

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

**EGE DENİZİ KIYI ŞERİDİNDEKİ
BAZI LİMAN VE MARİNALARDA SEDİMENTTEKİ
ORGANİK KALAY BİLEŞİKLERİ SEVİYELERİNİN
BELİRLENMESİ**

AYKUT YOZUKMAZ

Su Ürünleri Temel Bilimler Anabilim Dalı
Bilim Dalı Kodu:504.02.01
Sunuş Tarihi: 20.08.2009

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. F. Sanem SUNLU

Bornova – İZMİR

Aykut YOZUKMAZ tarafından YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak sunulan “**Ege Denizi Kıyı Şeridindeki Bazı Liman ve Marinalarda Sedimentteki Organik Kalay Bileşikleri Seviyelerinin Belirlenmesi**” adlı bu çalışma E.Ü. Lisans Üstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesinin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oy birliği/oy çokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri üyeleri:**İmza:**

Jüri Başkanı: Prof. Dr. Baha BÜYÜKİŞİK

Raportör Üye: Yrd. Doç. Dr. F. Sanem SUNLU

Üye: Prof. Dr. Meltem CONK DALAY

ÖZET

EGE DENİZİ KIYI ŞERİDİNDEKİ BAZI LİMAN VE MARİNALARDA SEDİMENTTEKİ ORGANİK KALAY BİLEŞİKLERİ SEVİYELERİNİN BELİRLENMESİ

YOZUKMAZ, Aykut

Yüksek Lisans Tezi, Su Ürünleri Temel Bilimler A.B.D.

Tez Yöneticileri : Yrd. Doç. Dr. F. Sanem SUNLU

Prof. Dr. Uğur SUNLU

Ağustos 2009, 122 sayfa

Organik kalay bileşiklerinin kullanımının geride bıraktığımız yüzyıl içerisinde özellikle sanayi devriminden sonra yaygınlaşması ve kullanım alanlarının çok çeşitlenmesi, bu toksik bileşiklerin farklı çevresel ortamlara doğrudan ya da dolaylı olarak giriş yapmalarına neden olmuştur.

Organik kalay bileşiklerinin denizel ortama en kolay giriş yapabileceği yol, gemi yüzey boyalarında özellikle tributiltin (TBT) bulunmasından dolayı limanlar ve marinalardır. Çalışmada 9 istasyondan sediment örnekleme yapılarak sonuçlar ortaya konmuştur.

Bu çalışma, tüm Ege Denizi kıyı şeridinin en kuzeyinden en güney kesimine kadar önceden belirlenmiş 9 istasyondan her bir istasyonun referans noktası da dahil olmak üzere 18 adet sediment örneği Ekman Grab® kullanılarak sediment örnekleri mevsimsel periyotta (Yaz-Kış) alınmış ve sediment içerisindeki tributiltin, dibutiltin ve monobutiltin seviyeleri GC/MS kullanılarak ng/g cinsinden tayin edilmiştir. Bu sayede Ege Denizi kıyı şeridi boyunca bulunan en önemli denizcilik faaliyet noktalarının organik kalay girdisi bakımından Ege Denizi'ne etkileri belirlenmeye çalışılmıştır.

Kış örnekleme sonuçlarında bölgede kirleticilerin denize en fazla giriş yaptığı istasyonların, Levent Marina (928.4 ng/g DBT) ve Aliğa'daki Gemi Geri Kazanım Alanı (1050.0 ng g⁻¹ TBT) olduğu ortaya çıkmıştır. Kış örnekleme sonucu en düşük organik kalay bileşikleri türevleri seviyeleri ise Ayvalık Marina (518.4 ng g⁻¹ DBT) ve Kuşadası Marina (431.2 ng g⁻¹ TBT) olarak bulunmuştur. Referans alınan noktalarda ise kış örnekleme sonucu en yüksek değerler Ayvalık referans istasyonunda (900.8 ng/g DBT ve 563.2 ng g⁻¹ TBT) belirlenmiştir. En düşük değerler ise Bodrum referans istasyonundan (400.0 ng g⁻¹ DBT ve 280 ng g⁻¹TBT) ölçülmüştür. Ayrıca, Urla İskele, Sığacık Marina ve Kuşadası, Urla, Foça ve İzmir Körfezi referans

istasyonlarında tüm organik kalay bileşikleri için değerler ölçüm seviyelerinin altında (LOD) belirlenmiştir.

Yaz örneklemeleri sonucunda ise değerlerin artış gösterdiği görülmüş ve en yüksek değerler Çeşme Marina (2598.9 ng g⁻¹ MBT), Kuşadası Marina (1371.3 ng g⁻¹ MBT) ve Aliğa Gemi Geri Kazanım Alanı'ndan (3008.6 ng g⁻¹ TBT) ölçülmüştür. Referans noktalarından elde edilen en yüksek değerler ise Çeşme (455 ng g⁻¹ MBT) ve İzmir (945.4 ng g⁻¹ DBT ve 1262.2 ng g⁻¹ TBT) referans istasyonundan olarak ölçülmüştür. En düşük değerler ise MBT için İzmir Körfezi ve Kuşadası referans istasyonlarında belirlenmiştir (LOD). DBT ve TBT için en düşük değerler ise Kuşadası referans istasyonunda ölçüm değerlerinin altında olarak tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Tributiltin, Dibutiltin, Monobutiltin, Ekman Grap®, GC/MS.

ABSTRACT

Before this century, the use of organic tin compounds especially after the industrial revolution and a various areas of usage due to these toxic compounds led to contaminate directly or indirectly in different environmental habitats.

The easiest way of the organic tin compounds (OTC) input in the marine environment is due to especially existance of tributiltin (TBT) on ships surface paint at harbors and marinas. In this study, the results has been shown by sediment sampling from selected 9 stations.

This study includes from the north to the southern part of all the Aegean Sea coast line predetermined from 9 stations (total 18 samples with references points), the sediment samples were collected using Ekman Grab® in the seasonal period (Summer–Winter), and tributyltin, dibutyltin and monobutyltin concentrations were detected at the ng/g within sediment by using GC/MS. In this way, effects of the most important organic tin entry points of maritime activities in the Aegean Sea were try to determine in the coastal line along the Aegean Sea.

With the results of winter sampling, have emerged that Levent Marina (928.4 ng g⁻¹ DBT) and Aliaga Ship Recycling Field (1050.0 ng g⁻¹ TBT) have the highest pollutant input at the stations at the region. As a result of the winter sampling, the lowest levels of organic tin

compounds derivatives were found in Ayvalık Marina (518.4 ng g⁻¹ DBT) and Kuşadası Marina (431.2 ng g⁻¹ TBT). The result of reference stations' levels in the winter sampling, the highest values were determined in Ayvalık reference station (900.8 ng g⁻¹ DBT and 563.2 ng g⁻¹ TBT). The minimum value of the reference station Bodrum (400.0 ng g⁻¹ DBT and 280 ng g⁻¹ TBT) were measured. Furthermore, for all organic tin compounds measurement values was determined below the level (LOD) in Urla Port, Sığacık Marina and Kuşadası, Urla, Foca and İzmir Bay reference stations.

As a result of summer sampling, increase valeus were observed and the highest values were measured in Çeşme Marina (2598.9 ng g⁻¹ MBT), Kusadası Marina (1371.3 ng g⁻¹ MBT) and Aliaga Ship Recycling Field (3008.6 ng g⁻¹ TBT). The highest values obtained from the referance points were measured from Çeşme (455 ng g⁻¹ MBT) and İzmir (945.4 ng g⁻¹ DBT and 1262.2 ng g⁻¹ TBT) referance stations. The lowest value for MBT was in Izmir Gulf and Kusadası referance station (LOD). The values determined for DBT and TBT from Kusadası referance station were remained below the standart measured values.

Key Words: Tributiltin, Dibutiltin, Monobutiltin, Ekman Grap®, GC/MS.

TEŞEKKÜR

Tezimin her aşamasında büyük bilimsel destek gördüğüm, derin bilgi ve görüşleri ile çalışmalarına yön veren ve her türlü imkanı sağlayan çok değerli tez hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. F. Sanem SUNLU'ya teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmam süresince daima bana yardımcı olan, sabrı ve anlayışı ile daima beni yüreklendiren Sayın Prof. Dr. Uğur SUNLU'ya içtenlikle teşekkür ederim.

Arazi çalışmalarım süresince bana yardımcı olan değerli çalışma arkadaşlarım, yüksek lisans öğrencileri Sayın Emin ARSLAN ve Sayın Meral ÖZSÜER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Örneklerin laboratuvar analizlerinin yapılmasında en az benim kadar emeği olan TÜBİTAK A.T.A.L. (Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı) çalışanı Sayın Uzman Kimyager Neslihan GÜREL'e teşekkür ederim.

Sonuçların istatistiksel olarak yorumlanmasında engin bilgi birikimi ve farklı bilim adamı kimliğiyle bana yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Baha BÜYÜKİŞİK' a sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde, yaşamım ve eğitim hayatım boyunca her zaman yanımda olan, her an desteklerini hissettiğim ANNE ve BABAM'a teşekkürü bir borç bilirim. Tüm öğrenim hayatım boyunca dostluğunu yanımda hissettiğim sevgili ev arkadaşım Nihat TARHAN'a da en içten dileklerimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	V
ABSTRACT	VIII
TEŞEKKÜR	XI
İÇİNDEKİLER	XIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	XVII
ÇİZELGELER DİZİNİ	XXI
1. GİRİŞ	1
2. TRİBÜTİLTİN HAKKINDA GENEL BİLGİLER	6
2.1. Kimyasal ve Fiziksel İçerik	6
2.2. Antifouling Uygulamalar	9
2.2.1. Serbest ilişkili antifouling boyalar	10
2.2.2. Kendinden cilalı (Copolimer) antifouling boyalar	10
2.3. Ekosistemdeki Organik Kalay Bileşiklerinin Kaderi.....	12
2.4. Degredasyon	13
2.4.1. UV ışıması	13
2.4.2. Biyolojik parçalanma	14
2.4.3. Kimyasal parçalanma	16
2.5. Biyoakümülyasyon	17
2.6. Adsorbsiyon	18

İÇİNDEKİLER (DEVAM)

	<u>Sayfa</u>
2.7. Biyometilasyon	21
2.8. Organik Kalay Bileşiklerinin Ekosistemlerdeki Dağılımı	23
2.8.1. Sucul sistem içerisindeki organik kalay bileşikleri	24
2.8.2. Sedimentteki organik kalay bileşikleri	26
2.8.3. Organizmalarda organik kalay bileşikleri	30
2.8.4. Organik kalay bileşiklerinin insan sağlığı üzerine etkileri	34
2.9. Toksikite	38
2.10. Yasal Düzenlemeler	42
3. LİTERATÜR BİLDİRİŞLERİ	47
4. MATERYAL METOD	55
4.1. Araştırma Bölgesi	55
4.1.1. İzmir Levent Marina	58
4.1.2. Urla İskelesi ve Balıkçı Barınağı	58
4.1.3. Çeşme Altinyunus Marina	58
4.1.4. Sığacık Balıkçı Barınağı	59
4.1.5. Foça Balıkçı Barınağı	59
4.1.6. Aliğa gemi geri kazanım bölgesi	60
4.1.7. Ayvalık Marina	60
4.1.8. Bodrum Marina	60

İÇİNDEKİLER (DEVAM)

	<u>Sayfa</u>
4.1.9. Kuşadası Marina	61
4.2. Örnek Toplama	61
4.3. Cam Malzemenin Hazırlanışı	63
4.4. Örneklerin Hazırlanması	64
4.5. Organik Kalay Türevleri Tayininde Kullanılan Cihazlar	66
5. BULGULAR	68
6. TARTIŞMA	74
7. SONUÇLAR	94
8. ÖNERİLER	96
LİTERATÜR LİSTESİ	99
ÖZGEÇMİŞ	122

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1.Toksik bileşeni doğrudan boyanın içerisine konmuş olan serbest ilişkili boyaların çalışma prensibi	11
2.2.Toksik bileşeni polimere kimyasal yöntemlerle bağlanmış kendinden cilalı boyaların çalışma prensibi	12
2.3. Üç değişkenli organik kalay bileşiklerinin degradasyon aşamaları	13
2.4. Ekosistemdeki organik kalay bileşiklerinin kaderi	15
4.1. Örneklemeye bölgesinin iki boyutlu uydu fotoğrafı	57
4.2. Örneklemeye yapılmış olan istasyonlar	62
4.3. Ekman Grab®	63
4.4. Agilent 6890 GC'ye bağlı 5973N Mass Selective Detektör	67
5.1. Kış örnekleme sonucu istasyonlardan belirlenmiş olan organik kalay bileşikleri türevleri miktarları	70
5.2. Kış örnekleme sonucu referans noktalarından belirlenmiş olan organik kalay bileşikleri türevleri seviyeleri	71
5.3. Yaz örnekleme sonucu istasyonlardan belirlenmiş olan organik kalay bileşikleri türevleri miktarları	72

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.4. Yaz örnekleme sonucu referans noktalarından belirlenmiş olan organik kalay bileşikleri türevleri seviyeleri.....	73
6.1. Aliğa Gemi Söküm Alanından kış–yaz örnekleme sonucunda elde edilen organik kalay bileşikleri türevlerinin seviyeleri	76
6.2. Aliğa referans istasyonundan kış–yaz örnekleme sonucunda elde edilen organik kalay bileşikleri türevlerinin seviyeleri.....	76
6.3. İzmir Levent Marina’dan kış–yaz örnekleme sonucunda elde edilen organik kalay bileşikleri türevlerinin seviyeleri.....	78
6.4. İzmir referans istasyonundan kış–yaz örnekleme sonucunda elde edilen organik kalay bileşikleri türevlerinin seviyeleri	78
6.5. Ayvalık Marina’dan kış–yaz örnekleme sonucunda elde edilen organik kalay bileşikleri türevlerinin seviyeleri.....	80
6.6. Ayvalık referans istasyonundan kış–yaz örnekleme sonucunda elde edilen organik kalay bileşikleri türevlerinin seviyeleri	80
6.7. Çeşme Marina’dan kış–yaz örnekleme sonucunda elde edilen organik kalay bileşikleri türevlerinin seviyeleri.....	82

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.8. Çeşme referans istasyonundan kış–yaz örnekleme sonucunda elde edilen organik kalay bileşikleri türevlerinin seviyeleri	82
6.9. Bodrum Marina'dan kış–yaz örnekleme sonucunda elde edilen organik kalay bileşikleri türevlerinin seviyeleri	84
6.10. Bodrum referans istasyonundan kış–yaz örnekleme sonucunda elde edilen organik kalay bileşikleri türevlerinin seviyeleri	84
6.11. Kuşadası Marina'dan kış–yaz örnekleme sonucunda elde edilen organik kalay bileşikleri türevlerinin seviyeleri	87
6.12. Kuşadası referans istasyonundan kış–yaz örnekleme sonucunda elde edilen organik kalay bileşikleri türevlerinin seviyeleri	87
6.13. Foça Limanı'ndan kış–yaz örnekleme sonucunda elde edilen organik kalay bileşikleri türevlerinin seviyeleri	88
6.14. Foça referans istasyonundan kış–yaz örnekleme sonucunda elde edilen organik kalay bileşikleri türevlerinin seviyeleri	88
6.15. Urla İskele'sinden kış–yaz örnekleme sonucunda elde edilen organik kalay bileşikleri türevlerinin seviyeleri	91

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)**Sekil****Sayfa**

- 6.16. Urla referans istasyonundan kış-yaz örnekleme sonucunda elde edilen organik kalay bileşikleri türevlerinin seviyeleri..... 91

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Farklı organizmalar için hesaplanmış akümülyasyon faktörleri	18
2.2. Dünyanın çeşitli bölgelerinde liman ve marinalardan toplanan canlıların doku ve organlarında tespit edilmiş organik kalay bileşiklerinin miktarları	35
2.3. TBT'in bazı konsantrasyon aralıklarında çeşitli sucul organizmalar üzerinde ortaya koyduğu kronik etkiler	41
4.1. Analiz yapılan cihazın ve metodun güvenilirliğini sınamak için temein edilmiş CRM-462'nin analiz sonuçları.....	65
6.1. Dünya çevresindeki bazı bölgelerden rapor edilmiş sedimentte bulunan butiltin bileşikleri seviyeleri	85

1. GİRİŞ

Endüstri ve teknoloji alanında meydana gelen hızlı gelişmeler, bir yandan insanın doğa üzerindeki egemenliğini artırıp yaşam düzeyinin yükselmesini sağlarken; diğer yandan artan nüfus ve hızlı kentleşme ile birlikte doğal dengelerin giderek bozulması sonucunda tüm canlıları tehdit edecek boyutlara varan hava, su ve toprak kirlenmesine neden olmuştur.

Daha önceleri sadece dar kapsamlı kirlenme sorunları ve bunların ortadan kaldırılmasına yönelik kısa vadeli çözümler olarak algılanan çevre, bugün kendini doğal, ekonomik, sosyal ve kültürel değerlerin bütünü olarak göstermeye başlamıştır. Bu gelişmeyi belirleyen en önemli faktör de sosyal ve ekonomik kalkınmanın gerçekleştirilmesinde kullanılan kaynakların hızlı ve geri dönüşmez bir şekilde tahrip edilmesidir.

Bu gerçeğin anlaşılması, beraberinde geleneksel kalkınma modellerinin terk edilmesi ve yeni model arayışlarını da gündeme getirmiştir. Böylece geleneksel sınırsız kalkınma ve sınırsız tüketim modelleri yerini sürdürülebilir ve dengeli kalkınma modellerine bırakmaya başlamıştır.

Deniz kirlenmesi kısaca şöyle tanımlanabilir; deniz ekosistemine zarar veren, insan sağlığını bozan, balıkçılık da dahil olmak üzere, denizlerdeki faaliyetleri engelleyen, denizin kullanım kalitesini etkileyen

ve değerini azaltan madde veya enerjinin insanlar tarafından deniz ortamına doğrudan veya dolaylı olarak bırakılmasıdır.

Denizlerimizde canlı yaşamının sayıca ve türce giderek azalması, kentsel, endüstriyel ve tarımsal atıklardan kaynaklanan deniz kirliliğinin artması kıyısal yapılaşmanın büyümesi ve aşırı avlanmanın önemli sonucudur. Çeşitli yollardan meydana gelen deniz kirliliği, doğal kaynakların sürdürülebilirliği ve insanların geleceği bakımından büyük önem arz etmektedir.

Günümüzde büyük boyutlara ulaşan deniz kirlenmesinin kaynağı büyük oranda kara kökenli kirleticiler olmakla beraber deniz taşımacılığından kaynaklanan kirlilik toplam kirliliğin yaklaşık %10'unu oluşturmaktadır.

Ekosistemde canlılar arasındaki dengeyi bozan kirleticileri organik ve inorganik kirleticiler olarak sınıflandırmak mümkündür. İnorganik kirleticiler metaller, pestisitler, Poli Klorlu Bifeniller (PCB), Poli Aromatik Hidrokarbonlar (PAH)'dır. Bunlar organizmalara toksik etki yapmaktadırlar (Webb ve ark., 2002). Organik kirleticiler ise ev atıkları, hayvan atıkları, gıda ve kağıt fabrikaları atıkları, mezbaha atıkları ve deri sanayi atıkları olarak sınıflandırılabilir. Böyle maddeler antropojenetik faaliyetler sonucu sulara karışır ve su durgunsa sedimentte birikirler. Toksik bir madde "Herhangi bir organizmada veya onun yavrularında ölüme, hastalığa, anormal davranışlara, fiziksel veya üreme bozukluklarına ya da fiziksel deformasyonlara neden olabilen, besin zinciri veya diğer maddelerle birleşmesi durumundaki

konsantrasyonlarda zehirlenme etkisi oluşturabilen madde” olarak tanımlanmaktadır. Bir maddenin toksisitesi ise hedef bölgede maruz kalınan biyolojik olarak kullanılabilir konsantrasyonu ile belirlenir. Biyolojik olarak kullanılabilir bölüm ise; hedef bölgedeki etkili konsantrasyonun tam olarak belirlenmesi oldukça güç olan vücut hasarları ile belirlenebilir. Verilen bir etki altında kalma konsantrasyonundaki kullanılabilir kısım farklı organizmalar için organizmanın morfoloji ve fizyolojisine bağlı olarak farklılık gösterebilir. Toksik etki oluşturabilen maddeler çok çeşitli konsantrasyonlarda olabilir. EPA (Birleşik Devletler Çevre Koruma Kuruluşu) tarafından ters etki şu şekilde tanımlanmaktadır: Organizmanın tepkisinde ek bir müdahale gerektiren, verimi veya tüm organizma performansını etkileyebilen ve fonksiyonel bozulma ile sonuçlanan herhangi bir biyokimyasal, psikolojik, anatomik, patolojik ve/veya davranış değişikliğidir (Kurt, 2000).

Kirleticilerden organik kontaminantların aksine, inorganik kökenli olan ağır metaller konsantrasyon ya da toksisitelerini azaltan parçalanma işlemine uğramazlar. Bazı ağır metaller akuatik organizmalara doğrudan zehirli olan çoğu deniz ve nehir organizması tarafından önemli seviyelerde birikirler. Bu birikim, hem sahil ortamındaki canlılar üzerinde metallerin muhtemel zararlı etkileri, hem de insan sağlığı üzerindeki potansiyel etkileri açısından bir fikir verir. Bu sebeple izleme programları hem nehir hem de sahil bölgelerinde metallerin geçici ve kalıcı biokullanılabilirliklerini belirlemek için gereklidirler (Serfor-Armah ve ark. 2001).

Tribütiltinin içinde bulunduğu organik kalay bileşikleri (OTC), kalay (Sn) atomuna kovalent bağ ile bağlanmış bir veya daha fazla organik değişkenle (metil, etil, bütil, propil, fenil) katagorize edilen organometalik bir gruptur. Bu bileşiklerin çoğunun sudaki çözünürlüğü düşüktür ve çözünürlük; pH, iyon kuvveti, sıcaklığa bağlıdır. Çevresel şartlara bağlı olarak organokalay bileşikleri su ortamında nötral iyon çiftleri, kompleksler ve katyonlar halinde bulunabilirler. Taşıdıkları hidrokarbon yapılı süstitüentler nedeniyle kazandıkları hidrofobik karakter, merkezdeki kalay atomuna bağlı gruplar veya alkil zincirinin uzunluğuna göre değişir.

Organokalay bileşiklerinin abiyotik degradasyonu fotoliz veya hidroliz sonucu gerçekleşir ve pH, sıcaklık gibi diğer çevresel şartlardan etkilenir. Deniz suyunda veya tatlı sularda TBT'in biyotik degradasyonu 6 günden birkaç haftaya kadar değişkenlik gösterir. Anaerobik sediment şartlarında bu süreç yaklaşık iki yıldan on yıla uzanır.

Sedimentler TBT için sonlanma yerleri olarak tanımlanabilir. Ancak desorbsiyon deneyleri, TBT'in katı partiküllere adsorbsiyonun geriye dönüşümlü bir proses olduğunu ortaya koymuştur. Bu nedenle sedimentler bu toksik madde için sonlanma yerleri değil, aynı zamanda yenilenebilen kirletici kaynaklarıdır (Kırlı, 2005).

Sucul ortamları kirletme özelliği açısından bu kadar büyük bir potansiyele sahip, oldukça toksik ve atom ağırlığı nedeniyle sedimente çökme, burada birikme ve yeniden hareketlenerek geri dönüşümlü bir kaynakmış gibi davranabilme yeteneğine sahip bu kimyasal bileşik grubu

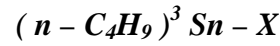
hakkında Türkiye’de neredeyse hiç çalışma yapılmamış ve organik kalay bileşiklerinin denizlerimizdeki kalıcı etkileri hakkında yeterli bilgiye ne yazık ki sahip olunamamıştır. Bu alışma, en azından tüm Ege Denizi sahil kesimi boyunca bulunan en önemli denizcilik faaliyetleri noktalarında tributiltin ve türevlerinin birikim miktarlarını ortaya koymayı ve Ege Denizi kıyı şeridindeki kritik noktaları belirlemeyi amaçlamaktadır. Bu sayede kıyılarımızdaki organik kalay bileşikleri seviyeleri belirlenecek ve daha kapsamlı çalışmalar yapılmasının n açılacaktır. Ege Denizi kıyı şeridindeki en önemli denizcilik faaliyet noktalarındaki kalay kökenli kirlilik seviyeleri belirlenecektir.

2. TRİBUTİLTİN HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.1. Kimyasal ve Fiziksel İçerik

Organik kalay bileşikleri, kalay (Sn) atomuna kovalent bağ ile bağlanmış bir veya daha fazla organik değişkenle (metil, etil, bütül, propil, fenil) katagorize edilen organometalik bir gruptur.

Kimyasal olarak bu bileşikler $R\text{SnX}_3$, $R_2\text{SnX}_2$, $R_3\text{SnX}$, $R_4\text{Sn}$ tipindeki formüllerle ifade edilirler. Genel formülleri ise;



şeklindedir. R burada herhangi bir alkil veya aril grubu, X ise halid, oksid veya hidroksid gibi bir anyonik türü temsil eder. Az sayıda değişik formülizasyona sahip organik kalay bileşiği bulunsa da bunların herhangi bir kullanım alanları olmadığından önemsizdirler.

Kalay–karbon beraberliği suda, atmosferik oksijende ve sıcaklık altında kararludur. 200 °C sıcaklığın üzerinde dahi stabil olabildiği rapor edilmiştir (Zuckermann *et. al.*, 1978) ki çevresel koşullar altında termal bozunma göstermesi beklenemez. UV radyasyonu, kuvvetli asitler ve elektrofilik ajanlar kalay–karbon arasındaki bağı ayırabilir.

Organik kalay bileşiklerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini alkil zincirinin uzunluğu ve kalay–karbon bağı sayısı belirler. Genel olarak su içerisindeki çözünebilirlikleri bünyelerindeki organik bileşen sayısına, ve zincirinin uzunluğuna bağlı olarak artarken X parçasının yapısına da bağımlılık gösterir. Suda çözünebilirlik aralığının belirlenmesi amacı ile yapılan bir çalışmada 20 gr l⁻¹ çözünmeye hazır dimetiltindichlorid

(Me₂SnCl₂)'in çözünebilirliğinin 1 gr l⁻¹, suda daha zor çözünebilen fenil-, sikloheksil-, ve oktiltin- bileşiklerinden daha az çözünebilirliğe sahip olduğu bulunmuştur (Blunden *et. al.*, 1986).

Genel olarak organik kalay bileşiklerinin toksisiteleri anyonik değişkenden çok alkil değişkenden etkilenir. Organik grupların daha geniş tanımı herhangi bir sayıdaki R_nSnX_{4-n} serilerindeki kalay atomları olarak açılabilir ve burada n=3 olduğunda bütün türlere karşı maksimum biyolojik aktiviteyi üretirler (Blunden *et. al.*, 1984; Dubey *et. al.*, 2003).

Sucul ortamlar içerisinde TBT su kolonundan hızlıca uzaklaşır ve sediment yatağına yerleşir, çünkü TBT 20 °C'da 1.2 kg l⁻¹ gibi hayli yüksek bir ağırlığa (Landmeyer *et. al.*, 2004), aynı sıcaklıkta pH = 7'de 10 mg l⁻¹'den daha az çözünebilirliğe (Fent, 1996) ve pH = 8'de logKow = 4.4 gibi değerlere sahiptir (Meador, 2000).

Ek olarak TBT iyonizedir ve pKa asidite sabitini 6.25 olarak ortaya koyar (Meador, 2002). TBT'in sedimentteki absorpsiyon/deabsorpsiyonu pH ve tuzluluk değişimlerinden çok zor etkilenir. Çünkü sedimentteki TBT absorpsiyonu geri dönüşümlüdür, kirlenmiş sediment uzun dönemde su kolonunu aşırı derecede kirletecek çözünmemiş faz kaynağı gibi hareket eder (Unger *et. al.*, 1988). Nitekim, kuzeybatı Portekiz'deki Oporto limanı, belli bir derinlikte tutulması için zaman zaman taranmakta ve tarama materyali kıyıda 4-5 km. açığındaki bir sahaya deşarj edilmektedir. Deşarj sahası çevresinde *Hinia reticulata* türü deniz salyangozu üzerinde yapılan imposeks çalışmalarında, kirlenmenin deşarj sahası civarında arttığı gözlemlenmiştir. Organik kalay bileşiklerinin

sedimentle adsorbsiyon ilişkisi organik kalay bileşimindeki değişkenin uzunluğu ile doğru orantılıdır. Örneğin monobütildinin adsorbsiyonu di- ve tribütildinden daha yavaştır (MBT>DBT>TBT) (Landmeyer *et. al.*, 2004).

TBT; sudaki partiküler maddelere dolayısıyla sedimente bağlanmaya eğilimlidir. Karada toprak ve su ortamında da sediment genellikle fazla miktarlarda organik karbon içerir. Bunlar ya partiküler organik madde veya mineral faza tutunmuş organik madde şeklindedir. Fonksiyonel gruplarından dolayı organik madde farklı kirleticileri adsorblayabilir. Böylelikle topraktaki ve sedimentteki organik karbon içeriği TBT'in alıkonma kapasitesini şiddetle etkileyebilir. Sedimentin mineral bileşimi, özellikle kil fraksiyonunun bileşenleri TBT'in adsorblanmasını etkilediği için önemlidir. Kildeki maksimum TBT adsorbsiyonu pH 6–7 arasında gerçekleşir. Partikül konsantrasyonu ve tuzluluk da adsorbsiyonu etkiler. TBT'in sedimente adsorbsiyonunu en fazla organik maddenin (hem mineral partiküllere adsorblanmış organik madde, hem de partiküler organik madde) etkilediği saptanmıştır. Atıksularda yüksek miktarlarda bulunan askıda katı madde ile TBT arasında ilişki vardır. Adsorblanmış madde özellikle bentik ve suyu süzerek beslenen canlıları etkiler. Suda veya sedimentte bulunan organik kalay bileşikleri canlıların vücudunda birikebilir. Canlılardaki birikim; bir taraftan çevrede yani suda bulunan maddenin konsantrasyonu ile ilgili iken diğer taraftan canlılardaki biyodegradasyon ve atılma mekanizmaları tarafından da etkilenir. Biyoakümüülasyonun bir başka etkeni de pH'dır.

Deniz suyunda pH > 8 olduğundan TBT ve TPT'de çözünme düşüktür ve sucul organizmaların doku ve organlarında birikme eğilimi gösterir.

2.2. Antifouling Uygulamalar

Deniz araçlarının gövdelerinde sucul organizmaların gelişmesi birim enerji tüketimiyle araç hızının azalması oranını artırır. Araç gövdesinin sertliğinin ortalama 10 µmm artması yakıt tüketiminin % 0.3–1.0 artmasına neden olabilir (Champ ve Seligman, 1996). En çok kullanılan denizel antifouling boyaları bakıroksid (Cu₂O) temellidir. Fakat bu boyalar 1 yıl içerisinde verimsizleştiğinden bu nedenle daha iyi biyosidlere ihtiyaç duyulmuştur. Bu ihtiyaçtan dolayı 1970'lerin başlarında TBT temelli antifouling boyaların yaygınca kullanımına başlanmıştır. Birleşik Devletler'de 1987'de TBT içeren antifouling boyaların yıllık kullanımının 450 ton olduğu hesaplanmıştır (Champ ve Bleil, 1988).

Antifouling boyalar biosidal ingredientli ve pigmentli ince film formulu materyalden oluşur. Boyanmış gövededen su içerisine az miktarlarda biyosid salınarak geminin su içinde kalan kısmının çevresinde TBT'den ince bir kılıf oluşturma prensibiyle çalışır. Toksik konsantrasyon midye, deniz çayırı veya tüp solucanları gibi farklı seviyelerdeki yapışıcı organizmaları uzaklaştırır. Bu boyaların farklı tipleri mevcuttur;

2.2.1. Serbest ilişkili antifouling boyalar

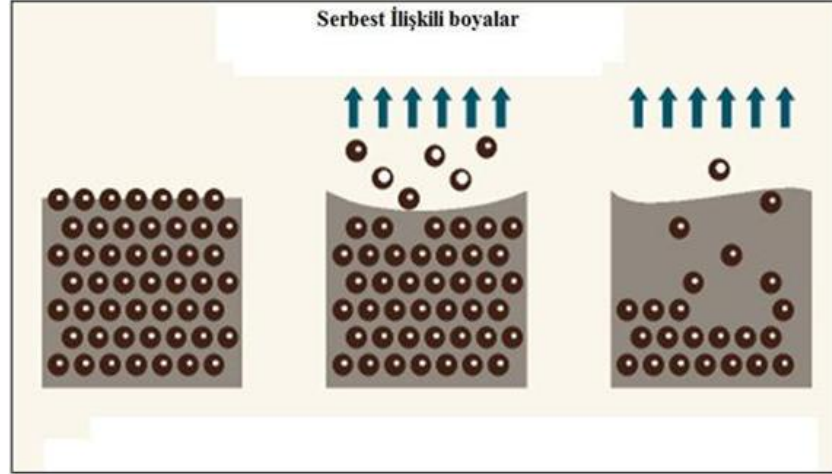
Biosidler fiziksel olarak boya sıvısının içerisine karıştırılmıştır ve difüzyon yoluyla sucul ortama salınırlar. Toksik bileşenin sızma hızının boyama zamanı ile logaritmik ilişkili olup uygulamadan sonra geçen süre ile birlikte kontrol edilemeyen yüksek salınım hızı azalır fakat hala kontrol edilemez. Sızma hızındaki bu azalmanın nedeni boyanın yüzeyindeki mikro kanalların tıkanabilmesi ve bunun toksik bileşenin yayılmasını engellemesidir. Bu boyanın verimlilik süresi yaklaşık 2 yıldır. Bu tip antifouling boyalar pek çok ülkede yasaklanmıştır.

2.2.2. Kendinden cilalı antifouling boyalar

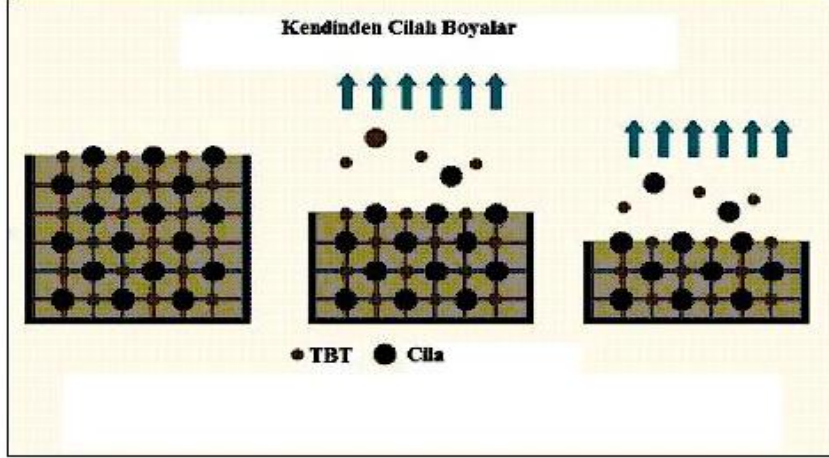
Toksik bileşen, TBT'in suyun içerisine salınımını geciktiren polimere kimyasal yöntemlerle bağlanmıştır. Boya yüzeyinden salınım deniz suyunda kimyasal reaksiyona neden olur. Bu tip boyalar 1974'de tanıtıldı ve en çok kullanılan, en verimli tip antifouling boyalar halini aldı. Biyosid bileşeninin sadece boya yüzeyinden salınması ve salınım hızının düşük olmasından dolayı bu tip boyaların verimli kullanım süreleri 5 ila 7 yıl arasındadır. TBT bazlı modern boyalardan oluşan yüzey iyileştiricileri günde $1.6 \mu\text{g (Sn) cm}^{-2}$ TBT sızdırma hızına sahip olacak şekilde tasarlanmışlardır. Yeni boyanmış yüzeyin sızdırma hızı günde $6 \mu\text{g (Sn) cm}^{-2}$ 'ye kadar yükselebilir ve birkaç hafta içerisinde hesaplanan hızlara düşer.

Sonuç olarak, büyük ticaret gemileri ile anılan limanların, tersane yakınlarının ve diğer gemi yapım, onarım ve yenileme tesislerinin TBT kirlenmesinin ana bölgeleri olduğunun ortaya çıkması sürpriz değildir.

TBT bileşenleri, üzerinde en çok düşünülerek tasarlanmış ve belki de bu nedenle bazı duyarlı organizmalar için en zeki toksik kimyasal olan antifouling boyaların aktif ingredientleridir.



Şekil 2.1. Toksik bileşeni doğrudan boyanın içerisine konmuş olan serbest ilişkili boyaların çalışma prensibi (Hoch, 2001).



Şekil 2.2. Toksik bileşeni polimere kimyasal yöntemlerle bağlanmış kendinden cilalı boyaların çalışma prensibi (Hoch, 2001).

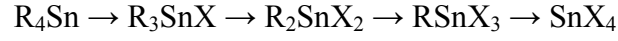
2.3. Ekosistemdeki Organik Kalay Bileşiklerinin Kaderi

Yaygın endüstriyel kullanımlarından dolayı hatırı sayılır miktarlarda organik kalay bileşiği çok çeşitli ortamlara giriş yapmıştır. Sonuçta bu bileşenler çevreye endüstriyel uygulamalar sonucu işlenmiş olarak doğrudan giriş yaptığından araştırmalar öncelikle tribütıl- ve trifeniltin kirliliğini sınırlayacak şekilde yapılmıştır. Fakat son dönemlerde yapılan araştırmalar kentsel ve endüstriyel atık sular, lağım suları ve karasal kökenli sızıntıların organik kalay bileşikleri içeriği açısından önemli kaynaklar olduklarını göstermiştir. Kirlenmiş ekosistemler içerisindeki organik kalay bileşiklerinin kalıcılığı fiziksel (askıda katı maddenin ve sedimentin adsorbsiyonu), kimyasal

(kimyasal ve foto kimyasal parçalanma) ve uzaklaştırma mekanizmalarının fonksiyonlarına bağlıdır.

2.4. Degredasyon

Doğal çevre içerisindeki organik kalay bileşiklerinin parçalanma süreci organik gruptan kalay kökenli düzenli kayıp olarak tanımlanabilir (Şekil 2.3.).



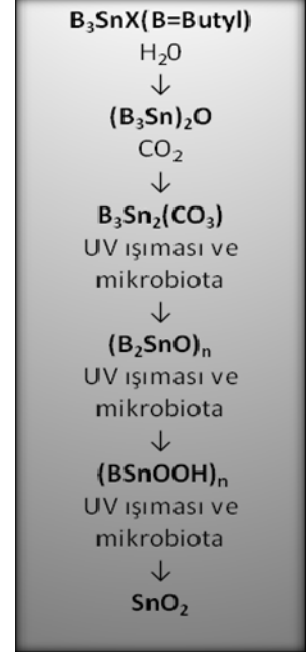
Organik grupların uzaklaştırılmasına;

- UV ışınması,
- Biyolojik parçalanma,
- Kimyasal parçalanma,

gibi çeşitli süreçlerin oluşması neden olabilir.

2.4.1. UV ışınması

Su içerisinde parçalanmanın en hızlı şekli güneş ışığının suya ulaşması sonucu oluşan fotolizdir. Kalay-karbon birlikteliğinin ayrılabilmesi için gerekli enerji aralığı $190-220 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'dir. UV



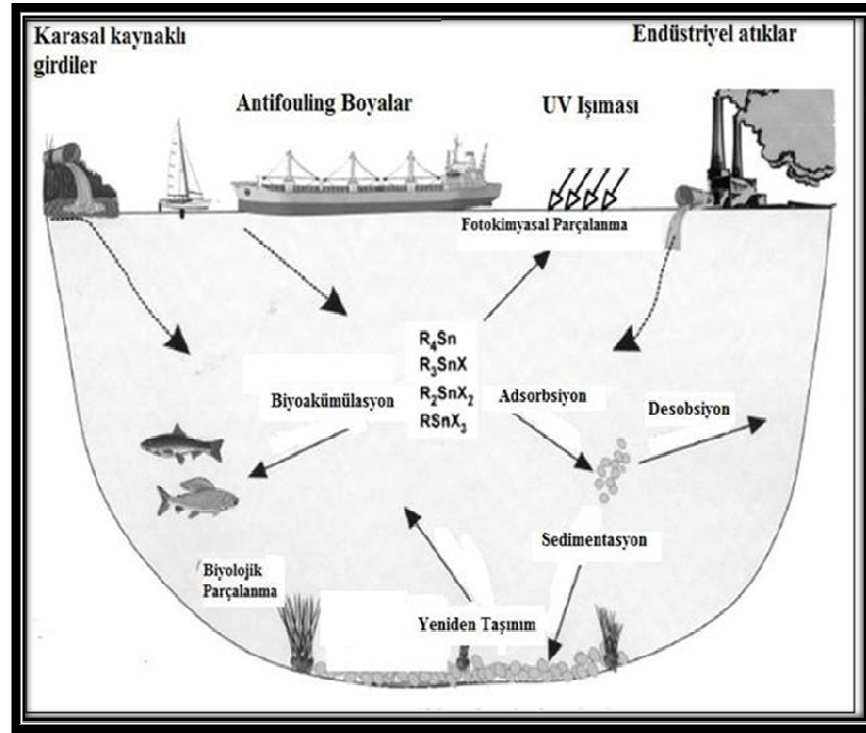
Şekil 2.3. Üç değişkenli organik kalay bileşiklerinin degradasyon aşamaları.

radasyonunun dalga boyu 290 nm. olup, yaklaşık 300 kJ mol⁻¹ enerji açığa çıkartır. Sonuç olarak ışık alımının gerçekleşmesi kalay–karbon bağının kopmasını sağlar (Skinner, 1964).

Fakat derin su kolonuna gün ışığının girmemesinden dolayı fotoliz, oldukça derin sular veya sediment ve toprak (deniz tabanı) için çok büyük öneme sahip değildir. Bununla beraber trifenil– ve trisikloheksiltin türleri tribütültin türleri çok daha az parçalanma hızları gösterirlerken UV ışınması ile hızlı bir şekilde dealkali olurlar.

2.4.2. Biyolojik parçalanma

Barnes ve ark. (1973), ¹⁴C sınıflandırması ile toprak içerisindeki trifeniltin asetatın basamak basamak difeniltin, monofeniltin ve organik kalaya dekompoze olduğunu göstermiştir fakat bu işlemler sırasında steril olan toprak dikkate alınmamıştır. Parçalanmanın başarısının *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas putida* C ve *Alcaligenes faecalis* gibi çeşitli koşullar altında organik kalay bileşiklerini parçalama kabiliyetine sahip bazı bakterilerin yeterliliğine bağlı olduğu bulunmuştur. Reader ve Pelletier (1992), mikroalg türlerinden *Skletonem costatum*' un 4 °C'da dahi TBT'yi parçalayabildiğini gösterdi. 2 *Chlorella* türü, *Chlorella vulgaris* ve *Chlorella* sp. TBT'yi daha az toksik etkilere sahip olan DBT'ye metabolize edebilirler (Tsang *et. al.*, 1999). Bu çalışmalar göstermiştir ki;



Şekil 2.4. Ekosistemdeki organik kalay bileşiklerinin kaderi (Hoch, 2001).

bu mikroalg ve bakteriler TBT'in sucul ortamdaki biyolojik yıkımında önemli roller oynayabilirler fakat şimdiye kadar bu mikroorganizmalardan sınırlı sayıda tanımlanabilmiş ve bu çeşit bir parçalanma için gerekli olan uygun koşullar hakkında çok az bilgi elde edilmiştir. Bununla beraber, biyolojik aktivite, organik kalay bileşiklerinin toksik konsantrasyonlarıyla (ki bu bileşenlerden bazıları biyosid olarak kullanılır) ve mikroorganizmaların ışık, sıcaklık veya besinler gibi yaşamsal ihtiyaçlarını limitleyen diğer koşullarla sınırlandırılır.

2.4.3. Kimyasal parçalanma

Kalay–karbon bağı nukleofil ve elektrofil ajanlarının her ikisi tarafından da hücumu uğrayabilirler. Örneğin, mineral asit, karboksilik asit ve alkali metaller kalay–karbon birlikteliğini heterolitik olarak parçalama yeteneğine sahip ajanlardır.

Çeşitli doğal koşullar altında gerçekleşen parçalanma süreçlerinin zaman periyodları hakkındaki hesaplamalar azdır. Organik kalay bileşiklerinin rapor edilmiş yarılanma ömürleri çoğunlukla laboratuvar ortamlarındaki deneysel koşullar altında hesaplanmışlardır ve gün ışığına hassasiyet gibi çok sayıda faktöre bağımlı gerçek yıkılma hızının altında olduğundan doğal döngüler içerisindeki ile doğrudan karşılaştırılmaz. ¹⁴C tabanlı olan ve olmayan deneylerde ortam mikrofloralı liman ve atık su örneklerindeki TBT'in su içerisindeki yarılanma süresi 4 ila 14 gün arasında değişiklik göstermiştir (Huggett *et. al.*, 1992). Kanada iklim koşulları için Maguire ve ark., (1986) yüzey sularında tribütiltinoksidin yarılanma süresinin birkaç aydan fazla olduğunun rapor etmişlerdir. Toprakta trifeniltinasetatin yarılanma süresinin yaklaşık 140 gün kadar olduğu belirlenmiştir (Barnes *et. al.*, 1973). Sedimentte organik kalay bileşiklerinin yıkım süreçleri esasen yavaşlar. TBT'in yarılanma süresi 1 ila 5 asır arasında hesaplanmıştır (Waldock *et. al.*, 1990; Sarradin, 1993). Bunun yanında sedimentin taşıma kapasitesinden dolayı, desorpsiyon süreçleri sonucunda meydana gelen su kirlenmesi ve katı partiküllerin bivalvler tarafından sindirilmesi öncelikli riskleri oluşturmaktadır.

2.5. Biyoakümülyasyon

Organik kalay bileşiklerinin doğal çevre içerisindeki dayanıklılıklarını belirleyen ilk kriter onların lipofilik karakterleridir. TBT pek çok organizma için fazlaca toksik olduğundan çoğu çalışma bu kirleticilerin sucul organizmalar tarafından alınması ile alakalıdır. Bu bize bazı denizel bakterilerin TBT'yi harika bir biçimde akümüle yeteneğine sahip olduğunu göstermiştir. Sucul organizmaların TBT akümülyasyonları üzerine yapılan çalışmalar, denizel yiyecek kaynakları olarak önemleri ve pek çok habitatta baskın özellik sergilediklerinden dolayı özellikle yumuşakçalar (bivalvia) ve krustaseler (decapoda) üzerine yoğunlaşmıştır. Çalışmalar göstermiştir ki denizel çift kabuklular dikkate değer seviyelerdeki TBT miktarlarını bünyelerinde tutabilirler (5 $\mu\text{g g}^{-1}$ 'den fazla) (Laughlin, 1996). Krustase ve balıklar vücutlarında TBT'yi parçalayabilecek etkin enzimatik mekanizmalara sahip olduklarından bu kirleticileri çok daha az miktarlarda akümüle ederler (Laughlin, 1996). Atılamayacak TBT'yi alacak olası bir mekanizma epitelia veya membranlardan geçiş yoludur. Yüksek tropik sucul organizmalarda TBT birikimi çözünmüş maddenin yalnız başına veya besinlerin sindirilmesi sonucu oluşan kombinasyonun alınması sürecine dayanır. Son yıllardaki çalışmalar deniz memelileri ve kuşların da çok yüksek hızlarda çeşitli toksik butiltinleri farklı dokular ve organları içinde akümüle ettiğini göstermiştir (Iwata *et. al.*, 1995; Kannan *et. al.*, 1998 a,b). Bitkilerin kirlenmiş topraktan (sedimentten) organik kalay bileşiklerini almaları ile ilgili olarak bulunan sonuçlar daha az endişe

Çizelge 2.1. Farklı organizmalar için hesaplanmış akümülayon faktörleri (Hoch, 2001).

Organizmalar	Konsantrasyon	Akümülayon Faktörü
Mikroorganizmalar		
<i>Estuarine bacteria</i>		356 - 1039
<i>Pseudomonas 244</i>		438 - 487
Fitoplankton		
<i>Isochrysis galbana</i>		5 500
<i>Ankistrodesmus falcata</i>	20 µg l ⁻¹	30 000
	40 µg l ⁻¹	860
Yumuşakçalar		
<i>Crassostrea gigas</i>	0.15 µg l ⁻¹	6 000
	1.25 µg l ⁻¹	2 000
<i>Mytilus edulis</i>	5 µg l ⁻¹	5 000
		<2
Bakklar		
<i>Cyprinodon variegans</i>	2 µg l ⁻¹	118 - 4 580
<i>Salmo salar</i>	0.1 µg l ⁻¹	3.9
	1 µg l ⁻¹	1.6

vericidirler çünkü tahıl üretiminde biyosid olarak düzenli kullanımları bulunmamaktadır. Şekil 2.5’de bazı farklı denizel organizmalar için hesaplanmış olan akümülayon faktörleri gösterilmiştir (M. Hoch, 2001).

2.6. Adsorbsiyon

Çok yükek oranda organik kalay kirleticisi parçacıklı materyaldeki kil katmanı içerisinde bulunur ki bu katmanın konsantrasyon içeriği ve adsorbsiyon kabiliyeti doğal çevreye organik kalay bileşiği katılımı ve ile alakalı önemli bir kontrol mekanizmasıdır. Randall ve Weber, (1986)

simüle edilmiş (kontrol altında) atık su koşulları altında su kolonu içerisinde TBT'in % 57–95 arasında absorbe edildiğini rapor etmişlerdir. TBT ve TPT'nin antifouling ajanları olarak kullanılmalarına karşın bu bileşenlerin son yıllar içerisinde sedimentteki birikim oranının ne kadar olduğu sorusunun ortaya çıkması ve gelecekteki muhtemel sucul ortam kirliliğinin yeniden tam bir seferberlikle kontrol altına alınabilmesi için pek çok ülke de kullanımlarına sınırlamalar getirilmiştir.

Organik kalay bileşiklerindeki türevlerinin davranışları, taşınım süreçlerinin belirlenmesinde özellikle sucul organizmalardaki biyolojik varlıkları kadar önemlidir. Çözünebilen türler hemen sucul ortama girer veya biyo–akümülyasyon yoluyla doğrudan besin zinciri içine sindirilir. Deneysel çalışmaların sonuçları uygun ortam koşulları altında pek çok organik kalay bileşiği için etkin absorban olan kil mineralleri ve metal oksitlerin net eksi bir yük taşıdığını göstermiştir. Veriler, üç değişkene sahip organik kalay bileşiklerinin (TOT⁺) katyon değişimleri sürecinde killerin yüzeylerinde aniden negatif yüklendiklerini ve dıştaki hidroksil gruplar yeterince proton kaybettiğinde bu bileşiklerin içerisindeki total emilimlerini tamamladıklarını göstermektedir. Sediment ve su ile kirlenici arasında laboratuvar çalışmaları sonucu ortaya konmuş olan denge oranı, ayırma katsayısı (KD) ile tanımlanır. KD'ye dayanarak TBT⁺'nin tuzlu ve tatlı su içerisindeki askıda katı madde üzerinde absorbe edilmesi beklenebilir. Değiş–tokuş edilebilir katyon türleri, pH değeri, tuzluluk ve absorban maddenin mineral ve kimyasal kompozisyonu organik kalay bileşiklerinin emilim davranışlarının kontrolü üzerinde etkin olan önemli parametrelerdir (Batley, 1996; Weidenhaupt *et. al.*, 1997).

Hermosin ve ark. (1993) MBT'nin çeşitli farklı kil minerallerince absorpsiyon mekanizmalarını ortaya koymuş ve bütün kil tipleri için MBT'nin absorpsiyon kapasitelerinin uygun olan katyon değişim kapasitelerinden daha yüksek olduğunu ortaya koymuştur (Cation Exchange Capacity, CEC value).

Laboratuar şartları altında simüle edilmiş olan acı su koşulları pek çok organik kalay bileşiğinin absorpsiyon davranışlarının moleküler yapılarına bağlı olduğunu ortaya koymuştur (Donard ve Weber, 1985; Randall ve Weber, 1986). Örneğin; Bütiltin bileşiklerinin Hidroksidemiroksit üzerindeki absorpsiyon ilişki sıralaması (MBT>TBT>DBT) DBT'nin uygun olan çözücünün içerisine ulaşırken MBT'nin neredeyse haliçe ulaştığını gösterir. Yüksek oranda toksik olan TBT sedimentin içindeki fazı kadar su kolonu içerisinde varlık gösterir ve bu nedenle pelajik ve bentik organizma türlerinin her ikisinde birden bulunabilir. Organik madde ile organik kalay bileşiklerinin etkileşimleri taşınım, reaktivite ve doğal sistemler içerisindeki kontaminantların biyolojik varlıkları üzerinde belirgin bir etkiye sahiptir. Arnold ve ark. (1998) pH 3–9 aralığında üç değişkenli organik kalay bileşiklerinin hümik asitlerin negatif iyon yüklü (karboksilat ve fenolat grupları) TOT katyonları kompleksleri tarafından kontrol edildiğini buldu. Hesaplamalar su içerisinde % 10–70 arasında TOT'nin, pH seviyesine ve ortamda bulunan organik maddenin (OM) doğasına bağlı olarak çözülmüş organik materyale ihtiyaç duyduğunu ortaya koydu. OM–su ayırma sabitindeki değişkenlik öncelikle moleküler ağırlık dağılım

farklarına, aromatikliğe ve organik materyali oluşturan parçaların polaritesine bağlıdır (Arnold *et. al.*, 1998).

Organik kalay bileşiklerinin tutucu materyallerce yeniden hareketli hale getirilmesi üzerine yapılan sistematik araştırmalar hala yetersiz olmasına karşın bu süreç gelecekte deniz ve tatlı su sistemleri içerisindeki kirlilik seviyelerini belirleyebilir. Bueno ve ark. (1998) düşük konsantrasyon seviyelerinde TBT'in quartz kumu üzerinde yüzey sularından akiferlere olası taşınımları ile ilgili bazı bilgiler verebilecek çalışmalar yapmış ve quartz kumunun tutucu davranış sergilediğini ortaya koymuşlardır. Bu tutma mekanizmasının iki yönlü (tersiner) olduğunu da göstermişlerdir.

2.7. Biyometilasyon

Farklı organik kalay bileşiği türlerinin antropojenik kaynakları arasında metil bileşenleri biyometilasyon süreçleriyle şekillendirilebilir. Pek çok biyotik ve abiyotik metilasyon ajanı bilinmektedir. Metilkobalamin (CH_3B_{12} , B_{12} vitamininin metil ko-enzimi) karboniyon donördür ve inorganik kalayı farklı metiltin türlerine dönüştürme yeteneğine sahiptir (Craig ve Rapsomanikis, 1985). Metilkobalamin seyreltilmiş Hidroklorik Asit (HCl) çözeltisi içerisindeki Kalayklorid'i (SnCl_2) oksidaz ajanları (Fe^{+3} ve Co^{+3}) sayesinde dimetile ederek Monometiltin türlerine dönüştürür. Pek çok alg ve deniz çayırı türü tarafından üretilen Metiliyodid (CH_3I) sucul ortamda Monometiltin üretmek için inorganik kalay tuzlarını metile edebilir, bununla birlikte

kalay bileşenleri reaksiyona girmez (Chau *et. al.*, 1981). Pek çok *Pseudomonas* bakterisi Metiltin bileşiklerini sentezleme yeteneğine sahiptir (Jackson *et. al.*, 1982; Thayer, 1989). Metiltinlerin diğer ağır metallerle transmetilasyonu önemli bir reaksiyondur. Bu işlem ekolojik açıdan büyük bir anlam taşır çünkü bazı metile edilen metaller sucul organizmalara inorganik metallerden daha yüksek toksik etkiye sahiptirler (Örn; Metilciva) (Ebinghaus, 1991; Wilken, 1994). Bu çalışmalar sonucu inorganik kalay ve kalay bileşenlerinin her ikisinin ve metiltin türevlerinin simüle edilmiş çevresel koşullar altında dimetile edilebileceği gösterilmiş olur.

Metilkalay bileşiklerinin Türkiye'yi çevreleyen denizlerdeki dağılımını inceleyen çalışma Yemenicioğlu ve ark. (1997) tarafından yapılmıştır. Metilkalay bileşiklerinin deniz ortamında bulunması butil ve fenilkalay bileşiklerinin biyotik/abiyotik çevrede bozunmasından ileri gelebileceği gibi 0, +2, +4 değerlikli inorganik kalay bileşiklerinin ortamın redoks potansiyeline bağlı olarak biyotik/abiyotik şekilde metillenmesi ile de oluşabilir. Türkiye'yi çevreleyen Karadeniz, Marmara Denizi ve Akdeniz fiziksel ve biyokimyasal yönlerden birbirinden çok farklı özellikler gösterirler. Bilindiği gibi, dar su geçitleri olan İstanbul Boğazı ve Çanakkale Boğazı ile, Marmara Denizi, Karadeniz ve Akdeniz birbirine bağlanır. Marmara denizinin az tuzlu yüzey suları (0–20 m) Karadeniz, tuzlu dip suları Akdeniz kaynaklıdır. Akdeniz'in doğusu özellikle kuzeydoğudaki Yakın Doğu Havzası sınırlı tatlı su girişi, düşük partiküler madde ve yüksek buharlaşma hızı nedeniyle dünyadaki en oligotrofik denizlerdendir. Kıbrıs ve Rodos adaları arasındaki dinamik

bölge, dikey besin tuzu taşınımının etkin olması nedeniyle nispeten ötrofikdir. Buna karşın Karadeniz nehirlerinden önemli miktarda tatlı su ve partiküler madde alır. Bu nedenle geniş kıta sahanlığı bölgesi Akdeniz ve diğer okyanuslarla karşılaştırıldığında çok üretkendir. 1988–1989 yıllarındaki araştırmaların sonuçlarına göre, Marmara ve Karadeniz'in üretken suları kalayın metilasyonundan öncelikle TMT oluşturur. Bununla beraber TMT sadece Göksu ırmağının ağzındaki haliç suları ve Rodos bölgesinin üretken sularında bulunmuştur. MMT ve DMT türleri kalayla kirlenmiş İskenderun Körfezi sularında ve Akdeniz'deki haliç sularında en fazladır. Metilkalay bileşikleri deniz ortamında bulunuşu ve akibeti sadece inorganik ve organik kalay girişine değil, diğer biyotik ve abiyotik şartlara da bağlıdır.

2.8. Organik Kalay Bileşiklerinin Ekosistemlerdeki Dağılımı

İnsan aktivitesinin pek çok farklı alanlara genişlemesi süreci boyunca, yüksek miktarlarda organik kalay bileşikleri farklı ekosistemlere giriş yapmıştır. Bununla beraber bu kirleticiler ve onların metabolitleri sular, askıda katı maddeler, sediment ve biyomas gibi alt başlıklarla birlikte sucul ortamın her bölümü içerisinde tespit edilmiştir. Atmosfer içerisindeki belirlenen organik kalay bileşiği miktarları önemsiz olduğundan bu kaynakla olan ilişkilerin anlam taşıma ihtimali yoktur (Blunden ve Evans, 1990).

2.8.1. Sucul sistem içerisindeki organik kalay bileşikleri

Sulu çözelti içerisindeki üç değişkenli organik kalay bileşiklerinin farklı alt türleri incelenmiştir. Doğal su ortamı içerisinde bu bileşenler pH seviyelerine bağlı olarak doğal TOT–OH veya TOT⁺ kanyonları gibi baskınlık gösterirler (Weidenhaupt *et. al.*, 1997). pH 4'den az olduğunda (pH < 4) DMT'in baskın türleri Me₂Sn⁺² kasyonu şeklinde iken çevresel koşullar altında (pH seviyeleri 6–8) türler çoğunlukla Me₂Sn(OH)₂ şeklinde bulunur. pH < 5'deki TMT bileşenleri öncelikle trimetiltin kasyonu Me₃Sn⁺ ve pH > 5'de Me₃SnOH olur (Blunden ve Evans, 1990). Tribütültin türlerinin dağılımı ayrıca pH ve tuzluluğa bağlıdır. Deniz suyunun neredeyse normal pH'ı pH=8'de ana türler tribütültinhidroksit ve tribütültinkarbonattır (Champ ve Selingman, 1996).

Yaygın kullanımları sonucu oluşan kombinasyonlarının toksik etkilerinin oldukça yüksek olması, doğrudan ortama deşarjları ve yüksek dayanım oranları özellikle sucul ortam araştırmalarında organik kalay bileşiklerine yoğun ilgi duyulmasına neden olmuştur.

Sucul ortamlardaki organik kalay kirliliği ile ilgili çalışmalar sonucunda öncelikle gemicilikte, limancılıkta ve gemi yapımında ilerlemiş ülkelerde yasal sınırlamalar getirilmiştir. Bunun sebebi TBT'in antifouling boyalardan su içerisine doğrudan yayılarak marinalardaki su ve sedimentte, göllerde ve kıyısız bölgelerde kontaminasyon seviyesini arttırmış olmasıdır. Fakat kıyısız bölgelerden çok uzaklarda dahi bu kirleticiler yüksek konsantrasyonlarda belirlenebilirler. Hardy ve Cleary

(1992) Kuzey denizi içinde kıyıda 200 km uzakta 5 istasyonun su yüzeyi film tabakasından ve yüzey suyundan örnekleri analiz ettiler. Kıyıda uzaklığı 100–200 km' den geniş alanda yüzey film tabakasındaki TBT içerikleri deniz salyangozlarında (*Nucella lapillus*) imposexe sebep olacak yeterli konsantrasyondan 10 kat daha yüksek olan 20 ng Sn l^{-1} den daha fazla çıkmıştır. Dethlefsen ve ark. (1985) bu bölgede balık yumurta ve larvalarında yüksek oranda anormallikler gözlemlendiğini rapor etmişlerdir.

Atık sular ve kanalizasyon balçığının yanında denizin doldurulması kaynaklı sızıntılardan oluşan girdilerde göz önünde tutulmaktadır. Fent ve Muller (1991) Zürih (İsviçre)'de atık su arıtım tesisinde seçtikleri organik kalay bileşiği türlerinin konsantrasyonlarını tespit etmiştir. Bu çalışma kentsel atık su ve kanalizasyon çamurunun hatırı sayılır miktarlarda organik kalay bileşiklerin içerdiğini göstermiştir (TBT, DBT, MBT). MBT ve DBT'nin sadece TBT'li ürünlerin yıkılmasıyla ortaya çıkmadığı bunun yanı sıra arıtma tesisindeki kentsel atık suların da giriş yaptığı gözlemlenmiştir. Bu organik kalay bileşiklerini içeren PVC materyallerinden aşınmalar sonucu oluşan sızıntı bu bileşiklerin çok geniş alanlara yayılmasına neden olmuş olabilir (Becker *et. al.*, 1997). Askıdaki katı maddelerin absorpsiyonu ve balçığın sedimentasyonu bütünlüklerin su kolonundan uzaklaştırılmasında önemli bir süreçtir. Örneğin, arıtma tesisinde organik kalay bileşiklerinin davranışları üzerine yapılan bir çalışmada bu gösterilmiştir. Chau ve ark. (1992) MBT konsantrasyon aralığı % 19–75 olan suyun kanalizasyon suyu arıtma

tesisinden geçişi esnasında MBT konsantrasyonlarının % 40 azaldığını tespit etmiştir.

2.8.2. Sedimentteki organik kalay bileşikleri

Archacon körfezi (Fransa) açıklarında 1970'lerden önce TBT konsantrasyonları nadiren 1 ng (Sn) l^{-1} 'i aşarken 1977–1981 arasında bu sınır $100 \text{ ng (Sn) l}^{-1}$ 'yi aşmış ve TBT bazlı antifouling boyaların Fransa'da yasaklandığı 1982 Ocağını takiben 80'lerin sonu ve 90'ların başında yaklaşık 1 ng(Sn) l^{-1} seviyelerine geriledi (Ruiz *et. al.*, 1996). Sucul ortam içerisinde üç değişkenli organik kalay bileşikleri düşük çözünürlüğe ve hareket kabiliyetine sahiptir ve askıdaki katı madde (Suspended Particulate Matter, SPM) üzerinde kolaylıkla absorbe edilir. Bu, TBT'in sucul sistem içerisindeki kaderi açısından önemli bir süreçtir. Askıdaki katı maddenin yer değiştirmesi, ciddi miktarlarda üç değişkenli organik kalay bileşiklerinin ve bunların parçalanma ürünlerinin tespit edildiği sediment içerisinde organik kalay bileşiklerinin nüfus etmesine öncülük eder. Bu nedenle pek çok göl ve nehir sistemleri ile limanların sediment analizlerinde bütülin kirliliği tespit edilmiştir.

Elbe ve Mulde nehirleri boyunca bulunan limanların sedimentlerindeki bütülin sonuçları tespit edilmiştir. Organik kalay bileşikleri konsantrasyonlarında gözlenen farklılık ve çeşitlenmelere değişik kaynaklı kirleticiler neden olur. Hamburg ve Kuwerden limanı sedimentlerinde tespit edilmiş yüksek miktardaki TBT, bu bölgedeki aşırı gemicilik faaliyetleri ve bunun sonucunda ortama salınan antifouling

boya atıklarından meydana gelmiştir (Kuballa *et. al.*, 1996). Mulde nehri gemi rotaları içerisinde bulunmamasına karşın sedimenti özellikle TBT ve hareketli inorganik Sn başta olmak üzere çok yüksek oranlarda organik kalay bileşikleri tarafından kirletilmiş olduğu görüldü. Araştırmacılar bu katkının, Dibutiltin yapımında öncelikli 2 ana kirleticiden kaynaklandığını ve bu kimyasalların Bitterfield' deki kimya tesisinin artırılmamış atıklarından ortama giriş yaptıklarını tespit etti.

Jantzen (1992), Elbe nehri içerisindeki limanın farklı kısımlarındaki sediment örneklerinden elde ettiği Metiltin konsantrasyonlarının kuru ağırlıkta 55 ng (Sn) kg⁻¹'in üzerinde olduğunu ve ayrıca Elbe nehri sedimenti içerisinde karışım halinde butiltin türleri (BuMe₃Sn, kuru ağırlıkta 540 ng (Sn) kg⁻¹'den fazla) bulunduğunu rapor etti. Bu tip bileşenler antropojenik olarak sucul çevrede ortaya çıkmazlar fakat, büyük ihtimalle biyometilasyon sonucu şekillenmişlerdir. Metile edilmiş kalay türleri sucul yaşam için kendilerine eşdeğer butiltin türlerine oranla daha az toksiktirler fakat, bu karışım halindeki butiltin bileşenlerinin toksisiteleri henüz bilinmemektedir. Jantzen (1992), aynı bölgede BuMe₃Sn konsantrasyonlarının saf monobütiltin miktarlarından kayda değer bir biçimde yüksek olduğunu rapor etmiştir.

Ayrıca Ren nehri de organik kalay bileşikleri kirliliği açısından araştırılmıştır. Ren nehrinin farklı kesimlerinden alınan su örnekleri düşük ppt aralıklarında DMT (0.6 ng (Sn) l⁻¹), MBT (0.5–2 ng (Sn) l⁻¹) ve DBT (0.7–2.3 ng (Sn) l⁻¹) bulunduğunu gösterdi. TBT (73 ng (Sn) l⁻¹)den

fazla) sadece liman bölgesi içerisindeki çeşitli noktalardan alınan su örneklerinde bulundu. Ren sedimenti, 5–50 ng g⁻¹ arasında sınırlanan metiltin ve bütiltin türleriyle kirlenmiş ve ayrıca en yüksek TBT konsantrasyonları da liman bölgelerinden alınan örneklerden analiz edilmiştir (Schebek *et. al.*, 1991). Araştırmacılar TBT'in antifouling reaktifi olmasının, endüstri de pek çok organik kalay bileşiklerinin elde edilmesi için kullanıldığının ve kentsel atık su arıtım tesislerinin çıktılarının Ren nehrindeki organik kalay bileşiklerinin potansiyel kaynakları olabileceğini buldu. Sediment analizleri organik kalay bileşikleri türlerinin konsantrasyonlarının genel olarak aşağı Ren'e doğru artış gösterdiğini ortaya koymuştur.

Quevauviller ve ark. (1994), Archacon limanından sediment core ile alınmış örneklerin bütiltin konsantrasyonlarını ölçmüşlerdir. Burada TBT'in maksimum konsantrasyona örnek yüzeylerinden ortalama 15 cm aşağıda ulaştığını ve yukarıda kalan 15 cm içerisinde konsantrasyonun (çok az miktarda) azalarak yüzeyden tabana doğru artış gösterdiğini buldu. Bu sonuçlar, TBT'in çok uzun süreler içerisinde dahi sediment kolonunda korunabildiğini göstermektedir. TBT'in su kolonu içerisinde günler veya haftalarla ifade edilebilen yarılanma ömrü sediment içerisinde yıllarla ifade edilir.

De Mora ve Pelletier (1997), sediment içerisindeki TBT'in yıkım hız aralığının 1.8 ve 3.8 arasında olduğu sonucuna varmış, Sarradin (1993) ve Waldock ve ark. (1990) yarı ömürlerinin 5a'nın üzerinde olduğunu rapor etmişlerdir.

Bu nedenlerle organik kalay bileşiklerinin dayanıklılığı üzerine artan ilgi ve tartışmaların konusu, bu bileşiklerin taşınma kinetikleri ve sedimentten olası salınımları olmaktadır. Organik kalay bileşikleri türlerinin askıdaki katı madde veya sediment üzerindeki varlıkları, sedimentten veya süzerek beslenen organizmalar için bu bileşikleri bulunabilir kılar. Sucul sistem için diğer bir tehlike ise yeniden askı hale geçen sediment kaynaklı olası kirliliktir. Partiküllerin yeniden askı hale geçmesi ve kirleticilerin yer değiştirmesi; dibin taranması, girdaplanma veya yaşamsal aktiviteler sırasında olan desorbsiyon kaynaklı olabilir. Sedimentte kısmen yüksek miktarlarda organik kalay bileşiği kirliliğinin olduğu göz önüne alınarak yer değiştirme süreci hakkındaki bilgilerimizi iyileştirmemiz önem kazanmaktadır. Örneğin, Archacon körfezi (Fransa)'nde sediment içerisinde hala 1.2 ton TBT'in kalay olarak saklandığı hesaplanmıştır (Sarrandin, 1993).

2.8.3. Organizmalarda organik kalay bileşikleri

Akdeniz'den alınan pek çok su örneğinde organik kalay bileşikleri konsantrasyonları 1987'de İngiltere'de belirlenmiş çevre kalite standardı olan 2 ng TBT l⁻¹'i aştığı görülmüştür. Organik kalay bileşikleri kirliliğinin en yaygın zararlı etkisi dişi deniz salyangozlarında erkek üreme organının superpoze olması anlamına gelen imposex olayıdır. İmposex, genellikle yetişkin dişi deniz salyangozlarında sudaki TBT konsantrasyonları yaklaşık 1 ng l⁻¹'e ulaştığında görülmeye başlandığı kabul edilir. Laboratuvar çalışmalarının sonuçları aynı zamanda bu etkilerin aynı konsantrasyonlardaki TPT için de geçerli olduğunu ortaya koymuştur (Horiguchi *et. al.*, 1997). İmposex, üreme başarısızlığını artırır ve sonuçta popülasyonun azalmasına neden olur. Deniz salyangozlarındaki TBT biyoakümülyasyon seviyelerinin doğal çevrelerindeki organik kalay bileşikleri konsantrasyonundan 1000 kat daha fazla olduğu ortaya konmuştur (Gibbs ve Bryan, 1996). Almanya'nın Kuzey denizi bölgesinde yaşayan deniz salyangozu popülasyonu yüksek TBT konsantrasyonları sonucu tükenmiştir. TBT kirliliği ve soyların tükenmesi arasındaki bağlantı, yoğun yatçılık ve gemicilik aktivitelerine yakın bulunan ve bunlarla bağlantılı olarak canlı dokularında kalay konsantrasyonları belirlenmiş imposex görülen deniz salyangozlarıyla kanıtlanmıştır. Üremeye engel teşkil eden dişilerin hermafrodit bireyler haline dönüşmesi sadece kıyı bölgeleriyle sınırlı kalmamakta bununla birlikte ayrıca kıyıda uzakta yaşayan popülasyonları da etkilemektedir. Dünya çevresinde yaşayan 100 kadar deniz salyangozu türü bu durumdan etkilenmiştir. TBT kirliliği doğal

süreç içerisinde gelişen larval döngüyü de etkileyebilir ve sonuç olarak popülasyon yenilenmesi başarısızlığa uğrar (Horiguchi *et. al.*, 1997).

Sucul omurgasızlarda yüksek konsantrasyonlarda toksik organik kalay bileşikleri bulunmasına karşın, organik kalay bileşiklerini aldıkları besinleri sindirmeleri sonucu bu kirleticilere maruz kalabilen yüksek tropik omurgalı predatörlerdeki akümülyasyon ve toksik etkileri hakkında çok az şey bilinmektedir. Kuzey Pasifik okyanusunun batısındaki Bengal körfezi'nde ve Japon kıyı sularında balınlar (Iwata *et. al.*, 1994,1995), İtalya ve Birleşik Devletler kıyı sularında şişe burunlu yunuslar (Kannan *et. al.*, 1995), Japonya'daki Stellar deniz aslanları (Kim *et. al.*, 1996), Hindistan'daki Ganj nehir yunusları (Kannan *et. al.*, 1996b), Karadeniz'deki liman domuz balıkları (Madhusree *et. al.*, 1997) ve Kaliforniya kıyı sularındaki deniz tarakları (Kannan *et. al.*, 1998a) üzerine yapılan çalışmalar sonucunda farklı doku ve organlarda belirgin konsantrasyonlarda organik kalay bileşikleri bulunmuştur. Gözlemler sonucu butiltin bileşikleri konsantrasyonlarını vucutları, dokular ve çeşitli organlarında biriken organizmaların listesi çizelge 2.2'de gösterilmiştir. Genel olarak kıyısız türler kendilerine benzer açık deniz sahaları türlerinden yüksek seviyelerde butiltin akümülyasyon oranları sergilerler.

Bütiltin türleri hayvanların karaciğer, yağtabakaları ve kaslarında yoğunlaşma eğilimi gösterirler. Japonya'daki Seto adası denizindeki yüzgeçsiz domuz balıklarında hepatik Σbutiltin konsantrasyonları (toplam TBT, MBT ve DBT) yüksek seviyelerde

(10.000 ng g⁻¹) bulundu (Tanabe *et. al.*, 1998). Japonya'nın kıyı bölgelerine yakın yaşayan balinaların hepatik Σ butiltin konsantrasyonları öncelikli baskın organik kalay bileşiği DBT olmak üzere sınırları 110–5200 ng g⁻¹ wet wt arasında değişecek şekilde bulundu. Tanabe ve ark. (1998), kalkınmış ülkelerin kıyı kesimlerinden toplanan memelilerde tespit edilen total hepatik butiltin seviyelerindeki (toplam butiltinin % 55–75) MBT ve DBT oranları farklarını geliştirmekte olan bölgelerden elde edilenlerle karşılaştırarak ortaya koydu (toplam butiltinin % 33–57). Kalkınmış ülkelerdeki yüksek MBT/ Σ BT ve DBT/ Σ BT oranları, bu ajanların büyük ihtimalle klorine edilmiş polimerlerin stabilize edilmesi amacıyla kullanılmasından kaynaklı olabileceğini ve bunun önemli bir girdi kaynağı olduğunu göstermiştir.

Takahashi ve ark. (1997) Japonya'daki Suruga körfezinden derin deniz organizmalarının çeşitli dokularında butiltin konsantrasyonlarının 21 ile 980 ng g⁻¹ wet wt arasında değiştiğini tespit etti. Yapılan bu çalışmada bulunan sonuçlar insanların endüstriyel aktiviteleri ile kuvvetli bir şekilde etkilenmiş Tokyo körfezinin kıyısız sularında yaşayan organizmalarla karşılaştırılabilir nitelikteydi. Bu karşılaştırma sonucunda TBT kirliliğinin sadece sığ sulardaki yaşamı etkilemediğini kanıtlandı. Yukarıda deniz memelileri için bahsedilen butiltin değerlerinin aksine, TBT pek çok derin deniz canlısı için pre-dominant butiltin bileşenidir. Bu organizmaların TBT'yi biyolojik olarak parçalama yetenekler çok sınırlıdır. TBT'in derin deniz ekosistemlerinde öncelikli baskın organik kalay bileşiği olarak gözlenmesinin diğer nedenleri TBT yıkımının sınırlanması ile sonuçlanan düşük sıcaklıklar, daha az güneş ışığı

geçirgenliği ve fitoplankton biyomass azlığı olarak gösterilebilir (Takashi *et. al.*, 1996).

Bununla birlikte, organik kalay bileşikleri kirliliğinden yalnızca sucul yaşam etkilenmez. Besin zincirinin üst basamakları içerisinde yer alan kuşlar yüksek seviyelerde bu bileşenlerden etkilenirler ve çevresel kirliliğin izlenmesinde biyoindikatör olarak düşünülebilirler (Thompson *et. al.*, 1990). Vahşi kuşlar ve bunların doğal besin kaynaklarındaki organik kalay bileşikleri konsantrasyonları üzerine yapılan karşılaştırmalı çalışmalar sindirim sırasında organik kalay bileşikleri konsantrasyonları artışı hakkında bilgiler verir. Japonya’da Biwa gölünde yaşayan karabatakların bütün vücutları temel alınarak bütülin konsantrasyonları (42–160 ng g⁻¹ wet wt), bu kuşların balık sindirme (10–55 ng g⁻¹ wet wt) kaynaklı kirlenmesi ile karşılaştırılmış ve biyomagnifikasyon faktörlerinin 1,1–4,1 arasında değiştii hesaplanmıştır (Guruge *et. al.*, 1996). TBT konsantrasyonlarının kuşlardaki varlığı ile ilgili sınırlı bilgiler olmasına karşı yaygın kontaminasyon kanıtları elde edilmiştir. TBT ve onun dekompozisyon ürünleri olan MBT ve DBT’nin, farklı su kuşu türlerinin tüylerinde, kaslarında, karaciğerlerinde ve böbreklerinde birikim yaptii bulunmuştur (Kannan *et. al.*, 1998b). 1989–1992 arasında İngiliz Kolombiya’sının batı sahillerindeki çeşitli marina ve limanlardan toplanan deniz ördeklerinin karaciğerlerindeki bütülin bileşeni konsantrasyonları sınır aralığının 28–1100 ng g⁻¹ wet wt arasında olduğu görülmüştür (Kannan *et. al.*, 1998b). En ilginç sonuç, yumuşakçalarla beslenen (mollusc–feeding) deniz ördeklerinin balıklar, küçük memeliler veya diğer küçük kuşlar üzerinden beslenen predatör kuşlardan daha

yüksek konsantrasyonlarda organik kalay bileşiği akümüle etmesi olmuştur. Kuşlarla ilişki halinde olan deniz memelilerinden elde edilen düşük MBT/TBT ve DBT/TBT oranları memelilerin TBT'yi parçalama ve boşaltımda kuşlara oranla daha az verimli olduklarını göstermektedir (Iwata *et. al.*, 1997). Guruge ve ark. (2001) bazı karabatak türlerinin tüylerinde diğer hayvan doku ve organlarına oranla daha yüksek butiltin konsantrasyonları bulmuştur. Araştırmacılar, bu karabatakların vücutlarındaki TBT konsantrasyonlarının neredeyse çeyreğinin tüy dökme döngüsü sonucunda dışa atıldığı kanaatine varmışlardır. Sonuçta tüyler ve tüy dökme olayı, kuşlardaki doğal detoksifikasyonda önemli bir rol oynuyormuş gibi gözükmektedir.

Sucul organizmalarda organik kalay bileşiklerinin akümüasyonu ile alakalı çok sayıda izleme çalışması verisi bulunmasına karşın karasal memelilerdeki kontaminasyonla ilgili pek bir çalışma yapılmamıştır. Takahashi ve ark. (1999), rakunlar (*Nycterus procyonides*) gibi bazı karasal memelilerin karaciğerlerindeki butiltin konsantrasyonlarını analiz etmiş ve MBT (9–120 ng g⁻¹ wet wt), DBT (8–280 ng g⁻¹ wet wt) ve TBT (3–10 ng g⁻¹ wet wt) olarak bulmuşlardır.

2.8.4. Organik kalay bileşiklerinin insan sağlığı üzerine etkileri

Yaygın kullanımları, çok sayıda ve farklı şekillerdeki kaynaklardan doğal ortama girebildikleri, canlı vücudunda birikebilirlikleri, besin zincirinde üst basamaklara taşınabilir oldukları, toksisitelerinin

Çizelge 2.2. Dünyanın çeşitli bölgelerinde liman ve marinalardan toplanan canlıların doku ve organlarında tespit edilmiş organik kalay bileşiklerinin miktarları (Ladislao, 2008).

Örnekleme Bölgesi	Türler	Yıl	Organ Kalay Bileşiklerinin Seviyeleri			Referans
			MBT	DBT	TBT	

Amerikan Liman ve Marinaları

Kanada sahili	Midye	1995	□d.l.-708	□d.l.-1062	20-1198	Chau <i>et al.</i> (1997)
San Lawrence Nehiri	Midye	1996	□d.l.-525	□d.l.-842	□1440	Regoli <i>et al.</i> (1999)

Asya Okyanus Limanları ve Marinaları

Kore Kıyıları	Bivalve	1997-1998	□d.l.-461	23-699	16-1610	Shim <i>et al.</i> (2005)
Hong Kong Kıyı Şeridi	İstiridye	2004	0.8-2.9	0.8-3.1	0.8-11	Leung <i>et al.</i> (2006)
Kyoto Sahilleri	Midye	2005	□d.l.-336	□d.l.-197	□d.l.-18	Chandrinou <i>et al.</i> (2006)

Avrupa Liman ve Marinaları

Portekiz Kıyıları	Balık	1999-2000	□d.l.-151	□d.l.-366	11-789	Üveges <i>et al.</i> (2007)
						Barroso <i>et al.</i> (2004)

Ege Denizi	Bivalve	2001–2003	0.4–12.9	7.6–441	□d.1.–109	Gomez <i>et al.</i> (2006)
İspanya' nın kuzey batı sahilleri	İstiridye	1999	1.4–4.7	10–345	74–193	Albalat <i>et al.</i> (2002)
Baltık Denizi	Midye	1998	7.9–41	1.4–24	2.2–39	

yüksekliği ve dayanıklılıklarından dolayı organik kalay bileşiklerinin insan vücudu üzerindeki etkilerinin araştırılması gerekliliği doğmuştur. İnsanlardaki kontaminasyon seviyeleri ve organik kalay bileşiklerinin neden olduğu toksik etkiler günümüze kadar çok iyi kayıt altına alınmamıştır.

İnsan doku ve organlarındaki organik kalay bileşiklerinin akümülyasyon oranları ile ilgili az sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda organik kalay bileşikleri ile temasta önemli 2 ayrı yol ön plana çıkmaktadır. Bunlar, kirlenmiş besin maddesinin sindirimi kökenli veya organik kalay bileşikleri içeren günlük kullanım araç ve gereçlerinden kaynaklı indirekt maruz kalmalar olarak sıralanabilir. Kıyosal alanlardan ve göllerden toplanmış balık, midye ve yengeç gibi deniz ürünleri farklı miktarlarda bütülin bileşikleri içerir ve insanlar besin zincirinin en tepesinde olduklarından tehlikededirler.

Çalışmalar PVC ve benzeri materyallerden organik kalay bileşikleri sızıntılarının yiyecek ve içeceklerin kontamine olmasıyla sonuçlandığını göstermiştir. Tüm Kanada'dan toplanmış farklı markalardan şaraplarda MBT ($1.7-20 \mu\text{g l}^{-1}$), DBT ($0.3-160 \mu\text{g l}^{-1}$) ve TBT ($0.8-1.6 \mu\text{g l}^{-1}$) tespit edilmiştir (Forsyth *et. al.*, 1992b). Bu kirleticilerin düşük fakat tespit edilebilir nitelikteki miktarları meyve sularında da belirlenmiştir (Forsyth *et. al.*, 1992a). Forsyth ve Jay (1997), klorine edilmiş polyvinilkloridden (PVC) yapılmış içme suyu borularından $13.4 \text{ ng (Sn) l}^{-1}$ MBT ve $100.4 \text{ ng (Sn) l}^{-1}$ DBT'nin suya sızdığını buldu. Organik kalay bileşiklerinin ayrışma seviyeleri ısıtılmış ($65 \text{ }^\circ\text{C}$) içme suyunda artmıştır. Tekrarlanan

20 ayrıştırma denemesinden sonra bütülin türleri hala tespit edilebildiğinden CPVC su sistemlerinin kurulduktan sonra bir süre içme suyunu kontamine ettiği sonucuna varılmıştır. Sadiki ve Williams (1999), PVC boruları ile dağıtılan Kanada içme suyunu analiz etmişlerdir. Sonuçlar yeni döşenmiş PVC borularla beslenen evlerden ve ticari binalardan alınmış bazı içme suyu örneklerinde organik kalay bileşikleri varlığına işaret etmiştir. Kirlilik seviyesi aralığı MMT 291 ng (Sn) l⁻¹'e, DMT 49.1 ng (Sn) l⁻¹'e, MBT 28.5 ng (Sn) l⁻¹'e ve DBT ise 52.3 ng (Sn) l⁻¹ değerlerine kadardı.

Bebek bezlerinin dış kısımları, hijyenik kağıt peçeteler, farklı marka ve tipte plastik eldivenler, selofan bantlar, süngerler ve pişirme kağıtları gibi pek çok günlük kullanılan eşya $\mu\text{g g}^{-1}$ cinsinden pek çok organik kalay bileşiği türünü içeren poliüretan, plastik polimerler ve silikondan yapılmıştır (Takahashi *et. al.*, 1999). Örneğin, silikonlu pişirme kağıtları kullanılarak pişirilmiş bazı kurabiyelerde konsantrasyonlar MBT için $260 \mu\text{g g}^{-1}$ a, DBT için $720 \mu\text{g g}^{-1}$ a ve TBT için $15 \mu\text{g g}^{-1}$ a kadar olduğu bulundu (Takahashi *et. al.*, 1999). Dibütülin türevleri hindi ve kümes hayvanları ürünlerinde antihelmintik ve kokkidostat olarak kullanılırlar. Bunun sonucu olarak tedavi görmüş hindilerin karaciğerlerinde DBT miktarının $\square 0.2$ ve $6 \mu\text{g g}^{-1}$ wet wt arasında olduğu bulundu (Kannan *et. al.*, 1999 ve bu konudaki referanslar.). Organik kalay bileşikleriyle insanların diğer bir olası etkileşimi bu kimyasalların gaz ya da sıvı hallerinin yumuşatıcı olarak tekstil sektöründe kullanılmasıdır. Yukarıda sözü geçen kaynakların kontaminasyon seviyeleri düşük dahi olsa göz ardı edilemezler.

Japonların günlük gıdalarından TBT alım değerlerinin 2,2–6,9 µg arasında olduğu hesaplanmıştır (Tsuda *et. al.*, 1995). Dünya çapında etkin kabul edilebilir günlük alın (Acceptable daily intake, ADI) değerleri bulunmamaktadır.

İnsan dokusundan şimdiye kadar alınan organik kalay bileşikleri konsantrasyon verileri çok nadirdir. Takahashi ve ark. (1999), Japonların karaciğerlerindeki MBT, DBT ve TBT miktarlarının sırasıyla 14–22 ng g⁻¹ wet wt, 45–78 ng g⁻¹ wet wt ve □ 2 ng g⁻¹ wet wt aralıklarında olduğu ortaya koymuşlardır. Kannan ve Falandysz (1997), Gdanski (Polonya)'de insanların karaciğerlerindeki toplam bütülin (MBT+DBT+TBT) içeriğinin 2,4–11 ng g⁻¹ wet wt olduğunu rapor etmişlerdir. İnsan kanının bütülin içerdiğine dair ilk sonuç Kannan ve ark. (1999) tarafından sunuldu. Kanda ortalama konsantrasyonlar 8,7 ng ml⁻¹ MBT, 4,3 ng ml⁻¹ DBT ve 4,6 ng ml⁻¹ TBT idi. Cinsiyetler arasındaki bütülin konsantrasyonları farklılıklarına ilişkin belirgin bir bulgu bulunamamıştır.

2.9. Toksikite

Organik kalay bileşiklerinin çeşitli canlılar üzerindeki toksisiteyi iyi araştırılmıştır (Fent, 1996). 1970'ler boyunca yapılan pek çok çalışma göstermiştir ki TBT çok geniş sayıdaki sucul organizmalar üzerinde çok toksiktir (Blaber, 1970; Smith, 1981). TBT hücrede, mitokondrinin fonksiyonlarını bozarak etkisini gösterirken DBT, daha az toksiktir ve etkileri mitokondrinin O₂ absorpsiyonunu bloklamaktır. Bunlarla beraber

MBT'nin memeliler üzerinde açıkça ifade edilebilen bir toksik etkisi bulunmamaktadır (Hongxia *et. al.*, 1998; Selwyn, 1989). Bunun sonucu olarak organik kalay bileşiklerinin toksisiteleri üzerine pek çok çalışma TBT'e odaklanmıştır. TBT'in pek çok denizel organizmada büyümeyi, gelişmeyi, üremeyi ve hayatta kalma fonksiyonunu bozmaya neden olduğu gösterilmiştir (Beaumont ve Budd, 1984; Haggera *et. al.*, 2005).

Deniz omurgasızlarının embriyonik ve larval safhaları toksikantlara yetişkinlere oranla daha az toleranslıdır ve bu nedenle deniz suyu ve sedimentin biyolojik kalitesinin belirlenmesinde kullanılırlar. Balık larvaları TBT'e karşı çok duyarlıdırlar ve genellikle 0,05 ng ml⁻¹ sınırında tepki göstermeye başlarlar (Fent, 1996). TBT'in aşırı toksisitesi sucul organizmaların erken safhalarında gözlenmiş olmasına karşın TBT'in alım ve eliminasyon kinetiği veya farklılığı kaynaklı değişimlerin juvenillerin hassasiyetini arttırdığı yönünde açık bir bilgi henüz bulunmamıştır (Meador ve Rice, 2001). Örneğin; acısu zooplanktonu *Eurytemora affinis* için 48 ve 72 saatlik öldürücü konsantrasyonlar (LC50; Test popülasyonunun % 50'sinin ölümüne neden olan en düşük konsantrasyon) sırasıyla 2200 ve 600 ng l⁻¹'dir (Hall *et. al.*, 1988). Canlı kalan *Eurytemora affinis* neonatları (genç bireyler) 200 ng l⁻¹ konsantrasyonunda uygulanan 13 günlük kronik denemenin 6. Gününde belirgin bir biçimde bünyelerindeki TBT miktarını 100 ng l⁻¹ kadar azaltmışlar, buna karşın diğer bir 13 günlük kronik testte 12.5–100 ng l⁻¹ aralığında değişen TBT konsantrasyonlarında herhangi bir belirgin olumsuz etki rapor edilmemiştir (Hall *et. al.*, 1988). Ek olarak, 6550–9250 ng l⁻¹ arasında konsantrasyonlu TBT diğer balık larvaları, genç

yetişkinler ve yetiştiriciler için bulunan etkilenme konsantrasyon aralığı 20.000–23.400 ng l⁻¹ (Bushorg *et. al.*, 1988) iken golyan balığının (*Phoxinus phoxinus*) larvalarının 96 saat içerisinde ölümüne neden olmuştur (Fent, 1991). Veligerler (yumurtadan yeni çıkmış larvalar), bütün deneme boyunca larvaların hayatta kalma olasılıkları üzerinde hayli etkili olan statik koşullar altında (17±1°C, ve 33±1 psu) (p < 0.001) 0.9, 1.4, 1.9, 2.8, 3.8, 4.7, 5.6 µg l⁻¹ gibi düşük TBT–Sn konsantrasyonlarına 96 saat boyunca maruz bırakılmışlardır ve 24 saatte 4.87 µg l⁻¹ olan LC₅₀ 96'ncı saatte 1.78 µg l⁻¹'e düşmüştür (Sousa *et. al.*, 2005). Diğer bir evre ilişkili akut toksisite çalışması çipura (*Sparus aurata*) üzerine yapılmıştır. Döllenen yumurta ve larvaların 24 saat sonundaki LC₅₀ değerleri arasındaki duyarlılık farklarının erken yumurta gelişim safhasında toksik maddeler karşı artan hassasiyetten kaynaklandığı bulunmuştur (Weis *et. al.*, 1987). Ek olarak, *Paracentrotus lividus* (*Echinodermata, Echinoidea*; 20°C'da 48 saat inkübasyon), *Ciona intetinalis* (*Chordata, Ascidiacea*; 20°C' da 24 saat inkübasyon)'de döllenmeden larval safhaya kadar olan embriyonik oluşum başarısı ve *Maja squinado* ve *Palaemon serratus* (*Arthropoda, Crustacea*) 24 ve 48 saat içerisindeki larval ölümleri araştırılmıştır. EC₅₀ değerleri *P. lividus* için 0.309 µg l⁻¹ ve *C. intetinalis* için 7.1 µg l⁻¹ ve *P. serratus* için LC₅₀ değeri 22.3 µg l⁻¹ (24sa) ve 17.52 µg l⁻¹ (48 sa) olduğu ortaya konulmuştur (Bellas *et. al.*, 2005 a,b). TBT ayrıca erişkin yaşam safhaları için de hayli toksik olduğunu kanıtlamıştır (Haggera *et. al.*, 2005). Örneğin; test balığı olan *Tilapia* ile yapılmış olan bir 96 saatlik akut ve iki biyokonsantrasyon testi (150 gün için 500 ng l⁻¹ TBT) TBT'nin *Tilapia* için çok toksik olduğunu ortaya koymuş 96sa LC₅₀ değeri

3800 ng l⁻¹ olarak bulunmuştur (Hongxia *et. al.*, 1998). Bu çalışmanın sonunda *Tilapia*'nın TBT'yi daha az toksik etkilere sahip olan DBT'ye ve çok az miktarlarda da MBT'e parçalayabildiği gibi ilginç bir gözlemde yapılmıştır (Hongxia *et. al.*, 1998).

Çizelge 2.3. TBT'in bazı konsantrasyon aralıklarında çeşitli sucul organizmalar üzerinde ortaya koyduğu kronik etkiler (Alzieu, 1989).

1 < ng l ⁻¹	Gastropodlarda İmposex görülür,
1 ng l ⁻¹	Fito ve zooplanktonda üreme bozuklukları,
< 2 ng l ⁻¹	İstridyede (<i>C. gigas</i>) kalsifikasyon anormallikleri
20 ng l ⁻¹	İstridyede (<i>C. gigas</i>) üreme bozuklukları,
1 – 10 ng l ⁻¹	Balıklarda üreme bozuklukları,
1 – 100 ng l ⁻¹	Balıklarda davranış bozuklukları,
< 500 ng l ⁻¹	Midyelerde üreme bozuklukları,

TBT'in toksisitesinin hesaplanmasında pek çok farklı değer göz önüne alınmıştır. Örneğin; kaya midyesi (*Thais clavigera*), disk deniz kulağı (*Haliotis discus*) ve dev deniz kulağı (*Haliotis madaka*) larvaları üzerine yapılmış olan akut TBT toksisite testleri laya midyesi larvası için LC₅₀ değerlerinin (en düşük konsantrasyonlar temel alınarak) 8400 ng l⁻¹ (24 sa) ve 5600 ng l⁻¹ (48 sa), disk deniz kulağı için 48 saatlik LC₅₀ değerinin 5400 ng l⁻¹ ve dev deniz kulağı için LC₅₀ değerlerinin 3900 ng l⁻¹ (24 sa) ve 1200 ng l⁻¹ (48 sa) olduğunu göstermiştir (Horiguchi *et. al.*, 1998). Bu denemeler boyunca TBT'in yüzme davranışları üzerindeki olumsuz etkileri ve hücre zarlarının incilmesi ile sillerde ortaya çıkan düzensiz hareket eğilimine bakıldı hatta LC₅₀ değerlerinden daha düşük konsantrasyonlarda bile larvanın kabuğundan çıktığı gözlemlendi. Sonuçta canlıların, TBT'e maruz kalma sonucu ortaya çıkan büyüme sürecindeki bozukluklarına ölümden daha fazla hassasiyet gösterdikleri kanısına varılmıştır (Meador ve Rice, 2001).

Diğer çalışmalar pek çok denizel organizma üzerinde TBT'in toksik etkisini araştırmış ve farklı türler ve cinsiyetlerde oluşan toksik etki değişimlerini karşılaştırmışlardır. Genel olarak yüksek oranda alım yapan ve düşük oranda metabolik dönüştürme ve elemine yeteneğine sahip olan türler diğerlerine oranla yüksek biyoakümülyasyon değerleri ortaya koyarlar.

2.10. Yasal Düzenlemeler

1976'da bilim adamları Arcachon (Fransa) körfezindeki Pasifik istiridyelerinin juvenillerinin kabuklarında normal olmayan bir kalınlaşma buldular. Fransa'da Arcachon körfezinde 70'lerin sonu 80'lerin başında istiridye endüstrisinin çökmesiyle birlikte antifouling boyalardan salınan TBT'in kullanımının hedef dışı organizmalar üzerindeki ters etkilerinden ilk kez şüphelenildi (Alzieu *et. al.*, 1991). Alzieu ve ark.,(1989), deniz suyu içerisindeki TBT konsantrasyonları ve bu körfezde gözlenen istiridye kabuklarındaki anormallik sıklığının arasında belirgin bir ilişki olduğunu ortaya koydu. Yapılan araştırmalar ile TBT'in zararlı etkilerinin ortaya konması bu konuda yasal düzenlemeler getirilmesini zorunlu kılmıştı. Fransız otoriteleri hemen harekete geçtiler ve Şubat 1982'de 25 m'den kısa deniz taşıtlarında TBT içerikli boyaların kullanımını düzenlemiştir. İngiltere hükümeti 1985' de küçük teknelerde TBT bazlı antifouling boyaların uygulanmasını yasaklamış ve 1989' da birkaç önemli ticari yumuşakça türünün öldürücü konsantrasyonlarını (LC₅₀) temel alarak, TBT için çevresel kalite hedef konsantrasyonunu (Environmental Quality Target Concentration, EQTC) 20 ng l⁻¹ olarak belirlemiştir. Etkenin yüksek toksisitesi göz önüne alınarak çevresel korumanın başarısı için bu faktör sadece 1 yıl sonra 10'a düşürülmüştür. 1988'de problem Uluslararası Denizcilik Örgütü (IMO–International Maritime Organization)'nün Deniz Çevresi Koruma Komitesi'ne (Marine Environment Protection Committee–MEPC) getirilmiştir. Kanada hükümeti 1989'da Kanada Pestisid Ürünleri Kontrol Hareketi adı altında TBT kullanımını sınırlandırmış ve antifouling boyalar için maksimum günlük salınım oranını gövde yüzeylerinde 4µg TBT cm⁻¹ olacak şekilde belirlemiştir. Japonya'da antifouling kaplama

olarak botlarda ve aquakültür ağlarında TBT kullanımına 1990'da sınırlama getirilmiştir, fakat uzak okyanus ve derin deniz balıkçı gemilerinde TBT hala bir antifouling etkeni olarak kullanılmaktadır (Takahashi *et. al.*, 1997). Avusturya, İsveç ve İsviçre TBT içerikli boyaların kullanımını tamamen yasaklamışlardır. Toplam uzunluğu 25m'den büyük olan alüminyum tekneler genellikle sınırlamaların dışında kalmıştır çünkü alternatif antifouling ajanların (Cu) uygulanmaları ağır korozyona neden olmaktadır ki bu gibi nedenlerle pek çok ülkede var olan kurallarda bazı istisnalar bulunmaktadır. Konuyla ilgili incelemeler sonunda Kasım 1999'da IMO, bir meclis kararı kabul ederek tüm dünyada kanuni bağlayıcılığı olan ve gemilerde kullanılan antifouling sistemlerinin zararlı etkilerini hedef alan bir sistem oluşturma kararı aldı. Karar, gemilerdeki antifouling sistemlerinde bulunan doğaya zararlı TBT uygulanmasının 1 Ocak 2003'den itibaren yasaklanmasını ve 1 Ocak 2008'den itibaren de tamamen yasaklanmasını içermektedir (CO, 2002; IMO, 2001). Konferansta da kabul edilen konvansiyonun Ek'i, 1 Ocak 2003 tarihinden itibaren, tüm gemilere, doğaya zararlı TBT içeren antifouling boyaları bir daha uygulamama yasağı getirmektedir.

Son düzenlenen IMO konvansiyonu, gemilerde kullanılan antifouling boyaların içinde TBT bulunmasını yasaklamakta ve antifouling sistem boyalar içinde bulunma riski olan diğer zararlı maddelerin de ileride olası kullanımlarını engellemektedir.

Ocak 2008 tarihinden (yürürlüğe giriş tarihi) itibaren de gemiler;

- a.) Bu tür ürünleri teknelerinde veya dış yüzeylerinde veya parçalarında bulundurmayacaklar veya;
- b.) Alt yüzeyde bulunan konvansiyona uyumsuz antifouling sistemleri ile bir bileşim oluşturarak bu birleşimin çözünerek denize karışmasına yol açacak başka yüzey kaplama malzemeleri bulunduramayacaklardır.

Bu maddeler tüm gemilere uygulanacaktır. (MODU, FSU, FPSO la dahil). Konvansiyonun 12. maddesine göre, gemiler gittikleri limanlarda konvansiyona uyumlarının denetlenmesi için denetime tabi olacaklardır. Ancak, muhtemel uyumsuzlukların tespiti sırasında yapılan incelemeler yüzünden haksız yere bir gecikmeye veya tutulmaya maruz kalan gemi ilgililerinin zararlarını tazmin yolları açık olacaktır. Avrupa Komisyonu da TBT içeren boyalarının kullanımına, Avrupa Birliği' ne kayıtlı gemileri kapsayacak biçimde Ocak 2003'ten itibaren geçerli olmak üzere yasak getirmiştir. Ayrıca komisyon, TBT kaplamalarının kullanıldığı tüm gemilere, yabancı gemiler de dahil olmak üzere 2008'den itibaren yasak koymuştur. Böylece AB, IMO tarafından başlatılan TBT'e karşı harekete etkin bir şekilde katılmış olmaktadır. Avrupa parlamenterler komisyonu daha sonra 20 Kasım 2002 tarihli 2455/2001/EC sayılı kararına göre konusu zararlı atıkların su içerisindeki emisyonlarının, boşaltılmasının ve kayıplarının durdurulması olan suya yaklaşım politikalarını iyileştirme yönergesinde (2000/60/EC), TBT bileşenlerini de içeren 11 öncelikli zararlı maddeyi tanımlamıştır. Ek olarak Avrupa Parlamenterler Komisyonunun 5 Mart 2004 tarihli 415/2004/EC sayılı kararı 14 Nisan

2003'de organik kalay bileşiklerinin gemiler üzerinde kullanımının yasaklanması için çıkarılmış olan 782/2003 sayılı düzenlemesini iyileştirmiştir.

Organik kalay bileşiklerinin antifouling boyalar olarak kullanılması üzerine olan yasal sınırlamaları takiben yüzey sularındaki TBT konsantrasyonları üzerine izleme çalışmaları yapılmıştır. Pek çok izleme data serisi organik kalay bileşikleri konsantrasyonlarının analitik belirleme limitlerinde gözle görülür bir azalma olduğunu göstermektedir. Batley ve ark. (1992), TBT bazlı antifouling boyaları Avustralya'da yasaklandıktan sonra Sidney kaya istiridyeleri (*Crassostrea commercialis*) üzerinde çalışmışlardır. Yasaktan sonra, daha önceden gözlenmiş olan büyüme yavaşlığı ve kabuktaki anormallikler yok olmuştu ve sağlıklı istiridyelerin içerdiği TBT konsantrasyonları belirlenme limiti olan $0.2 \mu\text{g (Sn) kg}^{-1}$ 'e yakındı. Becker–Van Slooten ve Tarradellas (1995), 1 Temmuz 1988'de yürürlüğe giren ve TBT içerikli antifouling boyaların satışını yasaklayan kanun düzenlemesinden sonra 4 İsviçre tatlı su ekosisteminde 4 yıldan fazla bir süre TBT konsantrasyonlarını belirledi. Su ve sediment örnekleri ile biomarker olarak kullandıkları çizgili kas dokularında TBT tespit ettiler. Diğer ülkeler genellikle boyaların kullanımını 25 m'den küçük teknelerle sınırlandırırken İsviçre'de hiçbir denizel ekosistem bulunmamasına karşın bu boyaların satışı tamamı ile yasaklanmıştır (Dalley, 1989). Bu 4 yıl boyunca elde edilen data yüzey sularındaki TBT konsantrasyonlarında azalma olduğunu gösterirken sediment ya da çizgili kas dokusu örneklerindeki konsantrasyonlarda belirgin bir azalma bulunmamaktadır.

3. LİTERATÜR BİLDİRİŞLERİ

Ceulemans ve ark., 1997 yılında Belçika'da çeşitli liman, çekek yeri ve kuru havuzlardan alınan farklı sediment örneklerini iyonik organik kalay bileşiklerinin Tropon kompleksleşmesini takiben, Ksanetil Asetat karışımına ekstrakte edilmesi ve NaBet₄ türevlendirmesi metodunu kullanarak analiz etmişlerdir. Butiltin bileşikleri analiz edilen tüm örneklerde mg/kg seviyelerinde tespit edilmiştir. Bu metot daha sonra örneklere de başarı ile uygulanmış ve alınan sonuçlar mg/kg cinsinden bulunmuştur (Ceulemans *et. al.*, 1998).

Mora ve ark., 2003 yılında Umman Körfezi ve Suveyş Kanalı'nda çeşitli istasyonlardan sediment ve biota örnekleri almışlardır. Bu çalışmanın sonucunda Dukhan (Katar), BAPCO Endüstri Kompleksi ve Askar (Bahreyn) ve Hilf, Raysut Liman Alanı (Umman)'ndan alınan örneklerin ng. Sn/kg. cinsinden organik kalay bileşikleriyle kontamine olduğu belirlenmiştir. İstiridyelerde balıklara oranla daha yüksek konsantrasyonlarda daha fazla total butiltin bileşiklerine rastlanmıştır.

Sonuçta organik kalay bileşiklerinin çevresel seviyeleri global standartlarla karşılaştırıldığında düşük olarak belirlenmiş ve insan sağlığı açısından herhangi bir problem oluşturmadığı kanısına varılmıştır (Mora *et. al.*, 2003).

Diez ve ark., Nisan 1999 ve Mayıs 2000 yılları arasında yaptıkları çalışmada, organik kalay kirlenmesi konusunu tüm Portekiz kıyı şeridi boyunca 46 farklı deniz ve iç su istasyonundan aldıkları su örneklerinde, 15 farklı halic bölgesi istasyonundan aldıkları sediment örneklerinde ve 13 farklı istasyondan topladıkları midye örneklerinde inceleyerek ortaya koymuşlardır. Yapılan bu çalışma sonucunda nehir sularında bulunan TBT konsantrasyonları 3–30 ng/l (Sn), deniz sedimentinde 4–12 µg/kg (Sn) iken midye dokusundaki konsantrasyon aralığının 2.5–4.90 µg/kg (Sn) olduğu belirlenmiştir. Portekiz kıyı şeridinden alınan sediment ve midye dokusundaki butiltin kirlenmesi daha önce rapor edilmiş seviyelerle uyumlu iken nehir sistemlerine olan girdiler daha çok PVC'lerden sızma ve endüstriyel kaynaklı, bazen de evsel atık kaynaklı olduğunu ortaya konmuşlardır (Diez *et. al.*, 2004).

Buggy ve ark., 2005 yılında Dublin, İrlanda Tolka halic bölgesinde 10 farklı istasyonda 12 aylık dönemde yüzey sedimentini örnekleyerek yaptığı çalışmada TBT'in bölgesel ve mevsimsel değişimini incelemiştir. Sonuç olarak, TBT konsantrasyonları kışın 0.1 ppb., yazın 8,6 ppb. ve ortalama olarak 1,5 ppb. seviyelerinde bulunmuştur (Buggy *et. al.*, 2005).

Ulusal Oşinografi Enstitüsü (Hindistan) (NIO)'nun Mayıs 1999–Temmuz 2000 ve Şubat 2003–Mart 2003 dönemleri arasında 12 farklı

istasyonda yaptıkları çalışmada Mandavi Haliç'inde ve Mormugao Liman Bölgesi'nde su, canlı doku ve sedimentte TBT konsantrasyonlarını belirlemişler ve dünyadaki emsalleriyle karşılaştırmışlardır. Sonuç olarak, bölgenin TBT ile kirletildiği ve yasal düzenlemelerin arttırılması gerektiği ileri sürülmüştür (The National Institute of Oceanography (NIO), 2003).

Tselentis ve ark., 1999 yılında Yunanistan'ın batı kıyısındaki 10 farklı istasyondan aldıkları sediment ve su örnekleri üzerinde yaptıkları çalışmada TBT konsantrasyonlarını belirlemiş, bulunan değerleri dünyanın önde gelen liman bölgelerinden elde edilmiş değerlerle karşılaştırmışlardır. Yapılan bu çalışma sonucunda Yunanistan'ın Pire Limanı'nın ağır kontaminasyonun etkisi altında olduğunu ortaya koymuşlardır (Tselentis *et. al.*, 1999).

Michel ve ark. tarafından 2001 yılında yapılan çalışma, yapılan olumlu yorumlara rağmen, TBT konsantrasyonlarının Korsika kıyıları için hala büyük bir problem oluşturduğunu belirterek, kirlenmenin liman alanları ile sınırlı olmadığını, sahil boyunca uzanarak doğal koruma alanlarını da kapsadığını ortaya koymuştur. Limanlarda 200 ng TBT/l'e kadar ulaşan konsantrasyonun düzenli olarak ada ve anakara arasında sefer yapan gezinti tekneleri ile feribotlar kaynaklı olduğu belirtilmiştir. Scandola Doğal Koruma Bölgesinde dahi konsantrasyonlar etkisiz konsantrasyon (NOEC) olan 1-2 ng TBT/l'nin kat kat üstü olan 7 ng TBT/l olarak bulunmuştur. Bu duruma var olan yasal düzenlemelerdeki yetersizliğin neden olduğu vurgulanmıştır (Michel *et. al.*, 2001).

Ladislao, 2007 yılında yaptığı derleme çalışmasında TBT hakkında yapılan araştırmaları incelemiş, çevresel seviyeleri, toksisitesi ve insan sağlığı üzerindeki etkileri konularına dikkat çekmiştir. TBT bileşiklerinin çok sayıda çevresel örnekte bulunduğunu ortaya koymuştur. Beslenme yoluyla insan vücuduna giren TBT'in en çok kan ve karaciğerde bulunduğunu ifade etmiştir. Bununla birlikte, insanların tükettiği gıdalardaki TBT seviyeleri hakkındaki verilerin çok yetersiz olduğunu ve bu konu hakkında deneysel toksisite, günlük alım, insan sağlığı üzerine potansiyel etkileri ve sürdürülebilir yeni TBT giderici teknolojiler hakkındaki konular üzerine daha çok araştırmalar yapılması gerektiği sonucuna varmıştır (Ladislao, 2008).

Lee ve ark., 2006 yılında yayınlanan çalışmalarında 2001 – 2004 yılları arasında 21 farklı Tayvan Limanı'ndan deniz suyu, sediment ve kıyıya yakın yaşayan balık türlerinden alınan örneklerde tributiltin (TBT) ve trifeniltin (TPT)'in dağılımını etkileyen faktörleri incelemişlerdir. Ana girdi kaynaklarının varlığı ve sınırlı su değişimi oranı sebebiyle iç limanlardaki deniz suyundaki TBT konsantrasyonları dış limanlardakine oranla daha yüksek bulunmuştur. Sedimentte bulunan TBT'in seviyelerini başlıca coğrafik dağılım, su değişim oranları ve gemicilik aktiviteleri etkilemektedir. Su, sediment ve balıklardaki TBT konsantrasyonları arasında belirgin korelasyon görülmemesi balıklar tarafından akümüle edilen TBT'in su ve sedimentten değil besin alımı yoluyla olduğunu göstermektedir. Balık kasındaki ortalama TBT konsantrasyonları, Tolere Edilebilir Ortalama Kalıntı (TARL's) seviyeleri ve TBT'in Ortalama Risk İndisi, Tayvan Liman bölgesi

balıkları için önerilen tüketim değeri olan 1'den yüksek bulunduğundan insan sağlığı açısından potansiyel olarak yüksek risk taşıdığı sonucuna varmışlardır (Lee *et. al.*, 2006).

Hoch, 2000 yılında yaptığı derlemede yaygın endüstriyel uygulamalar sonucunda TBT'in çeşitli ekosistemlere giriş yaptığını ve inorganik kalayın toksik etkisi görülmezken organik kalay bileşiklerinin toksikolojik örneklerinin kompleks bir yapıda olduğunu belirtmiştir. Yapısına ve kalay katyonuna bağlanmış organik grupların sayısına bağlı olarak bazı organik kalay bileşikleri çok düşük konsantrasyonlarda bile farklı organizmalara spesifik toksik etkiler göstermektedir. Bununla birlikte, her bir organik kalay bileşiği için özel belirleme yöntemleri gerekmektedir. Son yıllarda çeşitli çevresel örneklerde bulunan organik kalay bileşiklerinin belirlenmesi için duyarlı analitik teknikler geliştirilmiştir. Yüksek miktarlarda toksik tributiltin ve bazı diğer organik kalay bileşikleri türevleri sadece suda ve sedimentte değil bu bileşiklerce kontamine olmuş çeşitli sucul organizmalar ve memeliler ile kuşların dokularında da bulunmuştur. İnsan kanı ve karaciğeri üzerinde yapılan çalışmalar bazı organik kalay bileşiklerinin türevlerinin konsantrasyonlarının arttığını göstermektedir. Bu çalışmanın sonucunda, pek çok ülkede organik kalay bileşiklerinin kullanımını düzenleyen yasalar olmasına karşın, bu kirleticilerin sucul ve karasal ekosistemler için hala yüksek risk teşkil ettiği kanısına varılmıştır (Hoch, 2001).

Tan'ın Queensland Üniversite'sinde hazırladığı CHEE 4006/7 numaralı tezde, organik kalay bileşiklerinin genel özellikleri, çevresel

akıbetleri, katı ve sıvı fazdaki TBT konsantrasyonlarının belirlenmesinde kullanılan analitik metotlar gibi konular hakkında ayrıntılı bilgi sunmuştur. Yaptığı deneysel çalışmada TBT'in sucul ortamdaki taşınımına etki eden faktörleri belirlemeye çalışmış, özellikle pH üzerinde durmuştur. Belirli oranlarda TBT ile kirletilmiş sediment örneklerini HCl yardımıyla asitlendirmiş ve NaOH yardımıyla da alkalize etmiştir. Yaptığı bu deneysel çalışmanın sonucunda farklı sıcaklık uygulamalarının, pH ve tuzluluk değişimlerinin kalayın sediment içerisindeki taşınımına etki ettiğini belirlemiştir (Tan, 2003).

Okay, Gemi Mühendisleri ve Sanayicileri Sempozyumunda (2004) sunduğu çalışmasında, antifouling madde içeren gemi boyalarının kirletici etkilerini uluslararası kurallar çerçevesinde incelemiştir. Bu çalışmanın sonucunda TBT içeren antifouling maddelerin deniz ekosistemlerine verdiği kalıcı zararlar nedeniyle Uluslararası Denizcilik Organizasyonu (IMO) tarafından kısıtlama ve yasaklamalar getirildiğini bildirmiştir. TBT yerine kullanılmak amacıyla piyasaya sürülen alternatif maddelerden IRGAROL 1051 ve DCMU'nun da algler üzerinde yüksek toksik etkilerinin olduğunu ortaya koymuştur (Okay, 2004).

Kırlı'nın denizlerde meydana gelen organik kalay kirlenmesi üzerine yaptığı derlemede organik kalay bileşiklerinin özellikle gastropodlar ve bivalvelerin bu bioside karşı çok duyarlı olduğunu ve bioindikatör organizma olarak kullanılabileceklerini belirtmiştir. IMO tarafından getirilen düzenlemelerin etkinliklerini belirlemek amacıyla yapılan izleme çalışmalarında organik kalay bileşiklerinin sucul

organizma ve deniz sistemlerinin her yerinde bulunduğunu bildirmiştir. Kırılı'nın yaptığı derlemede organik kalay bileşiklerinin kimyasal yapısı, biyotik ve abiyotik çevreden alınan miktar tayin yöntemleri, biyoindikatör canlılarda oluşturduğu yapısal ve işlevsel değişiklikler üzerinde de durulmuştur (Kırılı, 2005).

Alzieu'nun 2000 yılında yaptığı çalışma sucul ekosistemlerde ilk kez 70'lerin sonunda ortaya çıkan TBT ve türevlerinin olumsuz etkilerinin günümüze kadar olan durumunu ortaya koymuştur (Alzieu, 2000).

Avrupa Birliği'nin desteklediği ve Hindistan Enerji ve Doğal Kaynaklar Enstitüsü önderliğinde 7 farklı ülkenin katılımı ile yürütülen bir projede TBT kirliliğinin ve yasaklamasının kıyılardaki olumsuz etkileri ile TBT bazlı antifoulantların ve alternatiflerinin faydaları araştırılmıştır. Yapılan çalışmada ayrıca alternatif antifouling stratejileri önerilmiş, organik kalay bileşiklerinin çevresel etkilerini yönetme ve izleme çalışmaları için araçlar geliştirilmiş ve bu konuda toplumun bilinç kazanmasına çalışılmıştır. Ayrıca, kıyısız çevrelerde varolan TBT etkilerini düzenlemek için bir biyomonitöring sistemi geliştirilmiştir (Scientific Coordinator; The Energy and Resources Institute, India, Financial and Administrative Coordinator; Entre Per Le Nuove Tecnologie, L'energia E L'ambiente, Italy, Other partners; National Institute of Oceanography, India, National Institute of Ocean Technology, India, Göteborg University, Sweden, Stichting Katholieke

Universiteit, The Netherlands, National Ship Design Research Centre, India, 2003).

Berto ve ark., 2007 yılında Güney Venedik’de (İtalya) yaptıkları izleme çalışmasında acı sularda, sedimentte ve gastropodlarda (*Nassarius nitidus*) TBT ve DBT konsantrasyonlarını araştırmışlardır. TBT ve DBT’nin en yüksek konsantrasyonu limanlar ve kum havuzlarının yüzey sedimentlerinde gözlemlenmiştir. Kuru havuz civarı, limanlar ve marinalardan örneklenen gastropodlarda bulunan yüksek miktardaki organik kalay bileşiklerinin sedimentten besin zincirine geçiş yaptığını vurgulamışlardır. Yapılan çalışmada TBT boyalarının yasaklanmasına rağmen Venedik Lagün’ünün güney kısmının su, sediment ve biyota açısından hala organik kalay bileşikleri ile kontamine olduğu gösterilmiştir (Berto *et. al.*, 2007).

İskoçya Balıkçılık Araştırma Servisi 1991–1997 yılları arasında 20 farklı istasyonda deniz salyangozu örnekleme üzerinden yürüttüğü çalışmada, 1987 yılında yapılan düzenlemenin (TBT kullanımı ile ilgili) deniz salyangozlarındaki TBT konsantrasyonunun 6 sene içerisinde düşme eğilimi gösterdiğini ortaya koymuştur (Scotland Fisheries Research Service, 2004).

Avustralya Hükümeti Ulusal Ölçüm Enstitüsü (NMI)’nün 2006 yılında Avustralya kıyılarında yaptığı çalışmada su, sediment ve biyotadaki TBT miktarları ölçülmüş, 2003 yılında IMO’nun yaptığı düzenlemelerin yetersiz olduğunu ve TBT’in sudaki mevcudiyetini koruyarak biyotada akümüle olduğunu ve hatta uzak lokasyonlarda da

kontaminasyonların görüldüğünü ortaya koymuşlardır (Australian Government National Measurement Institute, 2006).

EPA 2002 yılında TBT açısından tatlı ve tuzlu sudaki kalite kriterlerini belirlemiş ve bunu yayınlamıştır (EPA Ambient Aquatic Life Water Quality Criteria (WQC) for TBT–Draft, 2002).

4. MATERYAL METOD

4.1. Araştırma Bölgesi

Ege Denizi, Anadolu ve Yunanistan Yarımadası arasında bulunan irili ufaklı 3000 kadar ada ve ada görünümündeki kara parçalarına da içine alan yarı kapalı bir denizdir. Anadolu Yarımadasının batı kıyılarının çok fazla girintili ve çıkıntılı olması ve bu kıyılara çok yakın konumda çok sayıda ada bulunması, Ege denizinin daha önce büyük bir kara parçası olduğunu düşündürmektedir. Ege denizinin, başka yerlerde çok az görülen, girintili çıkıntılı kıyılara; bu kıyılarda bulunan çok sayıdaki koy, körfez, boğaz ve yarımadaya sahip olma gibi bir başka özelliği daha vardır. Ege Denizi, yakın bir geçmişte “Aegeis” ya da “Egeid” adı verilen bir kara parçasının, büyük bir bölümünün sular altında kalmasıyla oluşmuştur; üstündeki adaların çokluğu nedeniyle “Adalar Denizi” diye de adlandırılır.

Ege Denizinin kuzey uzunluğu 600 km.’den fazla, eni ortalama 300 km kadardır. 41°–35° kuzey enlemleri ile 23°–27/28° doğu boylamları

arasında yer alır. Ege Denizi, Kyklades Adaları veya Kikladlar ile iki çanağa ayrılmış gibidir. Güneydeki çanak 2500 m olup, daha derindir. Kuzeydeki çanak ise 1250 metredir.

Ege Denizi üstünde egemen olan Akdeniz iklimi, bu büyük su kütlelerinin etkisiyle bazı değişikliklere uğrar: Ege Denizi'nin etkisi, donlu günlerin sayısını azaltır. Denizi suyu sıcaklıkları da genelde kuzeyden güneye doğru artar. Bu artış kışın daha çok belirlidir. Kıyı ve adalarda kışları yağışlı bir Akdeniz iklimi görülür. Yazın bütün Ege Denizi ısınır. Kuzey ve güney yüzey suları arasındaki sıcaklık farkı, 1°–2°C'a iner. Sıcaklığın en yüksek olduğu ayda Ege Denizi'nin her yanında deniz suyu sıcaklığı 23°–24°C arasındadır. Ege Denizi'nde yıllık yağış tutarı kuzeyden güneye gidildikçe azalır. Yağışlar genellikle kış aylarında toplanmıştır. Komşu karalarda olduğu gibi, Ege Denizi alanında da yazlar çok kuraktır. Yazın Ege Denizi'nin her yanında, kuzeyden ve kuzeydoğudan “etezyen” adı verilen şiddetli bir rüzgar eser. Ege Denizi, biyoloji ve hidroloji özellikleri bakımından Karadeniz ile Akdeniz arasında bir geçiş alanı oluşturur.

Çanakkale Boğazı'ndan ve altüst akıntısıyla gelen ve besin tuzları, oksijen ve plankton bakımından zengin olan Karadeniz suları, kuzeydeki balık yaşamını olumlu yönde etkiler. Ege Denizi, oksijen bakımından zengin olmasına karşın, fosfat ve nitrat bakımından yoksuldur. Bu yüzden güney bölümü, dünyanın balık bakımından en yoksul denizlerindedir. Ege denizi biyolojik çeşitlilik yönünden zengin olup bölgede 400 civarında alg (yosun), 5000 civarında omurgasız hayvan,

300 civarında da balık türünün yaşadığı bilinmektedir. Bu çeşitliliğe rağmen Ege denizinin dar ve karmaşık kıyı ve zemin yapısı nedeni ile trol vb. yöntemlerin uygulanabileceği alan sınırlı olduğundan Ege denizinin Türkiye balıkçılığındaki yeri oldukça düşük olup % 4-5 'lik bir paya sahiptir. Diğer bir deyişle Türkiye denizlerinde üçüncü sırayı alır. Türkiye ve Yunanistan sahillerindeki yoğun yerleşim ve endüstrileşme Akdeniz'deki kirliliğin yaklaşık %15'ni oluşturmaktadır.

Ege Denizi, gemi ticareti yolları açısından Akdeniz'in batısının boğazlar, Marmara ve Karadeniz'e açılmasındaki önemi, doğal güzellikleriyle yat turizminin merkezi ve girintili çıkıntılı kıyı yapısıyla yatların barınacakları pek çok uygun liman, çekek yeri barındırması ve sularının uygunluğu nedeniyle kültür balıkçılığına elverişli olması sebebiyle en yoğun denizcilik faaliyetlerinin görüldüğü denizimizdir.



Şekil 4.1. Örnekleme bölgesinin iki boyutlu uydu fotoğrafı.

Bölgedeki en önemli yat marinaları ve balıkçı barınakları;

4.1.1. İzmir Levent Marina

İzmir Levent Marina, $39^{\circ} 42' 25''$ N- $27^{\circ} 04' 04''$ E enlem ve boylamları içerisinde bulunur. Marina İzmir iç körfezinde bulunan en önemli tekne bağlama alanı konumundadır. Levent marina, 75 adet tekneyi barındırma kapasitesine sahip olup, kış aylarında çeşitli faktörlere

bağlı olarak tekne sayısı değişmekle birlikte genellikle yaz aylarından daha fazla miktarda tekne bağlı durumda bulunmaktadır. Yaz aylarında ise ortalama 20–25 tekneye ev sahipliği yapar.

4.1.2. Urla İskelesi ve Balıkçı Barınağı

Urla İskele, 38° 21' 76" N–26° 46' 14" E enlem ve boylamları içerisinde bulunmaktadır. 100–110 irili ufaklı balıkçı teknesi ve yatın bağlanabilme kapasitesine sahip iskelede, yaz döneminde 40 kadar yat, 5 kadar büyük balıkçı gemisi olmak üzere 80'in üzerinde tekne bulunmaktadır. Kışın ise bu sayı genellikle 100 kadar irili ufaklı balıkçı teknesi ve yat olmaktadır.

4.1.3. eşme Altınyunus Marina

eşme Marina, 38° 19' 30" N–26° 20' 42" E enlem ve boylamlarında bulunan büyük bir yat barındırma ve bağlanma alanıdır. 180 yatı bağlayabilme kapasitesine sahip marinateda yaz dönemlerinde ortalama 125–130 tekne bağlı bulunurken bu sayı kış döneminde artar ve ortalama 150–160 arasında değişir.

4.1.4. Sığacık Balıkçı Barınağı

Sığacık Limanı, 38° 11' 42" N–26° 45' 98" E enlem ve boylamlarında konumlanmıştır. Kapasitesi 130 kadar irili ufaklı tekne

bağlanacak kadardır. Barınakta kış aylarında sadece bölgede balıkçılıkla uğraşan yerli halkın tekneleri bağlı bulunduğundan tekne yoğunluğu yaz aylarına oranla daha düşüktür. Yazın ise yöreyi denizden ziyaret eden tatilcilerin tekneleri ile barınak tam kapasite ile dolmaktadır. Yaz dönemi örnekleme sırasında barınakta 4'ü büyük balıkçı gemisi, 12' si yat ve 100 kadarı irili ufaklı balıkçı teknesi olmak üzere 116 deniz taşıtı tespit edilmiştir.

4.1.5. Foça Balıkçı Barınağı

Kapalı bir koy özelliği gösteren Foça kıyıları gerek balıkçı gemilerinin gerekse tatil amacıyla Ege Denizi kıyılarını gezen lüks yatların bağlanmada tercih noktalarından birisidir. Bu nedenle kurulmuş olan Foça Limanı, 36° 50' 06" N-30° 06' 02" E enlem ve boylamlarındadır. Kış döneminde tatil yapan tekne ve yatlar limanda bulunmadığından limana bağlı tekne sayısı azdır. Yaz döneminde ise tekne sayısı artar ve ayrıca Ege Adalarına düzenli olarak feribot seferleri yapılmaktadır. Bu nedenle limanın bulunduğu koyda 3-4 adet büyük feribot demirli halde beklemektedir.

4.1.6. Aliğa gemi geri kazanım bölgesi

26 adet gemi bozum işletmesinin bulunduğu sahil bölgesi yaklaşık 1.5 kilometrelik kıyı şeridini kaplamaktadır. Kış döneminde işletmeler yaz dönemine oranla çok daha az sayıda gemi bozmaktadırlar. Yaz

döneminde ise işletme başına gemi bozum ortalaması 4–6 arasında değişmektedir.

4.1.7. Ayvalık Marina

Ayvalık Marina, 39° 19' N–26° 41' E enlem ve boylamlarında yer almaktadır. Marinanın kapasitesi 240 tekne olup yaz döneminde bağlı olan tekne sayısı 230–250 arasında değişmektedir. Kış döneminde ise 100 tekne kapasiteli çekek yerine tekne çekmek suretiyle sudaki tekne sayısını azaltmaktadırlar. Ancak kışın sudaki ortalama tekne sayısı yine de 160–180 arasında değişmektedir. Karadaki çekek yerinde bazı bakım ve onarım işlemleri yapılmaktadır.

4.1.8. Bodrum Marina

Bodrum Marina, 37° 02' 00" N–27° 25' 50" E enlem ve boylamları arasında olup, yat kapasitesi 450–500 arasında değişmektedir. Ancak yaz döneminde kapasitesini %130–160 arasında değişecek şekilde zorlamaktadırlar. Kışın ise doluluk oranı %100 olmaktadır. 50 yat kapasiteli çekek yerinde yatlara yeniden boyama dahil tüm bakım onarım işlemleri uygulanmaktadır.

4.1.9. Kuşadası Marina

Kuşadası Marina, 37° 52' 20" N-27° 15' 46" E enlem ve boylamlarında bulunur. 350 yat kapasitesine sahip olan Kuşadası Marinası yaz döneminde doluluk oranını %120-130 arasında zorlamaktadır. Kış döneminde doluluk oranı %100 olup bazı tekneleri 175 tekne kapasiteli çekek yerine alarak boyama dahil her türlü bakımı ve onarımını yapmaktadırlar.

4.2. Örnek Toplama

Örnekler, Ege Denizinin kuzeyinde kalan Ayvalık Marina'dan güneydeki Bodrum Marina'sına kadar olan kıyı şeridinde önceden belirlenmiş 9 istasyondan Mart 2009 ile Ağustos 2009 arasında mevsimsel periyotta toplanmıştır. Referans istasyonlar ise bölgede denizcilik faaliyetlerinden nisbeten uzak olan ve insanlarla denizel ortamın iç içe girdiği (plajlar ve iskeleler gibi) noktalar göz önüne alınarak seçilmiştir.

Sedimentten örnek alım işlemi paslanmaz çelikten standart (6x6x6) Ekman Grab® kullanılarak yapılmıştır. Örnekler, sedimentin yaklaşık 5-10 cm. üzerinden ve bölgelerin yapısına göre 1-10 m. arasında değişen derinliklerden alınmıştır.



Şekil 4.2. Örnekleme yapılmış olan istasyonlar.

Alınan örnekler, laboratuvar koşullarında materyali kirletmeyecek şekilde önceden temizlenmiş cam kaplara paslanmaz çelik ıspatula yardımı ile konulmuş ve grab ile ıspatula kontaminasyonu engellemek amacıyla istasyonlar arasında metanol ve daha sonrada saf su kullanılarak iyice yıkanmıştır. Örnekleri güneş ışığından koruma amacıyla cam kaplar alüminyum folyo ile tamamen kaplanmış ve bu işlem için plastik malzemelerden herhangi bir girdi olmasını önlemek amacıyla maskeleyme bandı kullanılmıştır. Örnekler buzlukta önce -4 °C'da daha sonra da derin dondurucuda -18 °C'da analiz gününe kadar saklanmıştır.



Şekil 4.3. Ekman Grab®

4.3. Cam Malzemenin Hazırlanışı

Analizlerde kullanılacak cam malzemeler % 20'lik Nitrik Asitin içerisinde iki gün bekletildikten sonra saf su yardımıyla yıkanmıştır. Bu işlemlerin sonucunda cam malzemeleri otoklav etmeye gerek yoktur.

4.4. Örneklerin Hazırlanması

Organik kalay bileşiklerini tayin etmek amacıyla yapılan analizde kalay bileşiklerini belirlemek için önce 0,1M Sodyum Hidroksit çözeltisi 50 ml'lik balon jojeye solvent olarak hazırlanır. Daha sonra tampon

çözeltiyi hazırlamak amacıyla molaritesi 17,5 olan Asetik Asitten 0,2M olacak şekilde alınır (1142 µl) ve 100'lük balon jøjeye konulur. Asetik Asitin üzerine eklemek için 17 g Sodyum Asetat tartılır ve balon jøjeye ilave edilir. Bu karışımın pH'ı 5.4 olmalıdır. Eğer pH bu değere uygun değilse asit ya da uygun bir baz (NaOH) kullanılarak pH istenilen değere ayarlanır.

Aldrich'den önceden satın alınmış sırasıyla, % 95 saflıkta Bütüiltin Triklorid, % 96 saflıkta Tribütüiltin Klorid ve % 96 saflıkta Dibütüiltin Diklorid standartların hazırlanmasında kullanılır. Standartlar 1000 ppm olacak şekilde 3:1 oranında Asetik Asit Metanol çözeltisinin içerisine hazırlanmıştır. Standartların konulacağı cam tüpler ışık faktörünü elemine etmek amacıyla amberli tip olanlardan seçilir.

Bütün analiz mümkünse ışısız veya az ışıklı ortamda gerçekleştirilmelidir. Sediment örneğinden 0,5 gr tartılır ve cam tüpe konulur. Üzerine 4 ml 3:1 oranında Asetik Asit Metanol çözeltisi ilave edilir ve 10 dk. ultrasonik parçalayıcıyla işleme tabi tutulur. Bu arada standartlar analize hazırlanır. Her bir standarttan 100 µl alınır ve bu şekilde mix standart hazırlanmış olur. Mix standartın üzerine 700 µl 3:1 oranında Asetik Asit Metanol çözeltisi ilave edilerek 1000 µl'e tamamlanır. İki ayrı tüpe ultrasonik parçalayıcıdan gelen örnekten 200'er µl alınır. Bir tüpteki örneğe 10 ppm olan standarttan 100 µl eklenir ve iki tüpe de 4'er ml tampon çözeltiden konulur. Daha sonra türevlendirmeye geçilir. İki tüpe de 0,5'er ml Sodyum Tetraetilborat çözeltisi ilave edilir ve 10 dk. ultrasonik parçalayıcıyla işleme tabi tutulur. Bu işlemde sonra

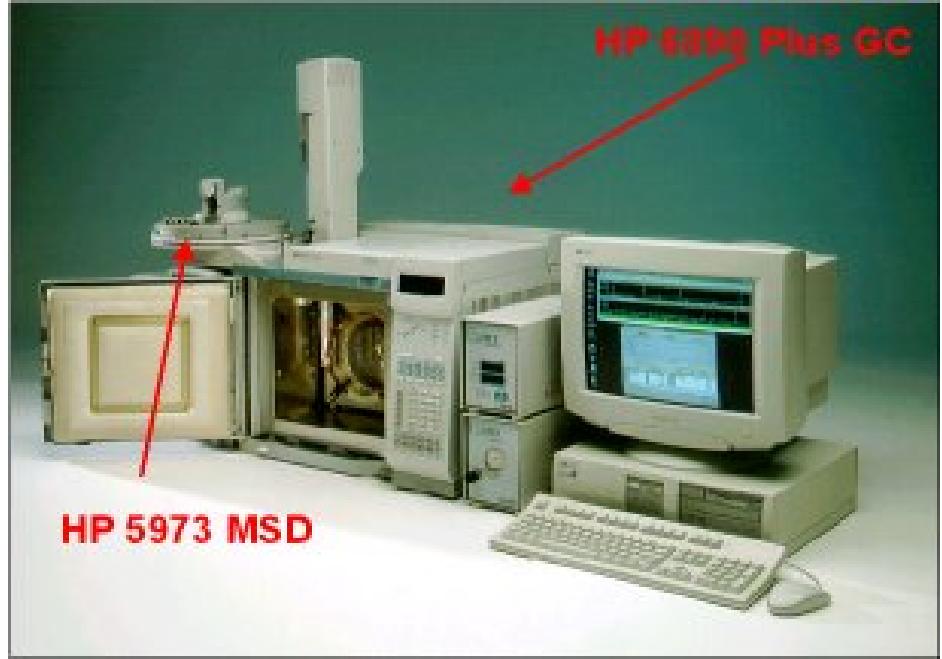
tüplere 1'er ml Hekzan konularak karışması amacıyla bir süre vortexlenir ve sonra shakerda 250 rpm'de 1 saat tutulan örneklerin supernatant kısmının tamamı alınır ve 5 µl kadarı analiz için Gaz Kromatografi cihazına enjeksiyon edilir. Analizlerin doğruluğu için Materyal ve Ölçüm Referans Enstitüsü (Institute for materials and measurements–IRMM)'nden CRM–462 (Butiltinler için kıyısal bölge sedimenti) temin edilmiş ve yapılan analiz sonucunda cihazın ve metodun güvenilirliği onaylanmıştır (Şekil 4.2.).

Çizelge 4.1. Analiz yapılan cihazın ve metodun güvenilirliğini sınamak için temin edilmiş CRM–462' nin analiz sonuçları.

BCR 462 Kıyısal Sediment			
	Sertifikalı Değer	Güven Aralığı	Ölçülen Değerler
	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)
Tributiltin	54	± 15	58.73
Dibutiltin	68	± 12	56.33

4.5. Organik Kalay Türevleri Tayininde Kullanılan Cihazlar

Analizlerde Agilent 6890 GC'ye bağılı 5973N Mass Selective Detektör'den oluşan GC/MS kullanılmaktadır. Kolon tipi HP5MS (30mx250mmx0,2µm)' dir. Fırın başlangıç sıcaklığı 40 °C (ilk 1 dakika) olup örnekler dakikada 20 °C'lık sabit artışla son sıcaklık 300 °C olacak şekilde yakılırlar. Akış hızı dakikada 1,2 ml ve enjeksiyon miktarı 5µl'dir. Mix standart ise 1µg/ml olacak şekilde enjekte edilir. En düşük belerlinebilen seviyeler MBT için 0,001; DBT için 0,003 ve TBT için 0,0009 ng g-1 'dir. Organik kalay türevlerinin analiz sonucunda alikonulma (retantion time) süreleri ise MBT için 4,76; DBT için 5,52 ve TBT için 6,17 dakikadır.



Şekil 4.4. Agilent 6890 GC'ye bağlı 5973N Mass Selective Detektör.

5. BULGULAR

Yapılan kış örneklemeleri sonucunda bölgedeki en yüksek Σ butiltin değerlerine Aliğa Gemi Geri Kazanım Alanı'nda rastlanmıştır (1752.4 ng g⁻¹ Sn). En düşük Σ butiltin değerleri ise Urla İskele ve Sığacık Marina'da belirlenmiştir (Ölçüm Değerlerinin Altında–LOD). Tüm istasyonlardaki Σ butiltin ortalaması 1091.5 ng g⁻¹ Sn şeklinde bulunmuştur. Referans noktalarında ise Σ butiltin değerlerinin en yüksek olanı, Ayvalık referans noktasında (1464 ng g⁻¹ Sn) ve en düşüğü ise Kuşadası, Foça, İzmir Körfezi ve Urla referans noktalarında belirlenmiştir (Ölçüm değerleri altında). Referans noktalarının Σ butiltin ortalaması ise 495.9 ng g⁻¹ Sn olarak ortaya konmuştur.

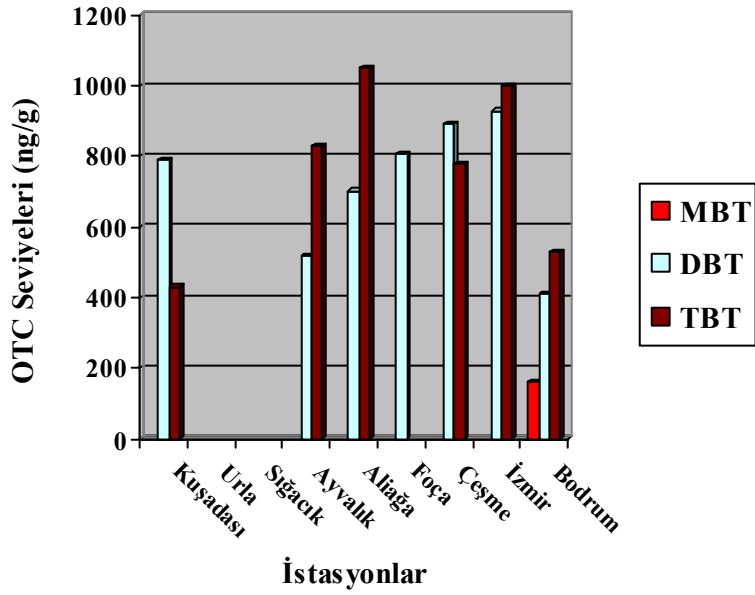
Kış örneklemesinin analizleri sonucunda istasyonlardan en yoğun organik kalay bileşiklerine sahip olan Aliğa Gemi Geri Kazanım Alanında değerler, 702.4 ng g⁻¹ DBT ve 1050.0 ng g⁻¹ TBT iken Aliğa referans istasyonunda 505.2 ng g⁻¹ DBT ve 442.0 ng g⁻¹ TBT şeklinde kaydedilmiştir. İzmir Levent Marina'da ise 928.4 ng g⁻¹ DBT ve 999.2 ng g⁻¹ TBT belirlenmişken İzmir Körfezi referans istasyonunda tüm değerlerin ölçüm değerlerinin altında olduğu ortaya konmuştur. Ayvalık Marina'da 518.4 ng g⁻¹ DBT ve 828.4 ng g⁻¹ TBT miktarları belirlenmişken Ayvalık referans istasyonunda değerler 900.8 ng g⁻¹ DBT ve 563.2 ng g⁻¹ TBT şeklinde ölçülmüştür. Çeşme Marina'da değerler 892.4 ng g⁻¹ DBT ve 778.4 ng g⁻¹ TBT, Çeşme referans istasyonunda ise 455.2 ng g⁻¹ DBT ve 444.0 ng g⁻¹ TBT ölçülmüştür.

Bodrum Marina'da 160 ng g⁻¹ MBT, 410.0 ng g⁻¹ DBT ve 530.0 ng g⁻¹ TBT, Bodrum referans istasyonunda 400.0 ng g⁻¹ DBT ve 280 ng g⁻¹ TBT seviyeleri görülmüştür. Kuşadası Marina'da seviyeler 788.0 ng g⁻¹ DBT ve 431.2 ng g⁻¹ TBT olarak bulunmuştur. Aynı noktanın referansında ise değerlerin ölçüm değerlerinin altında olduğu görülmüştür. Foça Limanı'nda ise DBT 808.0 ng g⁻¹ iken TBT ölçüm sınırlarının altında bulunmuştur.

Sığacık Marina'da ise istasyonda tüm seviyeler ölçüm değerlerinin altında iken referans istasyonunda DBT'in 473.2 ng g⁻¹ seviyelerinde olduğu görülmüştür. Foça referans istasyonunda, Urla İskele ve Urla referans istasyonunda organik kalay bileşiklerinin her türü (TBT, DBT, MBT) ölçüm değerlerinin altında belirlenmiştir.

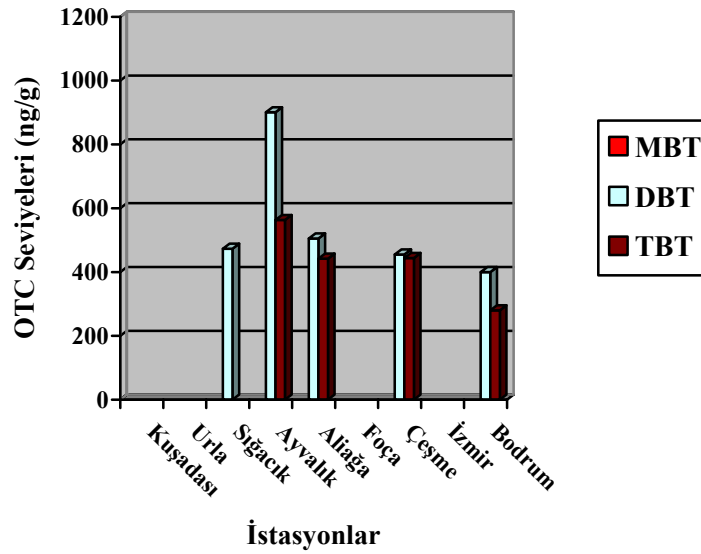
Yapılan yaz örnekleme sonuçlarında ise bölgedeki en yüksek Σ butiltin değerlerine Aliğa Gemi Geri Kazanım Alanı'nda rastlanmıştır (4278.4 ng g⁻¹ Sn). İstasyonlar arasındaki en düşük Σ butiltin değerleri ise Urla İskele'de (983,6 ng g⁻¹ Sn).

Tüm istasyonlardaki Σ butiltin ortalaması 2691.2 ng g⁻¹ Sn şeklinde bulunmuştur. Referans noktalarında ise Σ butiltin değerlerinin en yüksek olanı, İzmir referans istasyonu (2207.6 ng g⁻¹ Sn) ve en düşüğü ise Kuşadası referans noktalarında belirlenmiştir (Ölçüm değerlerinin altında). Referans noktalarının Σ butiltin ortalaması ise 1343.9 ng g⁻¹ Sn olarak ortaya konmuştur.



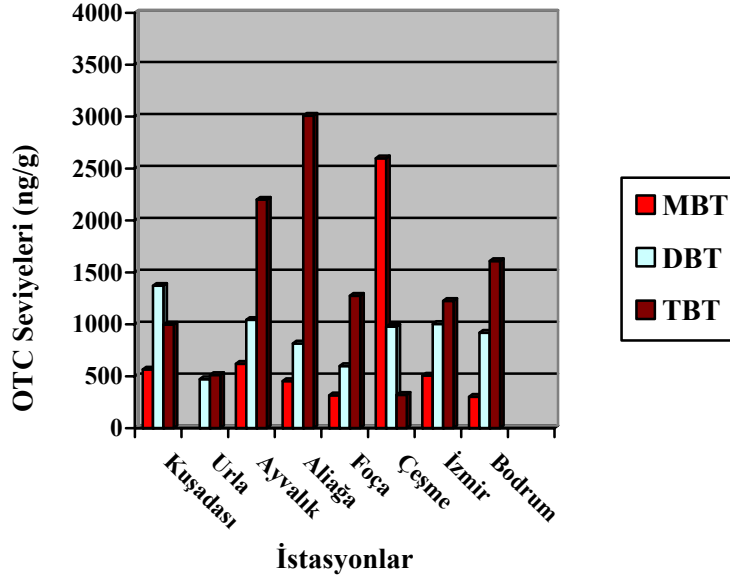
Şekil 5.1. Kış örnekleme sonucu istasyonlardan belirlenmiş olan organik kalay bileşikleri türevleri miktarları.

Yaz örneklemesinin analizleri sonucunda istasyonlardan en yoğun organik kalay bileşiklerine sahip olan Aliğa Gemi Geri Kazanım Alanında değerler, 453.6 ng g^{-1} MBT, 816.2 ng g^{-1} DBT ve 3008.6 ng g^{-1} TBT iken Aliğa referans istasyonunda 409.8 ng g^{-1} MBT, 835.4 ng g^{-1} DBT ve 2 ng g^{-1} TBT şeklinde kaydedilmiştir. Ayvalık Marina'da 620.2 ng g^{-1} MBT, 1043.0 ng g^{-1} DBT ve 2200.2 ng g^{-1} TBT miktarları belirlenmişken Ayvalık referans istasyonunda değerler 425.4 ng g^{-1} MBT, 914.6 ng g^{-1} DBT ve TBT ise ölçüm değerlerinin altında ölçülmüştür.



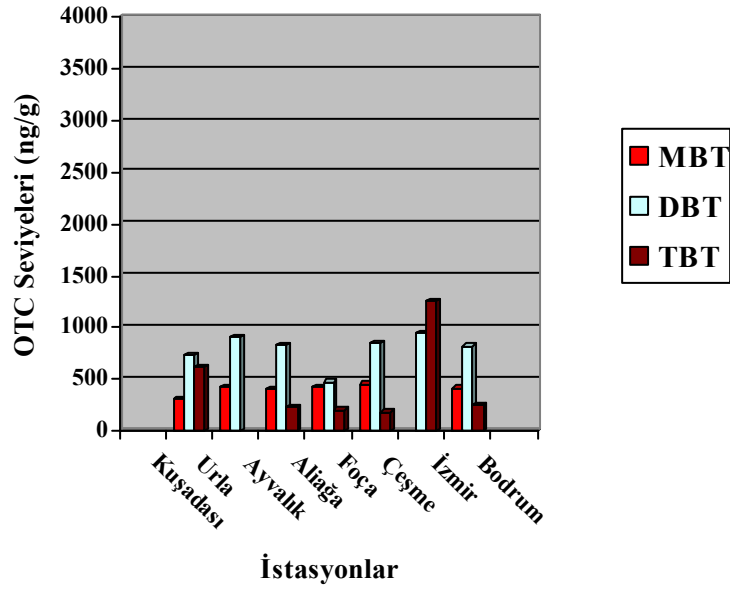
Şekil 5.2. Kış örnekleme sonucu referans noktalarından belirlenmiş olan organik kalay bileşikleri türevleri seviyeleri.

Bodrum Marina’da 301.8 ng g^{-1} MBT, 918.9 ng g^{-1} DBT ve 1609.4 ng g^{-1} TBT, Bodrum referans istasyonunda 416.2 ng g^{-1} MBT, 821.8 ng g^{-1} DBT ve 250.2 ng g^{-1} TBT seviyeleri görülmüştür. Foça Limanı’nda ise 316.2 ng g^{-1} MBT, 598.2 ng g^{-1} DBT ve 1275.4 ng g^{-1} TBT değerleri bulunmuştur. Foça referans istasyonunda yaz dönemi değerleri ise 428 ng g^{-1} MBT, 473 ng g^{-1} DBT ve 202.2 ng g^{-1} TBT olmuştur.



Şekil 5.3. Yaz örnekleme sonucu istasyonlardan belirlenmiş olan organik kalay bileşikleri türevleri seviyeleri.

İzmir Levent Marina'da ise 506.8 ng g^{-1} MBT, 1003.8 ng g^{-1} DBT ve 1225.4 ng g^{-1} TBT belirlenmişken İzmir Körfezi referans istasyonunda MBT ölçüm limitleri altında iken DBT $945,4 \text{ ng g}^{-1}$ ve TBT 1262.2 ng g^{-1} şeklinde ortaya konmuştur. Çeşme Marina'da değerler 892.4 ng g^{-1} DBT ve 778.4 ng g^{-1} TBT, Çeşme referans istasyonunda ise 455.2 ng g^{-1} DBT ve 444.0 ng g^{-1} TBT ölçülmüştür.



Şekil 5.4. Yaz örnekleme sonucu referans istasyonlarından belirlenmiş olan organik kalay bileşikleri türevleri seviyeleri.

Kuşadası Marina'da seviyeler 565.4 ng g^{-1} MBT, 1371.3 ng g^{-1} DBT ve 996.6 ng g^{-1} TBT olarak bulunmuştur. Aynı noktanın referansında ise değerlerin ölçüm değerlerinin altında olduğu

görülmüştür. Urla İskele’de yaz ölçümleri sonucu MBT ölçüm değerleri altında, DBT 471.8 ng g⁻¹ ve TBT 511,8 ng g⁻¹ olarak belirlenmişken Urla referans istasyonunda değerler 304.0 ng g⁻¹ MBT, 730.6 ng g⁻¹ DBT ve 615.8 ng g⁻¹ TBT bulunmuştur. Çeşme Marina’da seviyeler 2598.9 ng g⁻¹ MBT, 976.6 ng g⁻¹ DBT ve 320.6 ng g⁻¹ TBT ölçülmüştür. Çeşme referansta ise değerler 455.0 ng g⁻¹ MBT, 847.4 ng g⁻¹ DBT ve 186.6 ng g⁻¹ TBT şeklinde ölçülmüştür. Teknik aksaklıklardan ötürü Sığacık istasyonunda yaz dönemi örnekleme yapılamamıştır.

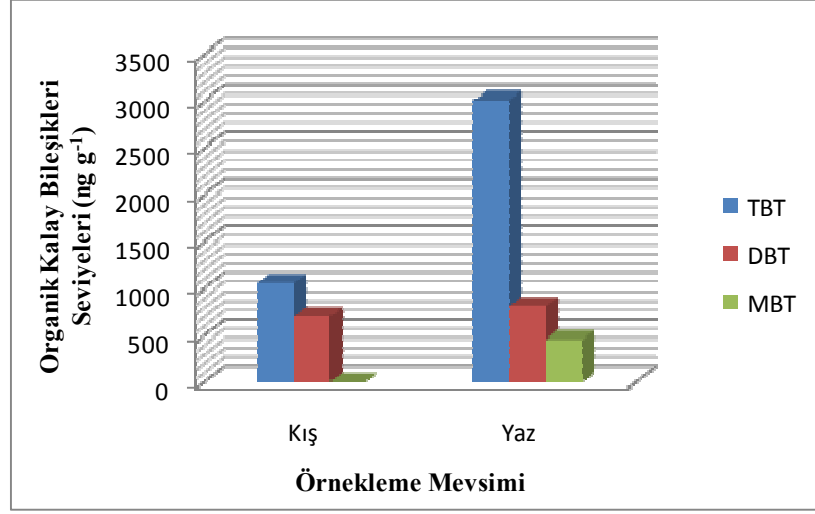
6. TARTIŞMA

Bu çalışmada, Ege Denizi’nde organik kalay bileşikleri kirliliğinin en yoğun olabileceği bölgeler belirlenmiş ve bu bölgelerdeki TBT, DBT ve MBT sevipleri tespit edilmiştir. Bu sayede Ege Denizi kıyılarındaki sıcak noktalar (Hot spot) ortaya çıkarılarak konu ile ilgili daha spesifik çalışmaların yoğunlaşması gereken alanlar ortaya konmuştur.

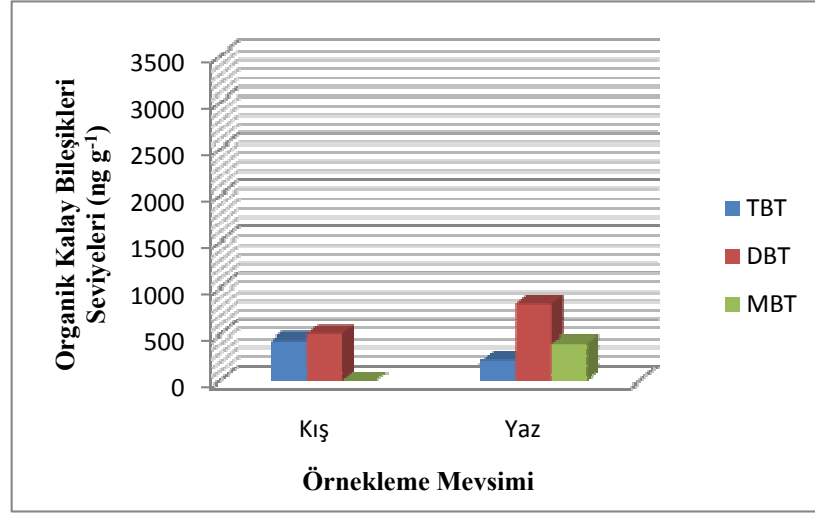
Araştırma için belirlenmiş kritik istasyonlardan birisi olarak seçilmiş olan Aliğa Gemi Geri Dönüşüm Alanı, kullanım sürelerini doldurmuş gemilerin sökülmesi esnasında karaya oturtulmuş bir şekilde uzun süre beklemeleri ve gemi söküm tesislerinin boyayı gemi yüzeyinden uzaklaştırırken her hangi bir önlem almaması nedeniyle özellikle TBT kirliliği açısından sıcak nokta olarak tabir edilebilir. İşte bu gibi nedenlerden ötürü Aliğa’da kıyı şeridi boyunca bulunan ve 20–25 işletmeyi kapsayan gemi geri dönüşüm alanı denizi kontrolsüz olarak kirleten bir bölge durumundadır. Kış örneklemleri sonucunda Aliğa

Gemi Geri Dönüşüm Alanı 1050.0 ng g⁻¹ TBT değeri ile en yüksek değeri ortaya koymuştur. Yaz örneklemeleri sonucunda ise bölgede 453.6 ng g⁻¹ MBT, 816.2 ng g⁻¹ DBT ve 3008.6 ng g⁻¹ TBT değerleri belirlenmiştir. Bu durumun meydana gelmesinde, bölgeye sürekli yeni gemi girişi olması, yaz döneminde kış dönemine oranla yaklaşık 3 kat daha fazla gemi bozum işleminin yapıyor olması ve bu gemilerin bozum işleminin karada değil; gemiler karaya oturtulduktan sonra direkt denizde yapılması büyük rol oynamaktadır. Aliğa referans istasyonunda ise kış örnekleme sonrası değerler 505.2 ng g⁻¹ DBT ve 442.0 ng g⁻¹ TBT olarak bulunmuş iken yaz dönemi örnekleme sonucu değerler 409.8 ng g⁻¹ MBT, 835.4 ng g⁻¹ DBT ve 227.8 ng g⁻¹ TBT seviyelerindedir. Dünyada yapılan pek çok çalışma göstermiştir ki sediment, organik kalay bileşikleri (özellikle TBT) için bir depolama yeri değil yenilenebilir bir kaynak işlevi görmektedir (Hoch, 2001; Diez, 2004; Buggy, 2005; Kırılı, 2005; Berto, 2007; Ladislao, 2007;). Her bir gemi karaya oturtulma işlemi sırasında sedimenti karıştırarak içerisinde birikmiş olan TBT'yi remobilize ederek suya karıştırmakta ve bu da TBT'in taşınmasına sebep olmaktadır (Hoch, 2001). Bu nedenle gemi sökülme alanına uzak olan ve insanlar tarafından da denize giriş noktası olarak kullanılan Aliğa Referans İstasyonunda TBT seviyesi yüksek düzeylerde (kışın 442.0 ng g⁻¹ TBT, yazın 227.8 ng g⁻¹ TBT) çıkmış olabilir. Ayrıca bölgenin açık bir körfez olması ve körfezde demirli gemilerin yaz döneminde kış dönemine oranla daha fazla olması (Yaz döneminde referans istasyonu açığında demirlemiş 25 adet gemi tespit edilmişken kış döneminde hiç gemi gözlenmemiştir), referans istasyonunda değerlerin yaz döneminde kış dönemine oranla yüksek

ıkmasında etkili olmuş olabilir. Gemilerde biyotoksin olarak kullanılmayan DBT'nin ve MBT'in ise bu bölgede yüksek çıkması bölgenin bir sanayi bölgesi oluşuna ve TBT'in biyoaktiviteler sonucunda DBT'e ve MBT'e parçalanmasına bağlanabilir.



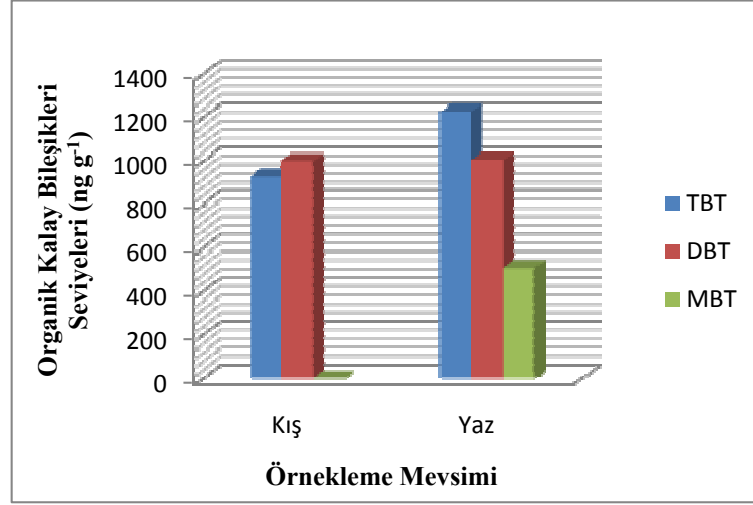
Şekil 6.1. Aliğa Gemi Söküm Alanından kış–yaz örnekleme sonucunda elde edilen organik kalay bileşikleri türevlerinin seviyeleri.



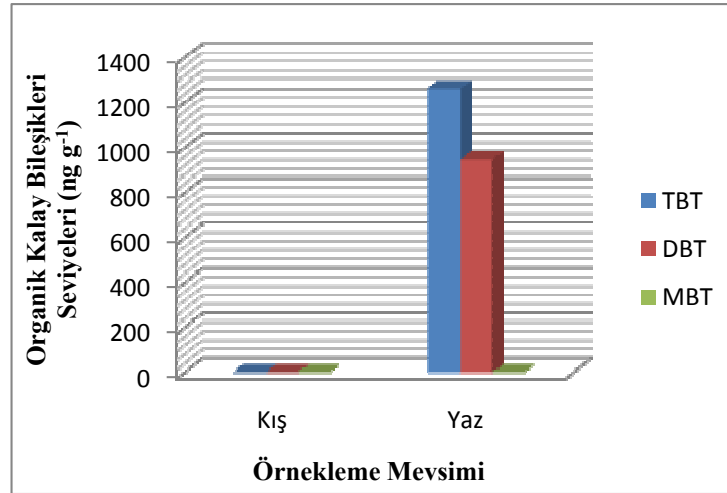
Şekil 6.2. Aliğa referans istasyonundan kış–yaz örnekleme sonucunda elde edilen organik kalay bileşikleri türevlerinin seviyeleri.

Bununla birlikte özellikle marinalarda TBT ve DBT değerleri şaşırtıcı bir şekilde neredeyse Aliğa istasyonu kadar yksek olęlmüřtür (şekil 5.1.). Ayrıca tım istasyonlarda olęlmüř değerler dnyanın en işlek limanlarından elde edilmiş değerlere yakın bulunmuştur (Çizelge 6.1.).

75 tekne kapasiteli İzmir Levent Marina'da kış örnekleme sonucunda seviyeler 928.4 ng g^{-1} DBT ve 999.2 ng g^{-1} TBT olarak belirlenmişken, yaz örnekleme sonunda MBT 506.8 ng g^{-1} , DBT 1003.8 ng g^{-1} ve TBT 1225.4 ng g^{-1} seviyelerinde bulunmuştur. Kış dönemine oranla yaz döneminde TBT'nin artması marinanın çekek yerinde yeni boyanmış teknelerin özellikle yaz döneminde suya indirilmesi ve kış aylarından yaz aylarına geçiş esnasında uygulanan boyama işlemi öncesinde eski boya atıklarının hiçbir arıtıma tabi tutulmadan denize deşarj edilmesi olabilir. İzmir Körfezi referans istasyonunda kış örnekleme sonrasında bulunan tım değerler ölçüm sınırlarının altında çıkmıştır. İstasyon ile referans noktası arasında kış dönemindeki bu seviye farklılıkları, Levent Marina'nın körfezdeki en önemli yat bağlama yeri olması, İzmir Körfezi'nin iç körfez kesiminin ortalarında konumlanması, İzmir Limanı'na yakınlığı ve hemen yanında vapur iskelesi bulunmasından kaynaklanmış olabilir. Referans istasyonu seviyelerinin kış döneminde düşük kalmasına, referans istasyonunun iç körfezin ağzına daha yakın olması ve bu sebepten gerek su hareketlerinin etkilerinden gerekse gemi ve vapur seferlerinden uzak olması neden 945.4 ng g^{-1} DBT ve 1262.2 ng g^{-1} TBT seviyeleri olęlmüřtür. Referans istasyonunda yaz dönemi ile kış



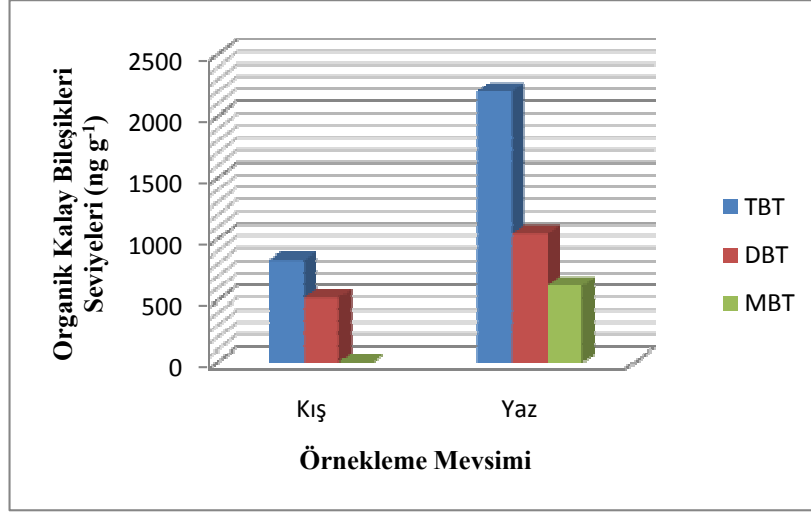
Şekil 6.3. İzmir Levent Marina'dan kış-yaz örnekleme sonucunda elde edilen organik kalay bileşikleri türevlerinin seviyeleri.



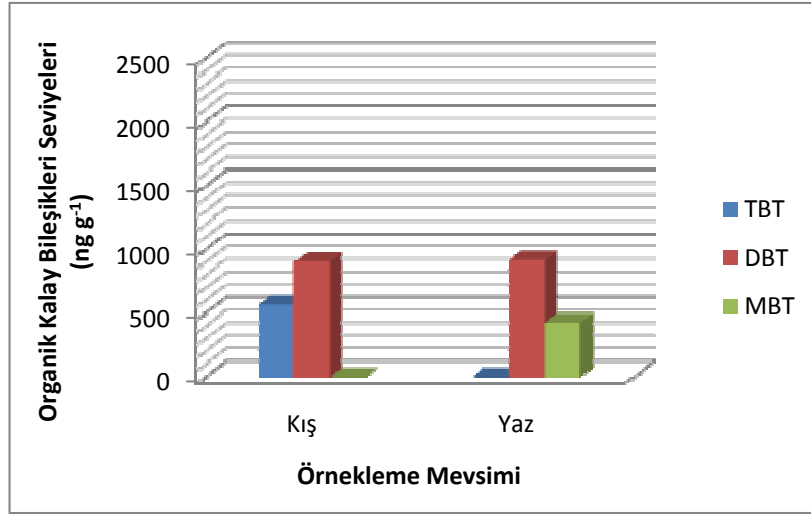
Şekil 6.4. İzmir referans istasyonundan kış-yaz örnekleme sonucunda elde edilen organik kalay bileşikleri türevlerinin seviyeleri.

dönemi arasında organik kalay seviyeleri arasında büyük ve kesin farklar oluşmasına kış ayları neden olmuş olabilir. Yaz döneminde ise İzmir Körfezi referans istasyonunda yaz aylarına geçerken görülen aşırı yağışlar sonucu referans istasyonunun yakınlarındaki Bostanlı Deresinin Gediz Deltasından getirdiği sanayi atıkları içerisindeki organik kalay türevleri neden olmuş olabilir.

Ayvalık Marina, 240 tekne kapasitesine sahip olup sedimentteki organik kalay bileşikleri seviyeleri kış örnekleme sonucunda 518.4 ng g^{-1} DBT ve 828.4 ng g^{-1} TBT olarak tespit edilmiştir. Tekne kapasitesi bu kadar yüksek olmasına rağmen organik kalay bileşikleri seviyelerinin kış döneminde İzmir Levent Marina'ya oranla daha düşük olmasının sebebi, İzmir körfezinde gemicilik faaliyetlerinin Ayvalığa oranla daha fazla olarak yaz-kış devam etmesi ve İzmir Levent Marina'nın bu faaliyetlerden doğrudan etkilenmesi olabilir. Diğer marinalara oranla organik kalay bileşikleri seviyelerinin yüksek bulunmasının nedeni ise; marinanın kışlama ağırlıklı bir yat limanı olması, konum itibari ile iç denizde yer alması sebebiyle dalgalardan daha az etkilenmesi, özellikle Dolap Adası ile anakaranın bağlanması ile aradan geçen kol akıntısının kesilerek buradaki sirkülasyonun sona ermesi ve bunun sonucunda boğazlardan giriş ve çıkış yapan suların limanda dip akıntısı yapamayacak kadar zayıf kalmaları olabilir. Yaz örnekleme sonrası ölçülen seviyeler 620.2 ng g^{-1} MBT, 1043.0 ng g^{-1} DBT ve 2200.2 ng g^{-1} TBT şeklinde olmuştur. Bu değerlerin kış örnekleme sonuçlarından yüksek olmasının nedeni ise yaz aylarında marinada yaşanan yoğun yat



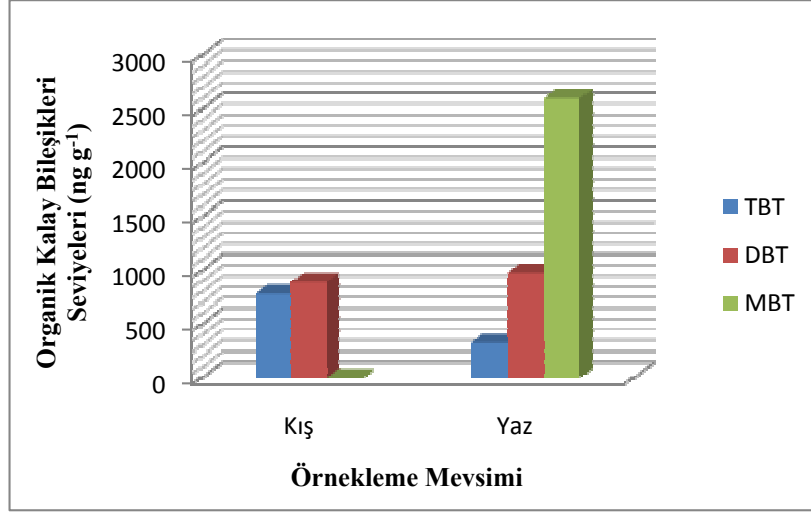
Şekil 6.5. Ayvalık Marina'dan kış-yaz örnekleme sonucunda elde edilen organik kalay bileşikleri türevlerinin seviyeleri.



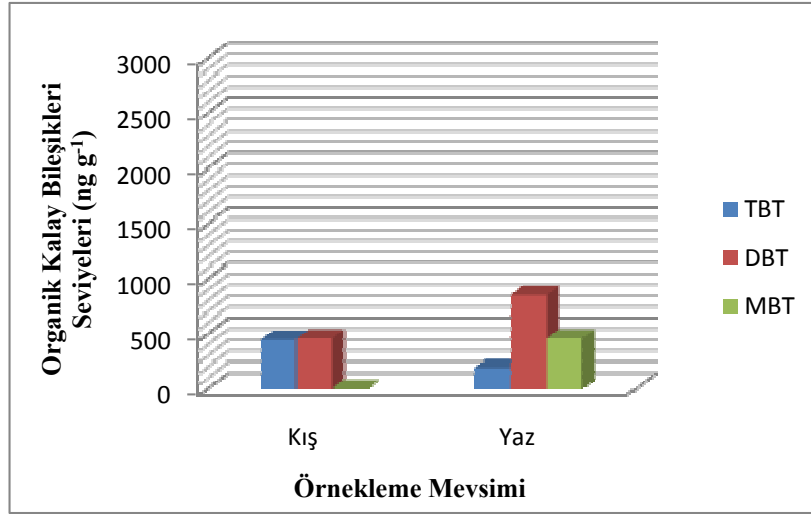
Şekil 6.6. Ayvalık referans istasyonundan kış-yaz örnekleme sonucunda elde edilen organik kalay bileşikleri türevlerinin seviyeleri.

trafiği olabilir. Ayrıca, 100 teknelik çekek yerinde kış aylarından yaz aylarına geçiş döneminde teknelere uygulanan yeniden boyama işlemi de önemli bir kaynak olabilir. En yüksek konsantrasyonlarda biyosid salınımı hemen yeni boyamayı takiben oluşmaktadır (Hoch, 2001). Bu durum da bu bölgede birikimin neden bu kadar fazla olduğunu açıklayabilir. Ayvalık referans istasyonunda kış örnekleme sonucunda bulunan değerler 900.8 ng g^{-1} DBT ve 563.2 ng g^{-1} TBT olarak belirlenmiştir. Yaz dönemi örnekleme sonuçları ise 425.4 ng g^{-1} MBT ve 914.6 ng g^{-1} DBT seviyelerinde bulunmuşken TBT seviyesi ölçüm değerlerinin altında belirlenmiştir. Bu seviyelerin yüksek olması bölgede fazla sayıda liman, çekek ve kışlama yeri bulunmasına ve bölgenin kapalı koy özelliğinde olmasına bağlanabilir. Yaz döneminde referans istasyonu ölçümlerinde TBT seviyelerinin ölçüm değerleri altında çıkması ve yaz dönemi örnekleme sonucunda hem referans istasyonunda hem de marinateda MBT seviyelerinin belirlenmesi (marinateda 620.2 ng g^{-1} MBT, referans istasyonunda 425.4 ng g^{-1} MBT) bölgede TBT'yi parçalayabilen biyoaktivitenin olduğuna işaret edebilir.

Çeşme Marina'da kış örnekleme sonucunda değerler 892.4 ng g^{-1} DBT ve 778.4 ng g^{-1} TBT şeklinde iken yaz örnekleme analizleri sonucunda 2598.9 ng g^{-1} MBT, 976.6 ng g^{-1} DBT ve 320.6 ng g^{-1} TBT seviyeleri bulunmuştur. 180 teknelik bağlama kapasitesine sahip olan marina 1974 yılında kurulmuş Türkiye'nin ilk kurulan özel marinası statüsündedir. Kurulduktan sonra birkaç kez yenilenme işlemine girmiş olan marina en uzun süre özel yat kullanımına açık olan bölgedir.



Şekil 6.7. Çeşme Marina'dan kış-yaz örnekleme sonucunda elde edilen organik kalay bileşikleri türevlerinin seviyeleri.

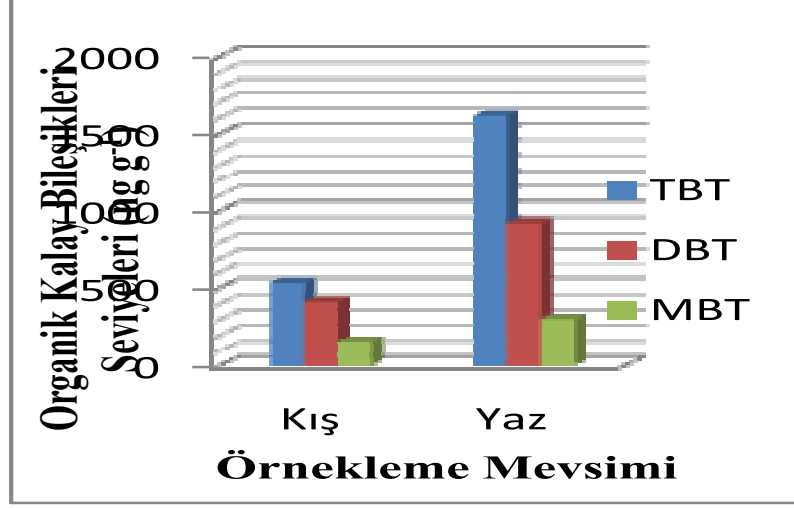


Şekil 6.8. Çeşme referans istasyonundan kış-yaz örnekleme sonucunda elde edilen organik kalay bileşikleri türevlerinin seviyeleri.

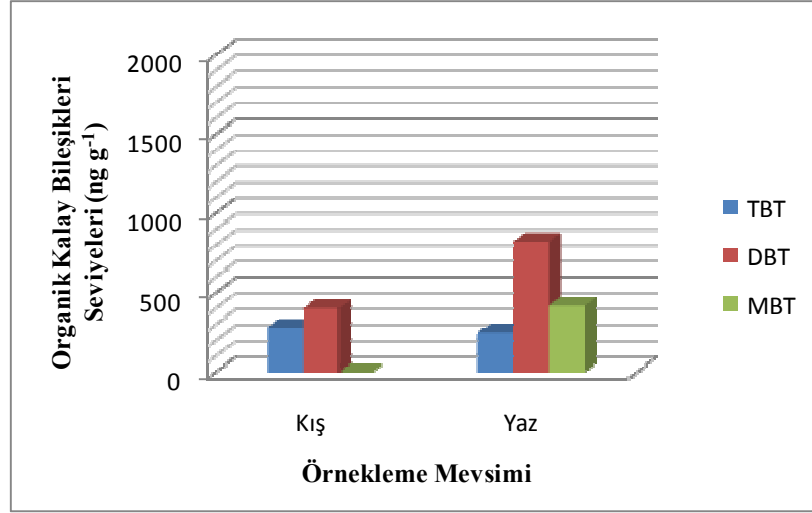
Birikim bu nedenden dolayı yüksek olarak bulunmuş olabilir. Çeşme referans istasyonunda ise değerlerin 455.2 ng g^{-1} DBT ve 444.0 ng g^{-1} TBT olduğu görülmüştür.

Yaz döneminde ise referans istasyonunda değerler 455.0 ng g^{-1} MBT, 847.4 ng g^{-1} DBT ve 320.6 ng g^{-1} TBT olarak belirlenmiştir. DBT seviyelerinin neredeyse TBT seviyelerinden yüksek olması bölgede TBT'in DBT'e parçalanabildiği biyoaktivitenin (özellikle fitoplankton) olduğuna işaret edebilir. Yaz döneminde belirlenmiş olan hayli yüksek MBT konsantrasyonu (2598.9 ng g^{-1} MBT) bu bölgedeki biyoaktivitenin yaz aylarında suların ısınması ile hızlanmış olabileceğini işaret etmektedir.

450–500 yat kapasiteli Bodrum Marina'da kış örnekleme sonucunda değerler 160 ng g^{-1} MBT, 410.0 ng g^{-1} DBT ve 530.0 ng g^{-1} TBT, yaz dönemi analizlerinden sonra ise 301.8 ng g^{-1} MBT, 918.9 ng g^{-1} DBT ve 1609.4 ng g^{-1} TBT seviyelerinde belirlenmiştir. Referans istasyonunda ise kış dönemi analizleri sonrasında değerler 400.0 ng g^{-1} DBT ve 280 ng g^{-1} TBT iken yaz dönemi analizlerinde 416.2 ng g^{-1} MBT, 812.8 ng g^{-1} DBT ve 250.2 ng g^{-1} TBT olarak bulunmuştur. Bu kadar yoğun yat kapasitesine sahip olması ve marinanın kapasite kullanım sınırlarını yaz-kış sürekli zorluyor olmasına rağmen kış örnekleme analizleri sonucunda, bu dönemde TBT seviyesinin düşük olması bölgede TBT'in parçalanma aktivitesinin kış döneminde yoğun



Şekil 6.9. Bodrum Marina'dan kış-yaz örnekleme sonucunda elde edilen organik kalay bileşikleri türevlerinin seviyeleri.



Şekil 6.10. Bodrum referans istasyonundan kış-yaz örnekleme sonucunda elde edilen organik kalay bileşikleri türevlerinin seviyeleri.

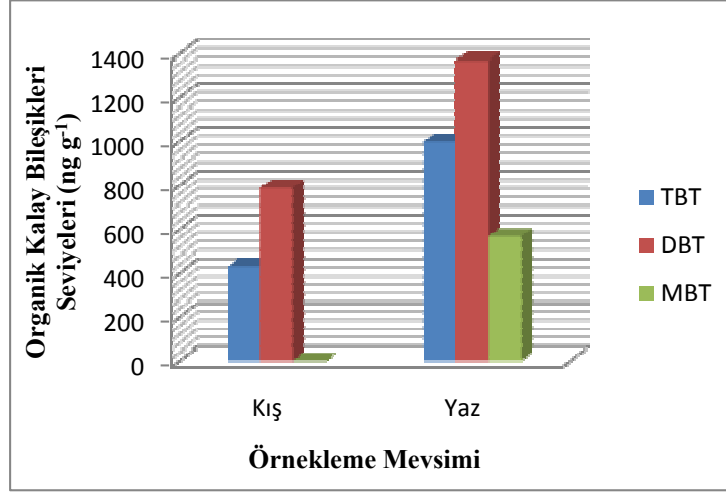
Çizelge 6.1. Dünya çevresindeki bazı bölgelerden rapor edilmiş sedimentte bulunan butiltin bileşikleri seviyeleri (ng Sn (g dw)⁻¹) (Ladislao, 2008).

Örnekleme Bölgesi	Yıl	Organ Kalay Bileşiklerinin Seviyeleri			Referans
		MBT	DBT	TBT	
<u>Amerikan Liman ve Marinaları</u>					
Kanada' nın batı ve doğu sahili	1995	<d.1.-330	<d.1.-1100	<d.1.-5100	Chau et al. (1997)
Crystal Gölü, ABD	2001 – 2003	21.3–320	59–350	1.5–14,000	Landmeyer et al. (2004)
<u>Asya Okyanus Limanları ve Marinaları</u>					
Osaka Limanı	1995–1996	<d.1	<d.1	10–2100	Harino et al. (1998)

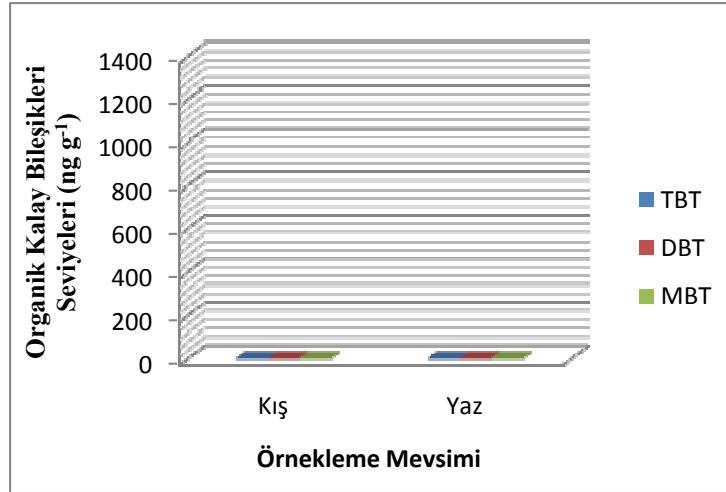
Malezya Kıyıları	1997–1998	5.0–360	3.8–310 <d.l.–469	2.8–1100	Sudaryanto et al. (2004)
Hindistan' ın batı kıyıları	2002–2003	n.a.	8.1–42.7	5–2384	Bhosle et al. (2004)
Vietnam Kıyıları	2003	3.9–30		8.3–51	Nhan et al. (2005)
<u>Avrupa Liman ve Marinaları</u>					
Kuzey batı Sicilya sahilleri İtalya	1999–2000	<d.l	<d.l 5.3–65	3–27	Chiavarini et al. (2003)
Portekiz Kıyıları	1999–2000	5.2–78	150–710	3.8–12.4	Diez et al. (2005)
İspanya' nın kuzey sahili	2000	860–2870	<d.l.–87	50–5480	Arambarri et al. (2003)
Güney batı Fransa	2001	1.0–125		<d.l.–89	Bancon-Montigny et al. (2004)

olmasından kaynaklanabilir. Bu duruma hem marina'da MBT değerlerinin belirlenmiş olması hem de Bodrum referans istasyonunda DBT seviyesinin TBT seviyesinden 1.5 kat fazla olması kanıt olarak gösterilebilir. Yaz dönemi analizleri sonrasında marinada tespit edilmiş olan yüksek TBT değeri yoğun gemi trafiğine, çekek yeri kaynaklı girdilere ve Bodrum Limanı'na turist getiren büyük yolcu gemilerine bağlanabilir. Ancak marinanın nispeten küçük bir çekek yerine sahip olması TBT seviyesinin yaz döneminde diğer marinalara oranla düşük seviyelerde kalmasına neden olmuş olabilir. Yaz döneminde belirlenmiş olan yüksek DBT ve MBT miktarlarına biyoaktiviteler neden olmuş olabilir.

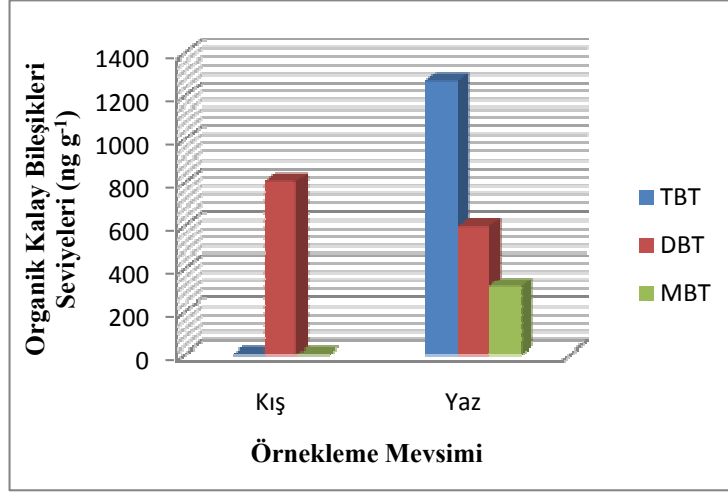
Kuşadası Marina'da kış örnekleme sonucunda değerler 788.0 ng g⁻¹ DBT ve 431.2 ng g⁻¹ TBT iken yaz döneminde değerlerin 565.4 ng g⁻¹ MBT, 1371.3 ng g⁻¹ DBT ve 996.6 ng g⁻¹ TBT şeklinde olduğu görülmüştür. Referans noktasında yaz-kış dönemleri örnekleme analizlerinin her ikisinde de tüm organik kalay bileşikleri türevleri için değerler ölçüm limitlerinin altında bulunmuştur. Marinadaki TBT değerlerinin yaz-kış periyodunda diğer marinalara oranla düşük olması biyoaktivite kaynaklı olabilir. Marinadaki DBT seviyesinin kış döneminde neredeyse TBT seviyesinin 2 katı olması ve yaz döneminde de marinadan ölçülen DBT (1371.3 ng g⁻¹ DBT) ve MBT (565.4 ng g⁻¹ MBT) değerlerinin yüksek olması bölgede kış dönemi sonunda başlamış olan biyoaktivitenin yaz döneminde artarak devam ettiğine işaret edebilir. Referans istasyonu Kuşadası kıyı şeridinde insanların kullanımına açık



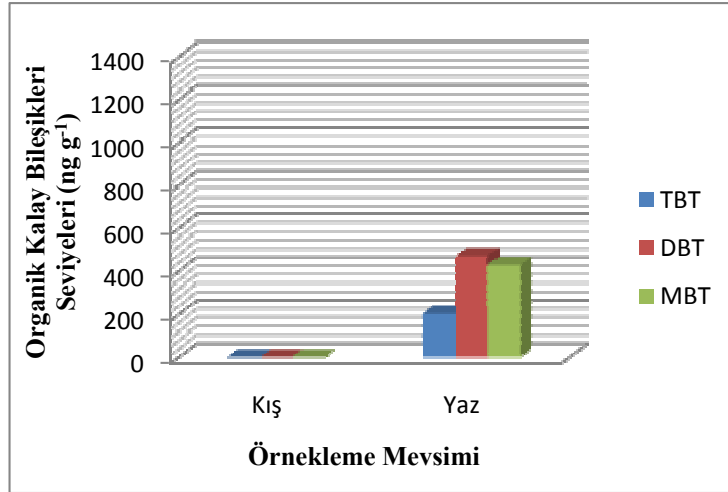
Şekil 6.11. Kuşadası Marina'dan kış-yaz örnekleme sonucunda elde edilen organik kalay bileşikleri türevlerinin seviyeleri.



Şekil 6.12. Kuşadası referans istasyonundan kış-yaz örnekleme sonucunda elde edilen organik kalay bileşikleri türevlerinin seviyeleri.



Şekil 6.13. Foça Limanı'ndan kış-yaz örnekleme sonucunda elde edilen organik kalay bileşikleri türevlerinin seviyeleri.



Şekil 6.14. Foça referans istasyonundan kış-yaz örnekleme sonucunda elde edilen organik kalay bileşikleri türevlerinin seviyeleri.

olan ve denizel faaliyetlerden uzak bir noktadır. Bu sebeple değerler ölçüm değerleri altında çıkmış olabilir.

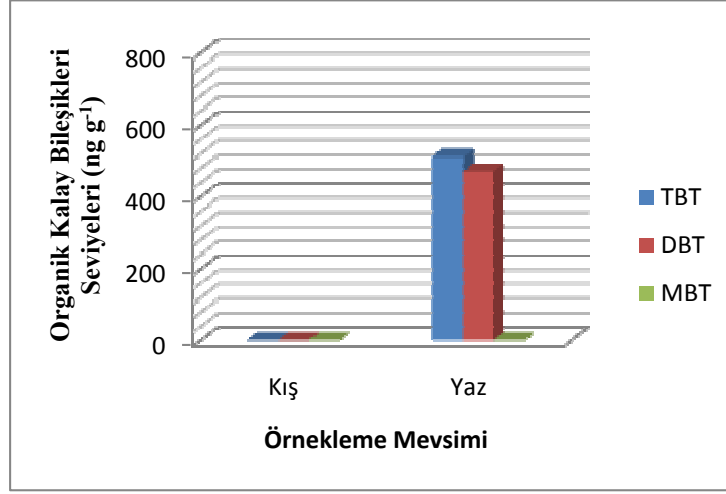
Foça Limanı açık bir koy içerisinde konumlanmış ve diğer marina, liman ve çekek yerlerinden farklı olarak kıyı şeridi boyunca uzanan bir bağlama iskelesinden ibarettir. Kış dönemi örnekleme sonucunda liman

bölgesinde yalnızca DBT 808.0 ng g^{-1} şeklinde ölçülmüştür. Bunun sebebi, 2005 yılına kadar bölgede bir gümrük kapısı olmaması ve bu nedenle bölgeye gelen yabancı teknelerin daha çok Çeşme gibi marinaları tercih etmeleri, gemi girişinin yasak olduğu askeri bölgenin varlığı ve bölgede bir çekek yerinin bulunmaması olabilir. Bölge Ege Bölgesinin en büyük trol filosuna sahipken (İzmir Ticaret Odası, İZTO, 2006) Foça limanına en yakın çekek yeri Çakalburnu'ndadır. Bölgede bulunan tüm gemiler bakım, onarım ve diğer ihtiyaçları için farklı yerlere gitmektedirler. TBT'in en etkin konsantrasyonda suya karışması ilk 1–2 hafta içerisinde olmaktadır (Hoch, 2001). Bu nedenle farklı bölgelerde bakım ve onarımını gerçekleştiren teknelerin buralardan operasyona gitmeleri ve daha sonra sadece hava şartlarından korunmak ve iklim yapmak amaçlı limanı tercih etmelerinden dolayı bölgedeki organik kalay bileşikleri değerleri düşük kalmış olabilir. Bölgeden kış dönemi analizleri sonucunda sadece DBT konsantrasyonunun belirlenmesi az miktarlardaki TBT'in biyolojik yıkımı sonucu DBT'e dönüşmesi veya karasal bir taşınım nedeniyle olmuş olabilir. Yaz döneminde ise Foça Limanında ölçülen değerler 316.2 ng g^{-1} MBT, 598.2 ng g^{-1} DBT ve 1275.4 ng g^{-1} TBT şeklinde belirlenmiş iken referans istasyonunda

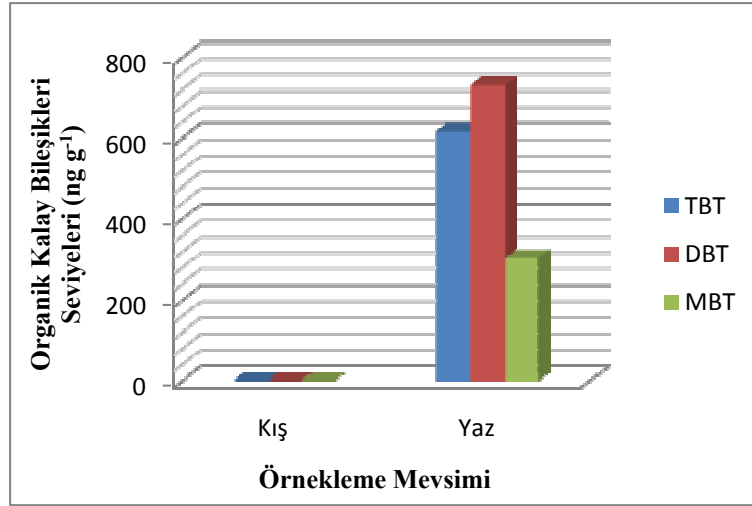
ölçülen değerler 428.0 ng g⁻¹ MBT, 473.0 ng g⁻¹ MBT ve 202.2 ng g⁻¹ TBT seviyelerinde olmuştur. Yaz dönemi boyunca Ege Denizi'ndeki Yunan Adaları ile Foça Limanı arasında sürekli sefer yapan, sefer sırasını beklerken Foça Limanında bağlı durumda bulunan 4 adet büyük yolcu vapurunun yaz periyodu analizlerinde etkisinin bulunması muhtemeldir.

Urla İskelesi'nde kış döneminde ölçülen organik kalay bileşikleri seviyeleri diğer istasyonlardan farklı olarak ölçüm limitlerinin altında belirlenmiştir. Ancak yaz döneminde iskeleden alınan örneklerin analizlerinde 471.8 ng g⁻¹ DBT ve 511.8 ng g⁻¹ TBT ölçülmüştür. Kış döneminde referans istasyonunda organik kalay bileşikleri seviyelerinin her türevi için bulunan değerler ölçüm limitlerinin altında iken yaz döneminde MBT 304.0 ng g⁻¹, DBT 730.6 ng g⁻¹ ve TBT 615.8 ng g⁻¹ olarak ölçülmüştür. Hem iskele bölgesinde hem de referans istasyonunda yaz-kış dönemleri arasındaki bu farklılığın oluşmasının nedeni yaz döneminde bölgede liman trafiğinin hızlanmış olması ve yeni teknelerin iskeleye bağlanması kaynaklı olabilir. Referans istasyonuna ise girdiler dalga hareketleri ile taşınım veya antropojenik etkilerle olmuş olabilir.

Sığacık Bağlama Limanı'nda seviyeler kış örnekleme sonucunda ölçüm limitlerinin altında belirlenmiştir. Bu bölge yalnızca yerel küçük balıkçı teknelerinin barınmak amaçlı kullandığı ve ciddi denizcilik faaliyetlerinden uzak bir bölge olduğundan organik kalay bileşikleri seviyeleri düşük kalmış olabilir. Yalnız Sığacık referans istasyonunda belirlenmiş DBT'nin bölgeye yakın yeni başlamış marina inşaatı



Şekil 6.15. Urla İskele'sinden kış-yaz örnekleme sonucunda elde edilen organik kalay bileşikleri türevlerinin seviyeleri.



Şekil 6.16. Urla referans istasyonundan kış-yaz örnekleme sonucunda elde edilen organik kalay bileşikleri türevlerinin seviyeleri.

nedeniyle sedimentin karışarak ortama TBT girdisi yapması ve bu TBT'nin biyolojik yıkıma uğrayarak DBT'ye dönüşmesi kaynaklı olabilir.

Ege Denizi kıyı şeridindeki tüm istasyonlardan yaz-kış dönemlerinde ölçülmüş olan organik kalay bileşikleri seviyelerinin bu kadar yüksek olması, bu bölgede çok fazla miktarda (tüm marinalarda yaz-kış neredeyse kapasite kullanımı %100 veya üzeri) tekne bağlı bulunmasına ve sedimente bağlanmaya çok meğilli olan TBT'in seviyelerinin bu kadar yüksek olmasına neden olmuş olabilir. Ayrıca, dünyada yasaklamaların yürürlüğe girdiği tarihten bu yana düzenli bir şekilde yapılan izleme çalışmaları, özellikle marinalarda belirlenen yüksek TBT konsantrasyonlarının nedeninin 25m'den küçük teknelerde TBT içerikli boyaların illegal olarak kullanılmaya devam ediliyor olması olabilir (Ceulemans, 1998). Ege Denizi'nde süregelen bu organik kalay türleri kirliliği de ya bu boyaların halen 25m'den küçük teknelerde illegal olarak kullanılmasından ya da bu boyaların efektif kullanım süreleri çok uzun olduğundan (5-7 yıl) yasaklardan önce TBT içerikli boyayla boyanmış teknelerden kaynaklanıyor olabilir.

TBT'in biyolojik parçalayıcılar tarafından yıkıma uğraması sebebiyle tüm istasyonlarda diğer organik kalay bileşikleri (MBT ve DBT) yüksek seviyelerde belirlenmiş olabilir. Özellikle yaz mevsiminde artmış MBT ve DBT seviyeleri, yaz döneminde kış dönemine oranla biyolojik parçalanmanın daha fazla olduğuna işaret edebilir. Referans istasyonlarına ise marinalardan akıntılar sebebiyle TBT taşınması

sonucu bu bölgeler kirlenmiş olabileceği gibi bölgedeki limanlarda varolan gemi taşımacılığı faaliyetleri ve özellikle bölgelerin yazın turistik yolcu gemilerinin uğrak noktaları olmaları nedeniyle de organik kalay bileşikleri tarafından kirlenmiş olabilirler.

7. SONUÇLAR

Organik kalay bileşiklerinin denizel ekosistem için bir problem oluşturduğu 1970'lerin sonunda Fransa Arcachon Körfezindeki istiridye popülasyonunun çökmesi ile belirlenmiştir. Fransa Şubat 1982'de acil önlemler alarak bunları başarı ile yürüğe koymuştur (Alzieu, 2000). Bunu takip eden yıllarda Avrupa ülkeleri başta olmak üzere tüm dünyada denizlerde varolan organik kalay kirliliği seviyeleri belirlenerek önlemler alınmaya çalışılmıştır. 1989'da Avrupa Birliği 25 m'den küçük deniz araçlarında TBT'yi yasaklayan bir kararname çıkarmıştır (89/677/CEE). TBT bazlı antifouling boyaların yasaklanmasını takiben gelişmiş ülkelerin çoğunda mevcut düzenlemelerin etkinliğini tayin etmek için sürekli izleme programları gerçekleştirilmiştir. İzleme sonuçları, organik kalay bileşiklerinin sucul organizmaların ve denizel sistemlerin her yerinde bulunduğunu göstermiştir.

2008 yılına kadar deniz araçlarının yüzeylerine tutunarak yaşayan ve yakıt tüketiminde artış, türlerin ortamlar arası taşınımı vb. pek çok olumsuz etkileri olan canlıların gemi yüzeylerinden uzaklaştırılması için kullanılan antifouling boyaların başlıca etken maddesi Tributlin olduğundan dolayı limanlar, marinalar, kuru havuzlar, çekek yerleri ve bağlanma iskelelerinde organik kalay bileşikleri seviyelerinin yüksek olması şaşırtıcı bir sonuç değildir. Ancak, pek çok ülkede organik kalay kullanımını düzenleyen kanunlar olmasına rağmen bu kirleticiler pek çok karasal ve sucul ekosistem için risk oluşturmaya devam etmektedirler.

Ayrıca, gelişmekte olan ÷lkelerde yasaklar ya hala y÷r÷rl÷ęe konmamış ya da denetimler d÷zg÷n bir şekilde yapılmamaktadır.

Bu çalışmadan elde edilen değerler g÷stermektedir ki Ege Denizi kıyılarında yer alan, denizcilik faaliyetleri ile i içe olan en önemli marinalar, limanlar, balıkçı barınakları ve çekek yerleri organik kalay bileşikleri ile kirletilmiş durumdadırlar. Bununla birlikte Ege Denizi kıyı şerisinde daha sakin ve denizcilik aktivitelerinden daha uzak olan k÷çük barınakların da bu kirlilikten etkilenmiş olduğu tespit edilmiştir. Özellikle insanların denizel ortamla i içe bulunduğu sahiller, plajlar ve y÷zmeye elverişli iskeleler, buldukları b÷lgelerdeki bu kirlenmiş alanlardan taşınım, biyolojik parçalanma, denizcilik faaliyetleri veya karasal girdiler gibi nedenlerden dolayı hatırı sayılır miktarlarda organik kalay bileşikleri ile kirletilmişlerdir.

8. ÖNERİLER

Dünyadaki izleme programları organik kalay bileşikleri kirlenmesinin kıyılarda, haliçlerde ve açık denizlerde devam ettiğini göstermektedir. Pasifik, Atlantik ve Hint Okyanusu kıyılarında ve bunlara bağlı iç denizlerde yapılan iki yönlü çalışmalar deniz trafiğinin yoğun olduğu limanlar ve marinalarda organik kalay bileşikleri kirliliğinin boyutlarını vurgulamaktadır. Çalışmaların bir kısmı deniz suyunda ve sedimentte organik kalay bileşikleri miktarı ve tayin metotları üzerine yoğunlaşmıştır. Çalışmaların diğer kısmı ise deniz canlıları ile yapılmıştır. Özellikle biyoindikatör deniz canlılarında oluşan yapısal ve işlevsel zararlar saptanmıştır. Canlılarda biriken organik kalay bileşikleri miktarı tayin edilmiş ve en çok hangi organlarda birikim olduğu gösterilmiştir.

Bu çalışmada denizlerde organik kalay bileşikleri kirlenmesinde sedimentin önemi vurgulanmıştır. Çalışma göstermiştir ki deniz ortamındaki organik kalay bileşikleri için sediment sonlanma yeri değil, yenilenebilir bir kaynaktır. Bu durum, denizlerde organik kalay bileşikleri konsantrasyonlarının devamlılığında sedimentin önemli bir etken olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda, limanlardaki dip taramaları sonunda ortaya çıkan atıkların bertarafının yeni kirlenmelere yol açabileceğine dikkat çekilmektedir (Diez, 2005).

Ülkemizde organik kalay bileşikleri kirliliğinin boyutlarını belirlemek amacıyla tüm kıyılarımızda ayrıntılı çalışmalar yapılması

önemlidir. Türkiye’de Karadeniz, Boğazlar, Marmara, Ege ve Akdeniz kıyılarında kamu ve özel sektöre ait limanlar ve sayıca artış gösteren marinalar organik kalay bileşikleri ve diğer antifouling etkili biositler açısından araştırılmaya değer bölgelerdir. Bu bölgelerdeki suyun fizikokimyasal yapısıyla, jeolojik değişkenlerle ve sedimentin orjini ile TBT miktarları arasındaki ilişki, organik madde miktarı ile TBT miktarları arasındaki ilişki ve biyoaktivitenin araştırılarak denizlerimizde TBT’i DBT ve MBT’ye bozabilen fitoplankton türlerinin olup olmadığı ve varsa eğer biyoaktivasyon kapasitelerinin belirlenmesi daha ayrıntılı çalışmaların konusudur.

Ayrıca dünyadaki çalışmalar organik kalay bileşiklerinin canlı vücudunda birikebildiğini ve besin zincirinde alt basamaklardan üst basamaklara taşınabildiğini göstermiştir (biyomagnifikasyon). Bu nedenle özellikle Türkiye’yi çevreleyen denizlerdeki canlıların etkilenme şekilleri ve bunun su ürünlerine ne şekilde yansıdığı konuları araştırılmalıdır.

Günümüzde ve gelecekteki düzenlemeler ne yazık ki TBT’i aniden yok etmeyecektir. Bazı ülkelerde TBT’in yasaklanmasına veya kullanımındaki düzenlemelere rağmen denizel çevrede kirlilik devam etmektedir ve çevresel konsantrasyonlar durumun bu şekilde süreceğini garanti edecek kadar yüksek seviyelere ulaşmıştır. IMO’ya üye ülkeler TBT içeren antifouling boyaların kullanımını yasaklanmış iken özellikle gelişmekte olan ülkeler organik kalay bileşikleri üretimine ve efektif biyosid olarak kullanımına devam etmektedirler. TBT içerikli antifouling

boyalar veya TPT bazlı pestisidlerle ilgili hiçbir yasal sınırlama getirmemiş bu tür ülkelerde organik kalay bileşiklerinin varlıkları belirlenmeli ve doğal sistemlerde bu kirleticilerin izledikleri yollar, kinetikleri ve dayanıklılıklarının aydınlatılması üzerine süre gelen araştırmaların yapılması gerekmektedir. Karasal ekosistemlerdeki kirlilik, organik kalay bileşiklerinin endüstriyel uygulamalarının ve bunların çevreye salınımlarının devam etmesinden dolayı giderek büyüyen endişenin en önemli sebebidir.

Antifouling etkili gemi boylarına organik kalay bileşikleri katılmasını yasaklayan yasal düzenlemeler sonrasında ortaya çıkabilecek sorunlar da tartışılmalıdır. Su ortamında henüz zararlı etkileri saptanamamış yeni kimyasalların kullanımının gündeme gelmesi ve fouling olayına karşı kimyasal kullanılmaması durumunda fazlalaşacak yakıt giderlerinin deniz yolu taşıma ücretlerine getireceği yük, en önemli konular olarak ortaya çıkmıştır.

LITERATÜR LİSTESİ

- Albalat, A., Potrykus, J., Pempkowiak, J., Porte, C.,** 2002, Assessment of organotin pollution along the Polish coast (Baltic Sea) by using mussels and fish as sentinel organisms. *Chemosphere* 47, 165–171.
- Alzieu, C., Sanjuan, J., Michel, P., Borel, M., Dreno, J.P.,** 1989, Monitoring and assessment of butyltins in Atlantic coastal waters. *Mar. Pollut. Bull.* 20, 22–26.
- Alzieu, C., Michel, P., Tolosa, I., Bacci, E., Mee, L.D., Readman J.W.,** 1991, Organotin compounds in the Mediterranean: a continuing cause of concern. *Mar. Environ. Research* 32, 261–270.
- Alzieu, C.,** 2000, Environmental impact of TBT: the French experience. *The Science of the Total Environment* 258, 99–102.
- Arambarri, I., Garcia, R., Millan, E.,** 2003, Assessment of tin and butyltin species in estuarine superficial sediments from Gipuzkoa, Spain. *Chemosphere* 51, 643–649.
- Arnold, C.G., Ciani, A., Muller, S.R., Amirbahman, A., Schwarzenbach, R.P.,** 1998, Association of triorganotin compounds with dissolved humic acids. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2976–2983.

LİTERATÜR LİSTESİ (DEVAM)

- Australian Government National Measurement Institute**, 2006, Organotins – affecting our marine food supplies. *Technical Fact Sheet*.
- Bancon-Montigny, C., Lespes, G., Potin-Gautier, M.**, 2004, Organotin survey in the Adour Garonne basin. *Water. Res.* 38, 933–946.
- Barnes, R.D., Bull, A.T., Poller, R.C.**, 1973, Studies on the persistence of the organotin fungicide fenitrothion acetate (triphenyltin acetate) in the soil and on surfaces exposed to light. *Pestic. Sci.* 4, 305–317.
- Barroso, C.M., Mendo, S., Moreira, M.H.**, 2004, Organotin contamination in the mussel *Mytilus galloprovincialis* from Portuguese coastal waters. *Mar. Pollut. Bull.* 48, 1145–1167.
- Batley, G.E.**, 1996, The distribution and fate of tributyltin in marine environment. In: De Mora S. J., (Ed.), Tributyltin: a Case Study of an Environmental Contaminant, Cambridge Environmental Chemistry Series, Cambridge Univ. Press, *Cambridge*, pp. 139–165.
- Beaumont, A.R., Budd, M.D.**, 1984, High mortality of the larvae of the common mussel at low concentrations of tributyltin. *Mar. Pollut. Bull.* 15, 402–405.

LİTERATÜR LİSTESİ (DEVAM)

- Becker, G., Janak, K., Colmsjö, A., Östman, C.,** 1997, Speciation of organotin compounds released from poly (vinyl chloride) at increased temperatures by gas chromatography with atomic emission detection. *J. Chromatogr. A* 775, 295–306.
- Berto, D., Giani, M., Boscolo, R., Covelli, S., Giovanardi, O., Massironi, M., Grassia, L.,** 2007, Organotins (TBT and DBT) in water, sediments, and gastropods of the southern Venice lagoon (Italy). *Marine Pollution Bulletin* 55, 425–435.
- Blunden, S.J., Hobbs, L.A., Smith, P.J.,** 1984, Then environmental chemistry of organotin compounds. In: Bowen HJM, editor. Environmental chemistry. London: *The Royal Society of Chemistry*.
- Blunden, S.J., Chapman, A.,** 1986, Organotin compounds in the environment, In: Craig P. J. (Ed.), *Organometallic compounds in the environment*. Longman, London, pp. 111–159.
- Blunden, S.J., Evans, C.J.,** 1990, Organotin compounds. In: Hutzinger O. (Ed.), *The Handbook of Environmental Chemistry*. Vol 3, Part E, Anthropogenetic Compounds, Springer, Berlin, pp. 1–44.

LİTERATÜR LİSTESİ (DEVAM)

- Bhosle, N.B., Garg, A., Jadhav, S., Harjee, R., Sawant, S.S., Venkat, K.,** 2004, Butyltins in water, biofilm, animals and sediments of the west coast of India. *Chemosphere* 57, 897–907.
- Bueno, M., Astruc, A., Astruc, M., Behra, P.,** 1998, Dynamic sorptive behavior of tributyltin on quartz sand at low concentration levels: effect of pH, flow rate, and monvalent cations. *Environ. Sci. Technol.* 32 3919–3925.
- Buggy, C.J., Tobin, J.M.,** 2006, Seasonal and spatial distributions of tributyltin in surface sediment of the Tolka Estuary. Dublin, Ireland, *Environmental Pollution* 143, 294–303.
- Bushong, S.J., Hall, Jr. L.W., Hall, W.S., Johnson, W.E., Herman R.L.,** 1988, Acute toxicity of tributyltin to selected Chesapeake Bay fish and invertebrates. *Water. Res.* 22, 1027–1032.
- Ceulemans, M., Slaets, S., Adams, F.,** 1998, Speciation of organotin in environmental sediment samples. *Talanta* 46, 395–405.
- Champ, M.A., Bleil, D.F.,** 1988, Research needs concerning organotin compounds used in antifouling paints in coastal environments. *Science Appl. Int. Corp.* US Department of Commerce, National Oceanic and Atmospheric Administration, Rockville, Maryland (Anpaginated).

LİTERATÜR LİSTESİ (DEVAM)

- Champ, M.A., Seligman, P.F.,** 1996, An introduction to organotin compounds and their use in antifouling coatings. *Chapter 1 in Organotin environmental fate and effects*, pp. 1–25.
- Chau, Y.K., Wong, P.T.S., Kramar, O., Bergert, C.A.,** 1981, Methylation of tin in the aquatic environment. In: Ernst W.H.O. (Ed.), *Heavy Metals in the Environment, Proc. 3rd International Conference (Amsterdam). CEP Consultants, Edinburg*, pp. 641–644.
- Chau, Y.K., Zhang, S., Maguire, R.J.,** 1992, Occurrence of butyltin species in sewage and sludge in Canada. *Sci. Total. Environ.* 121, 271–281.
- Chau, Y.K., Maguire, R.J., Brown, M., Yang, F., Batchelor, S.P., Thompson, J.A.J.,** 1997, Occurrence of butyltin compounds in mussels in Canada. *Appl. Organomet. Chem.* 11, 903–912.
- Chandrinou, S., Stasinakis, A.S., Thomaidis, N.S., Nikolaou, A., Wegener, J.W.,** 2006, Distribution of organotin compounds in the bivalves of the Aegean Sea, Greece. *Environ. Int.* 33, 226–232.

LİTERATÜR LİSTESİ (DEVAM)

- Chiavarini, S., Massanisso, P., Nicolai, P., Nobili, C., Morabito, R.,** 2003, Butyltins concentration levels and imposex occurrence in snails from the Sicilian coasts (Italy). *Chemosphere* 50,311–319.
- Craig, P.J., Rapsomanikis, S.,** 1985, Reactions of methycobalamin with tin and lead compounds. *Inorg. Chim. Acta.* 107, 39–43.
- De Mora, S.J., Pelletier, E.,** 1997, Environmental tributyltin research: past, present, future. *Environ. Sci. Technol.* 18, 1169–1177.
- De Mora, S.J., Fowler, S.W., Cassi, R., Tolosa, I.,** 2003, Assessment of organotin contamination in marine sediments and biota from the Gulf and adjacent region. *Mar. Pollut. Bull.* 46, 401–409.
- Dethlefsen, V., Cameron, P., Westernhagen, H.,** 1985, Untersuchungen über die Häufigkeit von Mibbildungen in Fischembryonen der südlichen Noerdsee. *Inf. Fischwirtsch.* 32, 22–27.
- Diez, S., Lacorte, S., Viana, P., Barcelo, D., Bayona, J.M.,** 2005, Survey of organotin compounds in rivers and coastal environments in Portugal 1999– 2000. *Environmental Pollution* 136, 525–536.

LİTERATÜR LİSTESİ (DEVAM)

- Donard, O.F.X., Weber, J.H.**, 1985, Behavior of methyltin compounds under simulated estuarine conditions. *Environ. Sci. Technol.* 19, 1104–1110.
- Dubey, S.K., Roy, U.**, 2003, Biodegradation of tributyltins (organotins) by marine bacteria. *Appl. Organometal Chem.* 17: 3–8.
- Ebinghaus, R.**, 1991, Aufnahme und Umwandlung von Quecksilber (II) und Methylquecksilberchlorid durch Schwebstoffbakterien und mikrobielle Biofilme – Untersuchungen zum Spezies Verhalten des Quecksilbers in wäbrigen Systemen. Dissertation, Hamburg.
- EPA**, 2002, Ambient Aquatic Life Water Quality Criteria for Tributyltin (TBT)–Draft. EPA-822-B-02-001.
- Fent, K.**, 1991, Bioconcentration and elimination of tributyltin chloride by embryos and larvae of minnows *Phoxinus phoxinus*. *Aquat. Toxicol.* 20, 147–158.
- Fent, K., Muller, M.D.**, 1991, Occurrence of organotins in municipal wastewater and sewage sludge and behaviour in a treatment plant. *Environ. Sci. Technol.* 25, 489–493.
- Fent, K.**, 1996, Ecotoxicology of organotin compounds. *Crit. Rev. Toxicol.* 26, 3–117.

LİTERATÜR LİSTESİ (DEVAM)

- Fent, K.**, 1996, Organotins in municipal waste water and swage sludge, In: Champ M. A., Seligman P. F. (Eds)., *Organotin–Environmental Fate and Effects*. Chapman & Hall, London, pp. 1–25.
- Fisheries Research Services**, 2004, Effects of TBT Contamination of the Sea. AE10|02|04.
- Forsyth, D.S., Weber, D., Barlow, L.**, 1992a, The determination of organotin compounds in fruit juices using gas chromatography – atomic absorption spectrometry. *Appl. Organomet. Chem.* 6, 579–585.
- Forsyth, D.S., Weber, D., Cleroux, C.**, 1992b, Determination of butyltin, cyclohexyltin and phenyltin compounds in beers and wines. *Food Add. Contam.* 9, 161–169.
- Forsyth, D.S., Jay, B.**, 1997, Organotin leaches in drinking water from chlorinated polyvinyl chloride (CPVC) pipe. *Appl. Organomet. Chem.* 11, 551–558.

LİTERATÜR LİSTESİ (DEVAM)

- Gibbs, P.E., Bryan, G.W.**, 1996, Reproductive failure in the gastropod *Nucella Lapillus* associated with imposex caused by tributyltin pollution: a review. In: Champ MA, Seligman PF, editors. *Organotin-environmental fate and effects*. Chapman & Hall, London, p. 259–281.
- Gomez-Ariza, J.L., Santos, M.M., Morales, E., Giraldez, I., Sánchez-Rodas, D., Vieira, N.**, 2006, Organotin contamination in the Atlantic Ocean of the Iberian Peninsula in relation to shipping. *Chemosphere* 64, 1100–1108.
- Guruge, K.S., Tanabe, S., Iwata, H., Tatsukawa, R., Yamagishi, S.**, 1996, Distribution, biomagnification, and elimination of butyltin compounds residues in common cormorants (*Phalacrocorax carbo*) from lake Biwa, Japan. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 31, 210–217.
- Guruge, K.S., Tanabe, S.**, 2001, Contamination by persistent organochlorines and butyltin compounds in the west coast of Sri Lanka. *Mar. Pollut. Bull.* 42, 179–186.
- Hagera, J.A., Depledge, M.H., Galloway, T.S.**, 2005, Toxicity of tributyltin in the marine mollusc *Mytilus edulis*. *Mar. Pollut. Bull.* 51, 811–816.

LİTERATÜR LİSTESİ (DEVAM)

- Hall, Jr. L.W., Bushong, S.J., Hall, W.S., Johnson, W.E.,** 1988, Acute and chronic effects of tributyltin on a Chesapeake Bay copepod. *Environ. Toxicol. Chem.* 7, 41–46.
- Hardy, J.T., Cleary, J.,** 1992, Surface microlayer contamination and toxicity in the German Bight. *Mar. Ecol. Prog. Series* 91, 203–210.
- Harino, H., Fukushima, M., Yamamoto, Y., Kawai, S., Miyazaki, N.,** 1998, Organotin compounds in water, sediment, and biological samples from the Port of Osaka, Japan. *Arch Environ. Contam. Toxicol.* 35, 558–564.
- Hermosin, M.C., Martin, P., Cornejo, J.,** 1993, Adsorption mechanisms of monobutyltin in clay minerals. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2606–2611.
- Hoch, M.,** 2001, Organotin compounds in the environment an overview. *Applied Geochemistry* 16, 719–743.
- Hongxia, L., Guolan, H., Shugui, D.,** 1998, Toxicity and accumulation of tributyltin chloride on Tilapia. *Appl. Organomet. Chem.* 12, 109–119.

LİTERATÜR LİSTESİ (DEVAM)

- Horiguchi, T., Shiraishi, H., Shimizu, M., Morita, M.,** 1997, Imposex in sea snails, caused by organotin (tributyltin and triphenyltin) pollution in Japan: a survey. *Appl. Organomet. Chem.* 11, 451–455.
- Huggett, R.J., Unger, M.A., Seligman, P.F., Valkirs, A.O.,** 1992, The marine biocide tributyltin. *Environ. Sci. Technol.* 26, 233–237.
- IMO.** 2001, International Marine Organisation. International convention on the control of harmful antifouling systems on ships. http://www.imo.org/Conventions/mainframe.asp?topic_id=529
[Accessed: 2007.](#)
- Iwata, H., Tanabe, S., Miyazaki, N., Tatsukawa, R.,** 1994, Detection of butyl compound residues in the blubber of marine mammals. *Mar. Pollut. Bull.* 28, 607–612.
- Iwata, H., Tanabe, S., Mizuno, T., Tatsukawa, R.,** 1995, High accumulation of toxic butyltins in marine mammals from Japanese coastal waters. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2959–2962.
- Iwata, H., Tanabe, S., Mizuno, T., Tatsukawa, R.,** 1997, Bioaccumulation of butyltin compounds in marine mammals – the specific tissue distribution and composition. *Appl. Organomet. Chem.* 11, 257–264.

LITERATÜR LİSTESİ (DEVAM)

- Jackson, J.A., Blair, W.R., Brickman, F.E., Iverson, W.P.,** 1982, Gas-chromatographic speciation of methylstannanes in the Chesapeake Bay using purge and trap sampling with a tin-selective detector. *Environ. Sci. Technol.* 16, 110–119.
- Jantzen, E.,** 1992, Analytische Untersuchungen zur Beurteilung der Bindungsformen (Speciation) des Zinns in Elbe sedimenten unter Zuhilfenahme von GC-AAS, GC-MS, TRFA und GFAA. Dissertation, Universität Hamburg.
- Kannan, K., Tanabe, S., Iwata, H., Tatsukawa, R.,** 1995, Butyltins in muscle and liver of fish collected from certain Asian and Oceanian countries. *Environ. Pollut.* 90, 279–290.
- Kannan, K., Corsolini, S., Focardi, F., Tanabe, S., Tatsukawa, R.,** 1996b, Accumulation pattern of butyltin compounds in dolphin, tuna and shark collected from Italian coastal waters. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 31. 19–23
- Kannan, K., Grunge, K.S., Thomas, N.J., Tanabe, S., Giesy, J.P.,** 1998a, Butyltin residues in Southern Sea Otters (*Enhydra lutris nereis*) found dead along California coastal waters. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1169–1175.

LİTERATÜR LİSTESİ (DEVAM)

- Kannan, K., Senthilkumar, K., Elliott, J.E., Feyk, L.A., Giesy, J.P.,** 1998b, Occurrence of butyltin compounds in tissues of water birds and seaducks from the United States and Canada. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 35, 64–69.
- Kannan, K., Senthilkumar, K., Giesly, J.P.,** 1999, Occurrence of butyltin compounds in human blood. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1776–1779.
- Kırlı, L.,** 2005, Organotin pollution in the marine environment, G.U. *Journal of Science.* 18(3), 517-528.
- Kim, G.B., Tanabe, S., Tatsukawa, R., Loughlin, T.R., Shimazaki, K.,** 1996, Characteristics of butyltin accumulation and its biomagnification in Stellar sea lions (*Eumetopias jubatus*). *Environ. Toxicol. Chem.* 15, 2043–2048.
- Kuballa, J., Jantzen, E., Steffen, D.,** 1998, Endokrin wirkende Stoffe in kommunalen Klärschlämmen–Beispiel zinnorganischer Verbindungen. *Wasser & Boden* 50, 30–32.
- Kurt, P. B.,** 2000, Karadeniz-Samsun Kıyı Seridinde Çeşitli Organik Kirleticilerin Midye ve Deniz Suyunda İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun.

LİTERATÜR LİSTESİ (DEVAM)

- Ladislao, B.A.**, 2008, Environmental levels, toxicity and human exposure to tributyltin (TBT)-contaminated marine environment. A review. *Environment International*, 34, 292–308.
- Landmeyer, J.E., Tanner, T.L., Watt, B.E.**, 2004, Biotransformation of tributyltin to tin in freshwater river-bed sediments contaminated by an organotin release. *Environ. Sci. Technol.* 38: 4106–4112.
- Laughlin, R.B.**, 1996, Bioaccumulation of TBT by aquatic organisms. In: Champ M. A., Seligman P. F. (Eds.), *Organotin–Environmental Fate and Effects*. Chapman & Hall, London, pp. 331–357.
- Lee, C.-C., Hsieh, C.-Y., Tien, C.-J.**, 2006, Factors influencing organotin distribution in different marine environmental compartments, and their potential health risk. *Chemosphere*, 65, 547–559.
- Leung, K.M.Y., Kwong, R.P.Y., Nag, W.C., Horiguchi, T., Qiu, J.W., Yang R.**, 2006, Ecological risk assessments of endocrine disrupting organotin compounds using marine neogastropods in Hong Kong. *Chemosphere* 65, 922–938.

LİTERATÜR LİSTESİ (DEVAM)

- Madhusree, B., Tanabe, S., Öztürk, A.A., Tatsukawa, R., Miyazaki, N., Özdamar, E., Aral, O., Samsun, O., Öztürk, B.,** 1997, Contamination by butyitin compounds in harbour porpoise (*Phocoena phocoena*) from the Black Sea. *Fresenius J. Anal. Chem.* 359, 244–248.
- Maguire, R.J., Tkacz, R.J., Chau, Y.K., Bengert, G.A., Wong, P.T.S.,** 1986, Occurrence of organotin compounds in water and sediment in Canada. *Chemosphere* 15, 253–274.
- Meador, J.P.,** 2000, Predicting the fate and effects of tributyltin in marine systems. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 166: 1–48.
- Meador, J.P., Rice, C.A.,** 2001, Impaired growth in the polychaete *Armandia brevis* exposed to tributyltin in sediment. *Mar. Environ. Res.* 51, 113–129.
- Meador, J.P.,** 2002, Determination of a tissue and sediment threshold for tributyltin to protect prey species of juvenile salmonoids listed under the US Endangered Species Act. *Aquat. Conservation. Marw. Fresh. Ecosys.* 12: 539–51.

LİTERATÜR LİSTESİ (DEVAM)

- Michel, P., Averty, B., Andral, B., Cheiffolleau, J.-F., Galgani, F.,** 2001, Trybutiltyn along the Coasts of Corsica (Western Mediterranean): A Persistent Problem. *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 42, No. 11, pp. 1128–1132.
- Nhan, D.D., Loan, D.T., Tolosa, I., De Mora, S.J.,** 2005, Occurrence of butyltin compounds in marine sediments and bivalves from three harbour areas (Saigon, Da Nang and Hai Phong) in Vietnam. *Appl. Organomet. Chem.* 19, 811–818.
- Okay, O.S.,** 2004, Antifouling içeren gemi boyalarının uluslararası kurallar çerçevesinde kirletici etkilerinin incelenmesi. *Gemi Mühendisliği ve Sanayimiz Sempozyumu*.
- Quervauviller, P., Donard, O.F.X., Etcheber, H.,** 1994, Butyltin distribution in a sediment core from Arcachon harbour (France). *Environ. Pollut.* 84, 89–92.
- Randall, L., Weber, J.H.,** 1986, Adsorptive behavior of butyltin compounds under simulated estuarine conditions. *Sci. Total Environ.* 57, 191–203.

LİTERATÜR LİSTESİ (DEVAM)

- Reader, S., Pelletier, E.,** 1992, Biosorption and degradation of butyltin compounds by the marine diatom *Skeletonema costatum* and the associated bacterial community at low temperature. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 48, 599–607.
- Ruiz, J.M., Bachelet, G., Caumette, P., Donard, O.F.X.,** 1996, Three decades of tributyltin in the coastal environment with emphasis on Arcachon Bay, France. *Environ. Poll.* 93, 195–203.
- Sadiki, A.I., Williams, D.T.,** 1999, A study on organotin levels in Canada drinking water distributed through PVC pipes. *Chemosphere* 38, 1541–1548.
- Sarrandin, P.M.,** 1998, Repartition et evolution du trybutyletain dans les sediments marins. PhD Thesis, Univerite de Pau et des Pays de l'Adour, Pau, France.
- Schebek, L., Andreae, O., Tobschall, H.J.,** 1991, Methyl- and butyltin copounds in water and sediments of Rhine River. *Environ. Sci. Technol.* 25, 871–878.

LİTERATÜR LİSTESİ (DEVAM)

Scientific Coordinator; The Energy and Resources Institute, India, Financial and Administrative Coordinator; Entre Per Le Nuove Tecnologie, L'energia E L'ambiente, Italy, Other partners; National Institute of Oceanography, India, National Institute of Ocean Technology, India, Göteborg University, Sweden, Stichting Katholieke Universiteit, The Netherlands, National Ship Design Research Centre, India, 2003, Assessing impacts of TBT on multiple coastal uses. 8s.

Selwyn, M.J., 1989, Biological chemistry of tin. In: Harrison PG, editor. *Chemistry of tin. Glasgow: Blackie & Son Ltd.* p. 359–396.

Serfor-Armah, Y., Nyarko, B.J.B., Osae, E.K., Carboo, D., Anim-Sampong, Seku, F., 2001, Rhodophyta Seaweed Species as Bioindicators for Monitoring Toxic Element Pollutants in the Marine Ecosystem of Ghana. *Water, Air, and Soil Pollution*, Vol. 127, p.p. 243-253.

Shim, W.J., Yim, U.H., Kim, N.S., Hong, S.H., Oh, J.R., Jeon, J.K., 2005, Accumulation of butyl- and phenyltin compounds in starfish and bivalves from the coastal environment of Korea. *Environ. Pollut.* 133, 489–499.

LİTERATÜR LİSTESİ (DEVAM)

- Skinner, H.A.**, 1964, The strengths of metal- to-carbon bonds. *Adv. Organomet. Chem.* 2, 39-114.
- Sousa, A., Génio, L., Mendo, S., Barrosi, C.**, 2005, Comparison of the acute toxicity of tributyltin and copper to veliger larvae of *Nassarius reticulatus* (L.). *Appl. Organomet. Chem.* 19, 324-328.
- Sudaryanto, A., Takahashi, N., Iwata, H., Tanabe, S., Ismail, A.**, 2004, Contamination of butyltin compounds in Malaysian marine environments. *Environ. Pollut.* 130, 347-58.
- Regoli, L., Chan, H.M., de Lafontaine, Y.**, 1999, Organotins in zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) from the Saint Lawrence River. *J Great Lakes Res.* 25, 839-46.
- Takahashi, S., Tanabe, S., Kubodera, T.**, 1997, Butyltin residues in deep-sea organisms collected from Suruga Bay, Japan. *Environ. Sci. Technol.* 31, 3103-3109.
- Takahashi, S., Lee, J.-S., Tanabe, S., Kubodera, T.**, 1998, Contamination and specific accumulation of organochlorine and butyltin compounds in deep-sea organisms collected from Suruga Bay, Japan. *Sci. Total Environ.* 214, 49-64.

LİTERATÜR LİSTESİ (DEVAM)

Takahashi, S., Mukai, H., Tanabe, S., Sakayama, K., Miyazaki, T., Masuno, H., 1999, Butyltin residues in livers of humans and wild terrestrial mammals and in plastic products. *Environ. Pollut.* 106, 213–218.

Tan, H.L., 2007, Analysis of Organotin (TBT) in the environment and Analytical Methods. Literature Review, CHEE 4006/7.

Tanabe, S., Prudente, M., Mizuno, T., Hasegava, J., Iwata, H., Miyazaki, N., 1998, Butyltin contamination in marine mammals from North Pacific and Asian coastal waters. *Environ. Sci. Technol.* 32, 193–198.

Thayer, J.S., 1989, Methylation; its role in the environment mobility of heavy elements. *Appl. Organomet. Chem.* 3, 123–128.

The National Institute of Oceanography (NIO), 2003, Tributyltin (TBT) in the Mandovi estuary. 31s.,

Thompson, D. R., Steward, F.M., Furness, R.W., 1990, Using seabirds to monitor mercury in marine environments – the validity of conversion ratios for tissue comparison. *Mar. Pollut. Bull.* 21, 339–342.

LİTERATÜR LİSTESİ (DEVAM)

- Tsang, C.K., Lau, P.S., Tam, N.F.Y., Wong, Y.S.,** 1999, Bio-degradation capacity of tributyltin by two *Chlorella* species. *Environ. Pollut.* 105, 289–297.
- Tselentis, B.S., Maroulakou, M., Lascourreges, J.F., Szpunar, J., Smith, V., Donard, O.F.X.,** 1999, Organotins in Sediments and Biological Tissues from Greek Coastal Areas: Preliminary Results. *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 38, No. 2, pp. 146–153.
- Tsuda, T., Inoue, D.T., Kojima, M., Aoki, S.,** 1995, Daily intakes of tributyltin and triphenyltin compounds from meals. *J. Assoc. O. Anal. Chemist. Int.* 78, 941–943.
- Unger, M.A., MacIntyre, W.G., Huggett, R.J.,** 1988, Sorption behaviour of tributyltin on estuarine and freshwater sediments. *Environ. Toxicol. Che.* 7: 907–915.
- Üveges, M., Rodríguez-González, P., García Alonso, J.I., Sanz-Medel, A., Fodor, P.,** 2007 Isotope dilution analysis mass spectrometry for the routine measurement of butyltin compounds in marine environmental and biological samples. *Microchem. J.*, 115–121.

LİTERATÜR LİSTESİ (DEVAM)

- Waldog, M.J., Thain, J.E., Smith, D., Milton, S.,** 1990, The degradation of TBT in estuarine sediments. *Proc. 3rd. Int. Organotin Symp., Monaco*, 46–49.
- Webb, D., Gagnon, M.M.,** 2002, Biomarkers of Exposure in Fish Inhabiting the Swan- Canning Estuary Western Australia-a preliminary study. *Journal of Aquatic Ecosystem Stress and Recovery*, p.p.259-269.
- Weidenhaupt A., Arnold C., Müller S.R., Haderlein S.B., Schwarzenbach R.P.,** 1997, Sorption of organotin biocides to mineral surfaces. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2603–2609.
- Weis, J.S., Weis, P., Wang, F.,** 1987, Developmental effects of tributyltin on the fiddler crab, *Uca pubilator* and the killfish, *Fundulus heteroclitus*. International organotin symposium: Oceans 1987, vol. 4. The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc; New York.
- Wilken, R.D.,** 1994, Quecksilberspezies und deren Metabolismus in der Umwelt. Habilitationsschrift (Postdoctoral thesis).
- Yemenicioğlu, S., Tuğrul, S., Kubilay, N., Salihoğlu, I.,** 1997, The distribution of methyltin species in different seas. *Marine Pollution Bulletin*, 34, 739–744.

LİTERATÜR LİSTESİ (DEVAM)

Zuckermann, J.J., Reisdorf, R.P., Ellis, H.V., Wilkinson, R.R., 1978,
Organotins in Biology and the Environment. In: Brinckman F.
E., Bellama J. M. (Eds.), Organometals and Organometalloids
Occurance and Fate in the Environment. *Am. Chem. Soc.*, No
82, Washington D C, ACS Symp., pp. 388–422.

ÖZGEÇMİŞ

Aykut YOZUKMAZ, 1978 yılında Ankara'da dünyaya geldi. 1994 yılında Ankara Anıttepe Lisesi'nden mezun oldu. 1995 yılında Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Astronomi ve Uzay Bilimleri Bölümünü kazandı ancak oradaki eğitimini yarım bıraktı. 2001 yılında Ege Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesini kazandı. Ege Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesinden 2005–2006 öğretim yılında bölüm birincisi olarak mezun oldu. Halen Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Su Ürünler Temel Bilimler Bölümünde tezli yüksek lisans yapmaktadır.

