada, Mn:477 µg/g, Ni:314 µg/g, Cu:23 µg/g, Zn:152 µg/g, Pb:11 µg/g, Cr:43 µg/g ve Co:26 µg/g olarak bulmuşlardır.

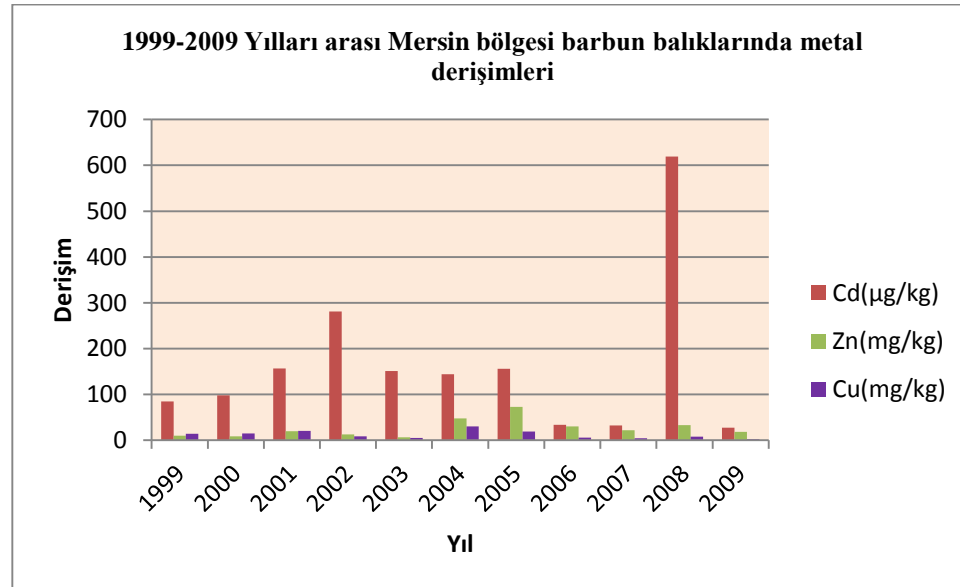
## 2.5.2. Balıkta metal Kirliliği

1999-2009 yılları arasında ODTÜ Deniz Bilimleri Enstitüsü tarafından Mersin, Tırtar ve Göksu bölgelerinden gruplanan balıklarda Cu, Zn ve Cd metal analizleri gerçekleştirmiştir.

Mersin bölgesi balıklarında metal derişimleri yıllara ve metallerin çeşidine göre değişim göstermekte olup (Çizelge 2.8) çinko en yüksek ölçülen metal olarak karşımıza çıkmaktadır (ortalama 23.7 mg/kg). Ayrıca bakır derişimi yıldan yıla azalma göstermiştir (Şekil 2.8).

Çizelge 2.8. 1999-2009 yılları arası Mersin bölgesi balıklarında (*Mullus barbatus*) Cd, Cu ve Zn derişimleri [89].

Mersin	Cd( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Zn(mg/kg)	Cu(mg/kg)
1999	84,7	9,73	14,2
2000	97,9	8,43	14,5
2001	157	20,0	20,7
2002	281	12,7	8,37
2003	151	6,63	4,99
2004	144	47,5	30,4
2005	156	72,7	19,0
2006	34,0	30,3	5,69
2007	32,3	22,1	4,29
2008	619	33,3	7,92
2009	27,7	18,0	2,36

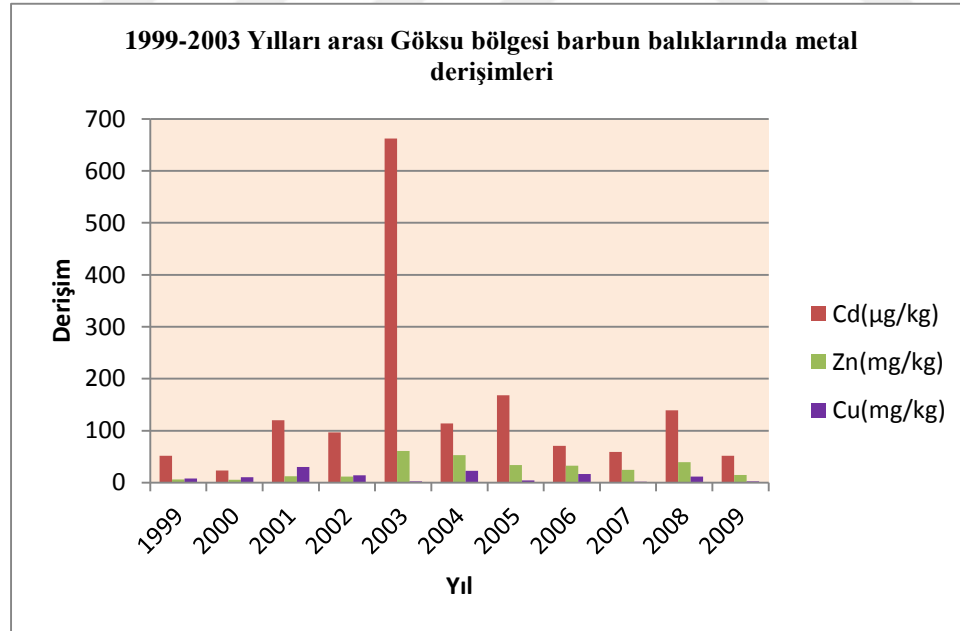


Şekil 2.8. 1999-2009 yılları arası Mersin bölgesi balıklarında (*Mullus barbatus*) Cd, Cu ve Zn derişimleri [89].

Mersin Körfezi Göksu bölgesi balık örneklerinde 1999-2009 yılları arasında yapılan analizlerden elde edilen sonuçlar Çizelge 2.9'de sunulmuştur. Bulunan sonuçlar benzer yönelimler göstererek, metalin çeşidi ve yıllara göre miktarlarında dalgalanmalar gösterdiği görülmektedir (Şekil 2.9).

Çizelge 2.9. 1999-2009 yılları arası Göksu bölgesi balıklarında (*Mullus barbatus*) Cd, Cu ve Zn derişimleri [89].

Göksu	Cd( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Zn( $\text{mg}/\text{kg}$ )	Cu( $\text{mg}/\text{kg}$ )
1999	52,0	6,18	8,35
2000	23,2	5,51	10,7
2001	120	12,4	30,2
2002	96,8	11,9	14,4
2003	662	61,1	2,69
2004	114	53,1	22,7
2005	168	34,0	4,48
2006	71,0	32,9	16,5
2007	58,9	24,9	1,81
2008	139	39,7	11,8
2009	51,8	14,6	2,29



Şekil 2.9. 1999-2009 yılları arası Göksu bölgesi balıklarında (*Mullus barbatus*) Cd, Cu ve Zn derişimleri [89].

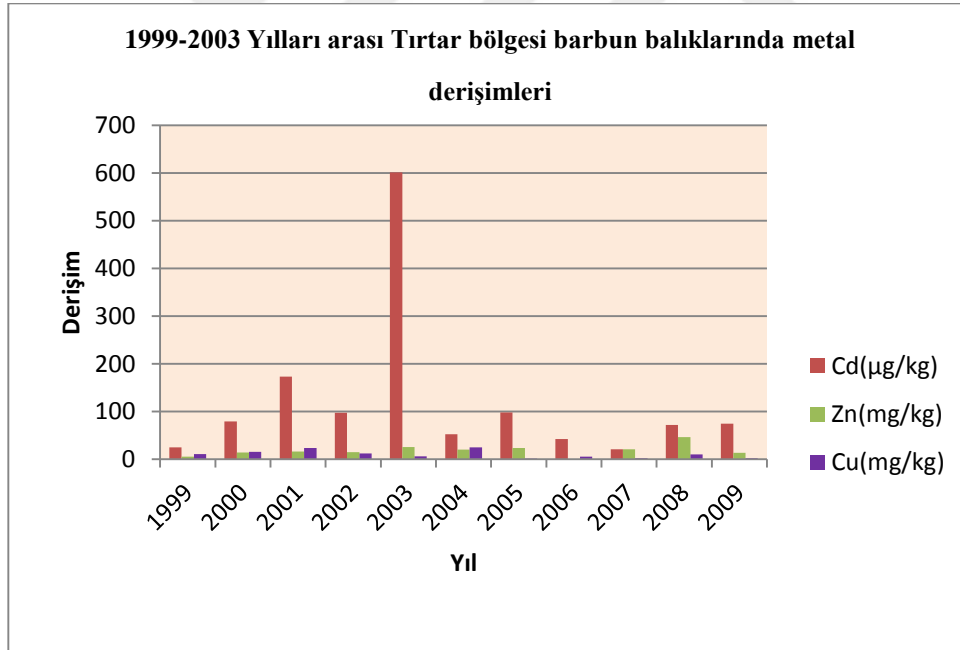
1999-2009 yılları arasında Tırtar bölgesinden gruplanan balık örneklerinde yapılan metal analiz sonuçları Çizelge 2.10'da sunulmuştur. Bulunan sonuçlar Göksu



bölgesi balık analiz sonuçları ile benzer olup Cd, Cu ve Zn derişimlerinin yıldan yıla dalgalanma gösterdiği görülmektedir (Şekil 2.10).

Çizelge 2.10. 1999-2009 yılları arası Tırtar bölgesi balıklarında (*Mullus barbatus*) Cd, Cu ve Zn derişimleri [89].

Tırtar	Cd( $\mu\text{g/kg}$ )	Zn(mg/kg)	Cu(mg/kg)
1999	24,8	5,17	10,8
2000	79,5	14,1	15,2
2001	173	16,2	23,4
2002	97,2	14,9	12,2
2003	601	25,5	5,70
2004	52,0	20,4	24,8
2005	97,9	23,8	1,18
2006	42,5		5,29
2007	20,7	20,9	2,05
2008	72,1	46,0	10,0
2009	74,5	13,3	2,12



Şekil 2.10. 1999-2009 yılları arası Tırtar bölgesi balıklarında (*Mullus barbatus*) Cd, Cu ve Zn derişimleri [89].

1999-2009 yılları arasında ODTÜ Deniz Bilimleri Enstitüsü tarafından Mersin Körfezi balıklarında (*Mullus barbatus*) yapılan analizlerde Mersin bölgesinden gruplanan örneklerde Cd, Zn ve Cu derişimleri sırası ile 148  $\mu\text{g/kg}$ , 23.7 mg/kg ve 10.3mg/kg, Göksu bölgesi balıklarında 138  $\mu\text{g/kg}$ , 25.2 mg/kg ve 10.5

mg/kg ve Tırtar bölgesinde 112 µg/kg, 18.8 mg/kg ve 9.44 µg/kg ortalama değerler aldığı görülmüştür.

Cogun ve arkadaşları [90], 2006 yılında Mersin Körfezi'nde *Mullus barbatus* balık kaslarında 4 mevsim olarak yaptıkları çalışmada 1.9 µg/g ile 31.1 µg/g aralığında Cd, 5.8 µg/g ile 9.4 µg/g aralığında Pb, 10.9 µg/g ile 17.5 µg/g arasında Cu, 26.7 µg/g ile 34.5 µg/g arasında Zn ve 40.4 µg/g ile 56.7 µg/g arasında Fe derişim sonuçlarına ulaşmışlardır.



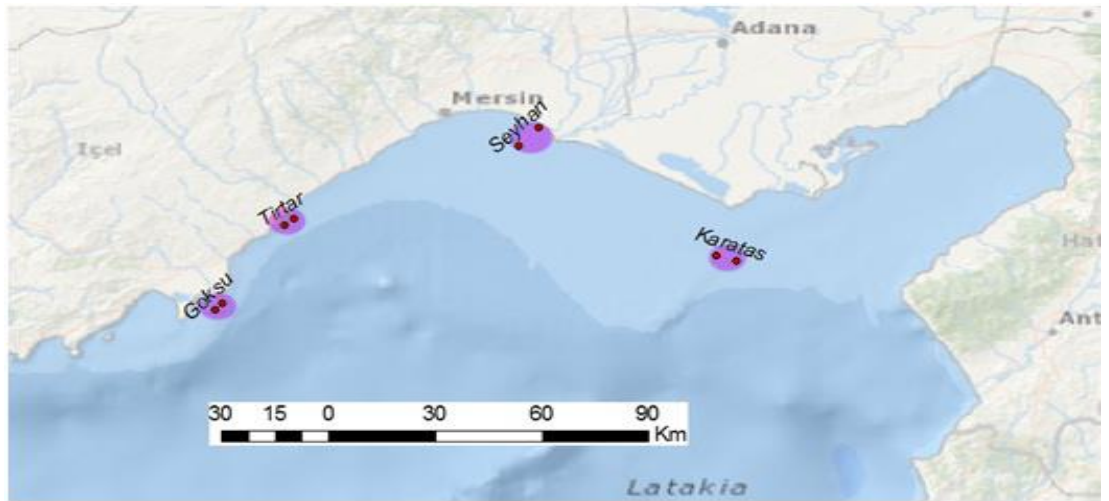
### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. MATERYAL

##### 3.1.1. Örnekleme İstasyonları

Mersin Körfezi'nde belirlenen bölgelerde ( Göksu, Tırtar, Seyhan ve Karataş bölgeleri) sediman ve balıkta (*Mullus barbatus*) metal, alifatik ve aromatik petrol hidrokarbon analizleri gerçekleştirilmek üzere örnekleme yapılmıştır (Şekil 3.1). İstasyon koordinatları ODTÜ-DBE tarafından yürütülen TUBİTAK Denizlerde Bütünleşik Kirlilik İzleme Projesi ve aynı kurumun uzun yıllar çalışmalarını yürüttüğü MEDPOL projesi ile aynıdır. Proje için alınan örneklerin yanında bu çalışma için ayrı örnekler alınmış ve aynı saklama koşulları sağlanmıştır. Sediman örnekleri ODTÜ-DBE 'ye ait RV BİLİM 2 araştırma gemisi, balık örnekleme için RV LAMAS araştırma teknesi ile yapılmıştır.

Sediman ve balık örneklerinde hangi parametrelerin inceleneceği Çizelge 3.1 de belirtilmiştir. Sediman ve balık örnekleme istasyon koordinatları ve derinlikler Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3'te belirtilmiştir. Ayrıca aynı istasyonların sediman örneklerinde tane boyu analizleri ile toplam karbon - inorganik karbon analizleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçların ve koordinatların harita üzerinde gösteriminde ODTÜ lisanslı ArcGIS programı(91) kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Balık ve sediman örnekleme yapılan istasyonlar.

Çizelge 3.1. Sediman ve balık örneklerinde analiz edilecek parametreler.

<b>Alifatik Petrol Hidrokarbonları</b>	<b>Aromatik Petrol Hidrokarbonları</b>	<b>Metaller</b>
n-C10 (Dekan)	Naftalen	Al
n-C12 ( Dodekan)	1-metilnaftalen	Cd
n-C14 (Tetradekan)	1-etilnaftalen	Co
n-C16 (Heksadekan)	Asenaftalen	Cr
n-C17 (Heptadekan)	Asenaften	Cu
Pristan	Floren	Fe
n-C18 (Oktadekan)	fenantren	Mn
Fitan	Antrasen	Ni
n-C20 (Eikosan)	2-metilfenantren	Pb
Florantene	1-metilfenantren	Zn
n-C21 (Heneikosan)	3.6-dimetilfenantren	
n-C22 (Dokosan)	Piren	
n-C24 ( Tetraikosan)	1-metilpiren	
n-C26 ( Heksaikosan)	Krisen	
Squalen	Perilen	
n-C28 ( Oktaikosan)		
n-C30 ( Trikontan)		
n-C32 (Dokontan)		
n-C34 (Tetrakontan)		

Seçilen istasyonlardan alınan balık ve sediman örneklerinde n-C10, Naftalen, n-C12, 1-metilnaftalen, 1-etilnaftalen, n-C14, Asenaftalen, Asenaften, Floren, n-C16, n-C17, Pristan, Fenantren, Antrasen, n-C18, Fitan, 2-metilfenantren, 1-metilfenantren, n-C20, Flouranthene, 3.6-dimetilfenantren, n-C21, Piren, 1-metilfenantren, n-C22, n-C24, Krisen, n-C26, Squalen, n-C28, Perilen, n-C30, n-C32 ve n-C34 alifatik ve aromatik hidrokarbonları ile Cu, Zn, Co, Fe, Mn, Cr, Al, Cd, Pb ve Ni metal analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sediman örneklerinde toplam PAH, toplam karbon ve toplam inorganik karbon analizleri ile sediman tane boyu analizleri yapılmıştır.

Çizelge 3.2. Sediman örnekleme yapılan istasyon koordinatları ve derinlikleri.

SEDİMAN İSTASYONLARI			
İstasyon Adı	Koordinatlar		Derinlik (m)
Tırtar	36 <sup>0</sup> 41' 2" N	34 <sup>0</sup> 34' 18" E	50
Seyhan	36 <sup>0</sup> 42' 57" N	34 <sup>0</sup> 53' 50" E	7
Göksu	36 <sup>0</sup> 17' 9" N	34 <sup>0</sup> 2' 54" E	17.5
Karataş	36 <sup>0</sup> 27' 15" N	35 <sup>0</sup> 20' 29" E	33

Çizelge 3.3. Balık örnekleme için trol çekimi yapılan istasyon koordinatları.

TROL İSTASYONLARI				
İstasyon Adı	Başlangıç Koordinatı		Bitiş Koordinatı	
Tırtar	36° 30'N	34° 12.5'E	36° 31'N	34° 14'E
Seyhan	36° 46'N	34° 51'E	36° 43'N	34° 48'E
Göksu	36° 17'N	34° 3'E	36° 16'N	34° 2'E
Karataş	36° 24'N	35° 21'E	36° 25'N	35° 18'E

### 3.1.2. Hidrokarbon ve Metal Analizleri İçin Sediman ve Balık Örneklerinin Hazırlanması

Sediman ve balık örneklerinin hazırlanmasında UNEP/MAP/MED POL teknik raporlarından yararlanılmıştır [92].

#### 3.1.2.1. Hidrokarbon ve Metal Analizleri için Balık Örneklerinin Hazırlanması

Balık örneklerinde organik ve inorganik kirletici analizleri için yeterli sayıda aynı boyda *Mullus barbatus* örneği alınmıştır. Örnek hazırlama aşamasına kadar 5'erli gruplar halinde inorganik analizler için plastik torbalarda, organik analizler için önceden kül fırınında (Şekil 3.2-c ) 450 derecede yakılmış alüminyum folyolar içinde dondurulmuş olarak saklanmıştır. Tüm örnekleme istasyonlarında her örnek 5

bireyden oluşacak sayıda aynı boyda balıkların aynı doku bölgesinden (balık fileto) alınan 3 paralel kompozit örnek kimyasal analizler için hazırlanmıştır.

Organik ve inorganik analizler öncesinde balık örnekleri Labconco marka freze dryer sistemi kullanılarak düşük sıcaklık ve yüksek vakum altında kurutulmuştur (Şekil 3.2-a ). Organik analizleri için balık örnekleri homojenizatörle (Model A 11 B IKA) homojen hale getirilmiş, analize kadar temizlenmiş cam şişelerde saklanmıştır (Şekil 3.3-b ). Metal analizi için kurutulan balık örnekleri agat havan kullanarak öğütülerek homojen hale getirilen örneklerden yeterli miktarı önceden temizlenmiş plastik şişelere aktarılmıştır. Organik ve inorganik analizler için hazırlanan balık örnekleri analize kadar derin dondurucuda saklanmıştır.



( a )

( b )

( c )

Şekil 3.2. (a) Frezee Dry kurutma sistemi soğutma kabı , (b) Değirmen, (c) Kül fırını.

### 3.1.2.2. Hidrokarbon ve Metal Analizleri için Sediman Örneklerinin Hazırlanması

Sedimanda kirlilik analizi için belirlenen istasyonlarda 3 paralel örnekleme Van Veen grap tipi yüzey sedimanı örnekleyicisi (Şekil 3.3) kullanılarak alınmıştır. Alınan tüm sediman örneğinin en üst (yaklaşık 0.5-2 cm üst tabaka) bölümü analizler için alınmıştır. İnorganik kirletici analizleri için temiz naylon torbalara konulup analiz edilinceye kadar derin dondurucuda (-20 °C) saklanmıştır. Organik kirleticiler için alınan sediman örnekleri daha önceden temizlenmiş cam kavanozlara alınmıştır.



Şekil 3.3. Van Veen Grap örnekleyici .

Analiz öncesinde Labconco freze dry sistemi kullanılarak tüm sediman örnekleri düşük sıcaklık ve yüksek vakum altında kurutulmuştur. Organik analizleri için sediman örnekleri homojenizatörle (Model A 11 B IKA) homojen hale getirilip 63 µm göz açıklığına sahip paslanmaz çelik elek kullanılarak elenmiş ve analize kadar temizlenmiş cam şişelerde saklanmıştır. Metal analizi için alınan sediman örnekleri agat havan kullanarak öğütülüp 63 mikronluk plastik elekten elenmiş yeterli miktar sediman örneği plastik şişelerde alınarak vakumlu desikatörde korunmuştur. Organik ve inorganik analizler için hazırlanan tüm örnekler buzdolabında saklanmıştır [92].

## 3.2. ANALİZ YÖNTEMLERİ

### 3.2.1. Balıkta Petrol Hidrokarbonları Analiz Yöntemi

Balık örneklerinin ekstraksiyonu için Milestone Start E cihazı ve USEPA 3546 metodu [93] kullanılmıştır. 5 g kuru balık örneği önceden temizlenmiş mikrodalga kaplarına yerleştirilir. Üzerine derişimi belli iç standart (n-C19-d40 , n-C32-d66 ve cadalene) eklenir. İç standart eklenmesi ile deney süresince olası madde kaybı hesaplanabilir. Ekstraksiyon için 30 ml hekzan - aseton (% 50-50) karışımı mikrodalga kaplarına konulur. Sıcaklık-zaman değerleri (Şekil 3.4 ve Çizelge 3.4 ) cihaza girilerek balık örneklerinin ekstraksiyonu gerçekleştirilir. İşlem sonunda oda sıcaklığına soğutulan mikrodalga kaplarına 10 ml 1.4 M KOH ve 10 ml saf su eklenerek yağların sabunlaşması için mikrodalga işlemi tekrarlanır.

Çizelge 3.4. Mikrodalga cihazı sıcaklık - zaman ayarları.

Zaman	E (W)	T1 (°C)
00:15:00	1000	120
00:15:00	1000	120



Şekil 3.4. Mikrodalga cihazı ve özütme sistemi

Kullanılan mikrodalga'nın sıcaklık zaman tablosuna göre örnekler 15 dakika süresince 1000 W uygulanarak 120 °C' ye ısıtılır. Isıtma işlemi tamamlanınca 15 dakika 1000W uygulanarak örneklerin istenilen sıcaklıkta kalması sağlanır.



Şekil 3.5. Vakumlu ayırma düzeneği.

Şekil 3.5'deki düzenek kullanılarak balık posası ve sıvı faz ayrılır. Ekstrakt 500 ml kapasiteli ayırma hunisine alınır ve üzerine 90 ml hekzan eklenir. Şiddetlice çalkalanır. İki fazın tamamen ayrılması için beklenir. Alt faz (Su fazı) balona alınır. Üst faz (Hekzan fazı ) temiz balona aktarılır. Alt faz tekrar ayırma hunisine alınır ve üzerine 50 ml hekzan ilave edilerek şiddetlice çalkalanıp hekzan fazı bir önceki hekzan fazı ile birleştirilir. Alt faz 3. kez 50 ml hekzan ile çalkalanıp beklenir ve hekzan fazları birleştirilir.



Hekzan fazının hacmi Heidolph marka dönen-buharlaştırıcı yardımıyla önce 15 ml' ye daha sonra saf azot gazı ile de 5 ml' ye değiştirilir. Kolonda ayırma işlemi öncesi toplam hekzan ile ekstrakte edilebilen organik madde (HEOM) analizleri yapılır [92].

### 3.2.1.1. Hekzan ile Özütlenebilen Organik Madde (HEOM)

Özüt içerisinde varolan yağ miktarı 300 mg'dan fazla olması halinde silika - alümina kolonunun verimli çalışmasına engel olacağı ve grupların belirli hacimde sıvı kimyasallarla ayrılmasında sıkıntı yaratacağından yağların miktarının bilinmesi gerekir. Bu amaçla özütlere aşağıdaki işlem uygulanır.

5 ml özüt çalkalandıktan sonra önceden tartılmış 1 cm<sup>2</sup> alüminyum folyo üzerine cam enjektör yardımı ile 10 µl aktarılır ve 70 °C de çözücü uçurulduktan sonra hassas terazide tartılır. Bu işlem 3 kez tekrarlanır.

$$1. \text{ tartım } 10\mu\text{l örnek} = 520 \mu\text{g}$$

$$2. \text{ tartım } 10\mu\text{l örnek} = 480 \mu\text{g}$$

$$3. \text{ tartım } 10\mu\text{l örnek} = 500 \mu\text{g}$$

$$\text{Ortalama ağırlık}(10\mu\text{l}) = 500 \mu\text{g}$$

$$1\mu\text{l averaj ağırlık } 500/10 = 50 \mu\text{g}/\mu\text{l}$$

$$\text{Toplam yağ} = 50 \mu\text{g} / \mu\text{l} * 5000 \mu\text{l} (\text{özütün son hacmi} = 5 \text{ ml})$$

$$= 250000 \mu\text{g}$$

$$= 250 \text{ mg} < 300 \text{ mg}$$

olduğundan özütün tamamı kolona verilebilir.

$$\text{Toplam örnek ağırlığı} = 20 \text{ g}$$

$$1\text{g örnekteki yağ miktarı} = 250 \text{ mg} / 20 \text{ g}$$

$$= 12.5 \text{ mg/g}$$

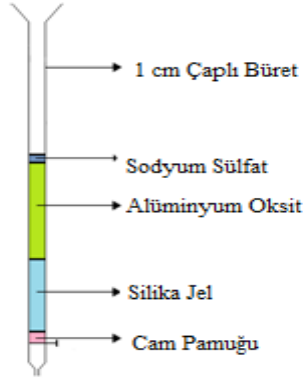
### 3.2.1.2. Adsorbantların Aktive Edilmesi

Ekstrakt içerisindeki bileşiklerin gruplara ayrılması gerekir. Çünkü bazı bileşikler birbirinden ayrılmayıp analiz sırasında üst üste çakışan kromatogram pikleri verebilir. Bileşikleri gruplara ayırmak için silika jel ve alümina adsorbantları kullanılarak ayırma kolonu hazırlanır. Kolon için gerekli olan silika, alümina, cam pamuğu ve sodyum sülfat önceden çok iyi temizlenmelidir.

Büyük soxilet düzeneği kullanılarak kolon ayırmasında kullanılan tüm kimyasal ve diğer malzemeler temizlenir. Soxilet kartuşu içine yerleştirilen materyal sırasıyla metanol ve hekzan ile 8 saat ekstrakte edilerek temizlenir. Ekstraksiyon işlemlerinden sonra düzenek sökülerek kartuş ve içerisindeki kimyasalların 60 °C de 8 saat çözücüsü uçurulur. Temiz alüminyum folyoya aktarılan silika ve alumina 200 °C 'de 8 saat aktive edilip, amber renkli iyi kapanan cam şişelerde desikatörde saklanır. Sodyum sülfat ve cam pamuğu 400 °C 'de 8 saat aktive edilerek temiz cam şişelerde desikatör ortamında saklanır.

### 3.2.1.3. Tutucu Kolonun Hazırlanması

Günlük kullanım için tartılan silika ve alümina tutucuların 200 °C'de 4 saat tutularak desikatörde soğutulur. Ağırlıklarının %5'i kadar saf su eklenir ve 8 saat bekletilerek deaktive olması sağlanır. Temiz teflon musluklu ve 50ml kapasiteli (1 cm) çapında cam büretin dibine az miktarda cam pamuğu konulur. İçine 25 ml kadar hekzan eklenerek musluk açıkken 5g deaktive silika yavaş yavaş eklenir. Silikanın büret çeperlerine yapışıp kalmasını engellemek için 1-2 ml hekzan kullanılabilir. Bu arada silika jel tanecikleri arasında hava boşluğu kalmamalıdır. Daha sonra aynı şekilde 10g alümina da tanecikler arasında hava boşluğu kalmayacak şekilde kolona yerleştirilir. En üst kısma ise 1g sodyum sülfat ilave edilir. Sodyum sülfat örnekte olası suyun alınması ve kolon tabakalarının bozulmasını engeller. Büretin doldurulması tamamlandıktan sonra sodyum sülfat tabakasının üzerinde 1 ml hekzan kalıncaya kadar büret içindeki fazla hekzan boşaltılır (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Ayırma kolonu

#### 3.2.1.4. Bileşiklerin gruplara ayrılması

1 ml özüt cam pastör pipet yardımı ile dikkatlice kolona ilave edilir. Birinci grup (doymuş alifatik hidrokarbonlar) 20 ml hekzanla, ikinci grup (doymamış ve aromatik hidrokarbonlar) 30ml hekzan - diklorometan (90:10) karışımıyla gruplara ayrılır. Gruplar dönerli buharlaştırıcı ve azot gazı yardımı ile 1ml' ye kadar yoğunlaştırıldıktan sonra cihazda analize hazır hale getirilir.

Balık örneklerinde petrol hidrokarbonlarının analizi için UNEP/IOC/IAEA No:20, (1992) [94] metodu kullanılarak örneklerin özütlenmeleri yapılmıştır. Analize kadar teflon septumlu cam otoörnekleyici kaplarında bekletilir. Analizler için validasyonu yapılmış Agilent 6890 N (FID Alev İyonizasyon Dedektörü) marka gaz kromatografisi cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Gaz kromatografisi cihazı.

### 3.2.2. Sedimanda Petrol hidrokarbonları Analiz Yöntemi

Sediman örneklerinde petrol hidrokarbon analizlerinde örneklerin özütlenmesi için EPA 3546 yöntemi [92] uygulanmıştır. Yöntemde 5 g kuru sediman örneği önceden temizlenmiş mikrodalga kaplarına yerleştirilir. Üzerine olası madde kaybının hesaplanabilmesi amacı ile derişimi belli iç standart (n-C19-d40, n-C32-d66 ve kadalen) eklenir. Özütleme için 30 ml hekzan - aseton (% 50-50) karışımı mikrodalga kaplarına konulur. Sıcaklık-zaman değerleri ( Çizelge 3.4) mikrodalga cihazına girilerek sediman örneklerinin özütlenmesi gerçekleştirilir. İşlem sonunda oda sıcaklığına soğutulan mikrodalga kaplarındaki sediman ve özütün ayrılması için Şekil 3.6'daki düzenek kullanılır. Sediman özütünde bulunan kükürtlü bileşiklerin uzaklaştırılması için bakır ve cıva yöntemleri kullanılır. Bakırın kullanımından önce aktive edilmesi gerekir.

#### 3.2.2.1. Bakırın aktivasyonu ve Kükürt gideriminde kullanımı

Kükürtlü bileşiklerin ortamdan uzaklaştırılması için aşağıdaki işlem basamakları uygulanır.

3- 4g bakır (örnek için) 250 ml kapasiteli behere alınır.

1-Üzerini tamamen kapatacak kadar derişik HCL ile çalkalanır. Dökülür.

2-Tekrar HCL eklenerek 20 dk. ultrasonik çalkalayıcıda bekletilir. Daha sonra asit fazı dökülür.

3-2.işlem 3 kez tekrarlanır.

4-üzerini saf su ile kapatacak kadar saf su eklenip çalkalanır, dökülür.

5- 4.işlem 3 kez tekrarlanır.

6-Saf su eklenir.10 dk ultrasonik çalkalayıcıda bekletilir, dökülür.

7- 6.işlem 3 kez tekrarlanır. Tekrarlama işlemine dökülen suyun pH'sı 7 oluncaya kadar devam edilir.

8-Üzerini tamamen kapatacak şekilde aseton eklenir ve bakır tanecikleri çalkalanır ve aseton fazı dökülür.

9- Aseton eklenir.10dk ultrasonik çalkalayıcıda bekletilir. Dökülür.

10- 9.işlem 3 kez tekrar edilir

11- Hekzan eklenir. Çalkalanır. Dökülür.

12-Üzerini tamamen kapatacak şekilde hekzan eklenir. 10dk ultrasonik çalkalayıcıda bekletilir.

13-12.işlem 3 kez tekrar edilir.

Aktive edilen bakır hava ile teması olmayacak şekilde hekzan içinde saklanır. Saklama süresi 15-20 dakikayı geçmemelidir. Bu nedenle örneklerin önceden hazır olması gerekir.

Her örneğe 3-4 g aktive bakır ilave edilir. 8-10 saat bekletilir. Başlangıçta sarı olan özüt berraklaşır. Özüt temiz bir balona ucunda cam pamuğu bulunan huni yardımıyla alınır. Dipte kalan bakır ve bakır sülfürlü kısım 2-3 ml hekzanla birkaç kez yıkanır. Özüt dönerli buharlaştırıcı ve azot gazı yardımıyla 1 ml'ye deriştirilir.

Özüt içinde kükürtlü bileşiklerin tamamen uzaklaştırıldığından emin olunması için 1 ml kapasiteli cam enjektör yardımı ile metalik cıva tüp içerisindeki örneğin üzerine aktarılır. Tüp şiddetlice çalkalanır. Birkaç dakika beklenir. Pastör pipet yardımı ile cıva üzerindeki sıvı faz diğer bir tüpe aktarılır. 1 ml hekzan içerisinde cıva bulunan tüpe aktarılır ve çalkalanır. Hekzan fazı önceki hekzan fazı ile birleştirilir. Düşük devirle santrifüj edilir. Pastör pipet kullanılarak fazla sarsmadan hekzan fazı temiz bir tüpe aktarılır. Bu işleme eklenen metalik cıvanın renginin değişmediği zamana kadar tekrar edilir.

Adsorbantların aktivasyonu, ayırma kolonunun hazırlanması, bileşiklerin gruplara ayrılması balıkta organik analiz yöntemi ile aynıdır.

Sediman örneklerinde petrol hidrokarbonlarının analizi için UNEP/IOC/IAEA No:20, (1992) [94] metodu kullanılarak örneklerin özütlenmeleri yapılmıştır. Analize kadar teflon septumlu cam oto-örnekleyici kaplarında bekletilen örneklerin analizleri validasyonu yapılmış Agilent 6890 N (FID Alev İyonizasyon Dedektörlü) marka gaz kromatografi cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.7).

### 3.2.3. Balıkta Metal Analiz Yöntemi

Metal analizi yapılacak balık örnekleri için EPA 3051 A [95] metodu uygulanmıştır. Metoda göre analizi yapılacak kurutulmuş balık örneklerinden 0.1-0.2 g örnek Milestone Start E marka cihazın mikrodalga kaplarına aktarılır. 5 ml derişik nitrik asit ilave edilerek 30 dakika nitröz oksit buharının çıkması beklenir. Mikrodalga cihaz kapları kapatılarak çizelge 3.4' deki sıcaklık- zaman programı uygulanır. Parçalama programı bitiminde kaplar oda sıcaklığına soğutularak açılır ve temiz 50 ml kapasiteli vida kapaklı plastik santrifüj tüplerine akrarılır. Mikrodalga kapları 2-3 kez ultra saf su ile yıkanır. Yıkama suyu örnek bulunan santrifüj tüpüne

aktarılır. Örnek 50 ml'ye ultra saf su ile tamamlanarak analize hazır hale getirilir. Metal analizleri validasyonu yapılmış perkin Elmer marka ICP-MS cihazı ile gerçekleştirilir (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrofotometresi cihazı (ICPMS) ve ESI otomatik örnekleyici.

#### 3.2.4. Sedimanda Metal Analizi

Metal analizi yapılacak sediman örneklerinin analizinde de EPA 3051 A [95] metodu uygulanmıştır. Sedimanda metal analizi yapmak amacıyla hazırlanan örneklerden yaklaşık 0.1 g örnek mikrodalga kaplarına aktarılır. Üzerine 5ml derişik nitrik asit eklenip, 5 dakika beklendikten sonra mikrodalga kapları kapatılarak çizelge 3.4' deki sıcaklık-zaman programı uygulanır. Parçalama işleminden sonra kaplar oda sıcaklığına soğutularak açılır. 2 ml Hidroflorik asit ilave edilerek kaplar tekrar kapatılır ve aynı sıcaklık zaman programı tekrar uygulanır. İşlem sonunda kaplar soğutulup açılır, her kaba 0.6 g borik asit eklenip aynı sıcaklık-zaman programı uygulanır. Oda sıcaklığına soğutulan kaplar açılarak örnekler vida kapaklı 50 ml kapasiteli santrifüj tüplerine aktarılır. Mikrodalga kapları tıkanarak yıkama suyu örnek üzerine aktarılır ve son hacim 50 ml'ye tamamlanarak analize hazır hale getirilir.

### 3.2.5. Sedimanda Toplam Karbon (TC), Toplam Organik Karbon (TOC) ve Toplam İnorganik Karbon (TİC) analizleri

Belirlenen noktalardan Van Veen marka grab örnekleyicisi kullanılarak alınan yüzey sedimanları önceden yüksek sıcaklıkta (450 °C) yakılmış alüminyum folyolar içine alınarak analiz edilinceye kadar derin dondurucuda -20 °C'de saklanır.

Laboratuvar ortamında derin dondurucudan çıkartılan sedimanlar freeze-dryer sistemiyle kurutulur ve homojen hale getirilmek için homojenazitor ile öğütülür ve elenir. Cam şişeler içine alınan bu örnekler desikatör içinde analiz edilinceye kadar saklanır.

Sediman örneklerinde toplam organik karbon analizleri için Vario El Cube Model CHN (karbon-hidrojen-azot) (Şekil 3.9) analiz cihazı kullanılmıştır. Cihazın otomatik örnekleme haznesine yerleştirilen kapsüller önce 1000-1200 °C sıcaklıkta oksijen ile yükseltgenme kolonunda parçalanır ve daha sonra ikinci bir kolondan geçerek TCD detektörüne ulaşır. Örnekler katı asetanilit (%71.09 C and %10.36 N) standart analizi yapılarak kantitatif olarak hesaplanır.



Şekil 3.9 . CHN (karbon-hidrojen-azot) analiz cihazı

Analiz için daha önce hazırlanmış olan kurutulmuş homojen sediman örneğinden yaklaşık 30 mg kalay kapsül içerisine alınarak presleme işleminin ardından çok yüksek sıcaklıkta kuru yakma ve parçalama tekniği uygulanarak doğrudan TC değerleri hesaplanır.

TOC analizi için aynı örneklerden 30 mg sediman örneği gümüş kapsüller içine alınır ve %20'lik (hacim/hacim) HCl kullanılarak inorganik karbon (karbonatlı bileşikler) gaz halde uzaklaştırılır. Kapsüller 50 °C'ye ayarlanmış hot plate üstünde kademeli olarak 120 °C'ye kadar yükseltilir ve kurutulur. Asitleme işlemi ikinci kez tekrar edilir ve asitleme işlemi karbonatlı bileşiklerin tamamı uzaklaşmaya kadar devam eder. Örnekler kurutulmak üzere 60 °C sıcaklığında bir gün bekletilir. Kurutma işlemi tamamlandıktan sonra örnek içindeki havayı uzaklaştırmak için presleme işlemi uygulanır ve cihazın otomatik örnekleme birimine yerleştirilen örnekler aynı yöntemle (TC) ölçülür. TC-TOC farkından sediman örnekleri içindeki inorganik karbon (TIC) hesaplanır.

### 3.2.6. Sedimanda Toplam Petrol Aromatik Hidrokarbonlar

Sediman örneklerinde toplam PAH analizi için Mileston Start E ekstraksiyon cihazı, USEPA 3546 özütlenme metodu ve Hitachi F2500 model spektrofloreometre (Şekil 3.10.) kullanılmıştır.



Şekil 3.10. Hitachi F2500 model spektrofloreometre

Önceden kurutulup homojen hale getirilen sediman örneklerinden bir miktar alınıp 40 ml hekzan ile mikrodalga cihazında ısıtma işlemine tabi tutulur. Mikrodalga cihazı apolar yapıdaki hekzanı ısıtmayacağı için kapların içine sonuçlar üzerinde hiçbir etki göstermeyen veflon diskler kullanılmalıdır. Kaplar soğutulduktan sonra cam pamuğu ve huni kullanılarak sediman ve özüt ayrılır. Solvent 50 ml hacimli cam kapaklı balon jodelere aktarılıp tamamlanır. Hekzan kullanılarak hazırlanan belirli derişimlerdeki standartlar ile birlikte okunur. Standart eğimlerinden örnek derişimleri hesabı yapılır.



## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. BULGULAR

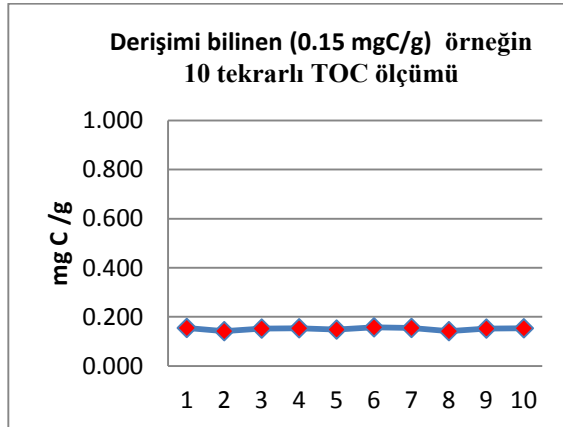
#### 4.1.1. Sedimanda Karbon Analizleri

Sediman örneklerinde bölgesel farklılıkların belirlenmesi amacıyla toplam karbon ve inorganik karbon ölçümleri gerçekleştirilmiştir. İki ölçümün farkı organik karbon miktarını vermektedir. Sediman örneklerinde inorganik karbon kaynağı karbonatlı ve bikarbonatlı bileşiklerdir. Ölçümler için oluşturulan asetanilit standart değerleri ve eğimleri Çizelge 4.1 ve Şekil 4.1' de verilmektedir.

Aynı örneğin 10 kez tekrar edilmesi ile elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında standart sapmanın %1 den küçük olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar analizde kullanılan cihazın kararlı ve örneklerin analizi sırasında bir örnekten diğer bir örneğe kirlilik taşımadığını gösterir.

Çizelge 4.1. Derişimi bilinen (0.15 mgC/g) örneğin 10 tekrarlı TOC ölçümü.

Tekrar Sayısı	mgC/g
1	0,155
2	0,141
3	0,152
4	0,154
5	0,148
6	0,158
7	0,155
8	0,141
9	0,152
10	0,154

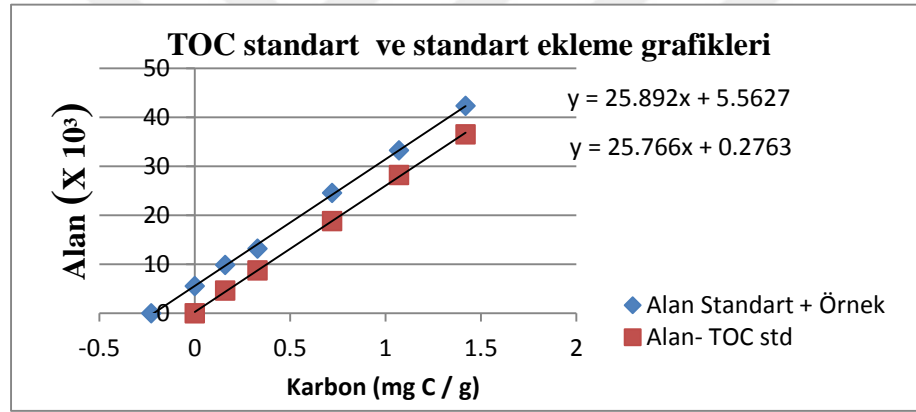


Şekil 4.1. Derişimi bilinen (0.15 mgC/g) örneğin 10 tekrarlı TOC ölçümü.

TC, TOC ve TİC derişim hesaplamaları için kullanılan standart karbon değerleri ve elde edilen alanları ile standart ekleme ile elde edilen alanlar Çizelge 4.2 ve Şekil 4.2'de sunulmuştur.

Çizelge 4.2. TOC derişim hesaplamaları için kullanılan standart karbon değerleri ve elde edilen alanları ile çizilmiş eğimler.

mgC	Alan- TOC std	Alan standart+Örnek
0,16	4661	9836
0,33	8737	13212
0,72	18797	24572
1,07	28215	33310
1,42	36581	42356



Şekil 4.2. TOC derişim hesaplamaları için kullanılan standart karbon değerleri ve elde edilen alanları ile çizilmiş eğimler.

Standart eğrisi ve standart ekleme ile elde edilen eğriler ve eğimleri Şekil 4.2' de sunulmuştur. Örnek analiz sonucunun eğimlere oranları arasında % 3.2 fark bulunmuştur. Bu sonuç analiz yönteminin % 96.8 tutarlı olduğunu bir göstergesidir.

Elde edilen eğim, kullanılan sedimanın ağırlığı ve sayısal alan büyüklüğü aşağıdaki formül kullanılarak örnekteki karbon derişimleri hesaplanmıştır.

$$\text{Derişim} \left( \frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) = (\text{Ölçüm Alanı} - \text{Şahit Alanı}) / [\text{Eğim} \times \text{Örnek Ağırlığı} (\text{kg})]$$

Yapılan ölçümler sonucu elde edilen toplam karbon (TC), toplam organik karbon (TOC) ve toplam inorganik karbon (TİC) sonuçları Çizelge 4.3'de sunulmuştur.

Çizelge 4.3. Göksu, Seyhan, Tırtar ve Karataş sedimanlarında 2014 yılında ölçülen TC, TİC ve TOC değerleri.

İstasyon	TC	TİC	TOC
	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
Göksu	81030	75120	5910
Seyhan	40740	34240	6500
Tırtar	38990	33133	5857
Karataş	45020	42850	2170

Mersin körfezi 4 farklı bölgesinde sedimanda yapılan TC, TIC ve TOC analizlerinden Göksu sediman örneklerinde, sırası ile 81030 mg/kg, 75120 mg/kg, 5910 mg/kg, Seyhan örneklerinde 40740 mg/kg, 34240 mg/kg, 6500 mg/kg, Tırtar örneklerinde 38990 mg/kg, 33133 mg/kg, 5857 mg/kg ve Karataş sediman örneklerinde 45020 mg/kg, 42850 mg/kg, 2170 mg/kg ölçülmüştür.

Yapılan karbon analizlerinde Göksu sediman örneklerinde en yüksek TC (81030 mg/kg) ve TIC (75120 mg/kg) değerleri ölçülmüştür. Diğer bölge sedimanlarında birbirlerine benzer ve daha düşük sonuçlar elde edilmiştir. Seyhan, Göksu ve Tırtar sediman örneklerinde ölçülen TOC değerleri yakın olmakla birlikte, Seyhan bölgesi değerleri daha yüksektir. TOC değerleri arasında Karataş sedimanlarında ölçülen değerler ise en düşük seviyede bulunmuştur.

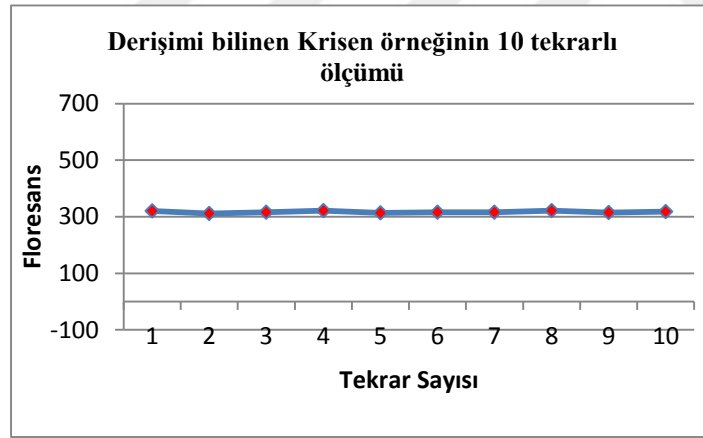
#### 4.1.2. Sedimanda Toplam Aromatik Hidrokarbon Seviyeleri

Sediman örneklerinin analizi için kullanılacak florometre cihazının tekrarlı okumalardaki kararlılığının belirlenmesi için aynı örnek cihazda peş peşe okutulur. Derişimi bilinen örneğin 10 tekrarlı ölçülmesi ile elde edilen değerleri Şekil 4.3 ve Çizelge 4.4' de sunulmuştur. Derişimi bilinen bir örneğe göre yapılan floresans

ölçümleri sonucu cihazın verdiği değerler RFU (Relative Fluorescence Unit- Göreli floresan birimi) birimine sahiptir. Elde edilen değerlerden standart sapma % 3.2 bulunmuş olup analiz cihazının kararlı olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.4. Derişimi bilinen Krisen örneğinin 10 tekrarlı ölçüm sonuçları.

Tekrar Sayısı	RFU
1	320
2	311
3	316
4	321
5	314
6	316
7	316
8	321
9	315
10	318

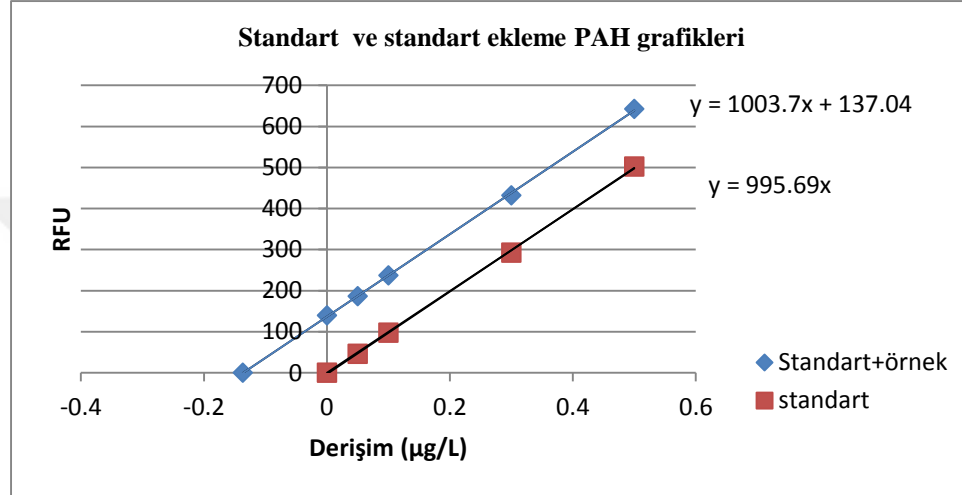


Şekil 4.3. Derişimi bilinen Krisen örneğinin 10 tekrarlı ölçüm sonuçları.

Sediman örneklerinde toplam petrol hidrokarbon analizleri için 0.05, 0.1, 0.3, 0.5 mg/l derişimlerinde krisen standartları hazırlanmıştır. Hazırlanan standart çözeltiler 310-360 nm aralığında floresans ölçümleri yapılır. Elde edilen sonuçlar kullanılarak oluşturulan eğim Çizelge 4.4 ve Şekil 4.4' de sunulmuştur.

Çizelge 4.5. Standart eklenmiş örnek ve standart Krisen'in floresans ölçüm değerleri.

Derişim ( $\mu\text{g/ml}$ )	RFU	Standart eklenmiş örnek
0,05	46,4	186
0,1	97,4	237
0,3	292	432
0,5	502	642



Şekil 4.4. Krisen standardı kalibrasyon ve standart ekleme grafikleri.

Elde edilen grafiğin eğimi kullanılarak sediman örneklerinde toplam PAH derişimleri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Derişim} \left( \frac{\mu\text{g}}{\text{g}} \right) = \left( \frac{\text{Sedimanda Ölçülen Floresans}}{\text{Eğim}} \right) * \left[ \frac{\text{Hacim (ml)}}{\text{Ağırlık (g)}} \right]$$

Her iki eğimle hesaplanan derişimler arasında % 99.3 tutarlılık saptanmıştır. Standart eğim eğrisi kullanılarak örneklerde hesaplanan derişim değerleri Çizelge 4.6'da sunulmuştur. Ayrıca sonuçların güvenilirliğinin kontrolü için IAEA-417 kod numaralı sertifikalı referans madde (SRM) kullanılmıştır.

Çizelge 4.6. Sediman örneklerinde ölçülen Toplam PAH değerleri.

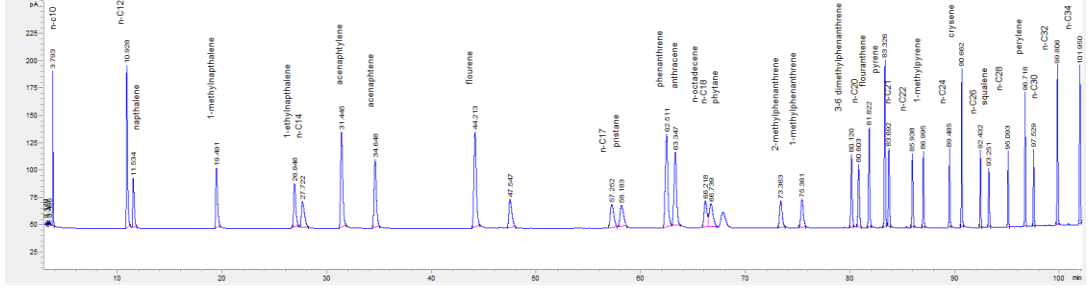
Örnek Adı	Ağırlık (g)	Floresans	Sonuç µg/g
IAEA 417 (UVF Krisen sonucu =110 µg/g)	1,2	2650	110
Seyhan	2,52	140	2,39
Tırtar	2,51	132	2,23
Göksu	2,54	71,8	1,02
Karataş	2,6	42,3	0,42

Seyhan, Tırtar, Göksu ve Karataş bölgelerinden alınan sediman örneklerinde yapılan toplam PAH analizlerinde sırası ile 2.39 µg/g, 2,23 µg/g, 1,02 µg/g ve 0,42 µg/g olarak ölçülmüştür. Örneklerle birlikte IAEA 417 SRM örneğinin analizi yapılmış ve sertifika edilen değer birebir ölçülüp hesaplanabilmiştir.

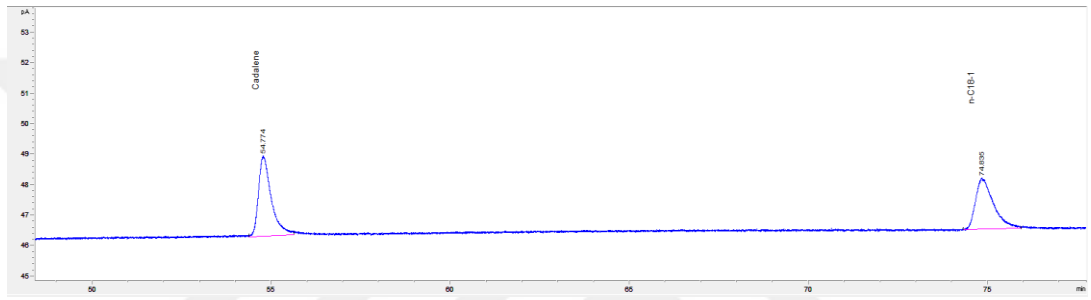
#### 4.1.3. Petrol Hidrokarbon Analizleri

Sediman ve balık örneklerinde alifatik ve aromatik petrol hidrokarbon analizleri, Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı'ndan temin edilen sertifikalı balık ve sediman numuneleri ile paralel olarak yapılmıştır. Referans maddeler Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı'nın ( IAEA ) deniz ekosistemi çalışma laboratuvarlarından (MESL) temin edilmiştir. Balık örneklerinde petrol hidrokarbon analizleri için IAEA - 406, sediman örneklerinde petrol hidrokarbon analizleri için IAEA-417 sertifika numaralı referans maddeler kullanılmıştır. Analizler için kullanılan gaz kromatografisi cihazının geçerliliği yapılmış olup analizler sırasında tutarlılık sağlanmıştır.

Balık ve sediman örneklerinde petrol hidrokarbon analizler için şekil 4.5 ve 4.6' de verilen standart kromatogramlar kullanılmıştır.



Şekil 4.5. Standart kromatogramı.



Şekil 4.6. İç standart kromatogramı.

Ön işlemleri yapıp analize hazır hale getirilen örneklerin her bir bileşeninin kromatogramda ölçülen tutulma zamanına bakılarak maddenin türüne ulaşılır. Aranılan analitin alanı kullanılarak derişim hesabı yapılır. Örneklerde iç standartlar kullanılarak olası madde kaybı hesabı ayrıca yapılır.

Tüm sediman ve balık örneklerindeki geri kazanım ve madde derişimleri aşağıda verilen formül kullanılarak yapılmıştır.

$$\text{Geri Kazanım} = \frac{\frac{\text{İç Standart Derişimi} \left( \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \right) \times \text{Örnek Alanı} \times \text{Örnek Hacmi} \left( \mu\text{l} \right)}{\text{Standart Alanı} \times \text{Enjeksiyon Hacmi} \left( \mu\text{l} \right)}}{\text{İç Standart Toplam Derişimi} \left( \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \right)} \times 100$$

$$\text{Derişim} \left( \frac{\mu\text{g}}{\text{g}} \right) = \frac{\text{Standart Derişim} \left( \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \right) \times \text{Örnek Alanı} \times \text{Örnek Hacmi} (\mu\text{l})}{\text{Standart Alanı} \times \text{Enjeksiyon Hacmi} (\mu\text{l}) \times \text{Geri Kazanım}} \times \text{Örnek Ağırlığı} (\text{g})$$

Tüm örneklerde n-C10, Naftalen, n-C12, 1-metilnaftalen, 1-etilnaftalen, n-C14, Asenaftilen, Asenaften, Floren, n-C16, n-C17, Pristan, fenantren, Antrasen, n-C18, Fitan, 2-metilfenantren, 1-metilfenantren, n-C20, Floranten, 3.6-dimetilfenantren, n-C21, Piren, 1-metilfenantren, n-C22, n-C24, Krisen, n-C26, Squalen, n-C28, Perilen, n-C30, n-C32 ve n-C34 alifatik ve aromatik hidrokarbon analizleri MESL laboratuvarlarının standart hazırlama yöntemleri uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Alifatik ve aromatik protokol olarak ayrı ayrı kahverengi ampullerde olan standartlar belirli hacme tamamlandıktan sonra her bir analitin derişimi ayrı ayrı belirlenebilmiştir. Derişimi bilinen analitin kromatogramdaki alanları hesaplatılır. Çalışılan tüm balık, sediman ve SRM örneklerinde geri kazanım miktarının ölçülmesi amacıyla alifatik hidrokarbonlar için n-C18-1, aromatik hidrokarbonlar için Kadalene kullanılmıştır. Yapılan analizlere göre geri kazanımın %60 ile %85 aralığında değiştiği belirlenmiştir.

#### 4.1.3.1. Balıkta Petrol Hidrokarbon Analiz Sonuçları

Belirlenen istasyonlardan trol çekimi ile avlanan Barbun (*Mullus Barbatius*) balık örneklerinden birbirlerine yakın boy ve ağırlıkta olanları seçilip analiz işlemleri uygulanmıştır. Yapılan analizlerde kullanılan balıkların boy, ağırlık ve Kuru ağırlık / Yaş ağırlık oranları Çizelge 4.7'de verilmiştir. Ayrıca tabloda kompozit örnek oluşturulurken kaç bireyin kullanıldığı, kompozit örneklerin oluşturulması sırasında kullanılan balıkların boy uzunlukları ve standart sapmaları ile ağırlıkları ve standart sapmaları tabloda gösterilmiştir.



Çizelge 4.7. Analizlerde kullanılan balıkların boy, ağırlık ve Kuru ağırlık / Yaş ağırlık oranları .

İstasyon	Boy uzunluğu (cm) ± Standart sapma	Ağırlık (g)± Standart sapma	Kuru Ağırlık / Yaş Ağırlık kullanılan balık sayısı 5'tir)
Tırtar 1	13,2 ± 0,24	43,0 ± 1,19	0,23
Tırtar 2	13,0 ± 0,32	39,4 ± 4,60	0,23
Tırtar 3	12,6 ± 0,37	34,7 ± 8,21	0,24
Seyhan 1	11,6 ± 0,39	22,8 ± 7,33	0,24
Seyhan 2	9,80 ± 0,24	21,4 ± 7,07	0,23
Seyhan 3	10,1 ± 0,37	19,8 ± 3,80	0,23
Göksu 1	12,7 ± 0,51	35,2 ± 4,74	0,22
Göksu 2	13,0 ± 0,55	37,5 ± 4,15	0,22
Göksu 3	11,4 ± 0,86	26,5 ± 6,38	0,22
Karataş 1	13,2 ± 0,49	38,9 ± 3,19	0,21
Karataş 2	13,3 ± 0,25	36,2 ± 1,52	0,23
Karataş 3	12,3 ± 0,40	36,2 ± 3,26	0,22

Balık örneklerinde petrol hidrokarbon analizleri kuru balık örnekleri ile gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle dondurucudan alınan balık örneklerinin boyları milimetrik olarak ölçülmüştür. Nitril eldiven kullanılarak temiz cam yüzey üzerinde neşter ile balıkların yanal çizgisi (lateral line), sırt yüzgeci, solungaç, Adipose yüzgeci ve kuyruk arasında kalan kısımdan örnekleme yapılmıştır. Örneklerde balık derisi ve kesim sırasında iç organların olduğu kısımlar örnekleme dahil edilmemiştir. Bu şekilde her bir örnek için yeterli sayıda balık (5 birey) kullanılarak kompozit örnekler hazırlanmıştır. Görüldüğü gibi kompozit örnek oluşturulurken kullanılan balık sayısı, ağırlıklar ve boy uzunlukları değiştiği halde balıkların yaş/ kuru ağırlık oranları 0,21 ile 0,24 aralığında değişim göstermektedir.

Balık örneklerinde petrol hidrokarbon analizleri ile eş zamanlı olarak IAEA-406 Kod numaralı SRM kullanılmıştır. Kullanılan referans maddenin raporlarında analiz yöntemleri ile kullanılan ekipmanlar ve ekipmanların ayarları, kaç laboratuvarın sonuç çalışmasına katıldığı, yapılan analizler sonunda bulunan değerler ve kabul edilebilir değer aralıkları belirtilmektedir (Çizelge 4.8).

Çizelge 4.8. 2014 yılı Tırtar, Seyhan, Göksu ve Karataş Balık örnekleri ile IAEA - 406 SRM örneğinin petrol hidrokarbon analiz sonuçları.

Analit (ng/g)	Tırtar ort ± Std Sapma	Seyhan ort ± Std Sapma	Göksu ort ± Std Sapma	Karataş ort ± Std Sapma	IAEA - 406	Sonuç aralığı
n-C10	256 ± 20.6	341 ± 9,70	31,6 ± 1,59	106 ± 11,8	521	Ø
Naftalen	232 ± 5.18	252 ± 3,92	77 ± 6,42	112 ± 4,21	104	16-440
n-C12	76,8 ± 6.65	6,5 ± 0,74	181 ± 14.0	212 ± 17,8	34,5	Ø
1-metilnaftalen	41,1 ± 7.60	10,9 ± 0,88	31,3 ± 2,04	13,6 ± 0,54	29,2	Ø
1-etilnaftalen	-	5,92 ± 0,68	32,1 ± 2,19	12,3 ± 56,2	56,2	Ø
n-C14	368 ± 15.9	242 ± 23,1	177 ± 15,7	120 ± 8,15	160	Ø
Asenaftilen	4,75 ± 0.21	2,56 ± 0,29	15,7 ± 1,17	6,27 ± 0,74	16,2	1,1-26
Asenaften	99,9 ± 8.93	262 ± 34,7	88,9 ± 3,55	67,9 ± 3,69	179	0,29-2300
Floren	-	-	-	-	39,7	Ø
n-C16	24,1 ± 1.05	33,5 ± 1,16	23,8 ± 1,61	13,6 ± 0,34	44,5	Ø
n-C17	16,9 ± 2.00	50 ± 4,68	32,3 ± 4,61	51,7 ± 1,92	48,2	30-260
Pristan	3753 ± 191	2201 ± 52,3	392 ± 38,2	1067 ± 42,4	4259	720-6200
Fenantren	433 ± 47.7	445 ± 11,9	74,1 ± 11,9	28,2 ± 1,16	20,0	8-220
Antrasen	102 ± 7.45	423 ± 32,6	181 ± 10,7	86,9 ± 7,62	39,3	15-43
Oktadesen	-	-	-	-	447	Ø
n-C18	410 ± 43.6	262 ± 13,3	532 ± 36,9	43,3 ± 3,14	114	38-560
fitan	871 ± 104	616 ± 32,6	729 ± 34,9	576 ± 48,7	156	13-310
2-metilfenantren	209 ± 16.0	164 ± 12,1	126 ± 23,5	49,4 ± 4,39	5,19	3,3-10
1-metilfenantren	103 ± 3.40	-	-	22,5 ± 1,95	38,9	3,6-92
3,6-dimetilfenantren	266 ± 21.1	301 ± 31,2	250 ± 19,4	705 ± 67,4	95,2	Ø
n-C20	294 ± 24.9	1248 ± 113	693 ± 29,7	621 ± 69,5	200	Ø
Floranten	33,1 ± 4.51	10,9 ± 0,95	18,8 ± 2,00	6,67 ± 0,60	5,29	4-9,6
Piren	2936 ± 220	612 ± 21,3	1761 ± 168	2450 ± 255	225	Ø
n-C21	443 ± 15.0	293 ± 12,8	1670 ± 19,6	1174 ± 154	774	Ø
n-C22	522 ± 22.9	469 ± 34,6	1539 ± 79,3	2336 ± 88,0	232	Ø
1-metilpiren	1136 ± 49.6	333 ± 49,9	123 ± 13,1	644 ± 42,1	252	Ø
n-C24	210 ± 2.08	654 ± 56,9	469 ± 36,9	674 ± 34,8	1315	Ø
Krisen	99,4 ± 5.00	184 ± 6,21	44,6 ± 4,55	71,2 ± 6,65	3,24	2,2-4,4
n-C26	719 ± 38.2	580 ± 18,3	763 ± 28,8	716 ± 12,2	1315	Ø
Squalen	719 ± 38.8	2691 ± 279	526 ± 15,1	2795 ± 50,9	4697	Ø
n-C28	122 ± 5.33	881 ± 72,2	293 ± 7,44	599 ± 44,7	658	Ø
Perilen	60.0 ± 6.48	162 ± 19,9	338 ± 12,8	134 ± 1,15	102	Ø
n-C30	92,0 ± 7.38	32,2 ± 4,54	221 ± 22,6	82,9 ± 7,21	71,4	Ø
n-C32	55,4 ± 3.59	30 ± 3,23	121 ± 6,48	42,6 ± 3,70	19,3	Ø
n-C34	47,5 ± 3.56	29,6 ± 1,50	77,8 ± 9,23	14,8 ± 1,88	13,0	Ø
Toplam alifatik hidrokarbonlar	9184 ± 210	10900 ± 255	8621 ± 161	11140 ± 580	15302	8800- 310000
Toplam aromatik hidrokarbonlar	6239 ± 213	5587 ± 268	3495 ± 46,4	6547 ± 266	5812	8100-55000
Toplam Petrol Hidrokarbonları	15423 ± 116	16487 ± 521	12116 ± 128	17688 ± 817	21114	Ø

- : Ölçüm limitinin altında olan değerler.

Ø : SRM sonuçları hakkında raporlarda değer belirtilmeyen parametreler.

Yapılan ölçümlerden en yüksek 1-metilnaftalen, n-C14, pristan, fitan, floranten, 2-metilfenantren, piren ve 1-metilpiren derişimleri sırası ile  $41.1 \pm 7.6$  ng/g,  $368 \pm 15.9$  ng/g,  $3753 \pm 191$  ng/g,  $871 \pm 104$  ng/g,  $209 \pm 16$  ng/g,  $33.1 \pm 4.51$  ng/g,  $2936 \pm 220$  ng/g,  $1136 \pm 49.6$  ng/g değerleri Tırtar örneklerinde ölçülmüştür. Seyhan bölgesinden hazırlanan kompozit balık örneklerinde n-C10, naftalen, asenaften, n-C16, fenantren, antrasen, n-C20, krisen ve n-C28 derişimleri sırası ile  $341 \pm 9.7$  ng/g,  $252 \pm 3.92$  ng/g,  $262 \pm 34.7$  ng/g,  $33.5 \pm 1.16$  ng/g,  $445 \pm 11.9$  ng/g,  $423 \pm 32.6$  ng/g,  $1248 \pm 113$  ng/g,  $184 \pm 6.21$  ng/g,  $881 \pm 72.2$  ng/g değerlerine sahip olup diğer bölgelere göre daha yüksektir. Göksu balık örneklerinde 1-etilnaftalen, asenaften, n-C18, n-C21, n-C26, perilen, n-C30, n-C32 ve n-C34 derişimleri diğer bölge balık örneklerine göre daha yüksek derişimli olup sırasıyla  $32.1 \pm 2.19$  ng/g,  $15.7 \pm 1.17$  ng/g,  $532 \pm 36.3$  ng/g,  $1670 \pm 19.6$  ng/g,  $763 \pm 28.8$  ng/g,  $338 \pm 12.8$  ng/g,  $221 \pm 22.6$  ng/g,  $121 \pm 6.48$  ng/g ve  $77.8 \pm 9.23$  ng/g değerlerindedir. En yüksek n-C12, n-C17, 3,6-dimetilfenantren, n-C22, n-C24 ve squalen derişimleri Karataş bölgesinden alınan balıklarda sırası ile  $212 \pm 17.8$  ng/g,  $51.7 \pm 1.92$  ng/g,  $705 \pm 67.4$  ng/g,  $2336 \pm 88$  ng/g,  $674 \pm 34.8$  ng/g,  $2795 \pm 50.9$  ng/g olarak ölçülmüştür.

Petrol hidrokarbon analizleri yapılan 4 istasyonda en düşük n-C17, n-C20, n-C24, n-C28 ve perilen değerleri Tırtar balık örneklerinde, n-C12, 1-metilnaftalen, 1-etilnaftalen, asenaften, piren, n-C21, n-C22, n-C26, n-C30 ve n-C32 değerleri Seyhan balık örneklerinde gözlenmiştir. Aynı şekilde en düşük n-C10, naftalen, pristan, 3,6-dimetilfenantren, 1-metilpiren, krisen ve squalen derişimleri Göksu örneklerinde, n-C14, asenaften, n-C16, fenantren, antrasen, c-C18, fitan, 2-metilfenantren, 1-metilfenantrene, floranten ve n-C34 Karataş örneklerinde gözlenmiştir. Tüm örneklerde floren ve oktadesen, Seyhan ve Göksu örneklerinde 1-metilfenantren, Tırtar örneğinde 1-etilnaftalen ölçülemediği görülmüştür.

#### 4.1.3.2. Sedimanda Petrol Hidrokarbon Analiz Sonuçları

2014 yılında Göksu, Seyhan, Tırtar ve Karataş bölgelerinden alınan sediman örneklerinde yapılan tane boyu analiz sonuçları ve Çizelge 4.9'da sunulmuştur.

Çizelge 4.9. 2014 yılı Mersin Körfezi sedimanlarında tane boyu analizleri.

İstasyon	kuru/yaş	İri kum	ince kum	kaba silt	ince silt +kil
	ağ. oranı	> 500 $\mu\text{m}$	63 - 500 $\mu\text{m}$	32-63 $\mu\text{m}$	< 32 $\mu\text{m}$
Göksu	0,60	47,4	35,01	6,54	10,9
Seyhan	0,56	0,04	26,11	18,7	54,9
Tırtar	0,58	0,18	20,62	14,6	64,2
Karataş	0,64	5,02	87,12	1,43	6,43

Göksu sediman örneklerinde 500  $\mu\text{m}$  den büyük tanecikli kum miktarı diğer istasyonlara göre en fazla yüzde oranına sahipken Karataş örneklerinde en düşüktür. Dört istasyon içinde en yüksek 63-500  $\mu\text{m}$  arası kum miktarı Karataş istasyonunda, 32-63  $\mu\text{m}$  arası kaba silt içeriği en fazla Seyhan istasyonunda ölçülmüştür. Tırtar istasyonundan alınan sediman örneklerinde 32  $\mu\text{m}$ 'dan küçük ince silt miktarı en yüksek olup 64.21 olarak ölçülmüştür. Petrol hidrokarbon analizi yapılacak sediman örneklerin kurutulması gerektiğinden yapılan işlem sonucu tüm sediman örneklerinin Kuru/Yaş sediman ağırlık oranları 0,56-0,64 arasında değişim göstermektedir. Belirlenen 4 sediman istasyonundan alınan örnekler ile IAEA-MESL laboratuvarlarından alınan IAEA-417 sertifikalı referans maddenin analizleri eş zamanlı olarak gerçekleştirilmiş bulunan sonuçlar Çizelge 4.10' da gösterilmiştir.

Çizelge 4.10. 2014 yılı Göksu, Tırtar, Seyhan, ve Karataş sediman örnekleri ile IAEA - 417 SRM örneğinin petrol hidrokarbon analiz sonuçları (ng/g).

Analit (ng/g)	Göksu	Tırtar	Seyhan	Karataş	IAEA-417	IAEA-417 sonuç aralığı
n-C10	22,5 ± 2,27	15,8 ± 0,36	10,9 ± 1,07	12,9 ± 1,84	70,2	Ø
Naftalen	38,5 ± 2,24	125 ± 4,65	157 ± 2,33	11,2 ± 1,61	130	100-200
n-C12	55,3 ± 1,58	382 ± 39,1	56,5 ± 1,77	452 ± 3,59	977	Ø
1-metilnaftalen	11,0 ± 1,04	22,5 ± 1,58	9,60 ± 0,63	13,5 ± 1,56	46,9	31-75
1-etilnaftalen	5,06 ± 0,71	14,9 ± 3,37	11,7 ± 1,17	5,67 ± 0,08	-	11-150
n-C14	11,4 ± 0,86	105 ± 6,89	16,3 ± 0,94	16,3 ± 0,58	225	Ø
Asenaftilen	5,2 ± 0,59	-	-	-	12,5	Ø
Asenaften	7,32 ± 0,70	6,06 ± 0,31	-	-	174	130-230
Floren		24,3 ± 2,99	5,65 ± 0,32	11,7 ± 0,72	228	160-300
n-C16	19,9 ± 1,87	31,0 ± 4,96	10,3 ± 1,61	13,7 ± 1,68	256	Ø
n-C17	86,6 ± 2,27	6,46 ± 0,83	6,89 ± 0,70	7,46 ± 0,44	210	120-280
Pristan	11,7 ± 0,54	10,5 ± 0,30	10,2 ± 0,74	7,25 ± 0,90	251	56-780
Fenantren	13,0 ± 1,79	-	7,58 ± 0,82	-	3925	3400-4400
Antrasen	21,3 ± 3,13	47,4 ± 4,49	6,8 ± 0,85	16,1 ± 0,14	600	520-740
Oktadesen	-	-	-	-	1988	Ø
n-C18	42,1 ± 4,71	76,9 ± 6,07	16,2 ± 0,83	41,6 ± 4,27	208	120-350
fitan	31,1 ± 3,48	11,9 ± 0,21	11,2 ± 1,52	7,81 ± 0,62	354	190-550
2-metilfenantren	60,3 ± 8,55	19,4 ± 0,63	18,4 ± 1,73	16,5 ± 1,05	564	210-950
1-metilfenantren	50,8 ± 5,81	27,9 ± 2,09	23,6 ± 3,22	12,6 ± 1,36	313	230-420
3,6-dimetilfenantren	19,4 ± 0,72	9,72 ± 0,46	7,70 ± 1,26	8,16 ± 0,86	78,7	Ø
n-C20	35,5 ± 2,56	8,67 ± 1,10	7,53 ± 1,99	4,52 ± 0,63	219	Ø
Floranten	4,50 ± 0,12	3,27 ± 0,16	-	3,83 ± 0,16	7570	6800-8600
Piren	11,3 ± 0,99	10,9 ± 1,62	15,1 ± 1,07	6,49 ± 2,69	692	Ø
n-C21	62,5 ± 0,90	21,1 ± 1,30	56,0 ± 5,23	11,8 ± 0,66	5946	5300-6700
n-C22	126 ± 12,3	26,5 ± 1,39	38,2 ± 5,35	48,7 ± 2,14	515	Ø
1-metilpiren	42,6 ± 2,28	38,1 ± 1,78	156 ± 10,4	57,0 ± 0,85	245	Ø
n-C24	258 ± 23	92,5 ± 8,12	116 ± 9,92	82,7 ± 5,28	645	Ø
Krisen	151 ± 8,82	59,4 ± 3,61	123 ± 5,93	66,3 ± 4,38	3560	3100-4100
n-C26	418 ± 17,8	117 ± 8,41	205 ± 8,56	106 ± 7,91	508	Ø
Squalen	238 ± 25,2	45,1 ± 4,77	20,7 ± 1,53	27,5 ± 0,68	380	Ø
n-C28	230 ± 9,42	122 ± 6,52	200 ± 9,11	97,9 ± 3,15	716	Ø
Perilen	80,6 ± 5,06	18,4 ± 2,61	60,3 ± 2,23	70,0 ± 3,83	1195	470-1900
n-C30	147 ± 22,0	91,4 ± 3,80	164 ± 6,53	75,2 ± 3,36	1659	Ø
n-C32	40,0 ± 4,90	34,9 ± 2,27	50,7 ± 4,21	14,1 ± 0,59	702	Ø
n-C34	40,8 ± 6,92	65,7 ± 3,72	5,65 ± 0,58	3,00 ± 0,18	397	Ø
Toplam alifatik hidrokarbonlar	1842 ± 8,52	1252 ± 19,2	986 ± 3,33	1018 ± 23,6	109972	10000-18000
Toplam aromatik hidrokarbonlar	574 ± 5,50	435 ± 14,4	646 ± 31,6	302 ± 5,35	35562	32000-64000
Toplam Petrol Hidrokarbonları	2371 ± 4,32	1687 ± 7,07	1593 ± 33,3	1313 ± 28,7	46534	Ø

- : Ölçüm limitinin altında olan değerler.

Ø : SRM sonuçları hakkında raporlarda değer belirtilmeyen parametreler.

Petrol hidrokarbon analizleri yapılan sediman örneklerinde en yüksek n-C12 derişimi Karataş sediman örneklerinde  $452 \pm 3.59$  ng/g olarak ölçülmüştür. Naftalene, piren, 1-metilpiren, n-C30 ve n-C32 Seyhan örneklerinde en yüksek derişiminde olup, sırasıyla  $157 \pm 2.33$  ng/g,  $15.1 \pm 1.07$  ng/g,  $156 \pm 10.4$  ng/g,  $164 \pm 6.53$  ng/g ve  $50.7 \pm 4.21$  ng/g olarak ölçülmüştür. Tırtar sediman örneklerinde ise 1-metilnaftalen, 1-etilnaftalen, n-C14, floren, n-C16, antrasen ve n-C34 derişimleri diğer bölge sediman sonuçlarına göre daha yüksek değerlere sahiptir (sırasıyla  $22.5 \pm 1.58$  ng/g,  $14.9 \pm 3.37$  ng/g,  $105 \pm 6.89$  ng/g,  $24.3 \pm 2.99$  ng/g,  $31 \pm 4.96$  ng/g,  $47.4 \pm 4.49$  ng/g,  $65.7 \pm 3.72$  ng/g). 2014 yılında sediman örneklerinde petrol hidrokarbon analizleri sonuçlarında en yüksek n-C10, asenapften, n-C17, pristan, fenantren, n-C18, fitan, 2-metilfenantren, 1-metilfenantren, 3,6-dimetilfenantren, n-C20, floranten, n-C21, n-C22, n-C24, krisen. N-C26, squalen, n-C28 ve perilen olup derişim değerleri, sırası ile  $22,5 \pm 2.27$  ng/g,  $7.32 \pm 0.70$  ng/g,  $86.6 \pm 2.27$  ng/g,  $11.7 \pm 0.54$  ng/g,  $13 \pm 1.79$  ng/g,  $42.1 \pm 4.71$  ng/g,  $31.1 \pm 3.48$  ng/g,  $60.3 \pm 8.55$  ng/g,  $50.8 \pm 5.81$  ng/g,  $19.4 \pm 0.72$  ng/g,  $35.5 \pm 2.56$  ng/g,  $4,50 \pm 0,12$  ng/g,  $62.5 \pm 0.90$  ng/g,  $126 \pm 12.3$  ng/g,  $258 \pm 23$  ng/g,  $151 \pm 8.82$  ng/g,  $418 \pm 17.8$  ng/g,  $238 \pm 25.2$  ng/g,  $230 \pm 9.42$  ng/g,  $80.6 \pm 5.06$  ng/g olarak Göksu sediman örneklerinde ölçülmüştür.

En düşük n-C12, 1-etilnaftalen, n-C14 derişim değerlerine Göksu, n-C17, floranten, n-C22, 1-metilpiren, krisen ve perilen derişim değerleri ise Tırtar sediman örneklerinde ölçülmüştür. Aynı şekilde Seyhan sediman örneklerinde n-C10, 1-metilnaftalen, floren, n-C16, fenantren, antrasen, n-C18, fitan, 3,6-dimetilfenantren ve squalen en düşük miktarlarda ölçülmüştür. 2014 yılında sediman örnekleme yapılan Karataş sedimanlarında naftalen, pristan, 2-metilfenantren, 1-metilfenantren, n-C20, piren, n-C21, n-C24, n-C26, n-C28, n-C30, n-C32 ve n-C34 en düşük derişimlerde ölçülmüştür.

Oktadesen sediman örnekleme yapılan tüm istasyonlarda, fenantren Tırtar ve Karataş sedimanlarında, floren ise Göksu örneklerinde, asenapften Seyhan ve Karataş örneklerinde ölçülememiştir. Asenaftilen yalnızca Göksu sediman örneklerinde ölçülebilmmiştir.

#### 4.1.4. Metal Analizleri

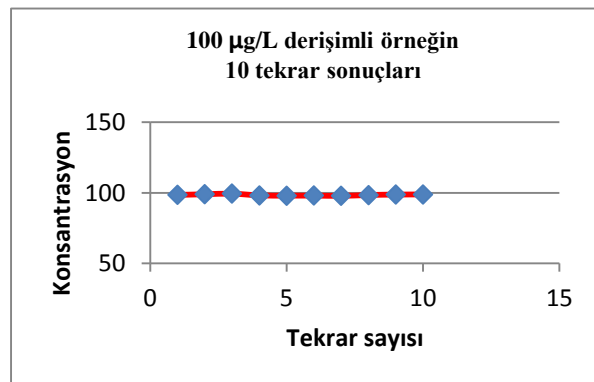
Çalışma istasyonlarından alınan sediman ve balık örneklerinde metal analizleri için aynı çözücü içeriğine sahip sertifikalı referans madde eşliğinde sonuçların güvenirliliği arttırılmaya ve olası hataların önüne geçilmeye çalışılmıştır. Cihaz kalibrasyonları için sertifikalı, %5 HNO<sub>3</sub> içeren çoklu element kalibrasyon standardı kullanılmıştır.

Örneklerde metal analizleri yapılmadan önce kullanılacak analiz cihazının kararlılığından emin olunması gerekir. Bu amaçla 10 adet, 100 µg/l derişimli örnek hazırlanır. Hazırlanan örneklerin analiz edilecek örnekler ile aynı içerikli olmasına özen gösterilir.

Yapılan ölçümlerde standart sapmanın %1'den küçük olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar bize analiz cihazının kararlı ve analizler sırasında bir örnekten diğer bir örneğe kayda değer bir kirlilik taşımadığını gösterir(Şekil 4.7 ve Çizelge 4.11).

Çizelge 4.11. 100µg/l derişimine sahip örneğin 10 tekrarlı ölçüm sonuçları

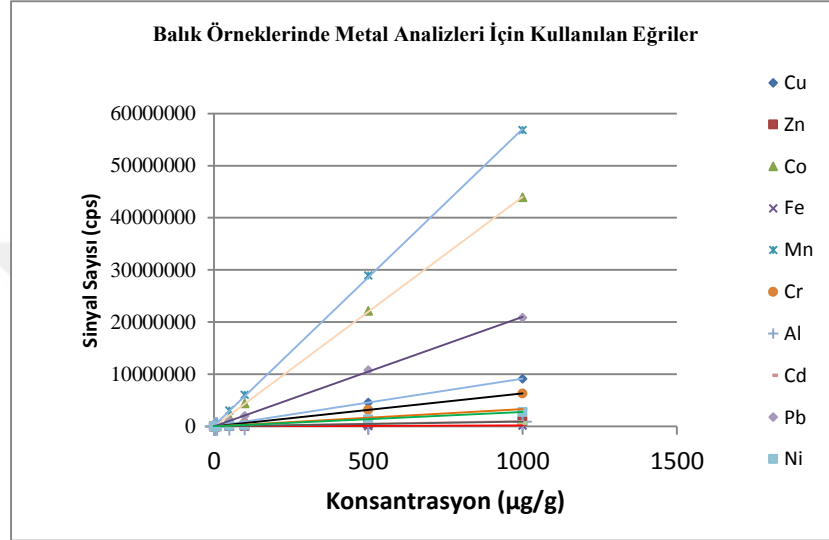
Tekrar sayısı	Ölçülen Derişim (µg/l)
1	98,48
2	98,92
3	99,34
4	98,15
5	97,93
6	97,99
7	97,79
8	98,39
9	98,70
10	98,80



Şekil 4.7. 100µg/l derişimine sahip örneğin 10 tekrarlı ölçüm sonuçları.

#### 4.1.4.1. Balıkta Metal Analiz Sonuçları

Kurutulup öğütülen balık örneklerinde metal analizi için kullanılan kalibrasyon eğimleri 5 ml nitrik asit + 10 ml su ile yapılır. Aynı çözücü kullanılarak hazırlanan standartlarla yapılan kalibrasyon eğrisi Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.8. Balık örneklerinde metal analizi kalibrasyon eğrileri.

Saf su ile hazırlanan standart ile 5 ml nitrik asit içerikli kalibrasyon eğrilerinin denklemleri ve  $R^2$  değerleri aşağıda verilmiştir (Çizelge 4.12).

Çizelge 4.12. Nitrik asit + su ile hazırlanan standart eğrilerinin doğru denklemleri ve  $R^2$  değerleri.

Metal	Nitrik asit + Su	
	Doğru denklemi	$R^2$
Bakır (63)	$y = 9160x$	$R^2 = 1,000$
Kobalt (59)	$y = 44014x$	$R^2 = 0,999$
Mangan (55)	$y = 57079x$	$R^2 = 0,999$
Alüminyum (27)	$y = 905x$	$R^2 = 1,000$
Nikel (60)	$y = 2758x$	$R^2 = 0,999$
Çinko (66)	$y = 1034x$	$R^2 = 0,999$
Demir (57)	$y = 1504x$	$R^2 = 0,999$
Krom (52)	$y = 6350x$	$R^2 = 1,000$
Kadmiyum (111)	$y = 3295x$	$R^2 = 1,000$
Kurşun (208)	$y = 21022x$	$R^2 = 0,999$



Elde edilen eğimler ve derişim denklemini kullanılarak sonuçlar hesaplanır.

$$\text{Derişim} \left( \frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) = \left( \frac{\text{Okunan Sinyal Değeri (CPS)}}{\text{Standart Eğim}} \right) \times \left( \frac{\text{Seyreltme Hacmi (ml)}}{\text{Örnek Ağırlığı (g)}} \right) / 1000$$

Trol çekimi yapılan 4 istasyondan alınan balık örneklerinin analizleri ile eş zamanlı olarak IAEA-MESL laboratuvarlarından temin edilen IAEA-436 numaralı sertifikalı numunede çalışılmış, yapılan analizlerin sonuçları Çizelge 4.13'de sunulmuştur.

Çizelge 4.13. 2014 yılı Tırtar, Seyhan, Göksu ve Karataş Balık örnekleri ile IAEA - 436 SRM örneğinin metal analiz sonuçları .

Analit	Birim	Tırtar ± Std sapma	Seyhan ± Std sapma	Göksu ± Std sapma	Karataş ± Std sapma	IAEA-436	IAEA-436 Sonuç Aralığı
Cu	mg/Kg	1,28 ± 0,53	0,92 ± 0,10	0,95 ± 0,09	2,22 ± 0,60	1,73	1,66-1,79
Zn	mg/Kg	19,4 ± 1,35	17,3 ± 2,49	13,2 ± 1,73	22,3 ± 2,11	19,0	18,6-19,4
Co	mg/Kg	0,11 ± 0,03	0,08 ± 0,02	0,08 ± 0,01	0,10 ± 0,00	0,04	0,039-0,045
Fe	mg/Kg	12,9 ± 0,96	14,6 ± 1,32	16,0 ± 0,53	13,3 ± 0,89	89,6	87,8-90,9
Mn	mg/Kg	0,74 ± 0,16	0,6 ± 0,06	0,73 ± 0,11	0,76 ± 0,03	0,24	0,218-0,257
Cr	mg/Kg	0,23 ± 0,05	0,11 ± 0,04	0,26 ± 0,05	0,11 ± 0,02	0,195	0,168-0,219
Al	mg/Kg	2,29 ± 0,31	2,15 ± 0,14	1,80 ± 0,14	1,90 ± 0,04	3,06	2,68-3,44
Cd	mg/Kg	0,01 ± 0,00	0,005 ± 0,0	0,002 ± 0,0	0,01 ± 0,00	0,05	0,050-0,054
Pb	mg/Kg	0,18 ± 0,03	0,08 ± 0,02	0,11 ± 0,02	0,14 ± 0,01	0,06	
Ni	mg/Kg	0,20 ± 0,02	0,34 ± 0,04	0,2 ± 0,03	0,36 ± 0,13	0,07	0,040-0,099

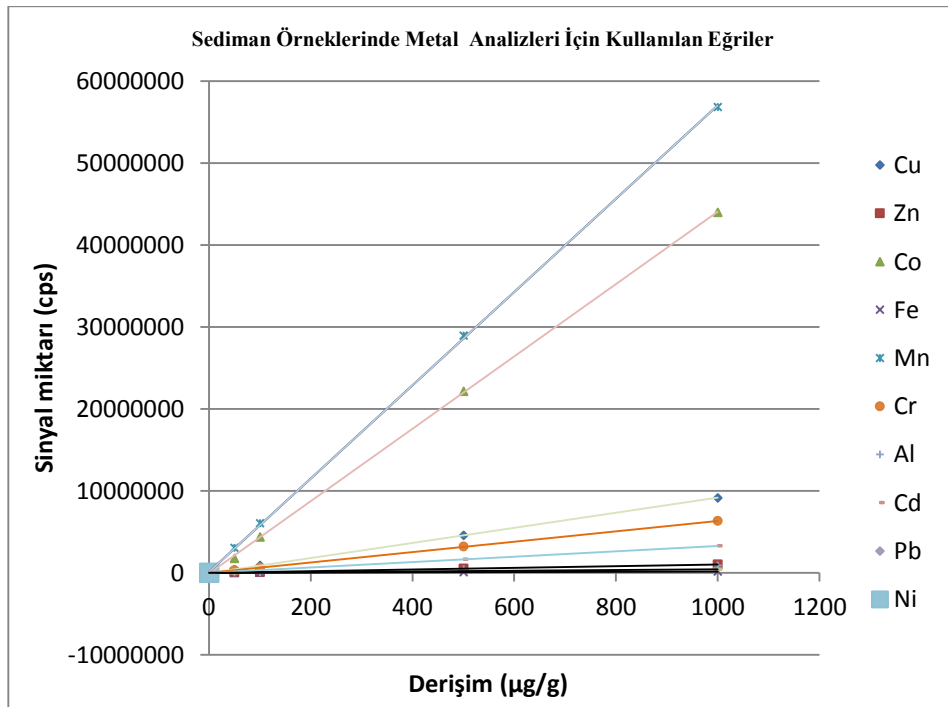
Dört farklı balık örnekleme bölgesinden kompozit olarak hazırlanan örneklerde Cu, Zn, Co, Fe, Mn, Cr, Al, Cd, Pb ve Ni ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler mg/kg birimine sahiptir. Ölçüm yapılan tüm örneklerde Cu: 0.92-2.22 mg/kg, Zn: 13.2-22.3 mg/kg, Co: 0.08-0.11 mg/kg, Fe: 13.3-16 mg/kg, Mn: 0.6-0.76 mg/kg, Cr: 0.11-0.26 mg/kg, Al: 1.8-2.29 mg/kg, Cd: 0.002-0.01 mg/kg, Pb: 0.08-0.18 mg/kg ve Ni: 0.2-0.36 mg/kg aralığında değişim göstermektedir.

Metal ölçümleri sonucu en yüksek Co, Al, Pb değerleri Tırtar bölgesinden alınan örneklerden oluşturulan kompozit örneklerde gözlenmiş olup sırası ile 0.11 ± 0.03 mg/Kg, 2.29 ± 0.31 mg/kg, 0.18 ± 0.03 mg/kg aralığında değişmektedir. Aynı

şekilde, Göksu örneklerinin Fe ( $16 \pm 0.53$  mg/kg) ve Cr ( $0.26 \pm 0.05$  mg/kg) değerleri diğer bölge örneklerinden yüksektir. Cu, Zn, Mn, Ni değerleri ise Karataş bölgesinde en yüksek değerlerini ( $2.22 \pm 0.60$  mg/kg,  $22.3 \pm 2.11$  mg/kg,  $0.76 \pm 0.03$  mg/kg,  $0.36 \pm 0.13$  mg/kg) alır. Tırtar ve Göksu kompozit balık örneklerinde Cd derişimleri benzer değerlerde olup  $0.01$  mg/kg olarak ölçülmüştür. Seyhan bölgesinden alınan örneklerde ölçümü yapılan Cu, Mn, ve Pb metalleri sırası ile  $0.92 \pm 0.1$  mg/kg,  $0.6 \pm 0.06$  mg/kg,  $0.08 \pm 0.02$  mg/kg değerleri ile diğer bölgelere göre en düşük değerlerdir. Çinko ( $13.2 \pm 1.73$  mg/kg), Al ( $1.8 \pm 0.14$  mg/kg) ve Cd ( $0.02 \pm 0.0$  mg/kg) Göksu balık örneklerinde ölçülmüştür. En düşük Co ( $0.08 \pm 0.02$  mg/kg) değerleri Seyhan ve Göksu balık örneklerinde, Fe değerleri Tırtar ( $12.9 \pm 0.96$  mg/kg) örneklerinde, Cr ( $0.11$  mg/kg) değerleri Göksu ve Seyhan örneklerinde, Ni ( $0.2$  mg/kg) değerleri ise Tırtar ve Göksu kompozit balık örneklerinde ölçülmüştür.

#### 4.1.4.2. Sedimanda Metal Analiz Sonuçları

Sediman örneklerinin analizi için 2 ml Hidroflorik asit + 5 ml nitrik asit+0.6 g Borik asit karışımı ile ve aynı içerikli saf su ile hazırlanan standart metal eğrileri Şekil 4.9'da, sediman örneklerinin analiz içeriği ve saf su ile hazırlanan standart eğrilerinin denklemleri ve  $R^2$  değerleri ise Çizelge 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.9. Sediman örneklerinde metal analizi kalibrasyon eğrileri.

Çizelge 4.14. Hidroflorik asit, nitrik asit, Borik asit ve saf su ile hazırlanan standart eğrilerinin doğru denklemleri ve R<sup>2</sup> değerleri.

Metal	HF+NH <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> +Su	
	Doğru denklemi	R <sup>2</sup>
Bakır (63)	y = 4625x	R <sup>2</sup> = 0,999
Kobalt (59)	y = 2742x	R <sup>2</sup> = 0,999
Mangan (55)	y = 30671x	R <sup>2</sup> = 0,999
Alüminyum (27)	y = 381x	R <sup>2</sup> = 1,000
Nikel (60)	y = 1508x	R <sup>2</sup> = 1,000
Çinko (66)	y = 619x	R <sup>2</sup> = 0,999
Demir (57)	y = 86x	R <sup>2</sup> = 0,999
Krom (52)	y = 4322x	R <sup>2</sup> = 0,999
Kadmiyum (111)	y = 2707x	R <sup>2</sup> = 1,000
Kurşun (208)	y = 17495x	R <sup>2</sup> = 0,999

Elde edilen eğim ve aşağıdaki formül kullanılarak derişim hesaplanır.

$$Derişim \left( \frac{mg}{kg} \right) = \left( \frac{Okunan \ Sinyal \ Değeri \ (CPS)}{Standart \ Eğim} \right) \times \left( \frac{Seyreltme \ Hacmi \ (ml)}{Örnek \ Ağırlığı \ (g)} \right) / 1000$$

Kuzeydoğu Akdeniz sediman örnekleri ile IAEA- 158 SRM örneklerinin analizleri eş zamanlı yapılmış olup elde edilen tüm sonuçlar Çizelge 4.15' de verilmiştir.

Çizelge 4.15. 2014 yılı Seyhan, Tırtar, Karataş ve Göksu Balık örnekleri ile IAEA - 433 SRM örneğinin metal analiz sonuçları.

Analit	Birim	Seyhan ± Std sapma	Tırtar ± Std sapma	Karataş ± Std sapma	Göksu ± Std sapma	IAEA 433 sonuç	IAEA 433 sonuç aralığı
Al	g/kg	41,7 ± 2,60	39,8 ± 3,97	47,9 ± 3,12	16,3 ± 1,82	77,7	76,8-79,6
Fe	g/kg	43,2 ± 2,66	39,9 ± 4,31	48,4 ± 3,17	7,58 ± 0,98	40,8	40,3-41,3
Mn	mg/kg	587 ± 16,2	590 ± 48,5	735 ± 27,7	371 ± 11,8	315	312-320
Co	mg/kg	34,9 ± 1,38	51,5 ± 4,04	51,1 ± 2,93	35,5 ± 2,50	12,8	12,6-13,2
Ni	mg/kg	183 ± 11,9	58,7 ± 3,38	193 ± 6,65	76,0 ± 7,66	39,5	38,7-40,1
Pb	mg/kg	18,2 ± 1,58	16,7 ± 0,75	12,8 ± 0,43	5,99 ± 0,31	26,2	25,4-26,6
Cd	mg/kg	0,09 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,08 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,15	0,145-0,161
Cu	mg/kg	32,6 ± 2,81	38,3 ± 1,87	36,1 ± 4,65	19,5 ± 0,52	30,7	30,2-31,4
Zn	mg/kg	90,0 ± 5,85	75,4 ± 6,40	115 ± 13,0	72,1 ± 9,76	100	99-103
Cr	mg/kg	225 ± 18,8	225 ± 25,9	217 ± 11,7	53,2 ± 6,51	136	134-138

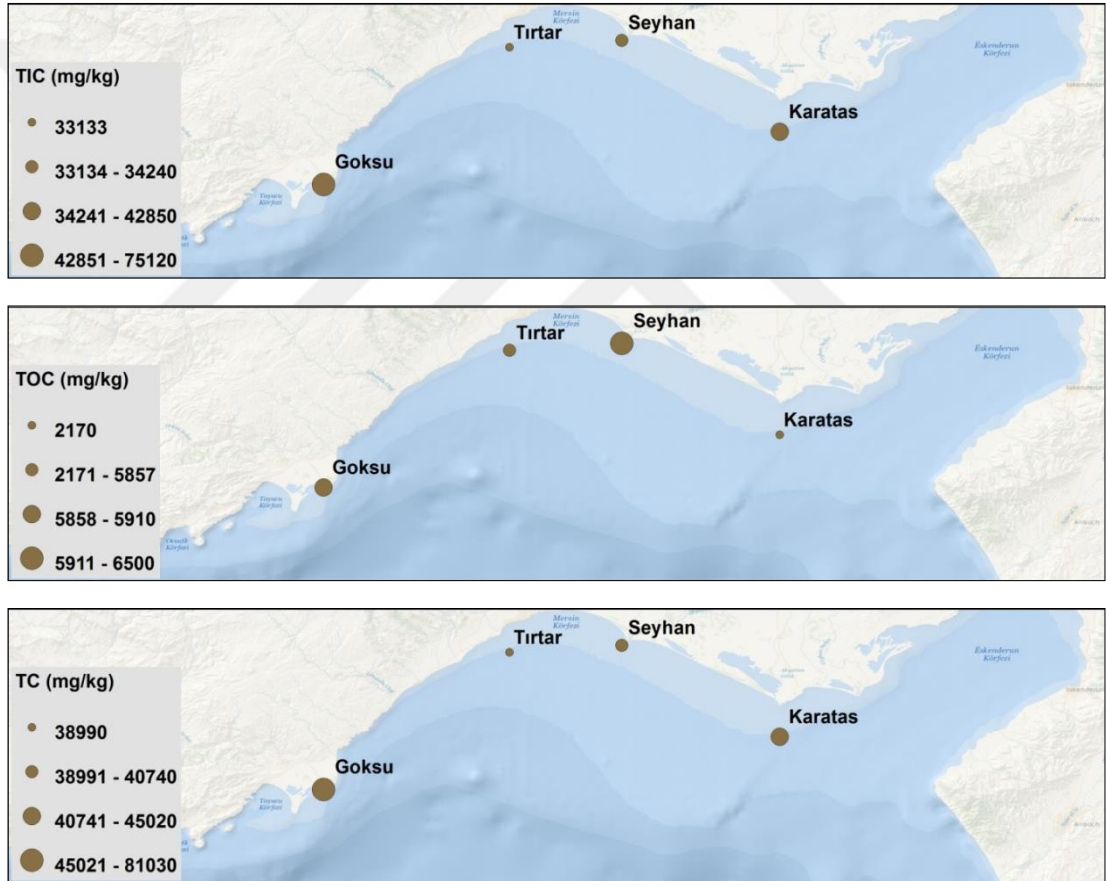
Sediman örnekleme yapılan 4 bölgede Al, Fe, Mn, Co, Ni, Pb, Cd, Cu, Zn ve Cr analizlerinden Seyhan, Karataş, Tırtar ve Göksu sediman örneklerinde Al: 16.3-47.9 g/kg, Fe: 7.58-48.4 g/kg, Mn: 371-735 mg/kg, Co: 34.9-51.5 mg/kg, Ni: 58.7-193 mg/kg, Pb: 5.99-18.2 mg/kg, Cd: 0.04-0.09 mg/kg, Cu: 19.5-38.3 mg/kg, Zn: 72.1-115 mg/kg ve Cr: 53.2-225 mg/kg derişimleri aralıklarında değişen değerlerde bulunmuştur.

En yüksek Al, Fe, Mn, Ni, Zn değerleri Karataş bölgesinden alınan sedimanlarda ölçülmüş olup sırası ile  $47.9 \pm 3.12$  g/Kg,  $48.4 \pm 3.17$  g/Kg,  $735 \pm 27.7$  mg/Kg,  $193 \pm 6.65$  mg/Kg,  $115 \pm 13.0$  mg/Kg değerlerine sahiptir. Tırtar sediman örneklerinde ise Co (  $51.5 \pm 4.04$  mg/Kg ) ve Cu ( $38.3 \pm 1.87$  mg/Kg) değerleri en yüksek değerlerdir. Seyhan sediman örneklerinde Pb ( $18.2 \pm 1.58$  mg/Kg) ve Cd ( $0.09 \pm 0.01$  mg/Kg) değerleri diğer istasyonlardan daha yüksek değerlere sahiptir. Cr ( $225$  mg/Kg) değerleri Seyhan ve Tırtar bölgelerinde benzer değerler alır. Aynı şekilde Göksu sediman örneklerinde Al, Fe, Mn, Pb, Cd, Cu, Zn ve Cr değerleri sırası ile  $16.3 \pm 1.82$  g/Kg,  $7.58 \pm 0.98$  g/Kg,  $371 \pm 11.8$  mg/Kg,  $5.99 \pm 0.31$  mg/Kg,  $0.04 \pm 0.0$  mg/Kg,  $19.5 \pm 0.52$  mg/Kg,  $72.1 \pm 9.76$  mg/Kg,  $53.2 \pm 6.51$  mg/Kg değerlerine sahip olup bu değerler diğer sediman istasyonlarına göre en düşük değerlerdir. Seyhan istasyonunda Co ( $34.9 \pm 1.38$  mg/Kg), Tırtar sedimanlarında Ni ( $58.7 \pm 3.38$  mg/Kg) en düşük derişim değerlerine sahip sediman istasyonlarıdır.

## 4.2. TARTIŞMA

### 4.2.1. Sedimanda Karbon Sonuçları

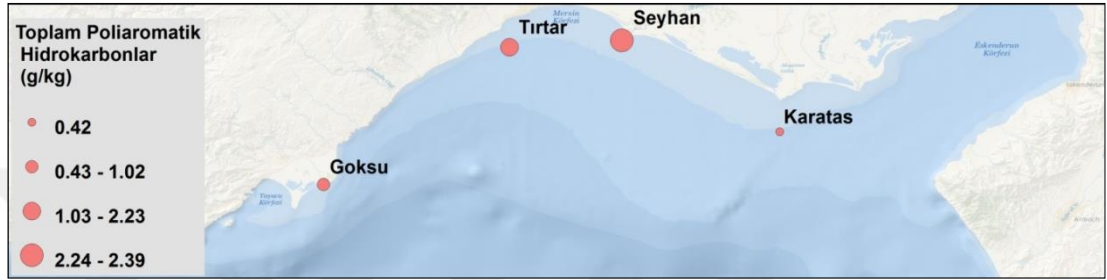
Mersin körfezi sedimanlarında yapılan karbon analizlerinde TC ve TIC sonuçları genellikle Göksu ve Karataş bölgesinde yüksek iken Tırtar ve Seyhan sediman örneklerinde düşük değerler aldığı görülmüştür. Buna karşın Seyhan sediman bölgesinde TOC diğer bölgelere göre daha yüksek ölçülmüştür. Karataş ve Göksu örneklerinde karbonat ve bikarbonat kaynaklı inorganik karbon fazla iken Seyhan ve Tırtar sediman bölgelerinde organik kaynaklı karbon değerleri daha yüksek ölçülmüştür (Şekil 4.10).



Şekil 4.10. 2014 yılı Seyhan, Karataş, Tırtar ve Göksu örneklerinde TIC, TOC ve TC analizleri.

#### 4.2.2. Sedimanda Toplam Aromatik Hhidrokarbon Sonuçları

Mersin Körfezi sedimanlarında (Karataş, Seyhan, Tırtar ve Göksu) Toplam PAH analizleri gerçekleştirilmiş ve Seyhan ile Tırtar bölgelerinde yüksek TAH derişimleri ölçülmüştür. En düşük değerler Karataş bölgesinden alınan sedimanlarda ölçülmüştür (Şekil 4.11). Bulunan bu sonuçlar aynı bölgelerde yapılan karbon (özellikle organik karbon) analizleri sonuçları ile benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.11. 2014 yılı Mersin Körfezi (Karataş, Seyhan, Tırtar, Göksu) Toplam PAH.

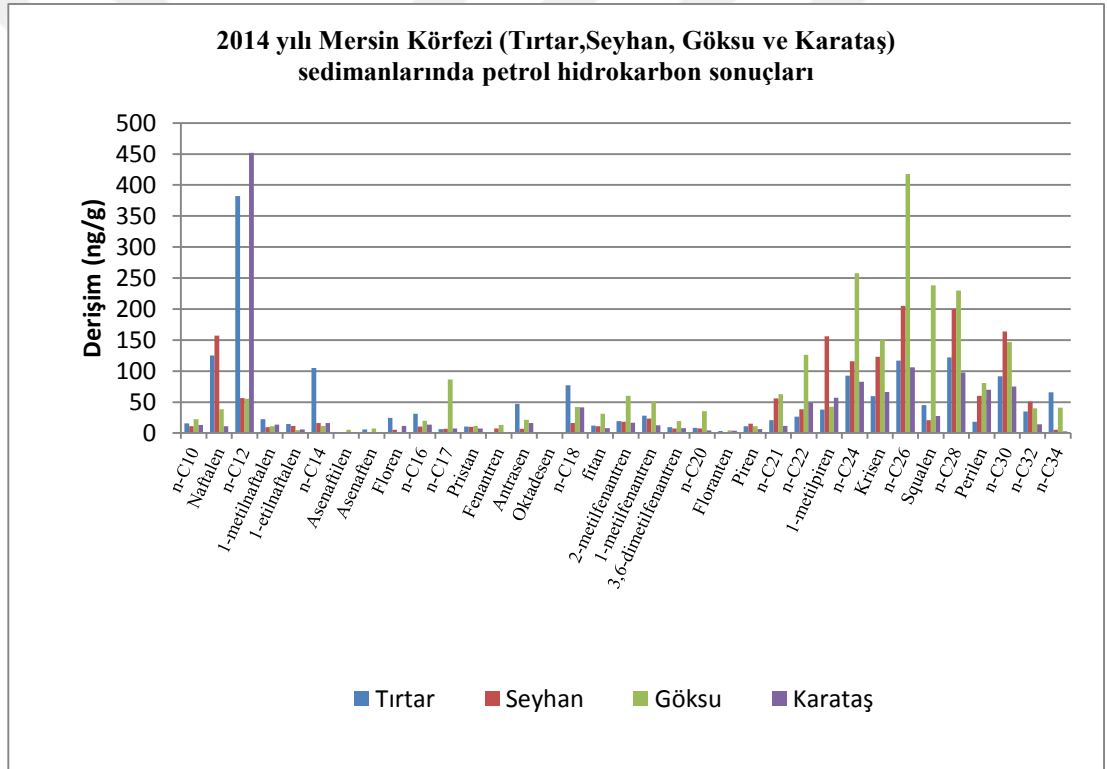
Karasal girdilerin ve deniz trafiğinin yoğun olduğu Seyhan sediman bölgesinde floresans özelliği fazla olan halkasal yapıli aromatik bileşiklerin toplam derişimleri (TAH) diğere sediman örnekleme bölgelerine göre daha yüksektir. Bu durumun oluşmasında bölge sedimanlarının tanecik boyutlarının küçük yapıli (< 32µm) olmasının da etkisi vardır. Çünkü tanecik boyutlarının küçülmesi yüzey alanlarını ve dolayısıyla bu sediman tanecikleri üzerine adsorplanan TAH'ların derişim miktarlarını artıracaktır.

TAH derişimlerinin düşük ölçüldüğü Karataş sediman örnekleri yüksek oranda iri kum (63-500 µm) içermektedir. Bu durum Karataş sedimanlarının diğere sediman örneklerine göre daha düşük yüzey alanına sahip olmasına neden olur. Dolayısıyla adsorplanan TAH miktarını azaltır. Ayrıca Karataş sediman örnekleme bölgesi diğere örnekleme bölgelerine kıyasla karasal girdilerin daha az olduğu alanlardır.

#### 4.2.3. Sediman ve Balıkta Petrol Hidrokarbon Sonuçları

##### 4.2.3.1. Sedimanda Petrol Hidrokarbon sonuçları

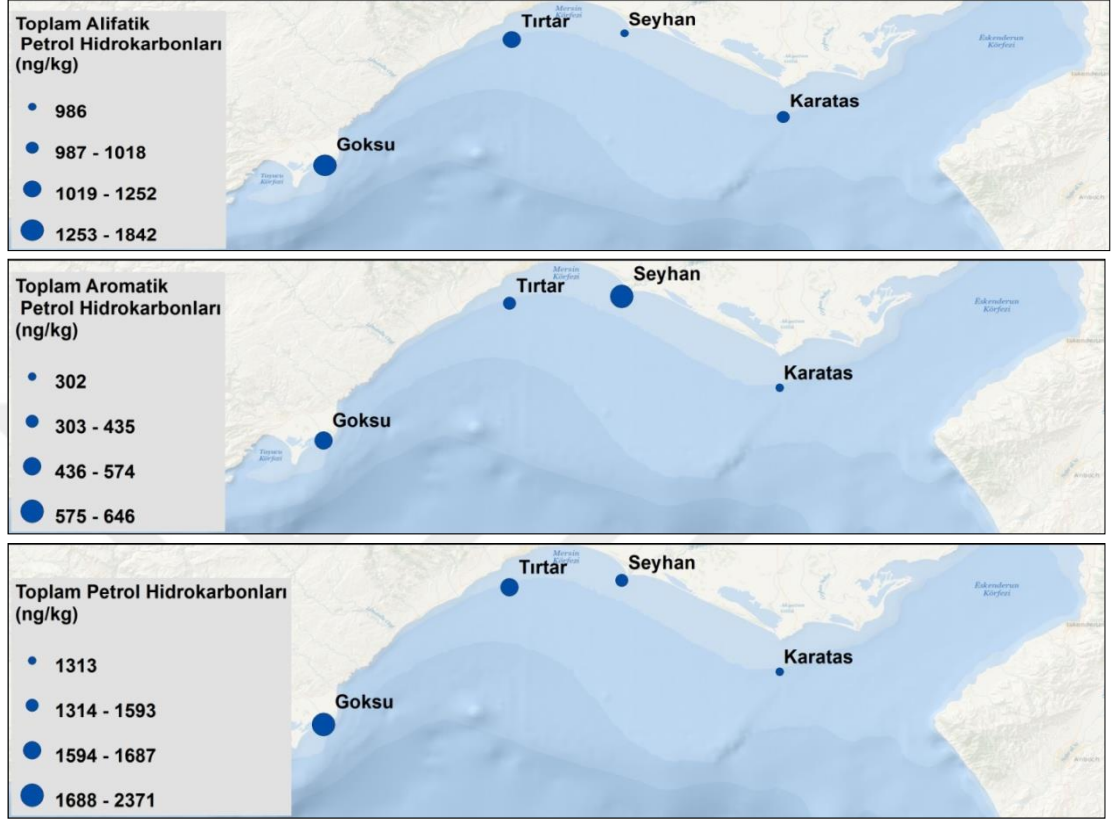
Yapılan sediman analizlerinde en yüksek n-C10, asenaftilen, asenaften, n-C17, pristan, fenantren, antrasen, fitan, 2-metilfenantren, 1-metilfenantren, n-C20, floranten, n-C21, n-C22, n-C24, krisen, n-C26, squalen, n-C28 ve perilen değerleri Göksu sediman örneklerinde ölçülürken, 1-metilnaftalen, 1-etilnaftalen, n-C14, floren, n-C16, antrasen, n-C18 ve n-C34 Tırtar sediman örneklerinde, naftalen, piren, 1,metil piren, n-C30 ve n-C32 Seyhan sediman örneklerinde ve n-C12 ise Karataş sediman örneklerinde ölçülmüştür (Şekil 4.12).



Şekil 4.12. 2014 yılı Mersin Körfezi (Karataş, Seyhan, Tırtar ve Göksu) sedimanlarında petrol hidrokarbon analiz sonuçları.

Toplam alifatik petrol hidrokarbon ve toplam petrol hidrokarbon değerleri açısından en yüksek derişimler Göksu sediman örneklerinde ölçülürken, en yüksek toplam aromatik petrol hidrokarbon derişimleri Seyhan örneklerinde ölçülmüştür. En düşük toplam alifatik petrol hidrokarbon değeri Seyhan sediman bölgesi örneklerinde

ölçülmüştür. En düşük toplam aromatik petrol hidrokarbon ve toplam petrol hidrokarbon derişim değerleri ise Karataş sediman örneklerinde ölçülmüştür (Şekil 4.13).



Şekil 4.13. Sediman örneklerinde Toplam alifatik, toplam aromatik ve toplam petrol hidrokarbonları.

Sedimanda yapılan TOC ve toplam PAH deneylerinin sonuçları ile gaz kromatografisi analiz sonuçları benzerlik göstermektedir. Seyhan sediman bölgesinden alınan örneklerden elde edilen PAH sonuçlarının en yüksek olduğu buna karşı Karataş bölgesinin PAH sonuçları toplamının en düşük olduğu Şekil 5.4 'de görülmektedir. Yine aynı şekilden Göksu ve Tirtar sediman örneklerinde alifatik petrol hidrokarbon derişimlerinin diğer sediman bölgelerine göre daha yüksek derişim değerlerine sahip olduğu dolayısıyla toplam PH değerlerinin diğer iki sediman bölgesinden daha yüksek olmasına neden olduğu anlaşılmaktadır.

Genel olarak sanayi, tarım, evsel atık ve gemi trafiğinin yoğun olduğu Seyhan bölgesi sedimanlarında hidrokarbon kirliliği aromatik yapılu bileşiklerden,



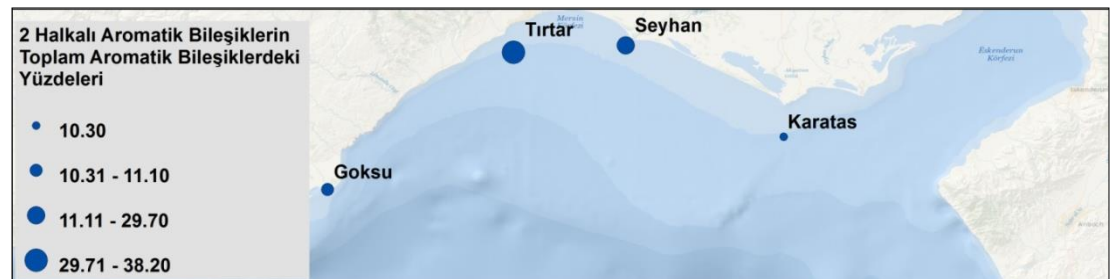
tarımsal faaliyetlerin yoğun olduğu Göksu ve Tırtar sedimanlarında ise alifatik hidrokarbon kaynaklı birikim sözkonusudur.

Tırtar bölgesi sedimanlarında n-C14'ten daha düşük hidrokarbonlu bileşiklerinin (n-C10, naftalen, n-C12, 1-metilnaftalen ve 1-etil naftalen) toplam alifatik hidrokarbonlar ile toplam petrol hidrokarbon sonuçları üzerinde etkili olduğu görülmektedir (Şekil 4.12).

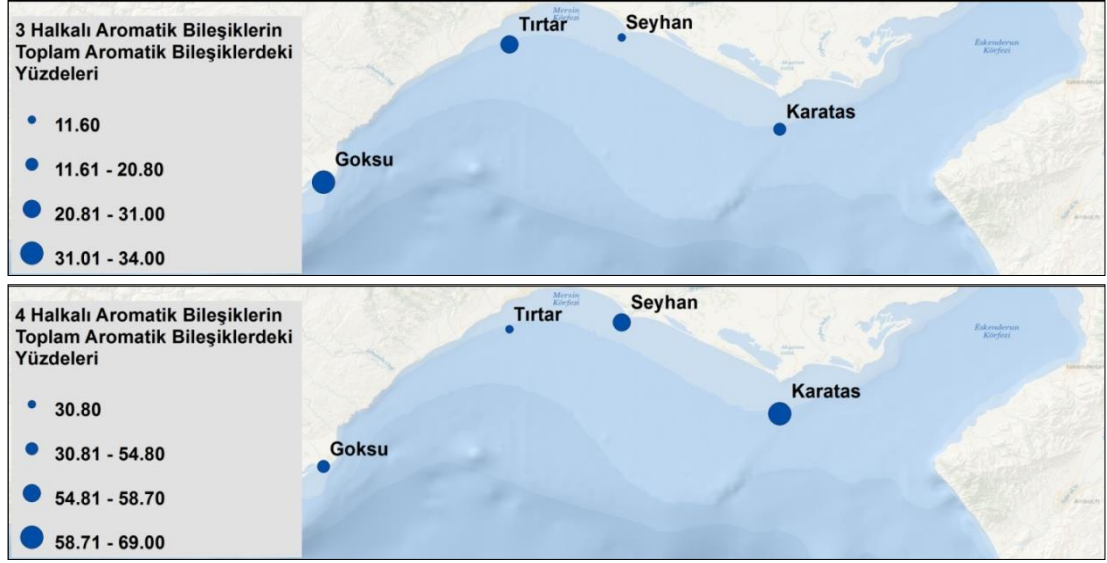
Toplam aromatik petrol hidrokarbonları içerisinde 2, 3 ve 4 halkalı aromatik bileşikler incelendiğinde, Karataş bölgesinden alınan örneklerde %10.3 oranında 2 halkalı, %20.8 oranında 3 halkalı ve %69 oranında 4 halkalı bileşik olduğu görülür. Tırtar sediman örneklerinde 2, 3 ve 4 halkalı bileşiklerin toplam organik bileşikler içindeki yüzde oranları benzerdir. Tırtar sediman bölgesinde 2 halkalı, Göksu bölgesinde 3 halkalı ve Karataş bölgesinde 4 halkalı aromatik bileşiklerin toplam aromatik bileşikler içerisindeki yüzdeleri daha fazladır (Çizelge 4.16).

Çizelge 4.16. Mersin Körfezi sedimanlarında 2, 3 ve 4 halkalı hidrokarbonların toplam TPAH oranlarının yüzdeleri.

İstasyon	%(2 halkalı PH /TPAH)	%(3 halkalı PH /TPAH)	%(4 halkalı PH /TPAH)
Tırtar	38.2	31.0	30.8
Seyhan	29.7	11.6	58.7
Göksu	11.1	34.0	54.8
Karataş	10.3	20.8	69.0



Şekil 4.14. Karataş, Seyhan, Tırtar ve Göksu sediman örneklerinde 2 halkalı aromatik bileşiklerin toplam aromatik bileşiklerdeki yüzdeleri.



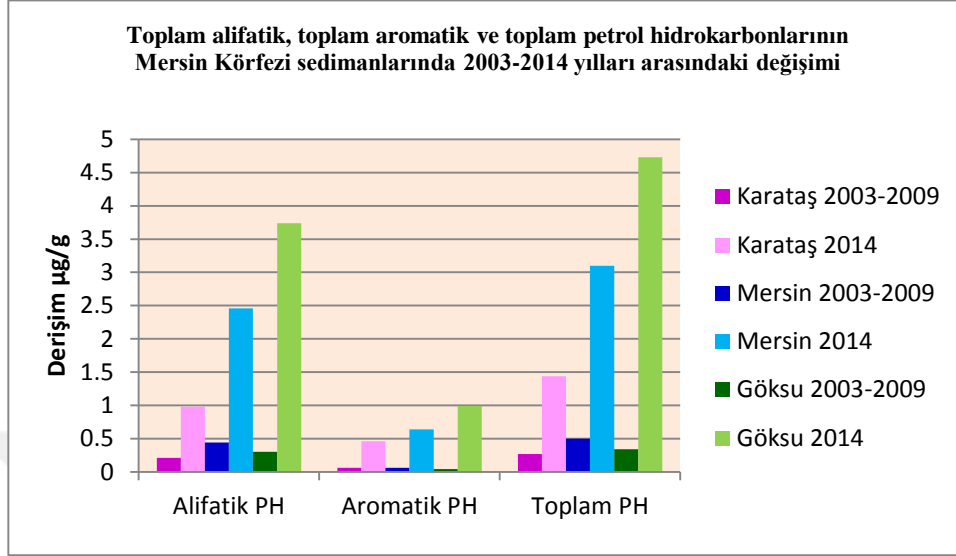
Şekil 4.15. Karataş, Seyhan, Tırtar ve Göksu sediman örneklerinde 3 halkalı aromatik bileşikler ve 4 halkalı aromatik bileşiklerin toplam aromatik bileşiklerdeki yüzdeleri.

Göksu ve Tırtar sediman bölgelerinde alifatik petrol hidrokarbon birikimi ağırlıklı olmakla birlikte 2 ve 3 halkalı petrol hidrokarbonlarının toplam aromatik petrol hidrokarbonları içerisindeki yüzdeleri diğer iki bölgeden daha yüksektir. Alifatik ve aromatik petrol hidrokarbon türevlerinin toplam değerleri açısından en düşük olan Karataş sedimanlarında 4 halkalı aromatik bileşiklerin toplam PAH içindeki yüzdeleri diğer sediman bölgelerine kıyasla daha yüksektir ( Şekil 4.14 ve Şekil 4.15) .

Aromatik hidrokarbonların halka sayıları kanserojen özellikleri ile doğru orantılıdır. Seyhan, Karataş ve Göksu sediman bölgelerinde 4 halkalı aromatik petrol hidrokarbonları toplam aromatik hidrokarbonların % 50'sinden fazlasını oluşturduğu görülmektedir (Şekil 4.14).

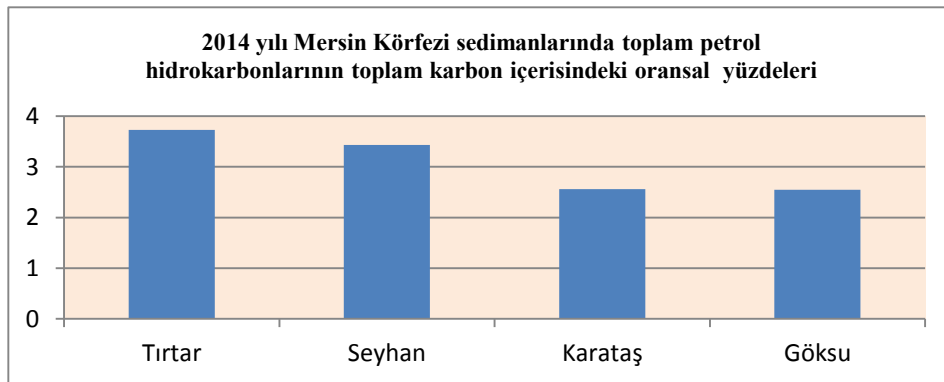
2003-2009 yılları arasında ODTÜ-DBE tarafından yürütülen çalışmalarda Mersin, Göksu ve Karataş bölgelerinden alınan sediman örneklerinde ölçülen toplam alifatik petrol hidrokarbonların derişimi ortalama 0.1-0.74 µg/g aralığında değişim gösterirken, 2014 yılı değerleri büyük artış göstererek 0.99 ile 1.84 µg/g aralığına yükselmiştir. Aynı şekilde aromatik petrol hidrokarbon değerleri 2003-2009 yılları arasında ortalama 0.01-0.1 µg/g aralığında değişmekte iken, 2014 yılında aynı bölge sedimanlarında 1.3-2.4 µg/g arasında değişen sonuçlar bulunmuştur. Tüm sediman

istasyonlarında zamanla petrol hidrokarbon derişimleri hızlı bir şekilde artış göstermektedir (Şekil 4.16).



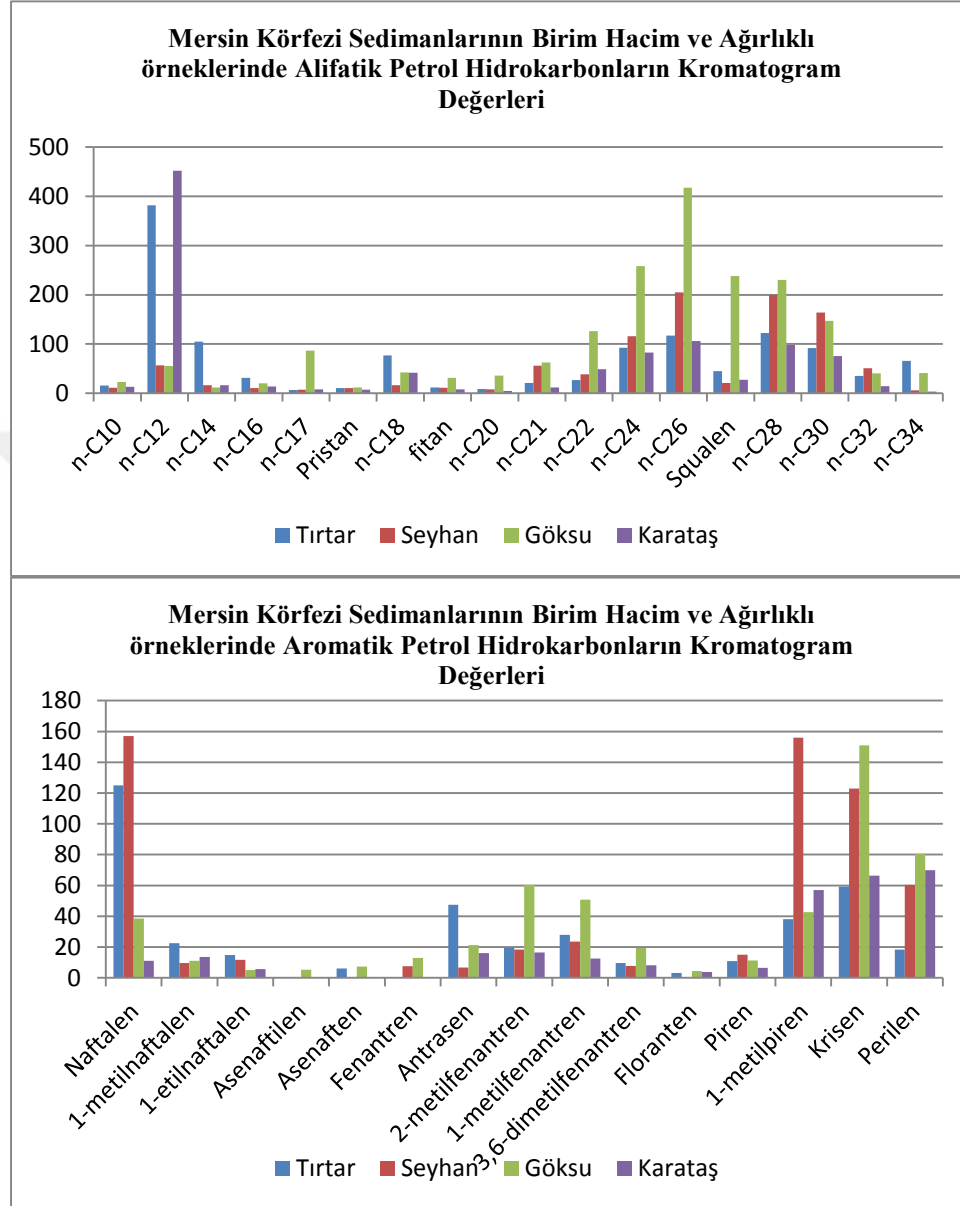
Şekil 4.16. Toplam alifatik, toplam aromatik ve toplam petrol hidrokarbonlarının Mersin Körfezi sedimanlarında 2003-2014 yılları arasındaki değişimi.

Mersin Körfezi'nde 2014 yılında 4 farklı bölgeden alınan sediman örneklerinde toplam petrol hidrokarbonlarının (C10-C34 arası alifatik ve aromatik) sedimandaki toplam karbona oranları; Göksu, Seyhan, Tırtar ve Karataş örneklerinde sırası ile % 2.55, % 3.43, % 3.73 ve % 2.56 olarak bulunmuştur. Tırtar ve Seyhan sediman örneklerinde 10 ile 34 arası karbona sahip hidrokarbonlu bileşiklerin sedimandaki toplam karbon içerisindeki miktarları Göksu ve Karataş sedimanlarına oranla daha fazladır (Şekil 4.17).



Şekil 4.17. Mersin Körfezi 2014 yılı sedimanlarında Toplam petrol hidrokarbonları / Toplam karbon oranları yüzdesi.

Analizi yapılan sediman örneklerinin cihazdan alınan pik alanlarının eşitlenmiş ağırlık ve eşitlenmiş hacimli pik alanları Şekil 4.18'de gösterilmiştir.



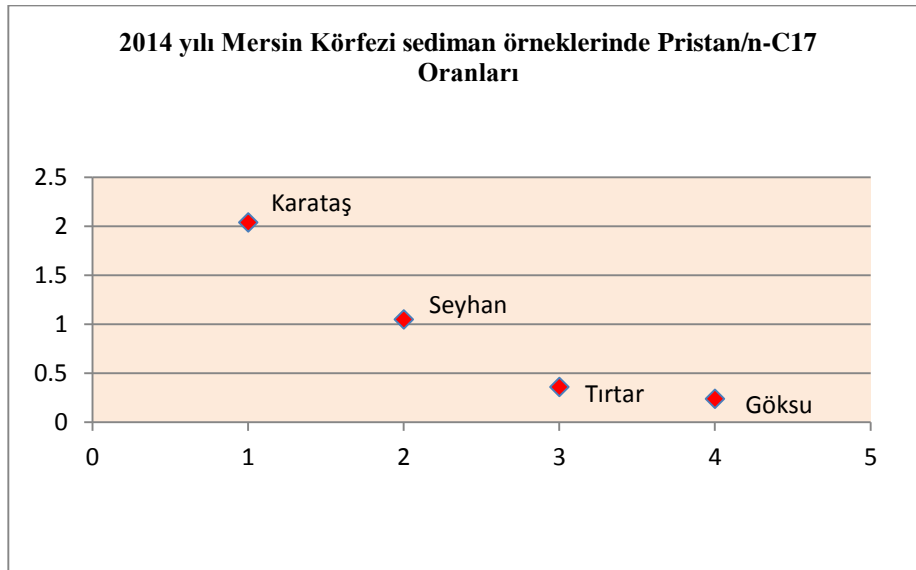
Şekil 4.18. Mersin Körfezi sedimanlarının birim hacim ve ağırlıklı örneklerinde alifatik ve aromatik petrol hidrokarbonların kromatogram değerleri .

Gaz kromatograflarında ağırlıklı olarak hakim pikler alifatik hidrokarbon pikleridir. Tırtar, Seyhan ve Karataş örneklerinde naftalen ve özellikle n-C12 toplam petrol hidrokarbon derişim değerlerinde belirgin etki göstermektedir. Ayrıca toplam petrol hidrokarbon değerlerinde, piren ve daha büyük yapıli aromatik hidrokarbonlar ile n-C21 ve daha büyük yapıli alifatik hidrokarbon derişimleri büyük pay sahibidir.

Gaz kromatogramları organik maddelerin türü ve çökeltme ortamları hakkında bilgi edinmek için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Karasal bitkilerde C27, C29 ve C31 hidrokarbonları oluşurken, C15, C17 ve C19 hidrokarbonları planktonik organizmalar tarafından oluşturulur. Sedimanlardaki lipid biyomarkırların araştırılması, n-alkanlar ve n-yağ asitlerinin analizlerinden denizel ve karasal organik maddenin dağılımının tanımlanmasını sağlamaktadır [96, 97, 98,99].

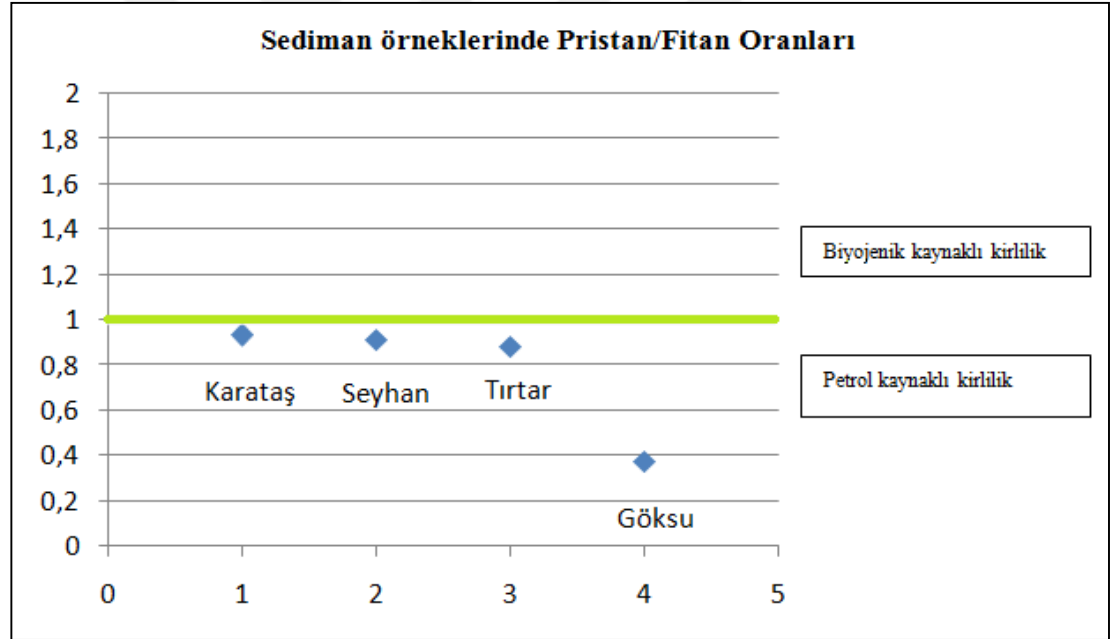
Genellikle karasal bitkilerin n-alkanları C25-C35 karbon numaraları aralığında baskınlık göstermesiyle karakterize edilir [100, 101; 102,103], denizel bitkiler ise C23 ve C25 n-alkanlarca baskınlığıyla karakterize edilir [104, 105]. Yüksek kara bitkilerinden gelen yağ asitleri C22 ve C32 aralığında C24 veya C26 maximumu gösterirken C12 ve C20 aralığında alg ve bakterilerden gelen C16 maximum bir pik verir [106, 107]. Yapılan analizlerde tüm sediman istasyonlarında C-26 değerlerine göre baskın olarak karşımıza çıkmaktadır.

İzoprenoidlerden pristan ile n-C17 ve fitan ile n-C18 ikili pikler oluştururlar. Kısa zincirli n-alkan dağılımının düşük, Pr/n-C17 ve daha düşük zincir sayılı bileşenlerin olmaması, hafif molekül bileşimli hidrokarbonların az olması karasal organik maddeleri yansıtmakla birlikte çökeltim ortamında su ile yıkanmayı da işaret edebilir [108]. Yapılan ölçümlerde Karataş, Seyhan, Tırtar ve Göksu örneklerinde pristan/C17 oranları, sırasıyla, 2.04, 1.05, 0,36 ve 0.24 bulunmuştur (Şekil 4.19) .



Şekil 4.19. 2014 yılı Mersin Körfezi (Karataş, Seyhan, Tırtar ve Göksu) sediman örneklerinde Pristan / n-C17 oranları.

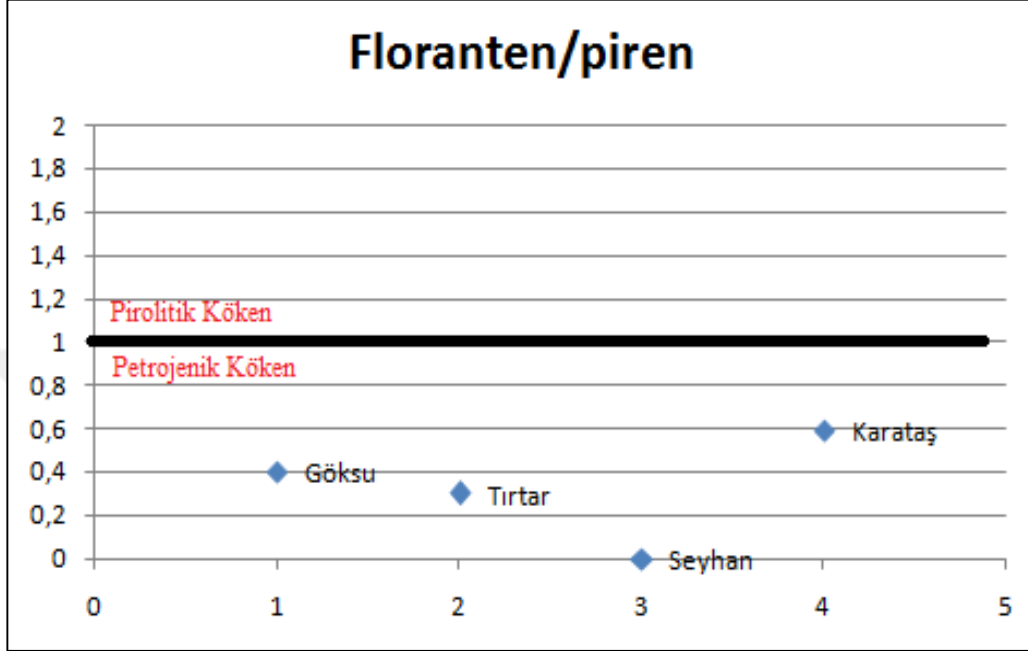
Pristan (Pr) ve fitan'ın (Ph) her ikisinde klorofil molekülünün parçası olan fitol' den türerler. Oksijensiz ortamlarda fitolden fitan, oksik ortamlarda ise fitolden pristan oluşmaktadır. Pr/Ph oranı organik maddenin depolanma ortamının oksijensiz ( $Pr/Ph < 1$ ) yada oksik ( $Pr/Ph > 1$ ) olduğunu gösterir [109, 110]. Aynı zamanda Pr/Ph oranı kirliliğin kaynağını da belirtmektedir. Pristan/ fitan oranının 1 den büyük olması kirlilik kaynağının biyojenik, 1 den küçük veya eşit olması kirlilik kaynağının petrol kaynaklı olduğuna işaret eder. Pristan/fitan oranı Karataş istasyonunda 0.93, Seyhan istasyonunda 0.91, Tırtar istasyonunda 0.88 ve Göksu istasyonunda 0.37 olarak bulunmuştur. Mersin körfezinde doğudan batıya doğru sürekli azalan Pr/Ph oranlarına rastlanılmış, yapılan ölçümlerde tüm sediman istasyonlarında organik maddenin depolanma ortamının oksijensiz olduğu ve kirlilik kaynağının petrol kökenli (petrojenik) olduğu bulunmuştur (Şekil 4.20).



Şekil 4.20. Karataş, Seyhan, Tırtar ve Göksu sedimanlarında Pristan/Fitan oranları.

Aromatik maddeler olan floranten, piren ve fenantren'in birbirlerine oranları kirlilik kaynağının pirojenik ya da petrojenik kökenleri hakkında bilgi sağlamaktadır. Yapılan analizlerde floranten/piren oranları Göksu bölgesi sediman örneklerinde 0,40, Tırtar sedimanlarında 0,3, Seyhan sedimanlarında birden küçük ve Karataş sedimanlarında 0,59 olarak bulunmuştur. Aynı şekilde toplam

metilfenantren/fenantren sonuçları Göksu sedimanlarında 8,55, Seyhan sedimanlarında 5,54, Tırtar ve Karataş sedimanlarında ikiden büyük olarak bulunmuştur (Şekil 4.21). Bu değerler bölge sedimanlarında kirletici kaynağının petrojenik kaynaklı yakıt yanması olduğuna işaret eder.



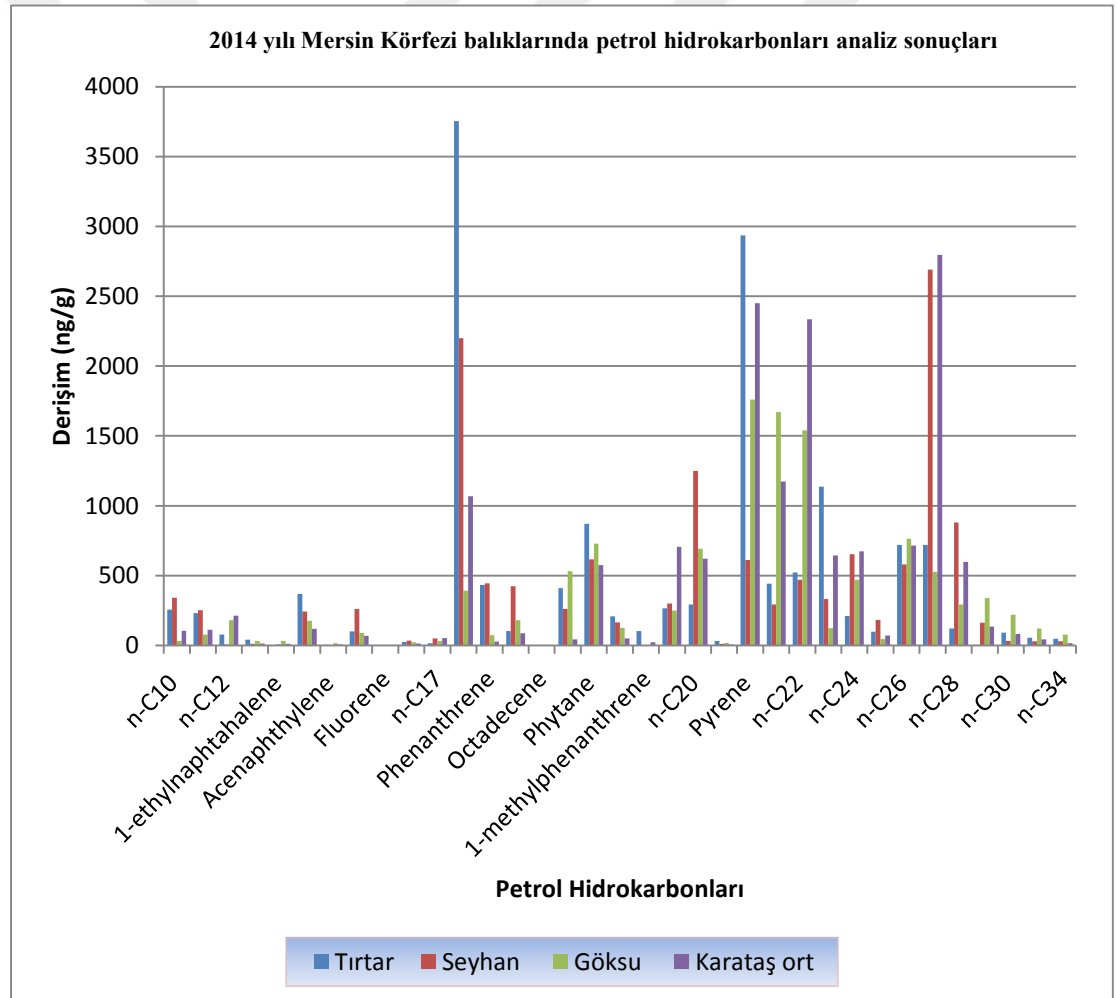
Şekil 4.21. Sediman örneklerinde Floranten/Piren oranları.

Antropojenik karbon girdisinin belirteci olan Perilen tüm aromatik petrol hidrokarbon derişimleri içerisinde Göksu bölgesinde %15.3, Tırtar bölgesinde %4.71, Karataş bölgesinde %25.9 ve Seyhan sediman bölgesinde %9.94 oranına sahiptir. Bu oranlar Mersin Körfezi'nde sediman örnekleme yapılan istasyonlar arasında en fazla oranla karasal organik madde girdisinin Karataş bölgesinde olduğunu göstermektedir.

Türk gıda kodeksinin gıda maddelerinde belirli bulaşanların maksimum seviyelerinin belirlenmesi hakkındaki tebligeye göre balıklarda 10 mg/kg olarak belirtilmiştir. Zamanla balıklarda petrol hidrokarbonları açısından bir kirletici kaynağı olan sedimanların ölçüm yapılan tüm istasyonlarda toplam petrol hidrokarbon derişimleri 10 mg/kg değerinden düşük değerler aldığı saptanmıştır.

#### 4.2.3.2. Balıkta Petrol Hidrokarbon Sonuçları

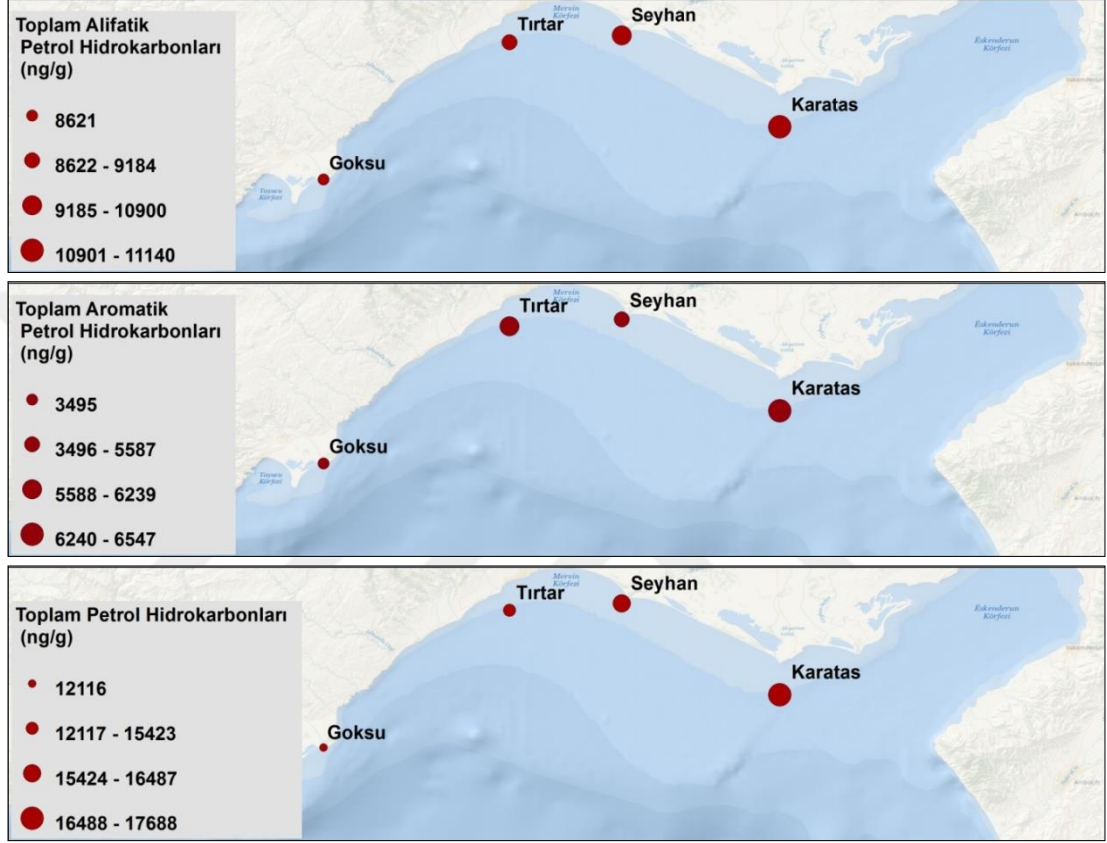
Mersin Körfezi'nde (Karataş, Seyhan, Tırtar ve Göksu bölgeleri) 2014 yılında barbun örneklerinde yapılan petrol hidrokarbonları analizlerinden Tırtar bölgesi sedimanlarında 1-metilnaftalen, n-C14, n-C16, pristan, fitan, 2-metilfenantren, 1-metilfenantren, floranten, piren ve 1-metilpiren, Seyhan bölgesinde n-C10, naftalen, asenaften, fenantren, antrasen, n-C20, krisen ve n-C28, Göksu sedimanlarında 1-etilnaftalen, asenaftilen, n-C18, n-C21, n-C26, perilen, n-C30, n-C32 ve n-C34 ile Karataş sedimanlarında n-C12, n-C17, 3,6-dimetilfenantren, n-C22, n-C24 ve squalen en yüksek derişimlerde petrol hidrokarbonları olarak ölçülmüştür (şekil 4.22).



Şekil 4.22. Mersin Körfezi balıklarında 2014 yılında yapılan petrol hidrokarbonları analiz sonuçları.



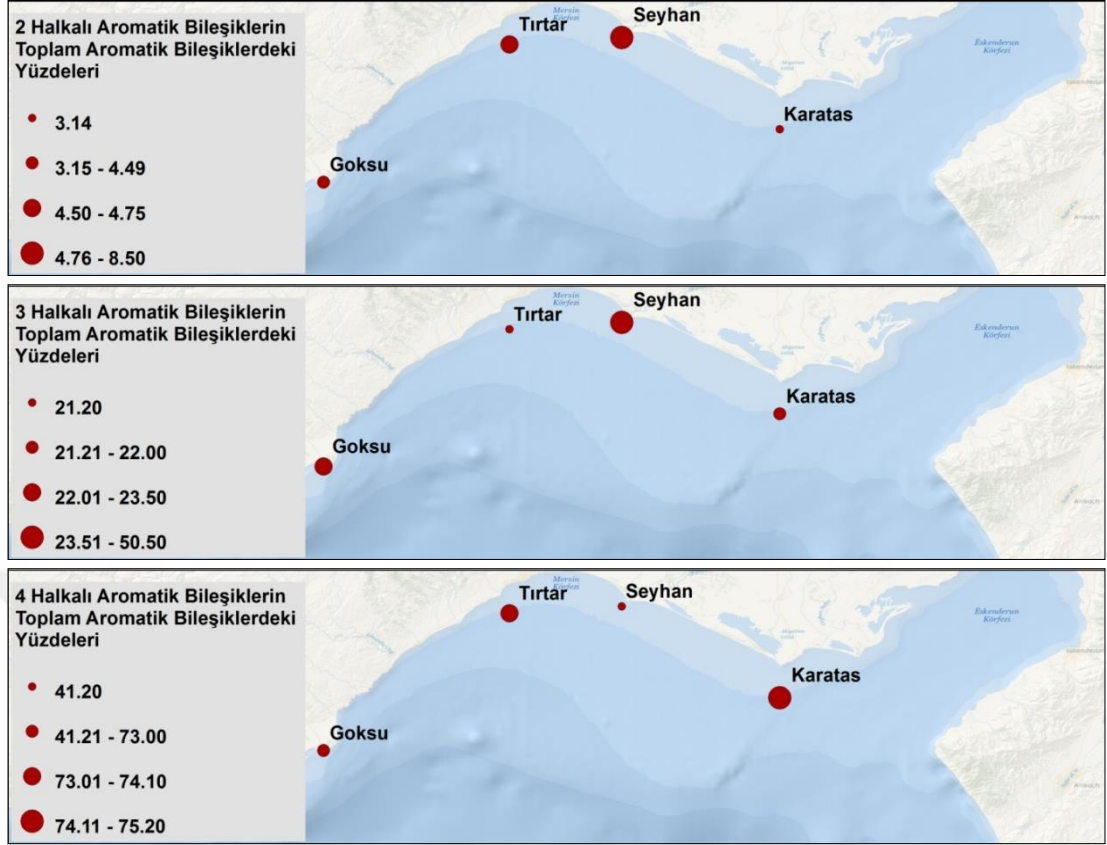
Genel toplam olarak bakıldığında Karataş bölgesinden alınan balık örneklerinde en yüksek alifatik petrol hidrokarbonları, aromatik petrol hidrokarbonları ve toplam petrol hidrokarbonları diğer bölgelere göre en yüksek değerlerdedir. En düşük toplam değerler Göksu kompozit balık örneklerinde ölçülmüştür ( Şekil 4.23).



Şekil 4.23. 2014 yılı Mersin Körfezi Barbun örneklerinde toplam alifatik , toplam aromatik ve toplam petrol hidrokarbonları.

Genel olarak 2014 yılında mersin Körfezi balıklarında yapılan petrol hidrokarbon analizlerinde toplam petrol hidrokarbon derişimleri doğudan batıya doğru azalan değerlere sahiptir.

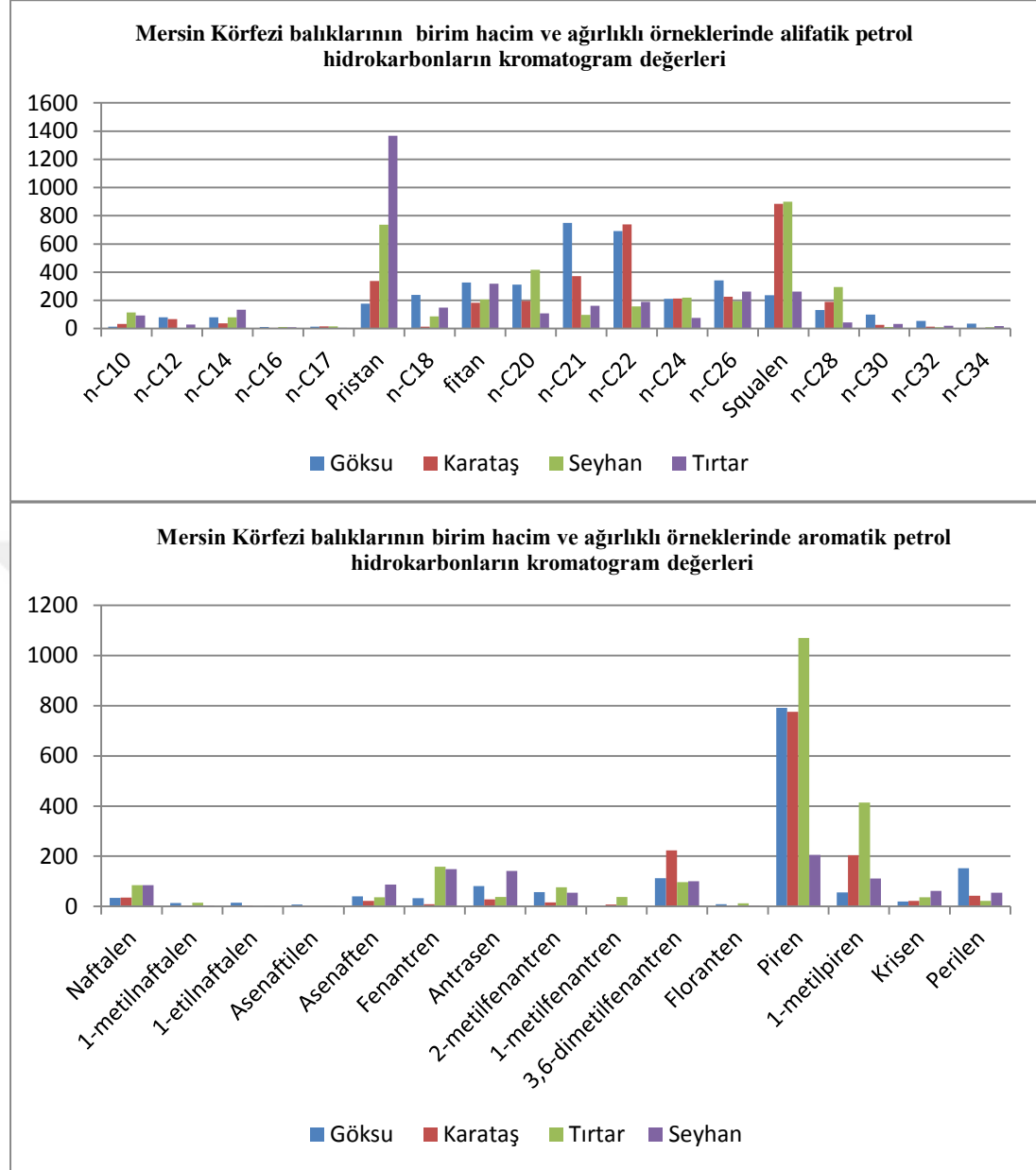
Mersin körfezi balıklarında 4 istasyondan yapılan petrol hidrokarbon analizlerinde Seyhan balık örneklerinin 2 ve 3 halkalı aromatik hidrokarbonlarının toplam aromatik hidrokarbonlar içerisindeki yüzdeleri diğer istasyonlara göre daha yüksektir. Dört halkalı aromatik organik bileşik yüzdesi ise en yüksek Karataş bölgesinde bulunmuştur (Şekil 4.24).



Şekil 4.24. Balık örneklerinde 2 halkalı aromatik bileşikler, 3 halkalı aromatik bileşikler ve 4 halkalı aromatik bileşiklerin toplam aromatik bileşiklerdeki yüzdeleri.

Sanayi kuruluşları, evsel atıklar, deniz trafiği, büyük yerleşim yerlerine yakınlık kaynaklı birikimlerin fazla olduğu Seyhan ve Karataş bölgelerinden alınan balık örneklerinde alifatik, aromatik ve toplam petrol hidrokarbon değerleri benzerdir. Her iki bölge değerleri Mersin, Tarsus ve Adana şehirlerine göre daha küçük yerleşimler ve tarım sektörünün ağırlıklı olduğu Göksu ve Tirtar balıklarında ölçülen hidrokarbon değerlerinden fazladır.

Balık örneklerinin ağırlıkça ve hacimce eşitlenmiş kromatogram verileri incelendiğinde, tüm balık istasyonlarında aromatik piklerin baskın olduğu ve genel olarak pristan ile n-C28 arasında kalan piklerin yoğunluklu olduğu görülmektedir. Ayrıca Göksu, Karataş ve Tirtar barbun örneklerinde piren diğer aromatik bileşiklere göre belirgin bir şekilde fazladır (Şekil 4.25).



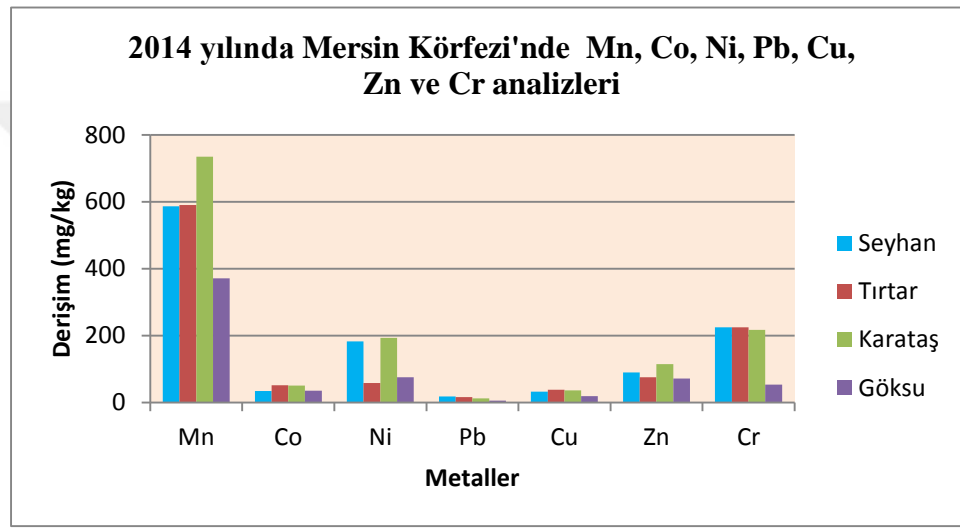
Şekil 4.25. Mersin Körfezi balıklarının birim hacim ve ağırlıklı örneklerinde aromatik petrol hidrokarbonların kromatogram değerleri.

Göksu, Tırtar, Seyhan ve Karataş bölgelerinden alınan balık örneklerinde yapılan analizlerde toplam petrol hidrokarbon derişimleri 10 mg/kg'dan daha fazla olduğu görülmüştür.

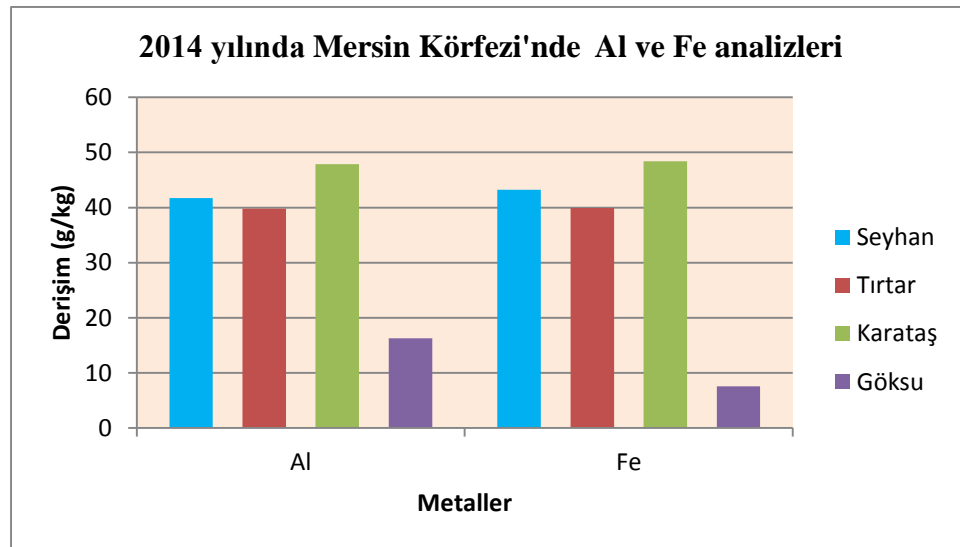
#### 4.2.4. Sediman ve Balıkta Metal Sonuçları

##### 4.2.4.1. Sedimanda Metal sonuçları

Karataş, Seyhan, Tırtar ve Göksu bölgelerinden 2014 yılında alınan sediman örneklerinde Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn analizleri yapılmıştır. Analiz edilen metal türlerinde seçimli olarak doğada en fazla oranda bulunan izotopun analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçların grafiksel gösterimi Şekil 4.26 ve Şekil 4.27'da sunulmuştur.

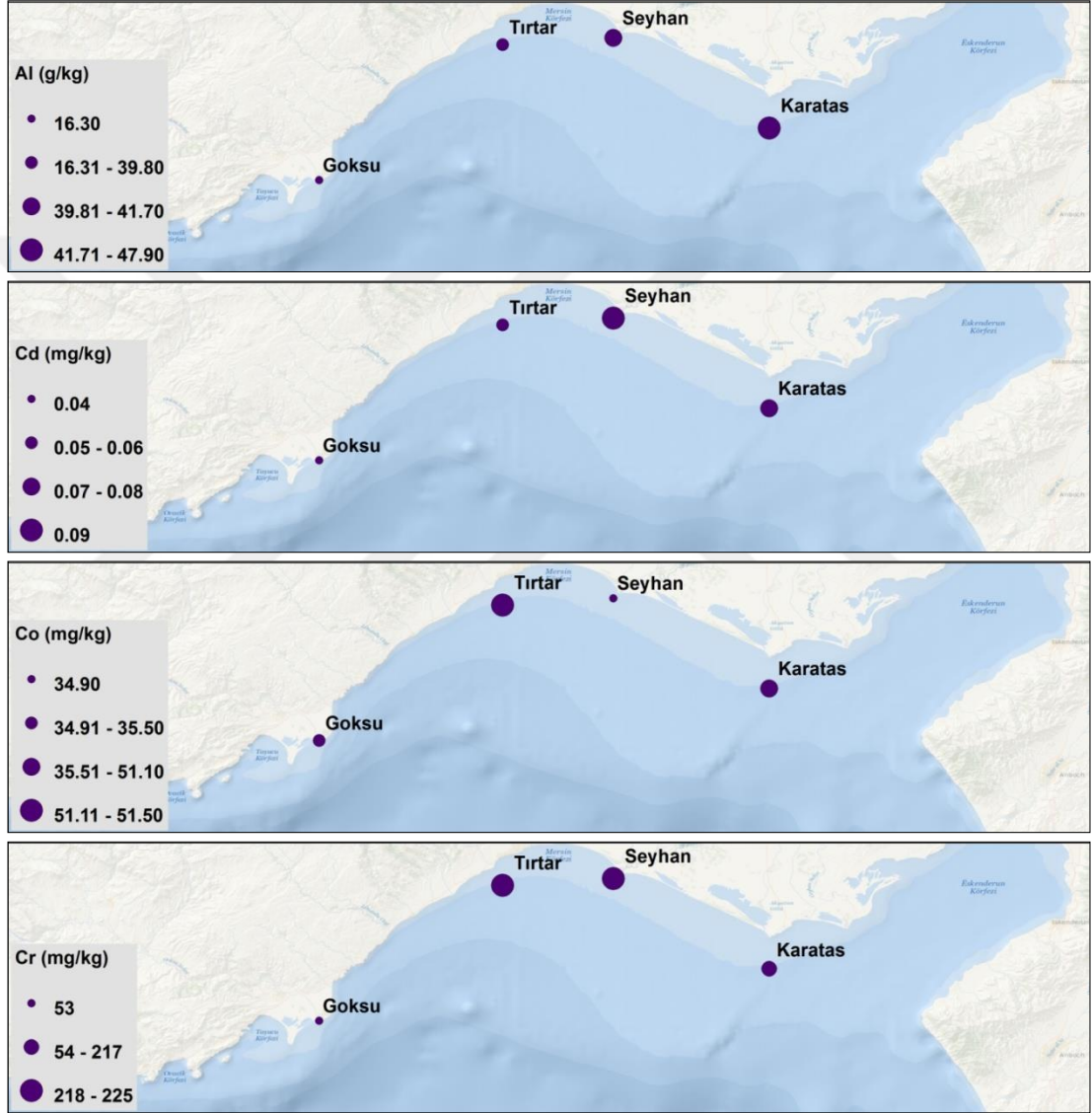


Şekil 4.26. 2014 yılı Mersin Körfezi ( Seyhan, Karataş, Tırtar ve Göksu) sedimanlarında Mn, Co, Ni, Pb, Cu, Zn ve Cr metal derişimlerinin karşılaştırılması.

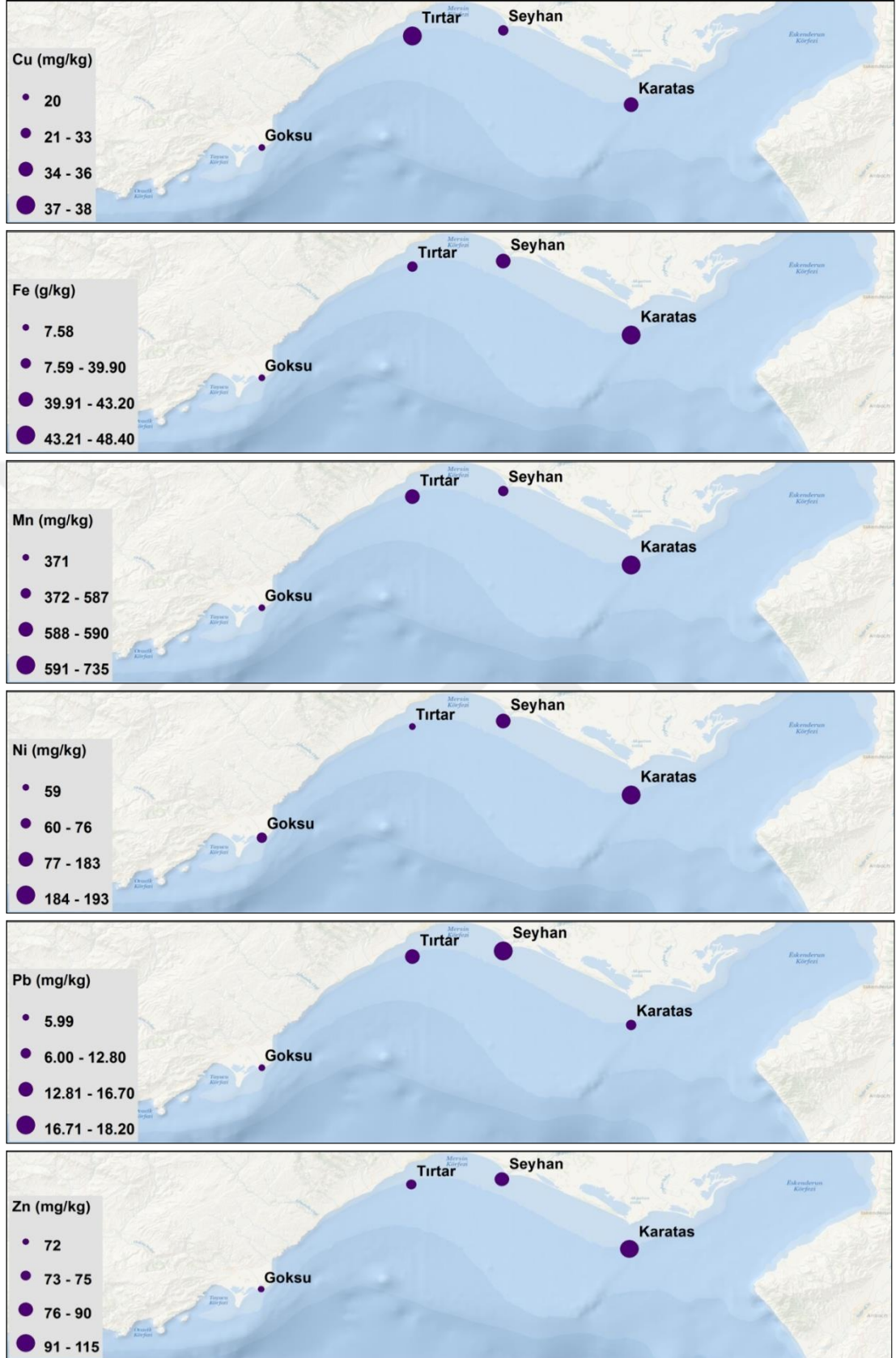


Şekil 4.27. 2014 yılı Mersin Körfezi ( Seyhan, Karataş, Tırtar ve Göksu) sedimanlarında Al ve Fe metal derişimlerinin karşılaştırılması.

Genel olarak bakıldığında analizi yapılan tüm metal türleri için Göksu bölgesi sediman örneklerinde düşük metal derişimlerine rastlanmıştır. Karataş bölgesi sediman örneklerinde Zn, Ni, Mn, Fe ve Al, Tırtar sediman örneklerinde Cr, Cu, Co ve Seyhan sediman örneklerinde Cd ve Pb derişimlerinin diğer bölgelere göre daha yüksek olduğu görülmüştür (Şekil 4.28, Şekil 4.29).



Şekil.4.28. 2014 yılı Mersin Körfezi sediman örneklerinde Al, Cd, Co ve Cr analizleri.



Şekil.4.29. 2014 yılı Mersin Körfezi sediman örneklerinde Cu, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn analizleri.

Bölge sedimanlarında ölçülen metal derişimleri büyüklüklerine göre sıralandığında Seyhan sedimanlarında Fe>Al>Mn>Cr>Ni>Zn>Co>Cu>Pb>Cd, Tırtar sediman örneklerinde Fe>Al>Mn>Cr>Zn>Ni>Co>Cu>Pb>Cd, Karataş sediman örneklerinde Fe>Al>Mn>Cr>Ni>Zn>Co>Cu>Pb>Cd ve Göksu sediman örneklerinde Al>Fe>Mn>Ni>Zn>Cr>Co>Cu>Pb>Cd sıralaması ortaya çıkmaktadır. Tüm sediman örneklerinde Fe ve Al en yüksek derişimli metal iken, Cd en düşük derişime sahip metal olarak ölçülmüştür.

ODTÜ Deniz Bilimleri Enstitüsü tarafından 2007-2009 yılları arasında yapılan çalışmalarda Karataş bölgesi sedimanlarında Cu :16,2-27,3 mg/kg, Cd:21,8-112 µg/kg, Cr:64-122 mg/kg ve Zn:144-200 mg/kg aralığında ölçülmüştür. 2014 yılında aynı bölge sedimanlarında ölçülen metal derişimleri içinde Cu, Cr, Zn ve Al değerlerinin arttığı, Cd, Pb değerlerinin azaldığı görülmektedir.

Aynı enstitünün 1999-2009 yılları arasında Mersin sediman örneklerinde yaptığı çalışmalarda Cu:24,4-467 mg/kg, Cd:117-495 µg/kg, Cr:68,8-736 mg/kg ve Zn:41-184 mg/kg değerleri arasındadır. 2014 yılında Seyhan ve Tırtar bölgelerinden alınan sediman örneklerinde yapılan metal analizleri sonucunda her iki bölgede de Al dışında tüm metal sonuçları ortalamanın altında bulunmuştur. Al değerleri belirgin bir artış göstermiştir.

Genel olarak evsel atık ve nehir etkisinden daha uzak olan Tırtar istasyonuna ait metal derişimi Seyhan sediman istasyonunun metal derişim değerlerine göre daha düşük olarak bulunmuştur.

1999-2009 yılları arasında Taşucu bölgesinde yapılan sediman analizlerinde Cu: 13,3-72,3 mg/kg, Cd: 104-380 µg/kg, Cr: 45-82,7 mg/kg ve Zn: 33,4-123 mg/kg değerleri arasında ölçülmüşken, 2014 yılında yapılan analizlerde Al, Zn ve Cr değerlerinin arttığı, diğer metal derişim değerlerinin ise azaldığı görülmüştür. Büyük sanayi bölgesi olmayan ancak nehir etkisinde olan Göksu sediman istasyonunun metal derişim değerleri diğer sediman istasyonlarına göre belirgin olarak daha düşük değerler almıştır.

Gemi trafiğinin yoğun, denizel akıntıların ve nehir etkisi ile karasal girdilerin ve dolayısıyla birikimin fazla olduğu Karataş bölgesinden alınan sediman örneklerinde Al, Fe, Co, Mn, Ni ve Zn metal derişim diğer bölge sediman değerlerine

göre daha yüksek bulunmuştur. Sedimanın doğal yapısından gelen Al ve Fe tüm istasyonlarda en yüksek derişimli metal olarak karşımıza çıkmaktadır.

#### 4.2.4.2. Sedimanda Zenginleşme Faktörü

Mersin Körfezi'nde 2014 yılında 4 farklı bölgeden alınan sediman örneklerinde zenginleşme faktörleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar çizelge 4.17' de sunulmuştur. Yapılan hesaplamalar sonucunda bulunan değer  $0,5 < ZF < 1,5$  aralığında ise doğal kökenli,  $ZF > 1,5$  ise antropojenik kökenlidir [111].

Çizelge 4.17. Mersin körfezinde farklı referanslara göre hazırlanmış Zenginleşme Faktörleri sonuçları.

Metaller	IAEA 433' e göre Zenginleşme Faktörü				Krauskopf (1979)' a göre Zenginleşme Faktörü				Taylor (1964) ' a göre Zenginleşme Faktörü				Turekian ve Wedepohl (1961)' a göre Zenginleşme Faktörü			
	Seyhan	Tırtar	Karataş	Göksu	Seyhan	Tırtar	Karataş	Göksu	Seyhan	Tırtar	Karataş	Göksu	Seyhan	Tırtar	Karataş	Göksu
Fe	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Al	0,5	0,5	0,5	1,1												
Mn	1,8	1,9	2,0	6,3	0,7	0,8	0,8	2,6	0,8	0,9	0,9	2,9	0,8	0,8	0,8	2,7
Co	2,6	4,1	3,4	14,9	2,0	3,2	2,6	11,5	1,8	2,9	2,4	10,5	2,0	3,2	2,6	11,6
Ni	4,4	1,5	4,1	10,4	3,1	1,1	2,9	7,2	3,2	1,1	3,0	7,5	2,9	1,0	2,8	7,0
Pb	0,9	0,8	0,5	1,6												
Cd	0,6	0,4	0,4	1,4												
Cu	1,0	1,3	1,0	3,4	0,8	1,0	0,8	2,8	0,8	1,0	0,8	2,6	0,8	1,0	0,8	2,7
Zn	0,9	0,8	1,0	3,9	1,6	1,5	1,8	7,3	1,7	1,5	1,9	7,7	1,0	0,9	1,2	4,7
Cr	1,6	1,7	1,3	2,1	2,8	3,0	2,4	3,8	2,9	3,2	2,5	4,0	2,7	3,0	2,4	3,7

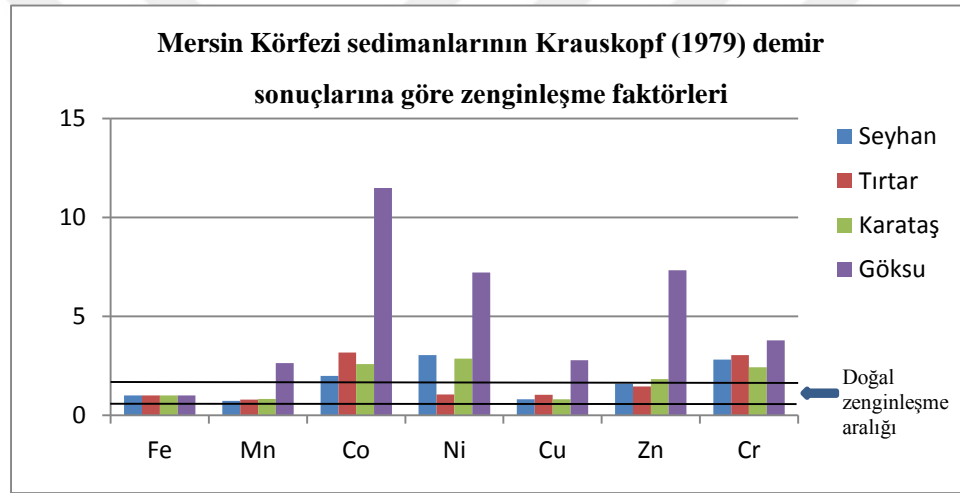
Tabloda kırmızı renkli kutular antropojenik kirlilik kökenini, sarı renkli kutular doğal kirlilik kökenini göstermektedir. Tüm zenginleşme faktörü hesaplamaları demir elementine göre yapılmıştır. Hesaplamalarda Akdeniz'in Fas açıklarından alınan sedimanlarla hazırlanan IAEA-433 örneğinden, Krauskopf (1979) [112], Taylor (1964) [113] ve Turekian - Wedepohl (1961) [114] tarafından yayınlanan sonuçlar kullanılmıştır.

Tüm istasyonlarda Al ve Cd metalleri doğal kirlilik sınırları içerisinde (IAEA 433 sonuçlarına göre). Seyhan, Tırtar ve Karataş istasyonlarında Pb, Cu ve Zn ile Karataş istasyonunda Cr doğal kirlilik sınırlarında olan bir Zenginleşme faktörü

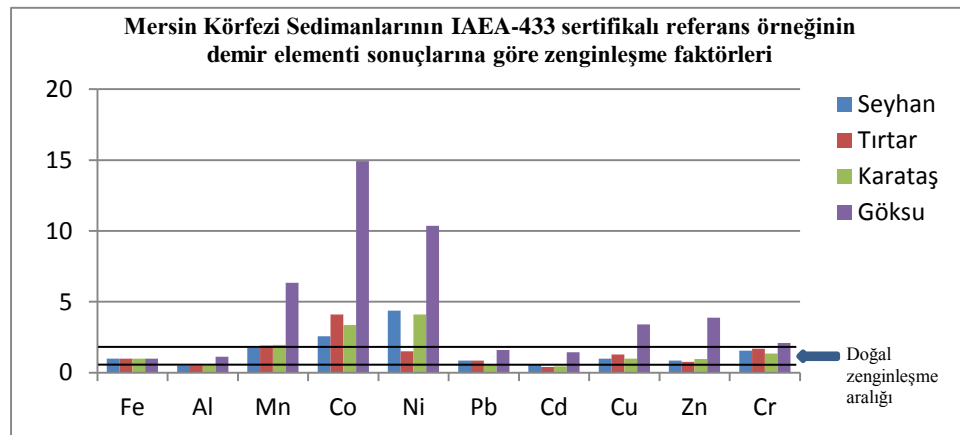


oranına sahiptir. Tüm sediman istasyonlarında Mn, Co, ve Ni metalleri, Seyhan ve Tırtar istasyonlarında Cr ve Göksu istasyonunda Pb, Cu ve Zn metallerinin kirlilik kaynağının antropojenik kökenli olduğu bulunmuştur (Çizelge 4.17).

Belirlenen 4 sediman istasyonundan elde edilen sonuçlar ile Krauskopf (1979), Taylor(1964), Turekian ve Wedepohl(1961)' un önceki yıllarda yaptıkları çalışma sonuçları kullanılarak hesaplanan zenginleşme faktörleri benzer sonuçlar göstermektedir. Bu çalışma sonuçlarına göre Göksu sedimanlarında Mn, Co, Ni, Cu, Zn ve Cr kirliliği antropojenik kaynaklıdır. Seyhan, Tırtar ve Karataş sediman örneklerinde ölçülen Cr, Zn ve Co aynı şekilde antropojenik kaynağa, Mn ve Cu ise doğal kirlilik kaynağına sahiptir. Ni metali Seyhan Göksu ve Karataş bölgelerinde antropojenik, Tırtar bölgesinde doğal kaynaklıdır ( Şekil 4.30 ve Şekil 4.31).



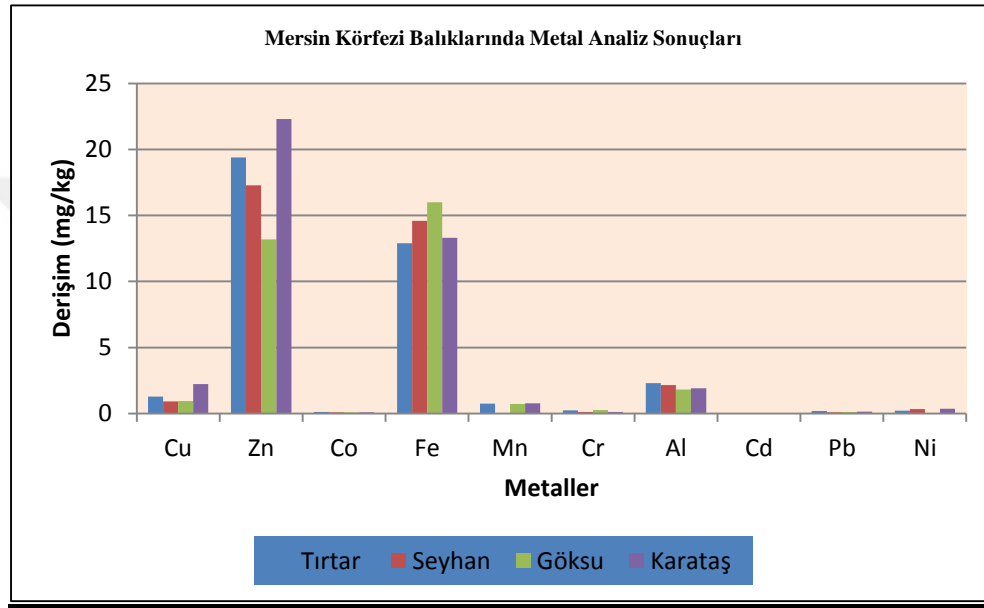
Şekil 4.30. Mersin Körfezi sedimanlarının Krauskopf (1979) demir değerlerine göre zenginleşme faktörleri.



Şekil 4.31 . Mersin Körfezi sedimanlarının IAEA-433 sertifikalı referans örneğinin demir elementi sonuçlarına göre zenginleşme faktörleri.

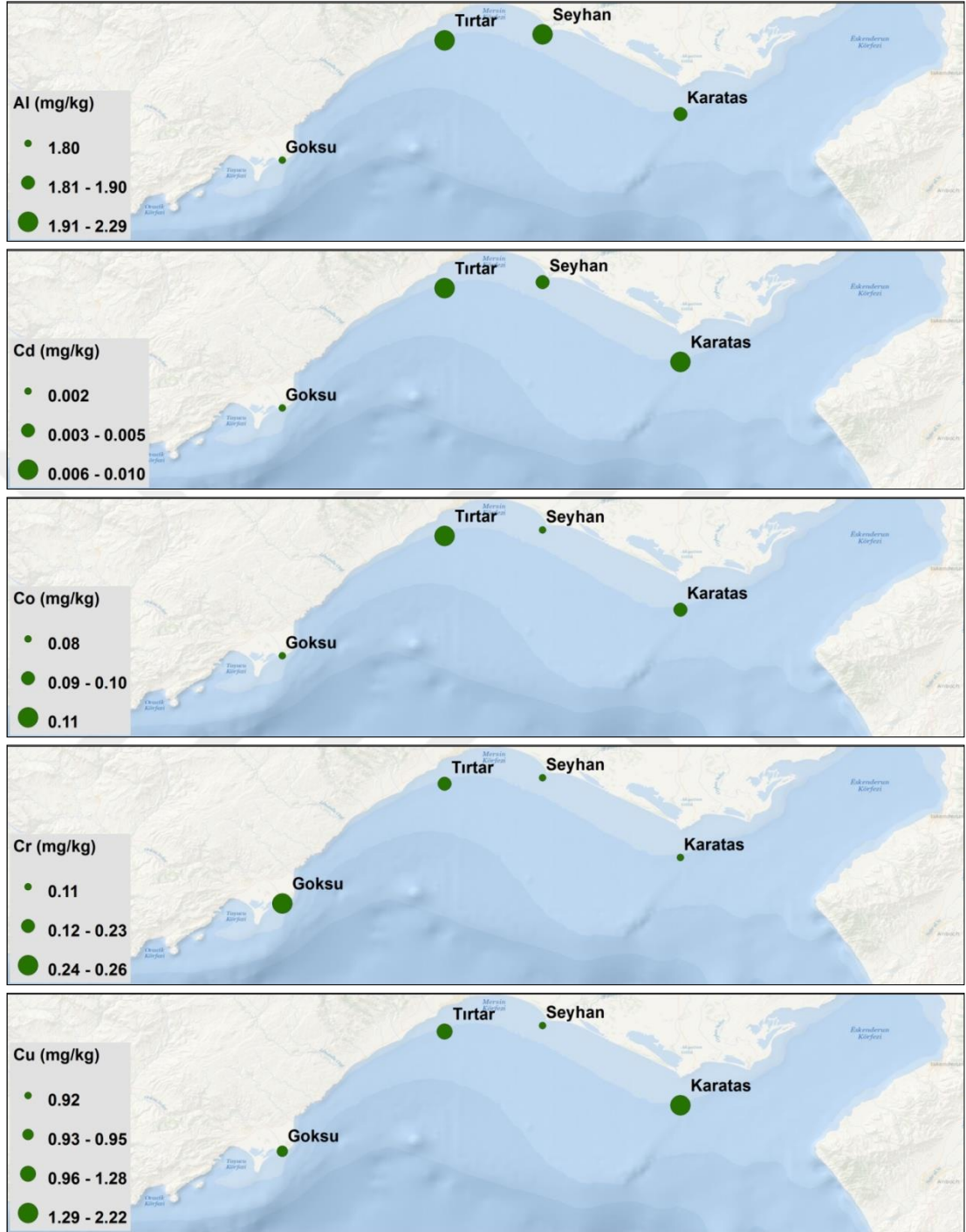
#### 4.2.4.3. Balıkta Metal Sonuçları

Mersin Körfezi'nde (Tırtar, Seyhan, Göksu ve Karataş) 4 farklı bölgeden gruplanan balık örneklerinde Cu, Zn, Co, Fe, Mn, Cr, Al, Cd, Pb ve Ni analizleri yapılmıştır. Analiz edilen metal türlerinde seçimli olarak doğada en fazla oranda bulunan izotopun analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçların grafiksel gösterimi Şekil 4.32'de sunulmuştur.

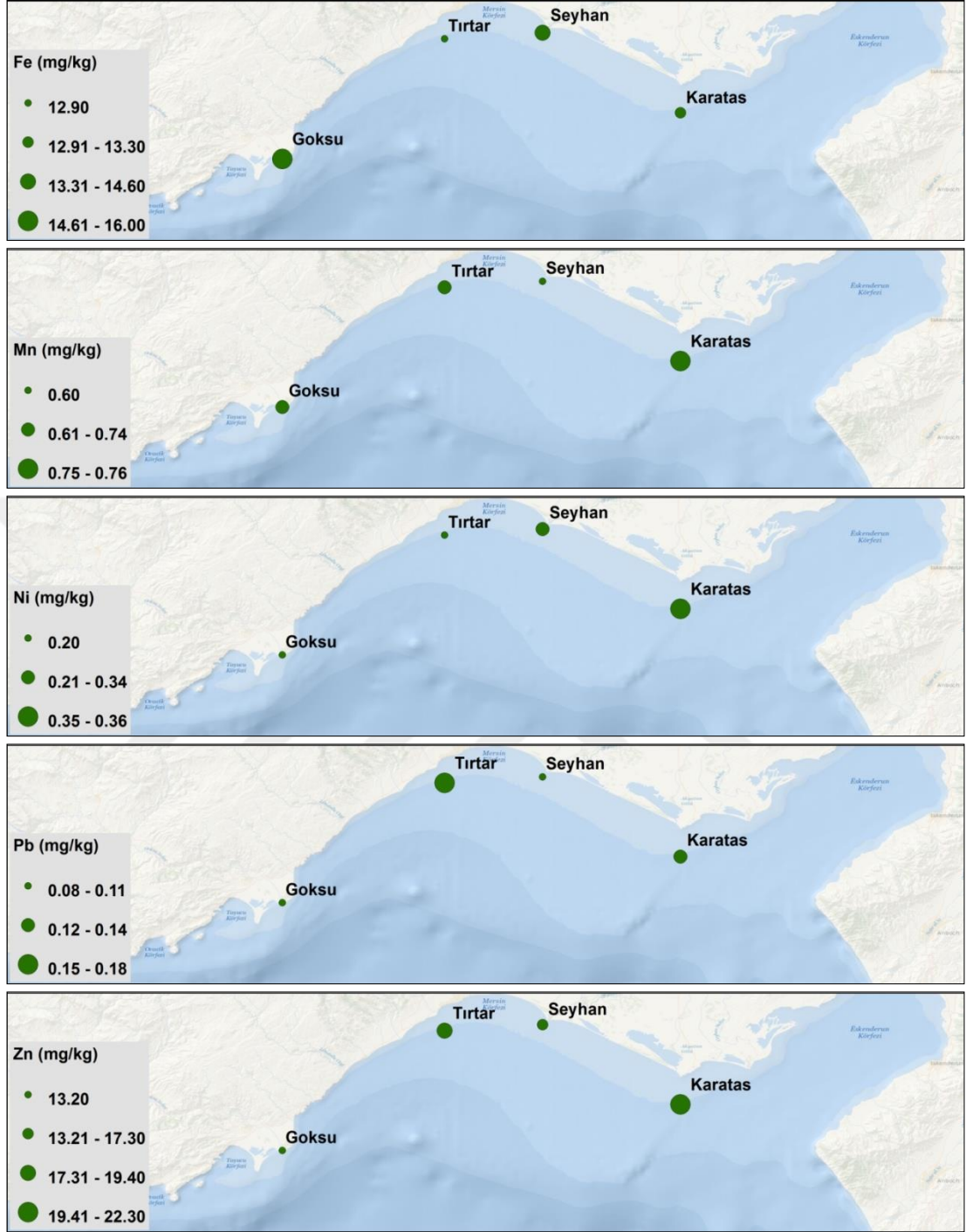


Şekil 4.32. 2014 yılı Mersin Körfezi ( Seyhan, Karataş, Tırtar ve Göksu) balık örneklerinde Metal Analiz Sonuçları.

Yapılan analizler sonucunda bakır 0,95-1.28 mg/kg, çinko 13,2-19,4 mg/kg, kobalt 0,08-0,11 mg/kg, demir 12,9-16,0 mg/kg, mangan 0,6-0,76 mg/kg, krom 0,11-0,26 mg/kg, alüminyum 1,8-2,29 mg/kg, kadmiyum 0,002-0,01 mg/kg, kurşun 0,08-0,18 mg/kg ve nikel 0,2-0,36 mg/kg aralıklarında ölçülmüştür. Karataş bölgesinden alınan balık örneklerinde bakır, mangan ve çinko, Tırtar bölgesi örneklerinde kobalt, alüminyum ve kurşun, Göksu örneklerinde demir ve Seyhan balık örneklerinde nikel diğer metal sonuçlarına göre daha yüksek derişimlerde olduğu bulunmuştur (Şekil 4.33 ve Şekil 4.34).



Şekil 4.33. 2014 yılı Mersin Körfezi balık örneklerinde Al, Cd, Co, Cr ve Cu analizleri.



Şekil 4.34. 2014 yılı Mersin Körfezi balık örneklerinde Fe, Mn, Ni Pb ve Zn analizleri.

2014 yılında Mersin Körfezi balıklarında yapılan metal analizlerinde Gökusu balıklarında Cr, Karataş balıklarında Mn, Ni ve Zn, Tirtar balıklarında Al, Cd, Co, Fe ve Pb diğer bölgelere kıyasla daha yüksek derişimli bulunmuştur.

Ölçülen metal derişimleri büyükten küçüğe doğru sıralandığında Tırtar balık örneklerinde Zn>Fe>Al>Cu>Mn>Cr>Ni>Pb>Co>Cd, Göksu balık örneklerinde Fe>Zn>Al>Cu>Mn>Cr>Ni>Pb>Co>Cd, Seyhan balık örneklerinde Zn>Fe>Al>Cu>Mn>Ni>Cr>Pb=Co>Cd, Karataş örneklerinde ise Zn>Fe>Al>Cu>Mn>Ni>Cr>Pb>Co>Cd sıralaması oluşur. Sıralama benzer olmakla birlikte en düşük derişimli metal Cd olduğu görülmüştür (Şekil 4.34, Şekil 4.35 ve Şekil 4.36).

Türk gıda kodeksinin gıda maddelerinde belirli bulaşanların maksimum seviyelerinin belirlenmesi hakkındaki tebligeye göre balıklarda Al:1mg/kg, Cu:20 mg/kg, Zn:50mg/kg, Cd:0.1mg/kg ve Pb:0,4 mg/kg olarak verilmektedir. Alüminyum dışında ölçülen tüm balık örneklerinde metal derişimleri belirlenen maksimum seviyelerin altında bulunmuştur.

#### 4.2.5. Sediman ve Barbun Balığında Petrol Hidrokarbon Derişimlerinin Karşılaştırılması

Mersin Körfezi'nde (Tırtar, Seyhan, Göksu ve Karataş) sediman ve balık örneklerinde 2014 yılında yapılan Petrol hidrokarbon (alifatik ve aromatik petrol hidrokarbonları) analizleri sonuçları karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.18).

Çizelge 4.18. 2014 yılı Mersin Körfezi sediman ve barbun örneklerinde ölçülen petrol hidrokarbon derişimlerinin birbirlerine oranlarının yüzdeleri.

Analit	Tırtar	Seyhan	Göksu	Karataş
n-C10	6,17	3,20	71,2	12,2
Naftalen	53,9	62,3	50,0	10,0
n-C12	497	869	30,6	213
1-metilnaftalen	54,7	88,1	35,1	99,3
1-etilnaftalen	----	197,6	15,8	46,1
n-C14	28,5	6,7	6,4	13,6
Asenaftilen	----	----	33,1	----
Asenaften	6,07	----	8,23	----
Floren	----	----	----	----
n-C16	129	30,7	83,6	101
n-C17	38,2	13,8	268	14,4
Pristan	0,28	0,46	2,98	0,68
Fenantren	----	1,70	17,5	----
Antrasen	46,5	1,61	11,8	18,5
n-C18	18,8	6,18	7,91	96,1
fitan	1,37	1,82	4,27	1,36
2-metilfenantren	9,28	11,2	47,9	33,4
1-metilfenantren	27,1	----	----	56,0
3,6-dimetilfenantren	3,65	2,56	7,76	1,16
n-C20	2,95	0,60	5,12	0,73
Floranten	9,88	----	23,9	57,4
Piren	0,37	2,47	0,64	0,26
n-C21	4,76	19,1	3,74	1,01
n-C22	5,08	8,14	8,19	2,08
1-metilpiren	3,35	46,8	34,6	8,85
n-C24	44,0	17,7	55,0	12,3
Krisen	59,8	66,8	339	93,1
n-C26	16,3	35,3	54,8	14,8
Squalen	6,27	0,77	45,2	0,98
n-C28	100	22,7	78,5	16,3
Perilen	30,7	37,2	23,8	52,2
n-C30	99,3	509	66,5	90,7
n-C32	63,0	169	33,1	33,1
n-C34	138	19,1	52,4	20,3
Toplam Alifatik Hidrokarbonlar	13,6	9,05	21,4	9,14
Toplam Aromatik Hidrokarbonlar	6,97	11,6	16,4	4,61
Toplam Petrol Hidrokarbonları	10,9	9,66	19,6	7,42

Çizelge de, sediman ya da balıkta ölçülememiş değer olması halinde oranlama yapılmamıştır. Yapılan karşılaştırmada balık örneklerinde ölçülen petrol hidrokarbon derişimlerinin aynı bölge sedimanlarında ölçülen petrol hidrokarbon derişimleri oranlanmış ve sonuçlar yüzde (%) olarak belirtilmiştir.

Göksu bölgesi balıklarında ölçülen n-C10, asenaften, asenaften, n-C17, pristan, fenantren, fitan, 2-metilfenantren, 3,6-dimetilfenantren, n-C20, n-C22, n-C24, krisen, n-C26, squalen ve n-C34 alifatik ve aromatik PH bileşiklerinin aynı bölge sedimanlarında ölçülen derişimlerine oranlarının % değerleri sırası ile 71.2, 33.1, 8.23, 268, 2.98, 17.5, 4.27, 47.9, 7.76, 5.12, 8.19, 55, 339, 54.8, 45.2 ve 52.4 olarak bulunmuş olup diğer bölgelere oranla daha yüksektir. Aynı şekilde Tırtar bölgesinde n-C14, n-C16, antrasen ve n-C28 sırası ile 28.5, 129, 46.5 ve 100 Seyhan bölgesinde naftalen, n-C12, 1-etilnaftalen, piren, n-C21, 1-metilpiren, n-C30 ve n-C32, Karataş bölgesinde 1-metilnaftalen, n-C18, 1-metilfenantren, floranten ve perilen sırası ile 63.2, 869, 198, 2.47, 19.1, 46.8, 509, 169, 99.3, 96.1, 56, 57.4 ve 52.2 değerlerine sahip olduğu görülür.

Genel olarak Göksu bölgesi için balıklarda ölçülen alifatik ve aromatik petrol hidrokarbon derişimleri aynı bölge sedimanlarında ölçülen petrol hidrokarbon derişimlerine oranları daha yüksektir. Aynı şekilde toplam alifatik ve toplam aromatik petrol hidrokarbonları yönünden oranlar irdelendiğinde yine Göksu bölgesi için toplam alifatik hidrokarbonlar, toplam aromatik hidrokarbonlar ve toplam petrol hidrokarbonları sırası ile 21.4, 16.4, 20.9 ve 19.6 oranları bulunmuştur.

#### 4.2.6. Sediman ve Barbun Balığında Metal Derişimlerinin Karşılaştırılması

Mersin Körfezi'nde (Tırtar, Seyhan, Göksu ve Karataş) sediman ve balık örneklerinde 2014 yılında yapılan metal (Al, Fe, Mn, Co, Ni, Pb, Cd, Cu, Zn ve Cr) analizleri sonuçları karşılaştırılmıştır. Yapılan karşılaştırmada balık örneklerinde ölçülen metal derişimlerinin aynı bölge sedimanlarında ölçülen metal derişimlerine oranları yüzde (%) olarak belirtilmiştir (Çizelge 4.19).

Çizelge 4.19. 2014 yılı Mersin Körfezi balık ve sediman ve örneklerinde ölçülen metal derişimlerinin yüzde (%) oranları.

%	Tırtar	Seyhan	Göksu	Karataş
Cu	3,34	2,82	4,87	6,15
Zn	25,7	19,2	18,3	19,4
Co	0,21	0,23	0,23	0,20
Fe	0,03	0,03	0,21	0,03
Mn	0,13	1,02	0,20	0,10
Cr	0,10	0,05	0,49	0,05
Al	0,006	0,005	0,011	0,004
Cd	16,7	5,56	5,00	12,5
Pb	1,08	0,44	1,84	1,09
Ni	0,34	0,19	0,26	0,19

Göksu bölgesi balıklarında ölçülen Fe, Cr, Al, Pb metallerinin aynı bölge sedimanlarında ölçülen derişimlerine oranlarının % değerleri sırası ile 0.21, 0.49, 0.11 ve 1.84 olarak bulunmuş olup diğer bölgelere oranla daha yüksektir. Aynı şekilde Tırtar bölgesinde Zn, Cd ve Ni sırası ile 25.7, 16.7 ve 0.34, Seyhan bölgesinde Mn, Karataş bölgesinde Cu sırası ile 1.02 ve 6.15 değerlerine sahip olduğu görülür. Göksu bölgesi balıklarında Fe, Cr, Al ve Pb, Tırtar bölgesi balıklarında Zn, Cd ve Ni, Seyhan bölgesi balıklarında Mn ve Karataş bölgesi balıklarında Cu metal derişimleri aynı bölge sedimanlarında ölçülen metal derişimlerine oranla daha fazla ölçülmüştür. Genel olarak Co, Fe, Mn, Cr, Al ve Ni oranları 0 ile 1 arasında Cu, Zn, Cd, ve Pb değerleri ise 1'den büyük olarak bulunmuştur.

#### 4.2.7. Sediman ve balıklarda kirlilik derişim oranlarının karşılaştırılması

2014 yılında Mersin Körfezi'nde belirli bölgelerden alınan sediman ve balık örneklerinde metal ve petrol hidrokarbon analizleri gerçekleştirilmiştir. Metal derişimlerinin derişim oranları birçok metal türü için 1 den küçük olup Zn ve Cd dışında 5'ten büyük değildir. Petrol hidrokarbonları açısından durum ele alındığında derişim oranları genel olarak 5'ten büyük olup bölgesel olarak bazı alifatik ve aromatik petrol hidrokarbon oranlarının oldukça yüksek değerler aldığı görülmüştür.



## 5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasından elde edilen bulgular, deniz trafiği, tarım, evsel atık ve sanayi kaynaklı kirleticilerin baskısı altında olan Mersin Körfezi' nin 4 farklı bölgesinde balıkçılık sezonu olan sonbahar ayları içerisinde avlanan balıklar (*M. barbatulus*) ile aynı bölgeden alınan sedimanlarda kirlilik birikim değerlerinin ekosistemin farklı katmanlarında (sediman ve balık) dağılımını gerçekçi bir şekilde ortaya koymayı amaçlamıştır. Bölgede daha önce yapılan çalışmalar ile karşılaştırıldığında daha geniş kapsamlı iz ve ağır metal analiz sonuçları ve petrol hidrokarbon türevleri (alifatik ve aromatik) kirliliği sonuçları ihtiva etmektedir.

Yapılan çalışma ile;

- Birçok kirlilik kaynağını içinde barındıran ve Mersin Körfezi' nin en yüksek debili akarsuyu bulunan Seyhan bölgesinden alınan sediman örneklerinde organik kökenli karbon derişimi diğer bölge sedimanlarından fazladır. Sedimanın tanecik boyutunun küçük olması adsorplanan kirlilik miktarının yüksek olmasında etkilidir. Bu durum bölgede yaşayan canlılar için olumsuz durum oluşturmakta ve sediman zamanla canlılar için bir kirlilik kaynağı oluşturmaktadır.
- Tarım ve madencilik sektörlerinin yoğun olduğu Göksu bölgesinden alınan sediman örneklerinde inorganik kaynaklı karbon miktarı diğer sediman bölgelerine kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Özellikle karbonatlı yapıların çözünmesi ile serbest kalan karbon kaynakları yağış ve akarsu etkisiyle denizel ortama ulaşmakta ve bölgedeki inorganik karbon derişimini arttırmaktadır. Bu durum bölge sedimanlarında ölçülen toplam karbon derişimlerinin diğer bölgelerden daha yüksek değerlere ulaşır.
- Mersin Körfezi sedimanlarında yapılan petrol hidrokarbon türevleri analizleri sonucunda Göksu sedimanlarında alifatik, Seyhan bölgesinde aromatik petrol hidrokarbon türevlerinin toplam derişimleri diğer bölge sedimanlarından yüksek bulunmuştur. Bu durum TOC ve TPAH deneylerinin sonuçları ile paralellik göstermektedir.

- Hemen hemen tüm sediman örneklerinde 4 halkalı aromatik petrol hidrokarbonlarının örnekte ölçülen toplam aromatik petrol hidrokarbonları derişimleri içerisindeki yüzdeleri %50' den fazladır.
- Sediman örneklerinde petrol hidrokarbonlarının analiz kromatogramlarında genel olarak hakim pikler alifatik hidrokarbon türevlerine ait olanlardır. Yapılan analizlerde kirlilik kaynağının petrol kökenli (petrojenik) yakıt yanması olduğu Pristan/fitan (<1) ve floranten/piren (<1) oranlarından anlaşılmaktadır.
- Antropojenik karbon girdisinin en büyük belirteçlerinden birisi Perilen olup Mersin Körfezi'nde değişken miktarlarda ölçülmüştür ve en fazla girdinin Karataş bölgesinde olduğu anlaşılmaktadır.
- Tüm sediman istasyonlarında petrol hidrokarbon türevlerinin zamanla artış eğilimine sahip olduğu saptanmıştır.
- Zamanla balıklarda petrol hidrokarbonları açısından bir kirletici kaynağı olan sedimanların ölçüm yapılan tüm istasyonlarda sınırlanan değerlerden düşük olduğu saptanmıştır.
- Mersin Körfezi balıklarında (*M. barbatus*) yapılan alifatik ve aromatik petrol hidrokarbon türevleri analizlerinde balıkçılık faaliyetlerinin çok fazla yapıldığı Karataş bölgesi balıklarında en yüksek derişimlere sahip olduğu sınır değerlerini aştığı saptanmıştır.
- Seyhan bölgesi balıklarında 2 ve 3 halkalı aromatik bileşiklerin, Karataş balık örneklerinde 4 halkalı aromatik bileşiklerin diğer bölgelere göre daha yüksek oranlarda bulunduğu ölçülmüştür.
- Tüm balık istasyonlarında petrol hidrokarbon türevlerinin zamanla (2003-2014 yılları arası) artış eğiliminde olduğu görülmüştür.
- Balık örneklerinde yapılan gaz kromatografisi ölçümlerinde hakim piklerin alifatik bileşiklere ait (pristan-nC28 arası) olanlardır.
- Doğal olarak Al ve Fe tüm sediman örneklerinde en yüksek derişimli metaldir.
- Cr ve Co tüm sediman örneklerinde zenginleşme faktörü doğal zenginleşme aralığının dışında olduğu saptanmıştır. Ayrıca Mn, Ni, Cu ve Zn metallerinin Göksu sedimanlarında doğal zenginleşme aralığının

dışında olduğu bölge sedimanında derişiminin zamanla hızlı bir şekilde arttığı saptanmıştır.

- Yoğun balıkçılık faaliyetlerinin yapıldığı Karataş bölgesinden alınan balık örneklerinde Cu, Mn, Ni ve Zn derişimleri diğer bölgelere göre daha yüksek orandadır.
- Metal derişimlerinin değişim oranları birçok metal türü için 1 den küçük olup Zn ve Cd dışında 5' ten büyük değildir.
- Petrol hidrokarbonları açısında durum ele alındığında değişim oranları genel olarak 5' ten büyük olup bölgesel olarak bazı alifatik ve aromatik petrol hidrokarbon oranlarının oldukça yüksek değerler aldığı görülmüştür.
- Balık örneklerinde yapılan tüm analizlerde farklı bölgelerden gruplanan balıkların farklı derişim değerleri aldığı görülmüştür. Bu durum Mersin Körfezi' nin farklı bölgelerinden alınan balık örnek popülasyonların birbirleri içerisinde karışmadığını işaret edebilmektedir.

2014 yılında Mersin Körfezi'nden (Karataş, Seyhan, Tırtar ve Göksu) alınan sediman ve balık (*M.barbatus*) örneklerinde kapsamlı bir şekilde yapılan petrol hidrokarbon türevleri ile metal analizlerinden körfezin büyük kirletici baskılarına maruz kaldığı ve bu baskının zamanla etkisini arttırarak devam ettirdiği anlaşılmaktadır. Acil önlem alınmadığı takdirde balıkçılık ve turizm faaliyetlerinin yoğun yapıldığı Mersin bölgesinde yaşayan halk çevre kirliliğinin neden olduğu olumsuzluklardan etkilenecektir.

## KAYNAKLAR

- [1] Sağlamtimur, D., N. "Doğu Akdeniz' de Akarsu Etkisindeki Kıyısal Bölge Sularının Özelliklerinin Açık Denizlerdeki ile Karşılaştırılması", *Ekoloji*, 17-23, (2008).
- [2] Gogou A., Bouloubassi I., Stephanou E. , G. "Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments ", *Marine Chemistry* 68 265–282, (2000).
- [3] Prahl, F.G., Carpenter, R. "Hydrocarbons in Washington coastal sediments", *Estuarine, Coastal Shelf Sci.* 18, 703–720, (1984).
- [4] Gagosian, R.B., Peltzer, E.T. "The importance of atmospheric input of terrestrial organic material to deep-sea sediments", *Org. Geochem.* 10, 661, (1986).
- [5] Lipiatou, E., Albaiges, J. "Atmospheric deposition of hydrophobic organic chemicals in the northwestern Mediterranean sea: comparison with the Rhone river input" , *Mar. Chem.* 46, 153–164. (1994).
- [6] Yu, M.H., *Environmental Toxicology: Biological and Health Effects of Pollutants*, N Chapter 11: Volatile Organic Compounds, 2nd edn. CRC Press Inc., Washington, ( 2005).
- [7] Danyi, S., Bose, F., Brasseur, C., Schneider, Y.J., Larondelle, Y., Pussemier, L. "Analysis of EU priority polycyclic aromatic hydrocarbons in food supplements using high performance liquid chromatography coupled to an ultraviolet, diode array or fluorescence detector", *Analytica Chimica Acta*, 633, 293–699, (2009).
- [8] Wenzl, T., Simon, R., Anklam, E., Kleiner, J. "Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food and the environment needed for new food legislation in the European Union", *Trends in Analytical Chemistry*, 25, 716- 725, (2006).
- [9] Ferrarese, E., Andreottola, G., Oprea, I.A. "Remediation of PAH contaminated sediments by chemical oxidation ", *Journal of Hazardous Materials*, 152, 128–39, (2008).

- [10] ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). "Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)", Atlanta (GA): Department of Health and Human Services, Public Health Service, USA, (1995).
- [11] Moret, S., Purcaro, G., Conte, S.L. "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) levels in propolis and propolis-based dietary supplements from the Italian market" , Food Chemistry, 122, 333–338, (2010).
- [12] Martorell, I., Perelló, G., Martí-Cid, R., Castell, V., Juan M. Llobet, J.M., Domingo, J.L. "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in foods and estimated PAH intake by the population of Catalonia, Spain: temporal trend", Environment International, 36, 424–432, (2010).
- [13] Lake, J.L., Norwood, C., Dimock, C., Bowen, R. "Origins of polycyclic aromatic hydrocarbons in estuarine sediments", Geochimica et Cosmochimica Acta 43, 1847–1854, (1979).
- [14] Neff, J.M. "Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in the Aquatic Environment: Source, Fate and Biological Effects", Applied Science Publishers, London, (1979).
- [15] Benlahcen, K.T., Chaoui, A., Budzinski, H., Bellocq, J., Garrigues. P. "Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments", Mar Pollut Bull, 34 (1997), pp. 298–305, (1997).
- [16] Budzinski, H., Baumard, P., Papineau, A., Wise, S., Garrigues, P. "Focused microwave assisted extraction of polycyclic aromatic compounds from standard reference materials, sediments and biological tissues". Polycyclic Aromatic Compounds, 9, pp. 225–232, (1996).
- [17] Palleschi, G., Cubadda, R. "Electrochemical biosensors for food analysis and the food industry", Ital. J. Food Sci , 13(2):137–157, (2001).
- [18] Sadiq, M. "Toxic metal chemistry in marine environments" , Marcel Dekker Inc., New York (1992).
- [19] Salomons, W. and Forstner, U. "Metals in the hydrocycle", New York, (1984).

- [20] NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration). "Contaminant Trends in the Southern California Bight: Inventory and Assessment", NOAA Technical Memorandum NOS ORCA 62, Seattle, Washington DC, (1991).
- [21] SWRCB (State Water Resources Control Board) Toxic Substances Monitoring Program 1988–1989, 91-1WQ, Sacramento, CA, (1991).
- [22] SWRCB (State Water Resources Control Board). "Toxic Substances Monitoring Program 1991 Data Report", 93-1WQ, Sacramento, CA, (1993).
- [23] Sañudo-Wilhelmy, S.A. and Flegal, A., R. "Anthropogenic silver in the Southern California Bight: a new tracer of sewage in coastal waters. Priorities for Environmental Protection", SETAC Society of Environmental Toxicology and Chemistry, Northern California Regional Chapter. Second Annual Meeting. Oakland, CA., (1992).
- [24] MacDonald, D., D., Ingersoll, C.,G., Berger, T., A. "Development and Evaluation of Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems", Archives of Environmental Contamination Toxicology 39: 20-31, (2000).
- [25] Rauf, A., Javed, M., Ubaidullah, M., Abdullah, S. "Assessment of Heavy Metals in Sediments of the River Ravi, Pakistan", International Journal of Agriculture and Biology 11: 197–200, (2009).
- [26] Olivares-Rieumont, S., De la Rosa, D., Lima, L., Graham, D.,W., D' Alessandro, K., Borroto, J., Martinez ,F., Sanchez, J. "Assessment of heavy metal levels in Almendares River sediments, Havana City, Cuba", Water Research 39: 3945-3953, (2005).
- [27] Begum, A., Ramaiah, M., Harikrishna, Khan. İ., Veena, K. "Heavy Metal Pollution and Chemical Profile of Cauvery River Water", E-Journal of Chemistry 6(1): 47-52, (2009).
- [28] Akbulut, E.N., Tuncer, A.M. "Accumulation of Heavy Metals With Water Quality Parameters in Kızılırmak River Basin (Delice River) in Turkey", Environmental Monitoring and Assessment 173: 387-395, (2011).

- [29] Bagheri, H., Alinejad, S., Bastami, K., D. "Heavy Metals (Co, Cr, Cd, Ni, Ph and Zn) in Sediment of Gorganrud River, Iran", Research Journal of Environmental Toxicology 5(2): 147-151, (2011).
- [30] Alp, T., Ozbay, O., Sungur, M., A. "Determination of Heavy Metal Levels in Sediment and Macroalgae (*Ulva* Sp. and *Enteromorpha* Sp.) on the Mersin Coast", Ekoloji 21(82): 47-55, (2012).
- [31] Yıldız, B., H. "Yukarı Dicle Havzası Su Kalitesinin Zenginleşme Faktörü Kullanılarak Zamana ve Mekana Bağlı Değişiminin İncelenmesi", Hacettepe Üniversitesi Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 75.S., (2013).
- [32] Kargin, F., "Seasonal changes in levels of heavy metals in tissues of *Mullus barbatus* and *Sparus aurata* collected from Iskenderum Gulf (Turkey)". Water, Air Soil Pollut., 90: 557-562. (1996).
- [33] Uysal, H., and Tuncer, S. "Levels of heavy metals in some commercial food species in the Bay of Izmir, Turkey". Vies Journees Etud. Pollt.Cannes, p. 323-327, CIESM. (1982).
- [34] Johnson, I. " The effects of combinations of heavy metals, hypoxia and salinity on ion regulation in *Crangon crangon* (L.) and *Carcinus maenas* (L.)", Comp. Biochem. Physiol., , 91, 459–463. (1988).
- [35] Voutsinou-Taliadouri, F., "Monitoring of some metals in some marine organisms from the Saranikos Gulf". Vies Journees Etud. Pollt. p. 329-333, Cannes, CIESM. (1982).
- [36] Larsson A., Haux C., Sjöbeck M., "Fish physiology and metal pollution: Results and experiences from laboratory and field studies". Ecotox. Environ. Safe. 9: 250-281, (1985).
- [37] Cohen, J., Saito, K., Entekhabi, D. "The role of the Siberian high in Northern Hemisphere climate variability", Geophys. Res. Let., 28, 299 – 302, (2001).

- [38] Bryan, G. W., Langston, W. J. and Hummerstone, L. G. "The use of biological indicators of heavy metal contamination in estuaries: with special reference to an assessment of the biological availability of metals in estuarine sediments from south-west Britain", Occasional Publications of the Marine Biological Association of the United Kingdom 1, 1–73, (1980).
- [39] Bryan, G. W., Langston, W. J., Hammerstone, L. G. and Burt, G. R. "A guide to the assessment of heavy metal contamination in estuaries using biological indicators", Occasional Publications of the Marine Biological Association of the United Kingdom 4, 1–92, (1985).
- [40] Phillips, D.J.H. "Quantitative aquatic biological indicators. Their use to monitor trace metal and organochlorine pollution", Applied Sci. Publ. Ltd., London, (1980).
- [41] Phillips, D. J. H. "Use of macroalgae and invertebrates as monitors of metal levels in estuaries and coastal waters. In Heavy Metals in the Marine Environment", R. W. Furness and P. S. Rainbow, pp. 81–99. CRC Press, Boca Raton, FL, (1990).
- [42] Rainbow, P.S. and Phillips, D.J.H. "Cosmopolitan biomonitors of trace metals", Marine Pollution Bulletin , 26: 593-601, (1993).
- [43] Rainbow, P.S. "Biomonitoring of heavy metal availability in the marine environment ", Marine Pollution Bulletin, 31(4-12): 183-192, (1995).
- [44] Farrington, J.W., Goldberg, E.D., Risebrough, R.W., Martin, J.H., Bowen, V.T." US "Mussel Watch" 1976–1978: an overview of the trace-metal, DDE, PCB, hydrocarbon, and artificial radionuclide data", Envir. Sci. Tech., 17, pp. 490–496, (1983).
- [45] Claisse, D., Joanny, M., Quintin, J.Y." Le réseau national d'observation de la qualité du milieu marin (RNO)", Analysis 6, 19– 23, (1992).
- [46] Ergüden, D., Turan, C. "İskenderun ve Mersin Yabancı Balık Faunasındaki Son Gelişmeler", Biyoloji Bilimleri Araştırmaları Dergisi, 6(1):17-22, (2013).



- [47] Koçak, M., Kubilay, N., Tuğrul, S., Mihalopoulos, N. "Long term atmospheric nutrient inputs to the Eastern Mediterranean: Sources, Solubility and Comparison with riverine inputs", *Biogeosciences Discuss*, 5081-5117, (2010).
- [48] Karaca İ. "Göksu Deltası Özel Çevre Koruma Bölgesi 2005 Yılı Çevre Durum Raporu", T.C. Çevre Ve Orman Bakanlığı Özel Çevre Koruma Kurum Başkanlığı, Mersin Özel Çevre Koruma Müdürlüğü, Mersin, (2006).
- [49] Bartlett, J.H.G., Mageean, D.M., O' Connor, R.J." Residential expansion as a continental threat to U.S. coastal ecosystems", *Popul. Environ.*, 21 pp. 429–468, (2000).
- [50] Kao, C.M. and Prosser, J. "Evaluation of natural attenuation rate at a gasoline spill site". *J. Hazard. Mater. B82*: 275–289, (2001).
- [51] Landmeyer, J.E., Bradley, P.M., Bullen, T.D. "Stable lead isotopes reveal a natural source of high lead concentrations to gasoline-contaminated groundwater", *Environmental Geology*, Volume 45, Issue 1, pp 12-22, (2003).
- [52] McCarthy, K., Walker, L., Vigoren, L., Bartel, J. "Remediation of spilled hydrocarbons by in situ landfarming at an arctic site". *Cold Reg Sci Technol* 40:31–39, (2004).
- [53] Wiedemeir, T.H., Rifai, H.S., Newell, C.J., Wilson, J.T. "Natural attenuation of fuels and chlorinated solvent in the subsurface", John Wiley and Sons, New York, (1999).
- [54] Wood, C.M.. "Toxic responses of the gill. In: Target Organ Toxicity in Marine and Freshwater Teleosts", (Schlenk D, Benson WH, eds). London:Taylor & Francis, 1–87, (2001).
- [55] Akaishi, F.M., Silva de Assis, H.C., Jakobi, S.C.G., StJean, S., Couternay, S.C., Lima, E., Wagner, A.L.R., Scofield, A., Oliveira Ribeiro. C.A. "Morphological and neurotoxicological findings in tropical freshwater fish (*Astyanax* sp.) after waterborne and acute exposure to water soluble fraction (WSF) of crude oil". *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 46, pp. 244–253, (2004).

- [56] Hinton, D.E., Segner, H., Au, D.W.T., Kullman, S.W., Hartman, R.C., "Liver Toxicity In: The Toxicology of Fishes", CRC Pres Inc., pp. 327-352, Florida, (2008).
- [57] Miller, E. C. ve Miller, J.A. "Searches for Ultimate Chemical Carcinogens and Their Reactions with Cellular Macromolecules". *Cancer* 47: 2327-2345, (1981).
- [58] Alver, Erol., Demirci, Ayla., Özçimder, M. 'Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar ve Sağlığa Etkileri', Mehmet Akif Ersoy Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 3(1):45-52, (2012).
- [59] NAS "Petroleum in the marine environment". National Academy of Sciences, Washington, DC, (1975).
- [60] Baumard, P., Budzinski, H., and Garrigues, P. "Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments and mussels of the Western Mediterranean sea", *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17, 765–776, (1998).
- [61] McElroy, A.E., Farrington, J.W., Teal, J.M. "Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. U. Varanasi (Ed.), *Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment*", CRC press, Boca Raton, FL, pp. 1–40, (1989).
- [62] Burns, K. A. and Yelle-Simons, L. "The Galeria oil spill. IV. Relationship between sediment and organism hydrocarbon load". *Environment and Coastal Shelf Science* 38, 397–412, (1994).
- [63] Baumard, P., Budzinski, H., Mchin, Q., Garrigues, P., Burgeot, T., Bellocq, J., " Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from mussel and sediment records", *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 47, 77–90, (1998).
- [64] Rosenberg, E., Ron, E.Z. "Bioremediation of petroleum contamination. In: Crawford RL, Crawford DL (eds) *Bioremediation: principles and applications*". Cambridge University Press, Cambridge, pp 100-124, (1996).
- [65] Porte, C. Albaigés, J. "Bioaccumulation patterns of hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in bivalves, crustaceans and fishes". *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 26, pp. 273–281, (1993).

- [66] Knezovich, J.P., Harrison, F.L., Wilhelm, R.G., "The bioavailability of sediment-sorbed organic chemicals": a review. *Water, Air and Soil Pollution*, 32 (1987), pp. 233–245, (1987).
- [67] Prahl, F.G., Carpenter, R. "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) phase associations in Washington coastal sediment", *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 1013–1023, (1983).
- [68] Readman, J.W., Mantoura, R.F.C., Rhead, M.M. "Distribution, composition and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the River Tamar catchment and estuary ", UK. In: Parker, W.R., Klinsman, D.J.J. (Eds.), *Transfer Processes in Cohesive Sediment*. Plenum Press, New York, pp. 155–177, (1984).
- [69] Raoux, C. Y., and Garrigues, P. "Mechanism model of polycyclic aromatic hydrocarbons contamination of marine coastal sediments from the Mediterranean sea". In: P. Garrigues, & M. Lamotte, *Proceedings of the 13th international symposium on polynuclear aromatic hydrocarbons; Bordeaux, France 1–4 October, 1991* (pp. 443–450). Langhorne, Pennsylvania, USA: Gordon and Breach Publishers, (1993).
- [70] Witt, G. "Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic sea", *Marine Pollution Bulletin* 31, 237–248, (1995).
- [71] Elik, A., Akçay, M. "Sivas Kenti'nde Ağır Metal Kirliliğinin Yerel ve Zamansal Değişimi", *Tr Journal Engineering Environment Science* 24, 15-24, (2000).
- [72] İlhan, A.İ., Dündar, C., Öz, N., Kılınç, H. "Hava Kirliliği ve Asit Yağmurlarının Çevre ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri", *Meteoroloji Genel Müdürlüğü Yayınları*, 5-8, (2006).
- [73] Barlas, N., Akbulut, N., Aydoğan, M. "Assessment of Heavy Metal Residues in the Sediment and Water Samples of Uluabat Lake, Turkey", *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 74(2): 286-293, (2005).
- [74] Erdoğan, O., Tosyalı, C., Erbilir, F. "Kahramanmaraş' ta Yetişen Bazı Sebzelerde Demir, Bakır, Mangan, Kadmiyum ve Nikel Düzeyleri", *KSU. Fen ve Mühendislik Dergisi*, 8(2): 27-29, (2005).

- [75] Kouba, A., Buřič, M., Kozak, P. "Bioaccumulation and Effects of Heavy Metals in Crayfish: A Review ", *Water, Air, & Soil Pollution*, 211(1-4): 5-16, (2009).
- [76] Cevik, U., Damla, N., Kobya, A. I., Bulut, V. N., Duran, C., Dalgıç, G., Bozacı, R. "Assessment of Metal Element Concentrations in Mussel (*M.galloprovincialis*) in Eastern Black Sea Turkey." *Journal of Hazardous Materials*, 190 (2-3): 396-401, (2008).
- [77] Anton, A., Serrano, T., Angulo, E., Ferrero, G., Rallo, A. "The Use of Two Species of Crayfish as Environmental Quality Sentinels: The Relationship between Heavy Metal Content, Cell and Tissue Biomarkers and Physico-Chemical Characteristics of the Environment", *Science of The Total Environment*, 247(2-3): 239-251, (2000).
- [78] Landis, W.G., Ho Yu, M., "Environmental Toxicology", Impacts of Chemicals Upon Ecological Systems, Second Edition, Chapter-8 "Heavy Metals", Lewis Publishers, CRC Pres LLC, (1999).
- [79] Bryan, F.L." *Foodborne Diseases and Their Control*, Center for Disease Control", US Department and of Health and Human Services, Atlanta, (1980).
- [80] Luch, A., Baird, W.M. "Carcinogenic Effects Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Metabolic Activation and Detoxification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons", (pp. 19–96), Ed: A. Luch. Imperial College Pres. USA, (2005).
- [81] Douben, P.E.T. "PAHs : An Ecotoxicological Perspective. Introduction" , 1–6. Ed : P.E.T Douben Eastern Black Sea, Turkey", *Journal of Hazardous Materials*, 160(2-3): 396-401, (2008).
- [82] Naegeli, H. Geacintov, N.E. "Carcinogenic Effects Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Mechanisms of Repair of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon-Induced DNA Damage", (pp. 211–258), Ed: A. Luch. Imperial College Pres. USA, (2005).
- [83] Chen, S., C., Liao, C., M. "Health risk assesment on human exposed to environmental polycyclic aromatic hydrocarbons pollution sources", *Science of the Total Environment*, 366, 112–123, (2006).

- [84] Markert B. "Plants As Biomonitors: Indicators For Heavy Metals in The Terrestrial Environment", Vch, Weinheim, Frgermany, 64, (1993).
- [85] Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S. "Metallerin Çevresel Etkileri-I" İTÜ, Metalürji ve Malzeme Müh. Bölümü, Metalurji Dergisi.136, İstanbul 47-53, (2001).
- [86] Azevedo, R. A., Lea, P.J. "Toxic Metals in Plants", Brasil Journal Plant Physiology, Vol.17 No.1, Londrina, 1, (2005).
- [87] Van Assche, F., Clijsters, H. "Effect of Metals on Enzyme Activity in Plants", Plant Cell and Environment, 13, 195-206, (1990).
- [88] Bodur, M. N. and Ergin, M. "Heavy Metal Associations in Recent Inshore Sediments from the Mersin Bay, Turkey," Bolletino Di Oceanologia Teorica Ed Applicata, Vol. 6, , pp. 15-34, (1988).
- [89] Tuğrul, S., Küçüksezgin, F., Yemenicioğlu, S., Uysal, Z. "MEDPOL Faz 4. Kuzeydoğu Akdeniz ve Ege Denizi ve Kıyı Alanlarında Uzun Süreli Biyolojik İzleme; Değişim ve Uyum İzleme; Mersin Körfezi Ötrofikasyon İzleme Programı. 2009 yılı final raporu eki".T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı. ODTÜ-DBE ve DEÜ-DBTE, (2009).
- [90] Çoğun, H. Y., Yüzereroğlu, T. A., Firat, Ö., Gök, G., Kargin, F. "Metal Concentrations in Fish Species from the Northeast Mediterranean Sea". Environmental Monitoring and Assessment, 121(1), pp 431-438, (2006).
- [91] ESRI ArGIS Desktop: Release 10 Redlands, CA. Environmental System Enstitute, ( 2011).
- [92] UNEP/MAP/MED POL: Sampling And Analysis Techniques for the Eutrophication Monitoring Strategy of MED POL. MAP Technical Reports Series No. 163. UNEP/MAP, Athens, 2005.
- [93] USEPA-3546, "Microwave extraction", Environmental Protection Agency, Washington, DC. (2007).
- [94] UNEP/IOC/IAEA: Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. Reference Methods for Marine Pollution Studies No. 20. UNEP, 1992.
- [95] USEPA-3051-A, "Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils", Environmental Protection Agency, Washington, DC. (2007).

- [96] Silliman, J.E., Meyers, P.A., Bourbonniere, R.A. "Record of postglacial organic matter delivery and burial in sediments of Lake Ontario", *Org. Geochem.*, 24, 463–472.(1996).
- [97] Wilkes, H., Ramrath, A., Negendank, J.F.W. "Organic geochemical evidence for environmental changes since 34,000 yrs BP from Lago di Mezzano" , central Italy. *J. Paleolimnol.*, 22, 349–365, (1999).
- [98] Brincat, D., Yamada, K., Ishiwatari, R., Uemura, H., Naraoka, H., "Molecularisotopic stratigraphy of long-chain nalkanes in Lake Baikal Holocene and glacial age sediments" . *Org. Geochem.*, 31, 287–294,( 2000).
- [99] Fuhrmann, A., Mingram, J., Lücke, A., Lu, H., Horsfield, B., Liu, J., Negendank, J. F. W., Schleser, G.H., Wilkes, H. "Variations in organic matter composition in sediments from Lake Huguang Maar (Huguangyan), south China during the last 68 ka: implications for environmental and climatic change". *Organic Geochemistry*, 34, 1497-1515. (2003).
- [100] Castillo, J.B.D., Brooks, C.J.W., Cambie, R.C., Eglinton, G. "The taxonomic distribution of some hydrocarbons in gymnosperms", *Phytochemistry*, 6, 391– 398, (1967).
- [101] Rieley, G., Collier, R.J., Jones, D.M., Eglinton, G., Eakin, P.A., Fallick, A.E.. "Source of sedimentary lipids deduced from stable carbon-isotope analyses of individual compounds" , *Nature*, 352, 425–427, (1991).
- [102] Collister, J.W., Rieley, G., Stern, B., Eglinton, G., Fry, B. "Compound-specific d13C analyses of leaf lipids from plants with differing carbon dioxide metabolisms", *Org. Geochem.*, 21, 619–627, (1994).
- [103] Chikaraishi, Y., Naraoka, H. "Compound-specific dD \_ d13C analyses of nalkanes extracted from terrestrial and aquatic plants" , *Phytochemistry*, 63, 361– 371, (2003).
- [104] Baas, M., Pancost, R., Van Geel, B., Sinninghe Damste, J.S. "A comparative study of lipids in Sphagnum species" , *Org. Geochem*, 31, 535– 541, (2000).
- [105] Ficken, J.J., Li, B., Swain, D.L., Eglinton, G. "An nalkanes proxy for the sedimentary input of submerged floating freshwater aquatic macrophytes" , *Org. Geochem.*, 31, 745–749, (2000).

- [106] Simoneit, B.R.T. "The organic chemistry of marine sediments", In: Riley, J.P., Chester, R. (Eds.), second ed., *Chemical Oceanography*, 7, 233–311, (1978).
- [107] Xie, S., Lai, X., Yi, Y., Gu, Y., Liu, Y., Wang, X., Liu, G., Liang, B. "Molecular fossils in a Pleistocene river terrace in southern China related to paleoclimate variation", *Org. Geochem.*, 34, 789–797, (2003).
- [108] Peters, K.E., and Cassa, M.R. "The petroleum system from source to trap", *AAPG Memoir*, 60, 93-120, (1994).
- [109] Tissot, B.P., Welte, D.H. "Petroleum formation and occurrence". Springer-Verlag, 699, (1984).
- [110] Dydik, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassel, S.C., Eglinton, G. "Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation", *Nature*, 272, 216–222, (1978).
- [111] Zang J, ve Liu C.,L. "Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China Weathering features, antropogenic impact and chemical fluxes, Estuarine". *Coastal and Shelf Science* 54: 1051-1070, (2002).
- [112] Krauskoph, K.,B. "Introduction to geochemistry". Mc-Grow-Hill, New York, (1979).
- [113] Taylor, S.,R. "Abundance of chemical elements in the continental crust: A new table". *Geochim. Cosmochim. Acta* 28, 1273-1285, (1964).
- [114] Turekian, K.K ve Wedepohl, K.H. "Distribution of the Elements in some major units of the Earth' s crust". *Geological Society of America, Bulletin* 72:175-192, (1961).