

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TÜRKİYE KIYILARINDA TERSANE VE MARİNA FAALİYETLERİNDEN
KAYNAKLANAN ORGANİK KİRLETİCİ SEVİYELERİNİN PASİF
ÖRNEKLEYİCİLER YARDIMIYLA BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Atilla YILMAZ

Gemi ve Deniz Teknolojisi Mühendisliği Anabilim Dalı

Gemi ve Deniz Teknolojisi Mühendisliği Programı

OCAK 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TÜRKİYE KIYILARINDA TERSANE VE MARİNA FAALİYETLERİNDEN
KAYNAKLANAN ORGANİK KİRLETİCİ SEVİYELERİNİN PASİF
ÖRNEKLEYİCİLER YARDIMIYLA BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Atilla YILMAZ
(508101106)**

Gemi ve Deniz Teknolojisi Mühendisliği Anabilim Dalı

Gemi ve Deniz Teknolojisi Mühendisliği Programı

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Oya OKAY
Eş Danışman: Doç. Dr. Barış BARLAS**

OCAK 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 508101106 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Atilla YILMAZ** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**TÜRKİYE KIYILARINDA TERSANE VE MARİNA FAALİYETLERİNDEN KAYNAKLANAN ORGANİK KİRLLETİCİ SEVİYELERİNİN PASİF ÖRNEKLEYİCİLER YARDIMIYLA BELİRLENMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Oya OKAY**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Eş Danışman : **Yar. Doç. Barış BARLAS**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Meriç ALBAY**
İstanbul Üniversitesi

Prof. Dr. Enis MORKOÇ
Marmara Üniversitesi

Doç. Dr. Ali ERTÜRK
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **16 Aralık 2013**
Savunma Tarihi : **20 Ocak 2014**

ÖNSÖZ

Birlikte çalıştığım için kendimi çok şanslı hissettiğim, araştırmacı kişiliğimi keşfetmeme olanak sağlayan ve geliştirmeme büyük katkıda bulunan Hocam Prof Dr. Oya OKAY'a,

Çalışmama; bilgisiyle ve farklı bakış açısıyla büyük katkıda bulunan Sayın Doç. Dr. Barış BARLAS'a,

Destegini hiçbir zaman esirgemeyen, bilgisini her zaman büyük bir keyifle ve sıkılmadan bana aktaran Arş. Gör. Burak KARACIK'a,

Örnekleme ve laboratuvar çalışmalarında, zor şartlar ve yoğun stres altında bile yüzlerinden gülümsemelerini eksik etmeyen Öğr. Gör. Sevil Deniz YAKAN DÜNDAR ve sevgili dostum Nazmi Can KOYUNBABA'ya,

Örneklerin analizlerinde büyük yardımları bulunan Prof. Dr. Karl-Werner SCHRAMM, Bernardt HENKELMANN ve Silke BERNHÖFT'e,

Akademik kariyerimin başlamasında büyük pay sahibi olan, maddi ve manevi desteğini, bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen Babam Veysel Turan YILMAZ'a,

Hayatım boyunca yaptığım her işte yanımda olduklarını hissettiğim Annem Gönül YILMAZ ve Kardeşim Canan YILMAZ'a,

Sevgi, saygı ve teşekkürlerimi büyük bir minnetle sunarım.

Bu çalışma aşağıdaki kurum ve projeler tarafından desteklenmiştir:

TÜBİTAK-ÇAYDAG / BMBF (Almanya); Proje No: 110Y194, “Tersane ve Marina Aktivitelerinden Kaynaklanan Kirleticilerin Doğal Su Ortamlarındaki Seviye ve Etkilerinin Belirlenmesi”

İTÜ BAP; “Türkiye Kıyılarında Tersane Ve Marina Faaliyetlerinden Kaynaklanan Organik Kirletici Seviyelerinin Pasif Örnekleyiciler Yardımıyla Belirlenmesi” Projesi

Ocak 2014

Atilla YILMAZ
Gemi ve Deniz Teknolojisi
Mühendisi

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Tezin Amacı ve Kapsamı	2
1.2 Tersaneler.....	3
1.3 Marinalar.....	4
1.4 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar.....	5
1.5 Kalıcı Organik Kirleticiler.....	8
1.5.1 Poliklorlu bifeniller.....	9
1.5.2 Organoklorlu pestisitler.....	11
1.6 Pasif Örnekleyiciler.....	13
1.7 Yarı Geçirgen Membran Örnekleyiciler.....	16
1.8 Bütil Kauçuk Sorbent.....	19
1.9 Örneklem Noktaları.....	20
1.9.1 Marmara Denizi.....	21
1.9.1.1 Tuzla Tersaneler Bölgesi.....	22
1.9.1.2 Marina 1.....	22
1.9.2 Akdeniz.....	23
1.9.2.1 Marina 2.....	24
1.9.3 Saros Körfezi.....	25
1.9.3.1 İbrice.....	26
1.9.3.2 Güneyli.....	26
1.9.3.3 Kabatepe Limanı.....	27
1.9.4 Çanakkale Boğazı.....	28
1.9.4.1 Kilye Koyu.....	28
2. MALZEME VE YÖNTEM.....	31
2.1 Pasif Örnekleyicilerin Hazırlanması.....	31
2.2 Örneklem.....	32
2.3 Kimyasal Analizler.....	34
2.3.1 Ekstraksiyon.....	34
2.3.2 Kolonda temizleme.....	36
2.3.3 Analiz.....	38
2.4 Sudaki Kirletici Konsantrasyonlarının Hesaplanması.....	38
2.4.1 80/20 Yöntemi.....	38
2.4.2 Doğrusal olmayan en küçük kareler yöntemi.....	40
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	43

3.1 SPMD Örnekleme Sonuçları.....	43
3.1.1 Polisiklik aromatik hidrokarbonlar.....	43
3.1.2 Poliklorlu bifeniller.....	48
3.1.3 Organoklorlu pestisitler.....	51
3.2 Bütil Kauçuk Sorbent Örnekleme Sonuçları.....	54
3.2.1 Polisiklik aromatik hidrokarbonlar.....	54
3.2.2 Poliklorlu bifeniller.....	56
3.2.3 Organoklorlu pestisitler.....	58
3.3 SPMD ve BK Sorbent Sonuçlarının Karşılaştırılması.....	61
3.3.1 Polisiklik aromatik hidrokarbonlar.....	61
3.3.2 Poliklorlu bifeniller.....	63
3.3.3 Organoklorlu pestisitler.....	66
3.4 Hesaplanan Sudaki Kirlenici Konsantrasyonları.....	67
3.4.1 Polisiklik aromatik hidrokarbonlar.....	69
3.4.2 Poliklorlu bifeniller.....	75
3.4.3 Organoklorlu pestisitler.....	78
3.5 Marina Kaynaklı Kirlilik İçin Nümerik Model.....	82
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	89
KAYNAKLAR.....	93
EKLER.....	103
ÖZGEÇMİŞ.....	107

KISALTMALAR

BK	: Bütıl Kauçuk
DDD	: Dikloro Difenil Dikloreten
DDE	: Dikloro Difenil Dikloroetilen
DDT	: Dikloro Difenil Trikloroetan
DWT	: Deadweight
EU	: European Union
GC-MS	: Gas Chromotography – Mass Spectrometry
GESAMP	: Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection
HCH	: Hekzaklorosikloheksan
HMW	: High Molecular Weight
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry
KOK	: Kalıcı Organik Kirleticiler
LDPE	: Low Density Poly Ethylene
LMW	: Low Molecular Weight
NLS	: Nonlinear Least Squares
OKP	: Organoklorlu Pestisitler
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
PCB	: Polychlorinated Biphenyls
PKB	: Poliklorlu Bifeniller
PRB	: Performans Referans Bileşikleri
PRC	: Performance Reference Compounds
SPE	: Solid Phase Extraction
SPMD	: Semi Permeable Membrane Devices
TEF	: Toxic Equivalency Factor
TEQ	: Toxic Equivalency Quotient
UNEP	: United Nations Environment Programme
USEPA	: United States Environmental Protection Agency

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Öncelikli 16 PAH bileşiği ve özellikler.....	7
Çizelge 1.2 : Tez kapsamında incelenen 18 PKB bileşiği ve özellikleri.....	10
Çizelge 1.3 : Tez kapsamında incelenen 29 OKP bileşiği ve özellikleri	12
Çizelge 1.4 : Örneklem noktalarına ait GPS koordinatları ve açıklamalar.....	20
Çizelge 2.2 : Örneklem takvimi.....	33
Çizelge 3.1 : Kirlenici kaynağının belirlenmesinde kullanılan oran ve kriterler.....	45
Çizelge 3.2 : İstasyonlara ait belirleyici moleküler indis değerleri.....	45
Çizelge 3.3 : SPMD'ler ile örneklenen PAH konsantrasyonları.....	47
Çizelge 3.4 : SPMD'ler ile örneklenen PKB konsantrasyonları.....	50
Çizelge 3.5 : SPMD'ler ile yapılan ölçümlere göre bölgelere ait DDT oranları....	52
Çizelge 3.6 : SPMD'ler ile örneklenen PKB konsantrasyonları.....	53
Çizelge 3.7 : BK sorbent ile örneklenen PAH konsantrasyonları.....	55
Çizelge 3.8 : BK sorbent ile örneklenen PKB konsantrasyonları.....	57
Çizelge 3.9 : BK sorbent ile yapılan ölçümlere göre bölgelere ait DDT oranları.....	59
Çizelge 3.10 : BK sorbent ile örneklenen OKP konsantrasyonları.....	60
Çizelge 3.11 : 80/20 yönteminde hesaplanan örneklem hızları	68
Çizelge 3.12 : NLS yöntemiyle elde edilen temsili örneklem hızları.....	68
Çizelge 3.13 : PAH bileşiklerine ait TEF değerleri.....	71
Çizelge 3.14 : Hesaplanan kaynak belirleyici moleküler indis değerleri	72
Çizelge 3.15 : PAH'lar için EU tarafından belirlenen limit konsantrasyonlar.....	73
Çizelge 3.16 : Ölçülen toplam PAH konsantrasyonlarının karşılaştırılması.....	73
Çizelge 3.17 : NLS yöntemiyle hesaplanan sudaki PAH konsantrasyonları	74
Çizelge 3.18 : Ölçülen toplam PKB konsantrasyonlarının karşılaştırılması.....	76
Çizelge 3.19 : NLS yöntemiyle hesaplanan sudaki PKB konsantrasyonları	77
Çizelge 3.20 : Su konsantrasyonları kullanılarak hesaplanan DDT oranları.....	79
Çizelge 3.21 : OKP için EU tarafından belirlenen limit su konsantrasyonları.....	79
Çizelge 3.22 : Ölçülen toplam OKP konsantrasyonlarının karşılaştırılması.....	80
Çizelge 3.23 : NLS yöntemiyle hesaplanan sudaki OKP konsantrasyonları	81
Çizelge 3.24 : Ölçülen ve modelle hesaplanan PAH ve POP konsantrasyonları.....	85
Çizelge A.1 : 80/20 yöntemiyle hesaplanan sudaki PAH konsantrasyonları	101
Çizelge A.2 : 80/20 yöntemiyle hesaplanan sudaki PKB konsantrasyonları	102
Çizelge A.3 : 80/20 yöntemiyle hesaplanan sudaki OKP konsantrasyonları	103

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Genel bir tersane görünümü	3
Şekil 1.2 : Genel bir marina görünümü	4
Şekil 1.3 : Örnek bir poliklorlu bifenil molekülü	9
Şekil 1.4 : Diklorodifenil-trikloroetan (DDT)	11
Şekil 1.5 : Pasif örnekleyicilerin çalışma prensibi.....	14
Şekil 1.6 : Naylon elekli pasif difüzyon örnekleyiciler	15
Şekil 1.7 : Pasif buhar difüzyon örnekleyiciler.....	15
Şekil 1.8 : Polar organik kimyasal birleşik örnekleyiciler	16
Şekil 1.9 : Yarı geçirgen membran örnekleyici (SPMD).....	17
Şekil 1.10 : SPMD'nin iç yapısı.....	17
Şekil 1.11 : Şerit halinde kesilmiş bütül kauçuk sorbent.....	20
Şekil 1.12 : Marmara Denizi'nin genel görünümü.....	21
Şekil 1.13 : Tuzla bölgesindeki örnekleme noktaları.....	22
Şekil 1.14 : Marina 1 bölgesindeki örnekleme noktaları.....	23
Şekil 1.15 : Akdeniz'in genel görünümü.....	24
Şekil 1.16 : Marina 2 bölgesindeki örnekleme noktaları.....	25
Şekil 1.17 : İbrice Limanı'nda yer alan örnekleme noktası.....	26
Şekil 1.18 : Güneyli'de yer alan örnekleme noktası.....	27
Şekil 1.19 : Kabatepe Limanında yer alan örnekleme istasyonu.....	28
Şekil 1.20 : Kilye Koyu'nda yer alan örnekleme istasyonu.....	29
Şekil 2.1 : Pasif örnekleyicilerin özel çelik kafese yerleştirilişi.....	32
Şekil 2.2 : Yerleştirilmiş bir örnekleyici kafesi.....	33
Şekil 2.3 : SPMD'nin kesilerek analize hazırlanması	35
Şekil 2.4 : Sabit sıcaklıklı çalkalayıcıda ekstraksiyon işlemi.....	36
Şekil 2.5 : Birinci temizleme aşaması.....	37
Şekil 2.6 : İkinci temizleme aşaması.....	38
Şekil 2.7 : PRB'ler için örnek bir üstel denge eğrisi.....	39
Şekil 2.8 : Ölçülen ve NLS yöntemiyle hesaplanan kalan örnek PRC oranları.....	41
Şekil 3.1 : SPMD'ler ile örneklenen toplam PAH konsantrasyonları.....	43
Şekil 3.2 : İstasyonların farklı kaynak belirleyici oranlara göre dağılımı.....	46
Şekil 3.3 : SPMD'ler ile örneklenen toplam PKB miktarları.....	49
Şekil 3.4 : SPMD'ler ile örneklenen toplam OKP konsantrasyonları.....	51
Şekil 3.5 : BK sorbentler ile örneklenen toplam PAH konsantrasyonları.....	54
Şekil 3.6 : BK sorbentler ile örneklenen toplam PKB konsantrasyonları.....	56
Şekil 3.7 : BK sorbentler ile örneklenen toplam OKP konsantrasyonları.....	58
Şekil 3.8 : BK Sorbent ve SPMD ile örneklenen toplam PAH konsantrasyonları....	61
Şekil 3.9 : BK Sorbent ve SPMD ile örneklenen kanserojen PAH konsantrasyonları.....	62
Şekil 3.10 : BK ve SPMD için örnekleme oranları – log K _{OW} ilişkisi.....	63
Şekil 3.11 : BK Sorbent ve SPMD ile örneklenen toplam PKB konsantrasyonları...	64

Şekil 3.12 :	3-4 ve 5-6-7 klorlu PKB bileşikleri için örnekleme oranları.....	65
Şekil 3.13 :	M1 marinasında örnekleme oranları – klor sayısı ilişkisi.....	66
Şekil 3.14 :	BK Sorbent ve SPMD ile örneklenen toplam OKP konsantrasyonları...	67
Şekil 3.15 :	Sudaki toplam PAH konsantrasyonlarının istasyonlara göre dağılımı....	69
Şekil 3.16 :	Sudaki toplam PKB konsantrasyonlarının istasyonlara göre dağılımı...	75
Şekil 3.17 :	Sudaki toplam OKP konsantrasyonlarının istasyonlara göre dağılımı....	78
Şekil 3.18 :	Model ve SPMD için toplam PAH konsantrasyonları.....	85
Şekil 3.19 :	Model ve SPMD için toplam POP konsantrasyonları.....	86

TÜRKİYE KIYILARINDA TERSANE VE MARİNA FAALİYETLERİNDEN KAYNAKLANAN ORGANİK KİRLETİCİ SEVİYELERİNİN PASİF ÖRNEKLEYİCİLER YARDIMIYLA BELİRLENMESİ

ÖZET

Ağır sanayinin önemli bir parçası olan tersaneler ve yatlara barındırma hizmeti sağlayan marinaların deniz kirliliğine olan etkilerinin incelenmesi doğal yaşam ve insan sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır. Bu çalışma kapsamında; tersane ve marinalarda organik kirleticiler olarak polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), poliklorlu bifeniller (PKB) ve organoklorlu pestisitler (OKP) incelenmiştir. Organik kirleticilerin sudaki düşük çözünürlükleri nedeniyle, çoğu analitik yöntemle sudaki konsantrasyonları belirlenememektedir. Pasif örnekleyiciler ise, su ortamında belirli bir süre boyunca suda çözünmüş olarak bulunan kirletici moleküllerini örnekleyerek, zamana yayılı ortalama bir değer vermektedir. Bu çalışmada, pasif örnekleyici olarak, petrol dökülmelerini temizlemek amacıyla geliştirilen ve bu çalışmada ilk kez pasif örnekleyici olarak kullanılan bütül kauçuk (BK) sorbent ve yarı geçirgen membran örnekleyiciler (SPMD) kullanılmıştır.

Çalışma kapsamında; tersane ve marinalarda organik kirletici seviyelerinin belirlenmesi için Marmara ve Akdeniz bölgelerinde bulunan iki farklı marinaya ve Tuzla tersaneler bölgesine, 30 gün süreyle pasif örnekleyiciler yerleştirilmiştir. Bunlara ek olarak, yapılacak çalışmalarda referans olarak kullanılmak üzere, Saros Körfezi, Çanakkale Boğazı ve Tuzla'da bulunan İTÜ Denizcilik Fakültesi'nde farklı istasyonlar belirlenip çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Örnekleme süresi sonunda toplanan pasif örnekleyiciler, Almanya'nın Münih kentinde bulunan Helmholtz Zentrum laboratuvarlarında gaz kromatografisi-kütle spektrometresi sistemiyle analiz edilmiştir. SPMD'ler ile örneklenen toplam PAH konsantrasyonları 37 - 3338 ng/g SPMD, toplam PKB konsantrasyonları 97 - 4247 pg/g SPMD ve toplam OKP konsantrasyonları 2915 - 13673 pg/g SPMD aralığında saptanmıştır. Bütül kauçuk sorbentler ile örneklenen toplam PAH konsantrasyonları 19,7 - 2083 ng/g BK sorbent, toplam PKB konsantrasyonları 638 - 8306 pg/g BK sorbent ve toplam OKP konsantrasyonları 2496 - 17479 pg/g BK sorbent aralığında ölçülmüştür.

SPMD'lerde saptanmak istenen organik bileşiklerin izotopları olan performans referans bileşikleri (PRB) kullanılmaktadır. Bu bileşikler (naftalin-¹³C₆, asenaftilen-¹³C₆, asenaften-¹³C₆, floren-¹³C₆, fenantren-¹³C₆, antrasen-¹³C₆, floranten-¹³C₆, piren-¹³C₃, benzo(a)antrasen-¹³C₆, krisen-¹³C₆, benzo(b)floranten-¹³C₆, benzo(k)floranten-¹³C₆, benzo(a)piren-¹³C₄, indeno(1,2,3-cd)piren-¹³C₆, benzo(ghi)perilen-¹³C₁₂, dibenzo(a,h)antrasen-¹³C₆) SPMD'lere üretim aşamasında eklenmektedir. Örnekleme süresi sonunda SPMD içerisinde kalan PRB miktarları kullanılarak, organik bileşiklerin sudaki konsantrasyonları hesaplanabilmektedir. Ayrıca, performans referans bileşikleri yardımıyla örnekleyici ve ortamda bulunan organik bileşik moleküllerinin denge konumuna gelip gelmediği hakkında bilgi edinebilmektedir.

SPMD'ler ile yapılan örneklemelerden elde edilen analiz sonuçları, 80/20 ve NLS (Nonlinear Least Squares) olmak üzere iki farklı yöntem kullanılarak değerlendirilmiş ve kirleticilerin deniz suyundaki konsantrasyonları tahmin edilmiştir. NLS yöntemiyle hesaplanan sudaki toplam PAH konsantrasyonları 0,86 - 184 ng/L SPMD, toplam PKB konsantrasyonları 1,7 - 186 pg/L ve toplam OKP konsantrasyonları 98 - 848 pg/L değerleri arasında değişmektedir. 80/20 yöntemiyle yapılan hesaplamalarda, NLS yöntemiyle hesaplanan konsantrasyonlara yakın değerler elde edildiği görülmüştür.

İki farklı pasif örnekleyici ile elde edilen örneklem verileri karşılaştırıldığında, BK sorbentlerin çoğu PKB ve OKP bileşiklerini ve yüksek oktanol-su ayrışım katsayısı (K_{ow}) değerine sahip PAH bileşiklerini SPMD'lere göre daha iyi örneklediği gözlemlenmiştir.

SPMD örneklem sonuçları kullanılarak marinalardaki organik kirletici seviyeleri üzerine sayısal bir model oluşturulmuştur. Yatların ve küçük teknelerin marina sularında organik kirletici konsantrasyonlarına etkisini belirlemek için oluşturulan sayısal model sonuçlarının, SPMD örneklem verileriyle hesaplanan sudaki kirletici konsantrasyonlarıyla uyumlu olduğu görülmüştür. Girdi parametreleri artırılarak modelin geliştirilmesi ve daha fazla noktada uygulanarak modelin tekrarlanabilirliğinin doğrulanması gerektiği düşünülmektedir.

Yapılan örneklem çalışmaları ve analizler sonucunda, gemi yapım ve onarım faaliyetlerinin sudaki organik kirletici konsantrasyonlarını yüksek oranda arttırdığı sonucuna varılmıştır. Elde edilen veriler, marinalar için bu konuda kesin bir yargıya varılamayacağını göstermiştir. Buna rağmen, yine de marinaların merccek altına alınması gerektiği düşünülmektedir. Deniz ortamıyla iç içe olan tersane ve marina gibi işletmelerde, yetkili resmi kurumlar tarafından düzenli olarak incelemeler ve ölçümler yapılmalıdır. Bu çalışmada elde edilen verilerin, gelecekte bu bölgelerde yapılacak bilimsel araştırmalarda ve risk değerlendirme çalışmalarında bir zemin oluşturacağı düşünülmektedir.

DETERMINATION OF ORGANIC POLLUTANT LEVELS IN SHIPYARD AND MARINA WATERS BY PASSIVE SAMPLING

SUMMARY

Shipyards, which both construction and repair activities are performed, are indispensable elements of heavy industry. Marinas provide various services including shelter, repair and supplies for yachts and small leisure crafts, and they have non-negligible contribution to economy. For the safety and future of the natural life and human health, it is essential to observe the effects of shipyards and marinas to marine pollution.

In this study, concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) were determined in shipyard and marina waters. Due to their hydrophobic structure, solubility of the organic pollutants are very low in water. Therefore, the concentrations of the organic pollutants in water can not be accurately analysed with known analytical methods. In order to overcome this problem, passive samplers are used for sampling of the organic pollutants. Dissolved pollutant molecules are accumulated in the structure of passive samplers during a certain period of time. Thus, those samplers give a time-integrated average concentrations of the accumulated organic compounds.

Lipid containing semi permeable membrane devices (SPMDs) and butyl rubber (BR) sorbents were used as passive samplers. This study involves the first usage of butyl rubber sorbent as a passive sampler, which was actually designed and developed as an oil spill clean-up device by Istanbul Technical University, Department of Chemistry. Butyl rubber sorbents are highly hydrophobic, reusable and durable. Semi permeable membrane devices contain triolein in sealed low density polyethylene tube and they are widely used in the monitoring of organic compounds in air, water and soil matrices. Semi permeable membrane devices are designed to mimic the fatty tissues of the organisms and they also provide data for bioavailable concentrations of the pollutants.

For the determination of the levels of organic pollutants in shipyard and marine waters; passive samplers were deployed to two different marinas in Marmara and Mediterranean region of Turkey; and Tuzla Shipbuilding Zone where several shipyards are located. The deployment period was 30 days and the sampling was performed at spring of 2012.

Additionally, further sampling was performed at Saros Bay, Dardanelles Strait and ITU Maritime Faculty in Tuzla, Istanbul. These regions were considered as unpolluted and considered as reference sampling stations to observe the effects of shipyards and marinas to marine pollution.

Semi permeable membrane devices and butyl rubber sorbents were placed in special stainless steel cages; fixed by ropes to the sea bottom and supported by buoys to help

the cages hung in the water column. After 30 days, passive samplers were retrieved, put into small vials and transferred to the laboratory immediately after collection. The samples were stored at -20° C until the analyses were performed.

The samples were analysed in the laboratories of Helmholtz Zentrum München, Germany. SPMDs were extracted in cyclohexane with orbital shaker and BR sorbents were analysed by high resolution gas chromatography coupled with a high resolution mass spectrometry system in selected ion monitoring mode. For the quantification, ¹³C-isotope dilution method was used. Site control samples and laboratory blanks were used as quality control samples.

According to the data obtained by analyses, the concentrations of organic pollutants sampled by SPMDs ranged from 37 - 3338 ng/g SPMD for total PAH compounds, 97 - 4247 pg/g SPMD for total PCB compounds and 2915 - 13673 pg/g SPMD for total OCP compounds for all sampling stations. For BR sorbents, these concentrations varied between 19,7 – 2083 ng/g BR sorbent for total PAH compounds, 638 - 8306 pg/g BR sorbent for total PCB compounds and 2496 - 17479 pg/g BR sorbent for total OCP compounds.

The sampling results of semi permeable membrane devices showed that high concentrations of PAH compounds were present at shipyard sampling stations and at the marina located in the coastal area of Istanbul (Marina 1). PAH concentrations of the shipyard stations were compared to the related reference station (ITU Maritime Faculty - Tuzla). The results showed that the high concentrations of PAHs are related with shipbuilding and repair activities. This was also supported by the pyrolytic origin of the detected PAH compounds in shipyard area. Previous investigations showed that high PAH concentrations were detected in waters of the region which Marina 1 is located. Therefore, it would not be correct to associate the measured high PAH concentrations only with the marina activities.

The calculations pointed out that the PAH concentrations found in the Marina 1 has pyrolytic origin. Thus, measured concentrations of PAHs may be related to emissions resulted from both marine and land transportation and/or home heating in the nearby residential area. Relatively low concentrations of PAH compounds were detected in Marina 2 located in Bodrum, Muğla and the origin of these compounds were found to be petrogenic. It is suggested that the measured PAH concentrations may be the result of fuel and bilge waters spills from of the boats in the marina.

PCB concentrations acquired by SPMDs were observed at high levels at shipyard stations and Marina 1. Very low PCB concentrations were detected in Marina 2 stations. Since PCBs were formerly used in marine paints and electric equipment, the source of the high PCB concentrations at shipyards were thought to be mainly results of paint removal and repairment activities in shipyards. Detected high PCB concentrations in Marina 1 were found to be related to high residential population around the marina region. When low PCB concentrations found in Marina 2 stations are considered, it cannot be stated that marina activities increases PCB concentration in water.

The highest concentrations of OCP compounds were observed in Marina 1 and shipyard sampling stations. OCP concentrations at shipyards were considerably high when compared to related reference sampling station. Paint removal and application of insecticides for ships would be a possible cause for this situation. High DDT ratios

found in shipyard stations also support this hypothesis. Relatively low concentrations were found at Marina 2 compared to the other sampling stations.

Data obtained from sampling by SPMDs were evaluated by two different back-calculation methods (80/20 and Nonlinear Least Squares methods) in order to estimate the water concentration of the organic pollutants. Performance reference compounds (PRCs), which are isotopes of the analyte compounds (naphthalene- $^{13}\text{C}_6$, acenaphthylene- $^{13}\text{C}_6$, acenaphthene- $^{13}\text{C}_6$, fluorene- $^{13}\text{C}_6$, phenanthrene- $^{13}\text{C}_6$, anthracene- $^{13}\text{C}_6$, fluoranthene- $^{13}\text{C}_6$, pyrene- $^{13}\text{C}_3$, benzo (a) anthracene- $^{13}\text{C}_6$, chrysene- $^{13}\text{C}_6$, benzo (b) fluoranthene- $^{13}\text{C}_6$, benzo (k) fluoranthene- $^{13}\text{C}_6$, benzo (a) pyrene- $^{13}\text{C}_4$, indeno (1,2,3-cd) pyrene- $^{13}\text{C}_6$, benzo (ghi) perylene- $^{13}\text{C}_{12}$, dibenzo (a,h) anthracene- $^{13}\text{C}_6$) are spiked into SPMDs during the production period. PRCs are also analysed in order to determine whether the sampler and the media is in the uptake or equilibrium state for a particular compound. These methods use the retained performance reference compound levels, considering the exchange kinetics of the compounds, for the calculation of water concentration of organic pollutants. The main distinction between two applied calculation methods is that nonlinear least squares (NLS) method uses all of the retained PRC data, whereas in 80/20 method, only one selected PRC is used. Hence, the concentrations calculated by NLS method are considered to be more accurate compared to 80/20 method.

The estimated water concentrations of the organic pollutants by NLS method ranged between 0,86 - 184 ng/L for total PAH, 1,7 - 186 pg/L for total PCB and 98 - 848 pg/L for total OCP. Those concentrations calculated by 80/20 method were found similar that calculated by NLS method. Estimated water concentrations were evaluated with respect to European Union environmental quality standards where limit concentrations for hazardous chemicals are defined. It was found that most of the detected concentrations are below the limits although some of the compounds in shipbuilding zone were above the limits.

In this study, the sampling performances of the passive samplers were also compared. SPMD and BR sorbent sampling results were found to be in the same order of magnitude. It was observed that BR sorbents accumulates most of the PCB and OCP compounds and PAHs (with high octanol-water partition coefficient- K_{OW}) more efficiently compared to SPMDs. It was suggested that this situation may be related to higher hydrophobic nature of the BR sorbents.

In addition, a numerical model was established for marinas to estimate the contribution of boats in to organic pollutant levels. The numerical model was based on the calculated water concentrations by using semi permeable membrane devices and capacities of a particular marina. The model was applied to two separate parts in the second marina. It was observed that the model output were highly coherent with the water concentrations calculated by NLS method.

As a conclusion, it was found that construction and repair activities in shipyards increases the levels of organic pollutants in water. Obtained sampling data show that a certain judgement about the contribution of marinas to organic pollutant levels can not be clearly stated. Nevertheless, shipyard and marinas are always potential sources for the marine pollution and should be regularly investigated. Regulations should be defined and specific guidelines for shipyards and marinas should be prepared in order to keep the marine pollution under control. This study provides a baseline data for risk assessment evaluation and future scientific research in shipyards and marinas.

1. GİRİŞ

Dünya genelindeki endüstriyelleşme ve nüfus artışı birçok sorunu da beraberinde getirmektedir. Bu sorunlardan, insan neslinin sağlığını ve geleceğini en çok tehdit eden ise çevre kirliliğidir. Son yıllarda çevre kirliliği konusundaki toplumsal bilinç artsa da, çevre kirliliğini azaltmak için alınan önlemlerin yeterli olmadığı düşünülmektedir. Bu noktada, yerel yönetimlere büyük yükümlülükler düşmektedir. Yerel yönetimler, yasa koyucular ve sorumlu diğer kuruluşlar ile el ele vererek; çevre kirliliği konusunda standartlar belirlemeli ve çeşitli yaptırımlar öne sürmelidir. Bu nedenle, kirletici seviyelerini ve kirleticilerin olası kaynaklarını içeren bir veri tabanına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu veri tabanını oluşturmak ise sadece bilimsel araştırmalarla mümkündür. Bu çalışmalardan elde edilen bilgiler ışığında, kirleticilerin kaynakları ve seviyeleri bilindiği takdirde kirliliğin ortadan kalkması için gerekli önlemler alınabilir. Bu çerçevede, dünyanın farklı yerlerinde birçok izleme çalışmaları yürütülmesine rağmen ülkemizde yapılan çalışmaların sayısı oldukça yetersiz olduğu düşünülmektedir.

Ekosistemin önemli bir parçası olan deniz ortamı, doğal çevrimlerdeki rolünün yanı sıra insanoğluna, besin ve hammadde kaynağı olarak da çeşitli olanaklar sağlamaktadır. Ancak, insanların deniz ekosistemine bilinçli ya da bilinçsiz olarak zarar vermesi ciddi sorunlara neden olmaktadır. Bu sorunlardan en önemlisi kirliliğin deniz canlılarına olan olumsuz etkisinin besin zinciri vasıtasıyla dolaylı olarak insan sağlığına yansmasıdır. Birleşmiş Milletler'e bağlı "Group of Experts on Scientific Aspects of Marine Environmental Protection (GESAMP)" deniz kirliliğini; "Deniz kirliliği; canlı kaynaklara zarar, insan sağlığını tehlikeye sokma, balıkçılık gibi aktiviteleri engelleme, deniz suyu kullanım kalitesini düşürme gibi zararlı sonuçlara yol açabilecek olan herhangi bir madde ya da enerjinin, insanlar tarafından, doğrudan ya da dolaylı olarak deniz ortamına giriş yapmasıdır." şeklinde tanımlamaktadır (GESAMP, 1991).

Endüstriyel, tarımsal ve evsel atıklarla birlikte; denizcilik faaliyetleri de deniz ortamındaki kirleticiler için göz ardı edilemeyecek bir kaynak oluşturmaktadır. Deniz

araçlarının trafiği, tanker kazaları, balast sularının taşınması, sintine sularının denize bırakılması, zehirli tekne boyalarının kullanımı, gemilerin egzoz emisyonları, tankların temizlenmesi, gemilerdeki evsel veya katı atıkların doğrudan denize boşaltılması gibi faaliyetler sonucunda bir çok kirletici deniz ortamına giriş yapmaktadır. Direkt olarak gemiden kaynaklanan kirliliğin yanı sıra, ağır sanayinin önemli bir parçası olan tersaneler ve yatlara barındırma hizmeti sağlayan marinaların da bu kirliliğe olan katkıları önemlidir ve bu nedenle de mercek altına alınmalıdır.

1.1 Tezin Amacı ve Kapsamı

Tez çalışması kapsamında yapılan çalışmanın amacı; deniz suyu ortamında tersane ve marina faaliyetlerinden kaynaklanan polisiklik aromatik hidrokarbon, poliklorlu bifenil ve organoklorlu pestisit seviyelerini pasif örnekleyiciler yardımıyla belirlemek, geri-hesaplama yöntemleri ile sudaki konsantrasyonlarını hesaplamak ve olası kaynakları belirlemektir.

Yapılan çalışma kapsamında; organik kirletici seviyelerinin belirlenmesi için Marmara ve Akdeniz bölgelerinde bulunan iki farklı marinaya ve Tuzla tersaneler bölgesine, 30 gün süreyle pasif örnekleyiciler olarak bütül kauçuk (BK) sorbent ve yarı geçirgen membran örnekleyiciler (SPMD) yerleştirilmiştir. Bunlara ek olarak, yapılacak çalışmalarda referans olarak kullanılmak üzere, Saros Körfezi, Çanakkale Boğazı ve Tuzla'da bulunan İTÜ Denizcilik Fakültesi'nde farklı istasyonlar belirlenip, aynı örneklemeler tekrarlanmıştır. Toplanan örnekler, Almanya'nın Münih kentinde bulunan Helmholtz Zentrum kurumuna ait akredite laboratuvarlarda gaz kromatografisi-kütle spektrometresi sistemiyle analiz edilmiştir. SPMD'lerden elde edilen analiz sonuçları, iki farklı geri-hesaplama yöntemi kullanılarak değerlendirilmiş ve SPMD tarafından örneklenen kirleticilerin deniz suyundaki konsantrasyonları hesaplanmıştır. Elde edilen veriler değerlendirilerek örnekleme istasyonları arasında karşılaştırmalar yapılmış ve olası kirletici kaynakları belirlenmiştir. Ek olarak, örnekleme verileri kullanılarak yat ve küçük teknelerin marinalardaki kirlilik seviyelerine etkisi üzerine sayısal bir model oluşturulmuştur.

1.2 Tersaneler

Tersaneler, gemi üretimi ve bakım-onarım işlemlerinin yapıldığı tesislerdir (Şekil 1.1). Daha önceki dönemlerde, makine ve teçhizatları dahil, bütün gemi elemanları tersane dahilindeki atölyelerde üretilirken, günümüzde ekonomik nedenlerden dolayı tersaneler çoğunlukla montaj yapılan yerler haline gelmiştir (Odabaşı, 2009). Tersanelerde, genellikle armatör tarafından sipariş edilen gemiler, tersane yönetiminin kontrolünde, farklı iş alanlarında çalışan taşeron firmalar vasıtasıyla inşa edilmektedir.

Gemi inşaatı iş gücü, kapital ve teknoloji gerektiren bir sanayidir ve diğer endüstrilerle yakından bağlantılıdır (Chung ve diğ, 2011) Sağladığı istihdam, ithalat vasıtasıyla ülke ekonomisine katkısı, ilgili yan sanayilerin büyümesi ve deniz ticaretine desteği nedeniyle gemi inşaatı endüstrisi ülkenin kalkınmasında büyük pay sahibidir (DPT, 2007).



Şekil 1.1 : Genel bir tersane görünümü.

Türkiye’de 1940’larda Haliç’e kurulan çekek yerleri sayesinde mavna ve ahşap teknelerin onarımları ile ilk özel sektör faaliyetleri başlamıştır. 1960’lı yıllarda ise, ticari ahşap tekne yapımı ve düşük tonajlı gemilerin onarımı için İstanbul Boğazı ve Haliç bölgelerine özel sektör tersaneleri kurulmuştur.

Günümüzde ülkemiz, süper ve mega yatların yanı sıra; küçük ve orta tonajlı kimyasal tankerlerin inşaatında dünya çapında önemli bir yer sahibidir. Türkiye’de faaliyet

gösteren özel sektör tersaneleri Tuzla Tersaneler Bölgesi başta olmak üzere Marmara, Ege, Akdeniz ve Karadeniz bölgelerinde konumlanmaktadır.

Gemi inşaatı ve onarımı dahilinde kaynak, kesme, taşlama, yüzey hazırlama, boyama gibi ana üretim işlemleri yapılmaktadır. Gemi inşaatı sırasında kullanılan malzemeler ve atıkları, gerek üretim ve imalat aşamasında, gerekse onarım ve işletme sırasında çevreye zarar verici nitelik taşımaktadır (OECD, 2010). Tersanelerin deniz ortamıyla iç içe bulunması ise imalat sırasında ortaya çıkan kirleticilerin deniz ortamına geçişini kolaylaştırmaktadır.

1.3 Marinalar

Küçük tekneler ve yatlar için barınma, ikmal, bakım ve onarım hizmetleri sağlayan küçük limanlara marina adı verilmektedir (Şekil 1.2). Tekne sahipleri marinalara, kullandıkları hizmetler ve kaldıkları süreye göre değişen belirli bir ücret ödeyerek sunduğu hizmetlerden faydalanırlar. Marinalarda genellikle tekneler için barınma, bakım ve onarım gibi hizmetlerin dışında yakıt tesisleri, atık alım tesisleri, restoranlar, mağazalar da bulunmaktadır. Yaz aylarında yoğunlukla barınma hizmeti sağlayan marinalarda, kış aylarında teknelerin bakım ve onarım işlemleri yapılmaktadır.



Şekil 1.2 : Genel bir marina görünümü.

Yat turizmi, son yıllarda giderek büyüyen, ülke ekonomisine ciddi katkılarda bulunan turizm sektörünün popüler bir parçasıdır. Ülkemizin uzun sahil boyları, doğal güzellikleri ve kaliteli konaklama tesisleri yat turizminin gelişimi açısından önemli bir potansiyel taşımaktadır (Sarıışık ve diğ, 2011). Yakın ülkelerde yer alan marinalara kıyasla, düşük barınma ücretleri ve yüksek hizmet kalitesi Türkiye'yi yat turizmi açısından cazip kılmaktadır (Özkan, 2009).

Türkiye'de ilk özel marina 1976'da Çeşme Altinyunus Otelinde hizmet vermeye başlamıştır, daha sonra ise Türkiye Turizm Bankası tarafından yeni marina yatırımları yapılmıştır. Ülkemizde bugün kamu ve özel sektöre ait 34 adet marina ve çekek yeri bulunmaktadır. Bu marinaların toplam yat bağlama kapasitesi ise yaklaşık 11.000 adettir (TTYD, 2011).

Teknelerin temizliğinde kullanılan deterjanlar, cilalar ve diğer kimyasallar; tekne boyamada kullanılan anti-fouling boyalar, solvent ve incelticiler; boya sökümü ve raspalama sırasında ortaya çıkan ağır metaller; makine bakımında kullanılan yağlama yağları ve diğer kimyasallar, teknelerin sintine ve diğer atık suları, yakıt ikmali sırasında oluşabilecek petrol dökülmeleri marina dahilinde potansiyel kirleticilerdir. Marinaların konum itibarıyla deniz ortamıyla iç içe olması, bu kirleticilerin doğrudan deniz ortamına geçmesi anlamına gelmektedir.

1.4 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH); karbon ve hidrojen içeren, iki ya da daha fazla aromatik benzen halkasının bitişik şekilde bir yapı oluşturduğu organik bileşiklerdir. Doğada yaygın olarak bulunan PAH'lar, genellikle organik maddelerin tamamlanmamış yanmasının sonucu olarak oluşurlar.

PAH kaynakları petrojenik, pirolitik ve biyojenik olmak üzere üç ana başlıkta incelenebilir. Organik maddelerin, yüksek derecelerde, tamamlanmamış yanması sonucu (fosil yakıt tüketimi, endüstri faaliyetleri, taşıt egzoz emisyonları vb.) ortaya çıkan PAH bileşikleri pirolitik olarak sınıflandırılır (Soclo ve diğ, 2000). Petrojenik kaynaklar ise petrol ve ürünleri (ham petrol, kerosen, benzin, dizel, yağlama yağları, asfalt) kökenlidir ve genellikle doğaya petrol dökülmesi gibi kazalar sonucu giriş yapar (Zadeh ve diğ, 2010). Bitkisel veya mikrobiyal aktiviteler gibi doğal biyolojik süreçler sonucu ortaya çıkan PAH bileşikleri ise biyojenik olarak

sınıflandırılmaktadır (Anyakora ve diğ, 2011). Bu çalışma kapsamında sadece pirolitik ve petrojenik PAH kaynakları incelenmiştir.

PAH bileşikleri doğada genelde tek başına değil karışım halinde olarak bulunurlar. Yarılanma sürelerinin uzun olması nedeniyle doğada uzun süre kalırlar. Bununla birlikte, bakteri ve mantarlar tarafından (biyodegradasyon) ya da ışık yoluyla (fotodegradasyon) parçalanabilirler.

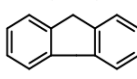
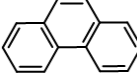
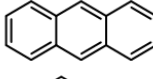
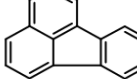
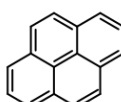
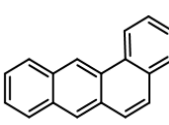
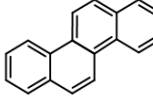
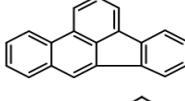
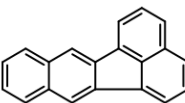
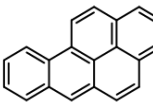
PAH bileşikleri, lipofilik/hidrofobik özellik taşımaları nedeniyle organik çözücülerde kolayca çözünürler. Bu bileşiklerin molekül ağırlıkları azaldıkça sudaki çözünürlüğünün de artmasından dolayı toksik etkisinin de arttığı bilinmektedir (Wenzl, 2006). Yapılan laboratuvar araştırmaları sonucu, PAH'ların canlılar üzerinde kanserojen, mutajenik ve toksik etkileri olduğu gözlemlenmiştir (Baird, 2005; Janoszka, 2004; Marston, 2001; US EPA, 2002; Yoon ve diğ, 2007).

Su ortamına giren PAH bileşiklerinin davranışı ve akıbeti fizikokimyasal özelliklerine göre değişmektedir. Buharlaşıma, suda çözünme, su kolonundaki partiküllerin yüzeyine tutunma, sedimantasyon, biyotik veya abiyotik bozulma, organizmalar tarafından alınma ve birikim; PAH bileşiklerinin su ortamına girdiğinde izleyebileceği yollardır (Vrana ve diğ, 2001). Su ortamına giren PAH bileşikleri, sudaki çözünürlüklerinin çok düşük olması nedeniyle genel olarak, su kolonundaki partiküllere yapışmakta ve dipteki sediman tabakasına çökmektedir. Bu yüzden, suda ölçülen PAH konsantrasyonları sedimanda ölçülen değerlerle karşılaştırıldığında çok daha düşüktür.

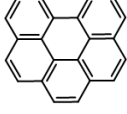
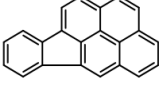
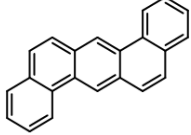
Yüzlerce PAH bileşiği olmasına rağmen, Birleşik Devletler Çevre Koruma Kurumu'nun (US EPA) belirlediği, insan ve deniz canlıların üzerinde toksik/mutajenik etkileri olan, öncelikli kirleticiler listesinde 16 adet bileşik yer almaktadır (US EPA, 1984). Doğal sularda yapılan izleme çalışmalarında genellikle bu bileşiklerin konsantrasyonları göz önüne alınmaktadır. Bu 16 PAH bileşiği Çizelge 1.1'de molekül yapısı ve ağırlıkları, kimyasal formülü ve oktanol-su ayrışım katsayısı ($\log K_{OW}$) değerleriyle birlikte verilmiştir. K_{OW} (oktanol-su ayrışım katsayısı), bir bileşiğin oktanol ve sudaki çözünürlüklerinin birbirine oranını temsil eden bir katsayıdır. Bu katsayı, bileşiğin sudaki çözünürlüğü ve canlılardaki biyokonsantrasyon faktörleriyle ilişkilidir. Biyokonsantrasyon ise suda çözülmüş halde bulunan bir bileşiğin, canlı tarafından alınıp dokularında biriktirilmesidir. K_{OW}

değeri arttıkça, bileşiğin canlıların yağlı dokularında birikme oranı da artmaktadır. 16 PAH bileşiğinin bir alt kümesi olarak, insanlar üzerinde kanserojen etkisi laboratuvar çalışmalarıyla tespit edilmiş 7 PAH bileşiği bulunmaktadır (US EPA, 1993). Bu bileşikler; benzo(a)antrasen, benzo(b)floranten, benzo(k)floranten, benzo(a)piren, krisen, dibenzo(a,h)antrasen, indeno(1,2,3-cd)piren'dir. Bahsi geçen bu 7 PAH bileşiği içerisinde en kanserojen olanı benzo(a)piren'dir ve PAH bileşikleri için uygulanan risk değerlendirme hesaplamalarında bu bileşik baz olarak alınmaktadır.

Çizelge 1.1 : Öncelikli 16 PAH bileşiği ve özellikleri.

Bileşik	Molekül Yapısı	Kimyasal Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	log K _{OW} *
Naftalin		C ₁₀ H ₈	128,2	3,37
Asenaftilen		C ₁₂ H ₈	152,2	4,00
Asenaften		C ₁₂ H ₁₀	154,2	3,92
Floren		C ₁₃ H ₁₀	166,2	4,18
Fenantren		C ₁₄ H ₁₀	178,2	4,57
Antrasen		C ₁₄ H ₁₀	178,2	4,54
Floranten		C ₁₆ H ₁₀	202,3	5,22
Piren		C ₁₆ H ₁₀	202,1	5,18
Benzo(a)antrasen		C ₁₆ H ₁₂	228,3	5,91
Krisen		C ₁₈ H ₁₂	228,3	5,86
Benzo(b)floranten		C ₂₀ H ₁₂	252,3	5,80
Benzo(k)floranten		C ₂₀ H ₁₂	252,3	6,00
Benzo(a)piren		C ₂₀ H ₁₂	252,3	6,04

Çizelge 1.1 (devam) : Öncelikli 16 PAH bileşiği ve özellikleri.

Bileşik	Molekül Yapısı	Kimyasal Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	log K _{OW} *
Benzo(g,h,i)perilen		C ₂₂ H ₁₂	276,4	6,50
İndeno(1,2,3-cd)piren		C ₂₂ H ₁₂	276,3	6,58
Dibenzo(a,h)antrasen		C ₂₂ H ₁₄	278,3	6,75

*K_{OW}: Oktanol-Su Ayırışım Katsayısı

1.5 Kalıcı Organik Kirleticiler

Kalıcı organik kirleticiler (KOK), çevresel koşullar altında parçalanmaya karşı direnç gösteren, yarı-uçucu, suda düşük çözünürlüğe sahip ve toksik özellikler taşıyan karbon bazlı organik kimyasallardır. Bu kimyasallar, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin sonucu olarak uzun mesafelere taşınma ve organizmalarda birikme (biyoakümülyasyon veya biyokonsantrasyon) özelliklerine sahiptir. Bu yüzden, kalıcı organik kirleticiler kullanıldıkları ya da doğaya giriş yaptıkları noktalardan çok daha uzak yerlerde gözlemlenebilirler (Fiedler, 2003).

Kalıcı organik kirleticiler, çevresel sıcaklıklar altında gaz fazına geçme eğilimi gösterirler. Bu nedenle, toprak, bitki örtüsü ve su kütlelerinden buharlaşıp atmosfere geçerek uzun mesafeler boyunca taşınırlar (Jones ve de Voogt, 1998). Hidrofobik/lipofilik özelliklerinin bir sonucu olarak; su ortamında organik maddelere ve katı parçacıklara tutunma eğilimi gösterirler. Yağlarda kolay çözünbildiğinden dolayı, organizmalarda ise yağlı dokularda birikirler.

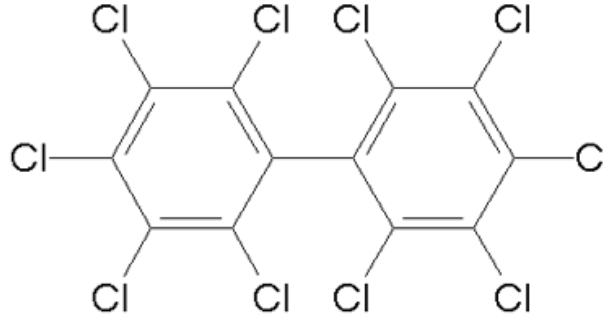
Kalıcı organik kirleticilerin etkileri, biyoakümülatif olmaları ve besin zincirinde yukarılara doğru çıktıkça biriken miktarın artması (biyomagnifikasyon) nedeniyle etkileri, insanlar da dahil olmak üzere, daha çok yüksek trofik seviyelerde bulunan canlılarda görülmektedir (Jones ve de Voogt, 1998).

Kalıcı organik kirleticiler birçok sentetik kimyasal grubunu bünyesinde barındırmaktadır. Ulusal ve uluslararası organizasyonlar, özellikle bazı KOK

bileşikleri mercek altına almıştır. Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP), 12 adet organoklorlu KOK bileşiğini Stokholm Konvansiyonu'nda çevreyi kirletici ve toksik olarak listelemiştir (Fu ve diğ, 2003). Bu kimyasallar; aldrin, klordan, DDT, dieldrin, endrin, heptaklor, heksaklorobenzen, mireks, poliklorlu bifeniller, poliklorlu dibenzo-p-dioksinler, poliklorlu dibenzofuranlar ve toksafen'dir. Tez çalışması kapsamında, kalıcı organik kirleticiler grubuna ait poliklorlu bifeniller ve organoklorlu pestisit bileşikleri incelenmiştir.

1.5.1 Poliklorlu bifeniller

Poliklorlu bifeniller (PKB); iki benzen halkası ve benzen moleküllerine bağlı, sayısı 1 ile 10 arasında değişen, klor atomlarından oluşan kimyasal grubudur (Şekil 1.3). Klor atomlarının sayısına ve bağlı oldukları yerlere göre değişen kombinasyonlarda, 209 adet izomeri bulunmaktadır; ancak sadece 130 adet izomer ticari ürünlerde bulunmaktadır (Walker, 2008).



Şekil 1.3 : Örnek bir poliklorlu bifenil molekülü.

İlk olarak 1929 yılında sentezlenen, yüksek sıcaklıklarda yapısını koruma ve iyi elektrik yalıtımı özellikleri nedeniyle endüstriyel uygulamalarda geniş çapta kullanılan PKB'ler; ticari ürünlerde genel olarak birden fazla PKB bileşiğinin karışımı olarak bulunmaktadır (Rastogi ve diğ, 2009). İnsan sağlığı ve çevreye zarar vermesi nedeniyle, 1979'da ticari olarak yasaklanan PKB'ler; transformatörlerde ve büyük kapasitörlerde elektrik yalıtım malzemesi olarak, ısı transferinde ve hidrolik sistemlerde, yağlama ve kesme yağlarının üretiminde, boya endüstrisinde akışkanlaştırıcı olarak ve karbonsuz kopya kağıdı üretiminde kullanılmıştır (Walker, 2008). Bu bileşiklerin tamamı sentetiktir ve herhangi bir doğal kaynakları yoktur.

Dayanıklı yapıları nedeniyle, üretimi ve kullanımı kısıtlanmasına rağmen doğada kirletici olarak yaygın bir şekilde bulunurlar (Oregon DEQ, 2003).

PKB'ler; üretim, kullanım ve imha evrelerinde; taşınırken kaza sonucu dökülmesi, PKB içeren ürünlerin yakılması veya sızıntı yapması yoluyla doğaya giriş yaparlar. Doğada uzun süre parçalanmadan kalabilen PKB'ler, hava yoluyla uzun mesafelere taşınabilir ve doğaya giriş yaptıkları yerden çok uzak noktalarda gözlemlenebilirler (ATSDR, 2001). Su ortamına giren PKB'ler ise; sudaki düşük çözünürlükleri ve lipofilik yapıları nedeniyle, katı parçacıklara tutunma ve suda yaşayan organizmaların yağlı dokularında birikme eğilimi gösterirler (DEHP, 2013).

PKB'lerin canlılar üzerinde; karaciğer fonksiyonunda aksaklıklar, bağışıklık sistemini baskılama, üreme ve gelişim bozuklukları, hormonal bozukluklar, sinir sistemi bozuklukları ve kanserojen etkileri gözlemlenmiştir (Rastogi ve diğ., 2009).

Tez çalışması kapsamında, indikatör, non-orto ve mono-orto olmak üzere üç ana grupta, toplam 18 adet PKB bileşiği incelenmiştir. Non-orto ve mono-orto PKB'ler gurubunda yer alan 12 PKB bileşiği, Stokholm Konvansiyonu'nda öncelikli kirleticiler listesine alınmıştır. Bu bileşikler, canlılar üzerinde yüksek toksik etkiler gösteren dioksin bileşikleriyle benzer özelliklere ve etkilere sahip olması nedeniyle dioksin benzeri PKB'ler olarak da adlandırılmaktadır.

İncelenen 18 PKB bileşiği, molekül ağırlıkları ve oktanol-su ayrışım katsayıları ile Çizelge 1.2'de verilmiştir.

Çizelge 1.2 : Tez kapsamında incelenen 18 PKB bileşiği ve özellikleri.

Bileşik	Molekül Ağırlığı (g/mol)	log K _{OW} *
<u>İndikatör PKB'ler</u>		
2,4,4'-Triklorobifenil (PCB #28)	257,55	5,66
2,2',5,5'-Tetraklorobifenil (PCB #52)	291,99	5,91
2,2',4,5,5'-Pentaklorobifenil (PCB #101)	326,44	6,33
2,2',3,4,4',5'-Hekzaklorobifenil (PCB #138)	360,88	7,22
2,2',4,4',5,5'-Hekzaklorobifenil (PCB #153)	360,88	6,87
2,2',3,4,4',5,5'-Heptaklorobifenil (PCB #180)	395,32	7,16
<u>Non-orto PKB'ler</u>		
3,3',4,4'-Tetraklorobifenil (PCB #77)	291,99	6,48
3,4,4',5-Tetraklorobifenil (PCB #81)	291,99	6,24
3,3',4,4',5-Pentaklorobifenil (PCB #126)	326,44	6,67
3,3',4,4',5,5'-Hekzaklorobifenil (PCB #169)	360,88	7,41

<u>Mono-orto PKB'ler</u>		
2,3,3',4,4'-Pentaklorobifenil (PCB #105)	326,44	6,61
2,3,4,4',5-Pentaklorobifenil (PCB #114)	326,44	6,47

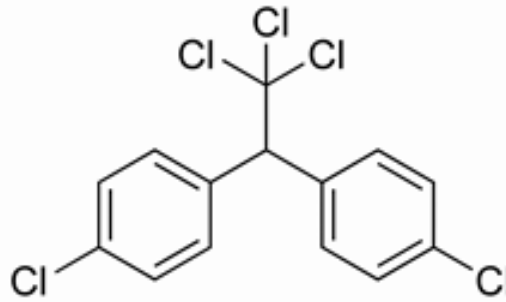
Çizelge 1.2 (devam) : Tez kapsamında incelenen 18 PKB bileşiği ve özellikleri.

Bileşik	Molekül Ağırlığı (g/mol)	log K _{OW} *
2,3',4,4',5-Pentaklorobifenil (PCB #118)	326,44	6,49
2',3,4,4',5-Pentaklorobifenil (PCB #123)	326,44	6,5
2,3,3',4,4',5-Hekzaklorobifenil (PCB #156)	360,88	7,11
2,3,3',4,4',5'-Hekzaklorobifenil (PCB #157)	360,88	6,97
2,3',4,4',5,5'-Hekzaklorobifenil (PCB #167)	360,88	6,82
2,3,3',4,4',5,5'-Heptaklorobifenil (PCB #189)	395,32	6,15

*K_{OW}: Oktanol-Su Ayırışım Katsayısı

1.5.2 Organoklorlu pestisitler

Organoklorlu pestisitler (OKP); karbon, hidrojen ve klor atomlarından oluşan kimyasal grubudur. İlk olarak 1940'larda tarımsal uygulamalarda ve bitkilere zarar veren böceklerle mücadele için kullanılmıştır. OKP'ler; toksik, biyoakümülatif, parçalanmaya karşı dayanıklı olmaları ve uzun mesafelere taşınma potansiyelleri nedeniyle Stokholm Konvansiyonu'nda çevreye zararlı, kalıcı organik kirleticiler listesine alınmıştır (Kang ve Chang, 2011). En yaygın olarak kullanılan organoklorlu pestisit, DDT adıyla da bilinen diklorodifenil-trikloroetan'dır (Şekil 1.4).



Şekil 1.4 : Diklorodifenil-trikloroetan (DDT).

Pestisitler, modern tarım uygulamalarında önemli bir rol oynamasına rağmen; elde edilen besin ürünlerinde gözlemlenen pestisit kalıntıları genel popülasyon için üzerinde durulması gereken bir problem halini almıştır (Güler ve diğ, 2010; Hu ve diğ, 2010; Regueiro ve diğ, 2013). OKP'lerin insan sağlığına ve çevreye olan zararlı etkileri, yapılan araştırmalarla kanıtlandıktan sonra; gelişmiş ülkelerde kullanımı

konusunda yasaklar ve kısıtlamalar konulmuştur. Çoğu ülkede kullanımı yasaklanan OKP'ler, hala gelişmekte olan ülkelerde (bazı Afrika, Güney Asya, Güney Amerika ülkeleri) sıtma gibi hastalıkları yayan böcekler (sivrisinek vb.) ile mücadelede kullanılmaktadır (Villa ve diğ, 2003) Türkiye'de ise 1945'de kullanılmaya başlayan OKP'lerin 1983 yılından beri kullanımı ciddi şekilde kısıtlanmıştır. Kullanımlarının kısıtlanması ve yasaklanması üzerinden uzun yıllar geçmesine rağmen, özellikle tarım arazileri olmak üzere, toprak, su ve sediman ortamlarında organoklorlu pestisit kontaminasyonları hala rapor edilmektedir (Aydın ve diğ, 2013; Barlas ve diğ, 2006; Erkmen ve diğ, 2013; Esen, 2013, Oğuz ve Kankaya, 2013).

Yarı uçucu özelliğe sahip olan OKP'ler, düşük buhar basınçları nedeniyle, ortam sıcaklıklarında buharlaşarak atmosfer yoluyla uzun mesafelere taşınırlar. Bu nedenle, kullanıldıkları bölgeden çok uzak yerlerde bile gözlemlenebilirler (Becker ve diğ, 2009; Villa ve diğ, 2003). OKP bileşikleri su ortamına sızıntılar ya da atmosfer yoluyla giriş yapar. Hidrofobik yapıları nedeniyle suda çok düşük miktarda çözünebilen bu bileşikler, genellikle su kolonundaki katı organik parçacıkların yüzeyine tutunarak dipteki sediman tabakasına çökerler (Kuranchie-Mensah ve diğ, 2012). Lipofilik yapısı nedeniyle canlıların yağlı dokularında birikme eğilimi gösteren OKP bileşikleri, besin zincirinde yukarıya doğru konsantrasyonu artarak (biyomagnifikasyon) ilerlemektedir (Lemaire ve diğ, 2004). Yapılan laboratuvar araştırmaları sonucu, OKP bileşiklerinin canlılar üzerinde kanserojen etkileri olduğu; dermatolojik sorunlara, üreme ve gelişmede bozukluklara yol açtığı, solunum, sinir, bağışıklık sistemleri üzerinde olumsuz etkileri olduğu öne sürülmüştür (Solomon ve Schettler, 2000).

Tez çalışması kapsamında 29 farklı OKP bileşiği incelenmiştir. İncelenen 29 OKP bileşiği, molekül ağırlıkları ve oktanol-su ayrışım katsayıları ile Çizelge 1.3'te verilmiştir.

Çizelge 1.3 : Tez kapsamında incelenen 29 OKP bileşiği ve özellikleri.

Bileşik	Molekül Ağırlığı (g/mol)	log K _{ow} *
alpha-Hekzaklorosikloheksan	290,83	3,94
beta- Hekzaklorosikloheksan	290,83	3,84
gamma- Hekzaklorosikloheksan	290,83	3,70
delta- Hekzaklorosikloheksan	290,83	4,14

epsilon- Hekzaklorosikloheksan	290,83	4,26
Pentaklorobenzen	250,34	5,19
Hekzaklorobenzen	284,80	5,64
Pentakloroanizol	280,36	5,48
Oktaklorostiren	379,71	6,20

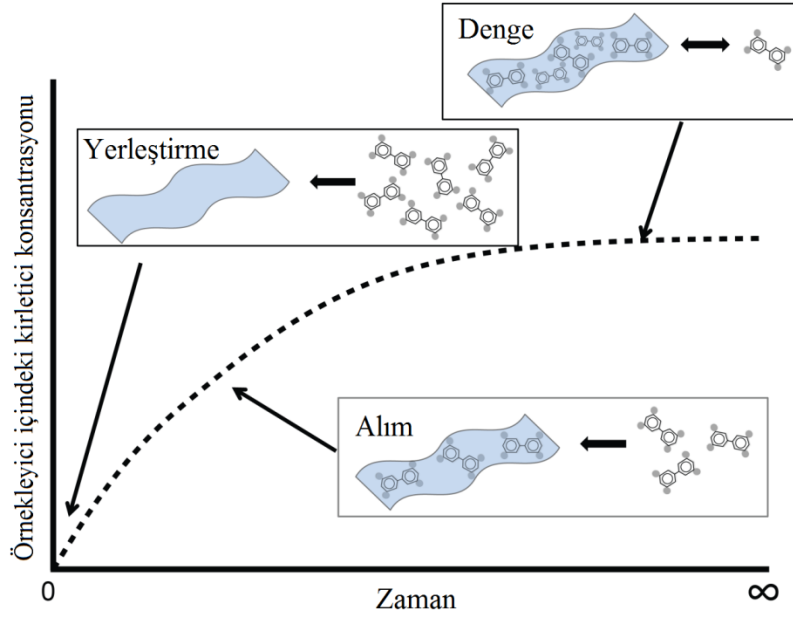
Çizelge 1.3 (devam) : Tez kapsamında incelenen 29 OKP bileşiği ve özellikleri.

Bileşik	Molekül Ağırlığı (g/mol)	log K _{OW} *
4,4' - Diklorodifeniltrikloroetan	354,49	5,47
2,4' - Diklorodifeniltrikloroetan	354,49	5,59
4,4' - Diklorodifenildikloroetan	320,04	5,75
2,4' - Diklorodifenildikloroetan	320,04	6,08
4,4' - Diklorodifenildikloroetilen	318,02	6,14
2,4' -Diklorodifenildikloroetilen	318,02	5,56
trans- Klordan	409,78	5,38
cis- Klordan	409,78	5,38
oksi-Klordan	409,78	5,48
Heptaklor	373,32	5,94
cis-Heptakloroepoksit	389,32	4,51
trans-Heptakloroepoksit	389,32	4,51
Aldrin	364,91	6,24
Dieldrin	380,91	4,76
Endrin	380,91	4,71
Endosülfan-I	406,93	4,94
Endosülfan-II	406,93	4,78
Metoksiklor	345,65	4,95
Mireks	545,54	7,13

*K_{OW}: Oktanol-Su Ayırışım Katsayısı

1.6 Pasif Örnekleyiciler

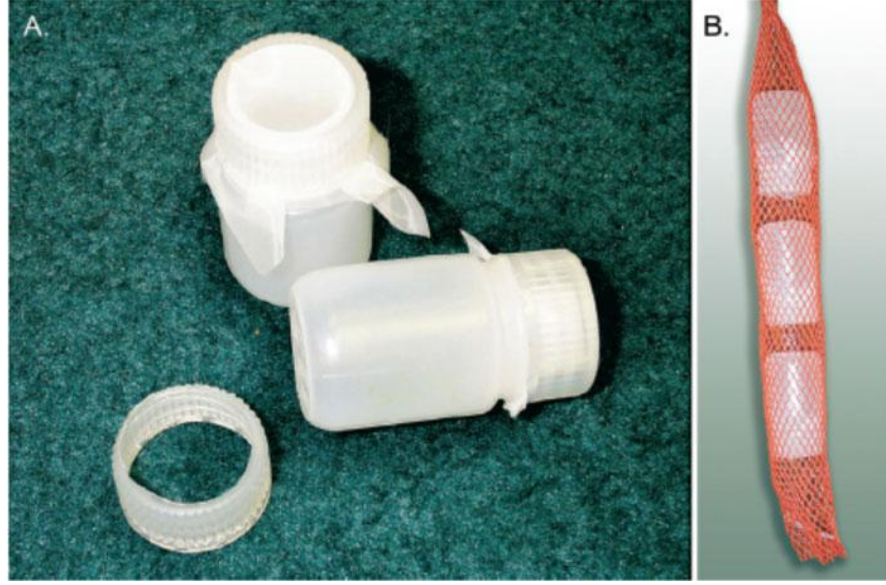
Herhangi mekanik bir alet teknik kullanılmadan örnek almaya yarayan araçlara pasif örnekleyici adı verilir. Pasif örnekleyiciler, örneklenecek ortama (su, hava veya toprak) belirli bir süre için yerleştirilir ve örnekleme ortamındaki kirleticiler ile pasif örnekleyicinin denge konumuna ulaşması için beklenilir (Şekil 1.5). Dolayısıyla, pasif örnekleme sayesinde anlık yerine belirli bir zaman aralığındaki kirletici verileri elde edilir. Bu nedenle, çalışma yapılacak alanda anlık girdi ve etkenler göz önünde bulundurulduğunda, aktif örnekleyicilere kıyasla daha doğru ve isabetli veri elde etme olanağı sağlar.



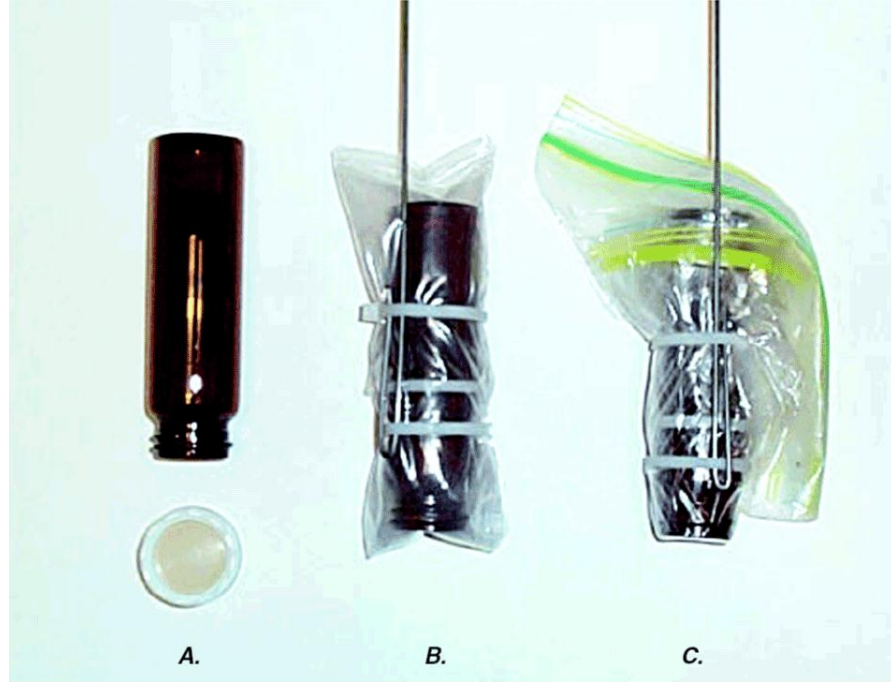
Şekil 1.5 : Pasif örnekleycilerin çalışma prensibi.

Organik kirlenicilerin genellikle sudaki çözünürlüklerinin çok düşük olmasından dolayı aktif örnekleme yoluyla konsantrasyonlarının belirlenmesi çok doğru sonuçlar sağlamamaktadır. Pasif örnekleyciler, belirli bir zaman aralığında bu kirlenicileri bünyesinde biriktirerek saptama limiti çok düşük kirlenici konsantrasyonlarının belirlenmesine yardımcı olur. Aktif örnekleycilere göre daha ucuz ve kullanımı daha kolaydır, uygulama için enerji kaynağı ya da destek elemana ihtiyaç duyulmamaktadır. Biyoizleme çalışmalarında kullanılan canlı organizmalara kıyasla tekrar edilebilir veri sağlarlar ve bu organizmalarda problem yaratan göç, ölüm ve metabolizma faaliyetlerinden etkilenmezler.

Farklı malzemelerden ve farklı çalışma prensiplerinden oluşan çeşitli türlerde birçok pasif örnekleyci bulunmaktadır. Bunlardan bazıları; rejenere selüloz dializ membran örnekleyciler (Regenerated-Cellulose Dialysis Membrane Samplers), naylon elekli pasif difüzyon örnekleyciler (Nylon-Screen Passive Diffusion Samplers) (Şekil 1.6), pasif buhar difüzyon örnekleyciler (Passive Vapor Diffusion Samplers) (Şekil 1.7), gözetleyici örnekleyciler (Peeper Samplers), polietilen difüzyon poşet örnekleyciler (Polyethylene Diffusion Bag Samplers), rijit porlu polietilen örnekleyciler (Rigid Porous Polyethylene Samplers), GORE™ emici modülleri (GORE™ Sorber Module), polar organik kimyasal birleştirici örnekleyciler (Polar Organic Chemical Integrative Samplers) (Şekil 1.8) ve yarı-geçirgen membran örnekleyciler (Semi-Permeable Membrane Devices)'dir.



Şekil 1.6 : Naylon elekli pasif difüzyon örnekleyiciler.



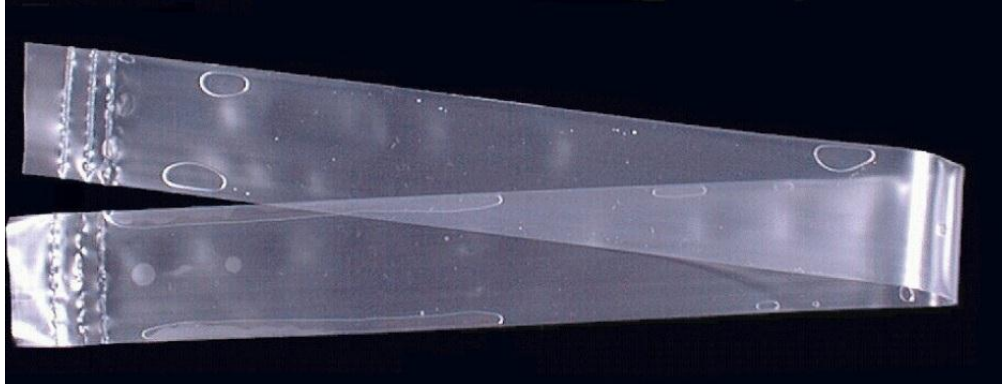
Şekil 1.7 : Pasif buhar difüzyon örnekleyiciler.



Şekil 1.8 : Polar organik kimyasal birleşik örnekleyiciler.

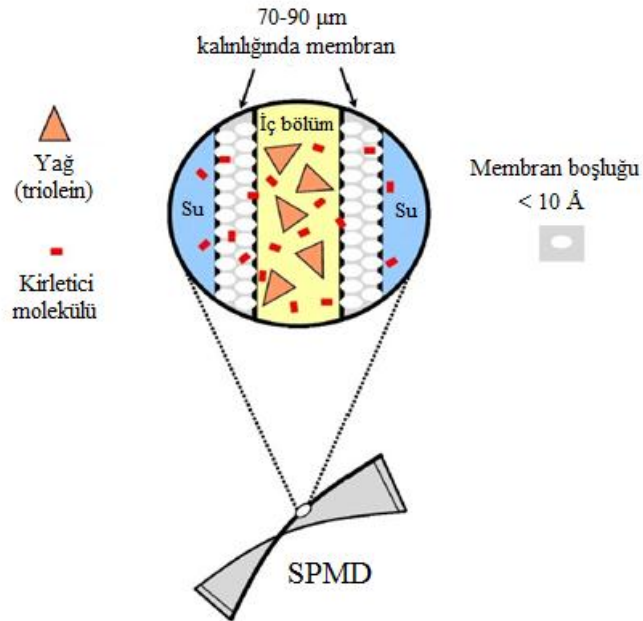
1.7 Yarı Geçirgen Membran Örnekleyiciler

Yarı-geçirgen membran örnekleyiciler (semi-permeable membrane devices, SPMD) (Şekil 1.9) su içerisinde çözünen kimyasalları, organik kirleticilerin organizmaların yağlı dokularında birikimini taklit ederek örneklemeleri amacıyla tasarlanmış bir pasif örnekleyici türüdür (Huckins ve diğ, 1990). SPMD'ler, içerisinde triolein (1,2,3-tris-cis-9-octadecenoyl glycerol) bulunan düşük yoğunluklu polietilenden (LDPE) üretilmiş ince duvarlı (70-90 µm) bir membran tüpten oluşmaktadır (Şekil 1.10). Standart bir SPMD; 2,54 cm genişliğinde, 106 cm uzunluğundadır ve 1 mL triolein içermektedir. Belirli oranlar göz önünde bulundurularak, saha çalışmalarında farklı boyut ve içeriklerde SPMD'ler kullanılabilir.



Şekil 1.9 : Yarı geçirgen membran örnekleyici (SPMD).

SPMD'ler için örnekleme süresi genelde bir aydır, ancak çalışmanın kapsamına bağlı olarak günler ya da aylar sürecektir. Yerleştirmeler de uygulanabilir. SPMD'ler örnekleme noktalarına yerleştirilirken canlıların ve diğer etkenlerin vereceği zararlardan korunması için özel metal kafeslere konulurlar.



Şekil 1.10 : SPMD'nin iç yapısı.

Su ortamında yapılan örnekleme işlemlerinde, SPMD'ler kafesle birlikte tamamı su içerisinde kalacak şekilde şamandıralar yardımıyla yerleştirilir. Suda çok düşük konsantrasyonlarda çözünmüş olarak bulunan organik kirleticiler, zamanla SPMD'nin düşük yoğunluklu polietilen yüzeyinde bulunan küçük gözenekler sayesinde içeride yer alan triolein fazına geçerek biriktirilir.

SPMD'ler kullanılarak poliaromatik hidrokarbonlar, poliklorlu bifeniller, poliklorlu dibenzo dioksinler, poliklorlu dibenzo furanlar ve organoklorlu pestisitler de dahil olmak üzere pek çok organik kimyasal örneklenebilmektedir. Örnekleme sırasında kirleticinin SPMD'ye alınma miktarı kirleticilerin fizikokimyasal yapıları, oktanol-su sabitleri (K_{OW}), sıcaklık, hidrodinamik koşullar ve biyofouling gibi faktörlere bağlıdır.

SPMD'ler, kirleticilerin sadece biyolojik olarak kullanılabilir (bioavailable) kısımlarını ve çok düşük konsantrasyonları örnekleme, ticari olarak erişilebilir olmaları, araştırmalarda ve literatürde yaygın olarak kullanılmaları nedeniyle, diğer pasif örnekleyicilere kıyasla daha avantajlıdır.

Sudaki PAH konsantrasyonlarının hesaplanabilmesi için SPMD'ler hazırlanırken içerisine konulan performans referans bileşiklerinden (PRB) yararlanır. Bu bileşikler, seviyeleri belirlenmek istenen kirleticilerin ^{13}C izotoplarıdır ve doğada bulunmazlar. Örnekleme süresince, su ortamı içerisindeki kirleticiler ve örnekleyici arasında bir denge mekanizması bulunmaktadır. Deniz suyunda çözünmüş olarak bulunan organik kirleticiler, zamanla SPMD içerisinde birikmeye başlarken, doğada bulunmayan PRB'ler ise eş zamanlı olarak su ortamına geçerler. Konsantrasyonları bilinen PRB'ler, üretim aşamasında SPMD'lerin içine eklenir. Örnekleme sonunda, SPMD'ler içerisinde kalan PRB konsantrasyonları kullanılarak deniz suyu ve SPMD arasındaki değişim katsayıları hesaplanır. PRB kullanımının bir diğer avantajı ise sıcaklık, tuzluluk, akıntı, biyofouling veya örnekleyici yüzeyinin yabancı maddelerle kaplanması gibi ortam değişkenlerinden kaynaklanan parametrelerin göz önünde bulundurularak daha doğru sonuçlar elde edilebilmesidir.

SPMD'lerin bilimsel araştırmalarda kullanımı 1990'lı yıllardan itibaren başlamaktadır. Su, hava ve sediman ortamlarında çeşitli kimyasal bileşiklerin örneklenmesinde yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir. SPMD'ler; tuzlu su (Harman ve diğ, 2010; Marucci, 2013; Metcalfe ve diğ, 2011), tatlı su (Blahova ve diğ, 2012; Rosen ve diğ, 2010; Scott ve diğ, 2012), yer altı suları (Berho ve diğ, 2011; Koci ve diğ, 2009) ve atık sularda (Clark ve diğ, 2010, Gillis ve diğ, 2013) kirletici düzeylerinin belirlenmesinde ve izlenmesinde kullanılmıştır. Ayrıca, hava ortamında organik bileşiklerin örneklenmesi ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Piccardo ve diğ, 2010; Zouir ve diğ, 2009). Performans referans bileşiklerinin SPMD'lerde kullanılması, ortamdaki kirletici konsantrasyonlarının daha doğru ve

güvenilir bir şekilde hesaplanmasına olanak sağlamıştır (Booij ve diğ, 2002). Bunun dışında, SPMD'lerin kimyasalları örnekleme kinetikleri laboratuvar çalışmaları ile incelenerek kalibrasyonlar yapılmıştır (Booij ve diğ, 1998; O'Brien ve diğ, 2011). SPMD tarafından örneklenen miktarlar kullanılarak, çeşitli yöntemlerle ortamdaki kirletici konsantrasyonu PRB'ler yardımıyla geri hesaplanabilmektedir (Booij ve Smedes, 2010; Huckins ve diğ, 2006). Yapılan diğer çalışmalarda, SPMD'lerle eş zamanlı olarak deniz canlıları da kullanılarak karşılaştırmalar yapılmış ve biyokonsantrasyon faktörleri hesaplanmıştır (Baussant ve diğ, 2001; Degger, 2011).

Tezin çalışma alanlarını içeren İstanbul bölgesinde ise sediman ve canlı dokuları kullanılarak çeşitli çalışmalar yapılmış olmasına rağmen (Başak ve diğ, 2010; Karacık ve diğ, 2009; Okay ve diğ, 2011a), SPMD kullanılarak yapılan tek çalışma, Tuzla Tersaneler Bölgesi'nin de içinde bulunduğu bölgede yapılan çalışmadır (Karacık ve diğ, 2013). Bu çalışmanın içerdiği alanlarda, SPMD ve BK sorbent pasif örnekleycileri ilk kez uygulanacaktır. Ayrıca, tersane ve marina bölgelerinde organik kirletici seviyeleri ile ilgili literatürde az sayıda çalışmaya rastlanmıştır (Chen ve Chen, 2011; Chiu ve diğ, 2006; Kim ve diğ, 2013). Bu nitelikler, tez çalışmasını farklı kılmakta ve önemini vurgulamaktadır.

1.8 Bütil Kauçuk Sorbent

Bütil kauçuk (BK) sorbent (Şekil 1.11); İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, Polimer Araştırma Laboratuvarı'nda geliştirilmiştir (Ceylan ve diğ, 2009). BK sorbentler, yapısında 10-100 µm arasında değişen çaplarda düzensiz gözenekler içermektedir. Absorbe ettiği petrol vb, sorbent sıkıldığında tekrar geri elde edilebilmektedir. Yüksek derecede hidrofobik olması, tekrar kullanılabilirliği ve dayanıklı yapısı; bütil kauçuk sorbentin çeşitli uygulamalarda kullanımına olanak sağlamaktadır.



Şekil 1.11 : Şerit halinde kesilmiş bütül kauçuk sorbent.

Daha önce, bütül kauçuk sorbent kullanılarak su ortamında PAH bileşiklerinin uzaklaştırılması ile çalışmalar yapılmıştır (Okay ve diğ., 2011b). Su ortamındaki petrol döküntülerinin temizlenmesi amacıyla tasarlanan sorbent, bu çalışma kapsamında pasif örnekleyici olarak kullanılmıştır.

1.9 Örneklem Noktaları

Tez kapsamında yapılan çalışmalar; Marmara Denizi'nde Kalamış ve Tuzla, Akdeniz'de Bodrum, Saros Körfezi ve Çanakkale Boğazı olmak üzere beş ana bölgede gerçekleştirilmiştir. Gemi yapım ve marina faaliyetlerinin organik kirletici seviyesine etkilerini gözlemlemek amacıyla Marmara Denizi bölgesinde biri referans olmak üzere Tuzla'da 4 nokta, Kalamış'ta ise 3 nokta seçilmiştir. Akdeniz bölgesinde marina faaliyetlerinin kirletici girdisini incelemek amacıyla Bodrum'da 3 nokta belirlenmiştir. Örneklem istasyonları GPS koordinatları ve kısa açıklamalar ile birlikte Çizelge 1.4'te verilmiştir.

Çizelge 1.4 : Örneklem noktalarına ait GPS koordinatları ve açıklamalar.

Bölge	Örneklem İstasyonu	GPS Koordinatları	Açıklama
Tuzla	T1	40,840 N – 29,282 E	Tersane
	T2	40,834 N – 29,278 E	Tersane
	T3	40,840 N – 29,270 E	Tersane
	T-K	40,813 N – 29,294 E	Denizcilik Fakültesi
Kalamış	M1-A	40,976 N – 29,037 E	Marina
	M1-B	40,972 N – 29,035 E	Marina
	M1-C	40,970 N – 29,037 E	Marina
Bodrum	M2-A	37,004 N – 15,257 E	Marina
	M2-B	37,002 N – 15,257 E	Marina
	M2-C	37,000 N – 15,256 E	Marina

Çizelge 1.4 (devam) : Örneklem noktalarına ait GPS koordinatları ve açıklamalar.

Bölge	Örneklem İstasyonu	GPS Koordinatları	Açıklama
Saros Körfezi	S1-İbrice	40,602 N - 26,542 E	Balıkçı Barınağı
	S2-Güneyli	40,508 N - 26,693 E	Balıkçı Barınağı, Plaj
	S3-Kabatepe	40,199 N - 26,269 E	Liman
Çanakkale Boğazı	ÇB-Kilye	40,203 N - 26,359 E	Doğal Koy

1.9.1 Marmara Denizi

Marmara Denizi (Şekil 1.12), Karadeniz ile Akdeniz'in kuzey doğu uzantısı olan Ege Denizi'ni birleştiren bir iç denizdir (Armynot ve diğ, 2012). Toplam yüzey alanı yaklaşık olarak 11.500 km², maksimum derinliği ise 1390 metredir. Uzunluğu 60 km olan ve derinliği 1,3-7,0 km arasında değişen Çanakkale Boğazı ile Ege Denizi'ne; 30 km uzunluğunda ve 0,7-3,5 km arasında değişen bir derinliğe sahip İstanbul Boğazı ile de Karadeniz'e açılmaktadır (Beşiktepe ve diğ, 1994).



Şekil 1.12 : Marmara Denizi'nin genel görünümü.

Marmara Denizi'nin akıntı sistemini, bağlı olduğu denizlerden gelen suların yoğunluk farkı oluşturmaktadır. Düşük tuzluluğa sahip (~18 ppt) Karadeniz'den gelen akıntı yüzeyden; yüksek tuzluluğa sahip (~38 ppt) Ege Denizi'nden gelen akıntı ise derinden hareket ederek, sistemde çift taraflı bir akıntı sistemi meydana getirmektedir. Bu iki akıntı ise mevsimlere göre değişiklik göstermekle birlikte ortalama olarak 20-25 m derinlikte bir geçiş tabakasıyla birbirinden ayrılmaktadır (Bodur ve Ergin, 1994).

Çevresinde İstanbul başta olmak üzere; Çanakkale, Balıkesir, Bursa, Yalova, Kocaeli ve Tekirdağ illeri bulunan Marmara Denizi çevresinde gerçekleşen endüstri faaliyetlerinin yanı sıra uluslararası ulaşım için stratejik bir nokta olması nedeniyle bünyesinde yoğun bir deniz trafiği barındırmaktadır.

1.9.1.1 Tuzla Tersaneler Bölgesi

Marmara Denizi'nin doğu kısmında yer alan Tuzla tersaneler bölgesinde, 32 adet tersane, 9 adet yüzer havuz, 7 adet ahşap-fiberglas-çelik tekne ve yat imal yeri faaliyetlerini sürdürmektedir. Bu bölgede 185.000 DWT'a kadar gemilerin inşası, 300000 DWT'a kadar gemilerin ise havuzlanabilmesi mümkün olmaktadır. Şekil 1.13'te Tuzla Tersaneler Bölgesi'nin uydu fotoğrafı görülmektedir.

Bölgede 3 adet örnekleme noktası bulunmaktadır. Ayrıca tersaneler bölgesi dışında kalan bir nokta da (İTÜ Denizcilik Fakültesi) referans istasyon olarak yer almaktadır.



Şekil 1.13 : Tuzla bölgesindeki örnekleme noktaları.

1.9.1.2 Marina 1

Kadıköy, İstanbul'da bulunan ve 1987'den beri faaliyet gösteren Marina 1 (M1) denizde 1291, karada ise 220 yat kapasitesine sahiptir. Marina içerisinde maksimum

derinlik 6,5 metredir. Marinada, barındırma hizmetlerinin dışında tekne yıkama ve onarım faaliyetleri de gerçekleştirilmektedir. Katı atık, atıksu, sintine suyu ve atık yağlar için alım tesisine sahiptir. Ayrıca marinada tekneler için bir yakıt istasyonu da bulunmaktadır. Yüzme havuzu, restoranlar, süpermarket ve çeşitli mağazalar da marina içerisinde bulunan sosyal hizmetlerdir.

Marina içerisinde örnekleme için üç farklı nokta seçilmiştir. Bu noktalar Şekil 1.14’te görülmektedir.



Şekil 1.14 : Marina 1 bölgesindeki örnekleme noktaları.

1.9.2 Akdeniz

Bu bölümde, çalışmanın yapıldığı Akdeniz’in doğu bölümünden (diğer adıyla Levantine Denizi) genel olarak Akdeniz adıyla bahsedilecektir.

300 kilometrelik genişliğinin %60’ında ortalama 1800 metre derinlik görülen Akdeniz (Şekil 1.15) düz bir tabana sahiptir (Hopkins, 1978). Kuzeyinde Türkiye, güneyinde Mısır, doğusunda Suriye, Lübnan ve İsrail yer almaktadır. Düşük besin elementleri konsantrasyonları içeren deniz, oldukça oligotrofik bir karakter göstermektedir (Krom ve diğ, 1991).



Şekil 1.15 : Akdeniz'in genel görünümü.

Akdeniz'de yüzey, orta ve dip olmak üzere üç farklı su kütlesi gözlemlenmektedir. Buharlaşma yoluyla uzaklaşan su miktarı, denize giriş yapan su miktarından fazladır. Bu kayıp, bağlantılı olduğu denizlerin yüzey suları tarafından karşılanmaktadır (Yüce, 1996). Yüksek buharlaşma ve tatlı su girdilerinin azlığı Akdeniz'i göreceli olarak daha sıcak ve yüksek tuzluluk değerlerinin görüldüğü bir su kütlesi haline getirmektedir (Lacombe ve Tchernia, 1972). Tuzluluk değeri ise ortalama 38,5 ppt'dir (Avşar, 1999).

1.9.2.1 Marina 2

Marina 2 (M2) Türkiye'nin Akdeniz kıyısındaki en büyük marinalarından biridir. Denizde 550, karada ise 100 tekne bulundurma kapasitesine sahiptir. Marina içerisindeki derinlik 3 ile 8 metre arasında değişmektedir. Çevre koruma için marina dahilinde katı atık alım ve bertaraf tesisleri, atıksu alım ve arıtım tesisleri, doğal ve suni su sirkülasyon sistemi ve sintine suyu alım tesisi bulunmaktadır. Tekneler için yakıt istasyonu bulunan marina da tekne yıkama ve bazı onarım işlemleri de yapılmaktadır. Restoranlar, alışveriş merkezi ve yüzme havuzu marinanın sağladığı sosyal hizmetlerdir. Marina 2'de üç çalışma istasyonu belirlenmiştir (Şekil 1.16).



Şekil 1.16 : Marina 2 bölgesindeki örnekleme noktaları.

1.9.3 Saros Körfezi

Saros körfezi Ege Denizi'nin kuzey doğusunda yer almaktadır. Güneyinde Gelibolu yarımadası bulunmaktadır. Körfeze dökülen kuzey batıda Meriç Nehri ve doğuda Kavak nehri başlıca tatlı su ve sediman kaynaklarıdır. Meriç nehri büyük bir akıntı alanına sahiptir ve yılda yaklaşık olarak $9,5 \text{ km}^3$ su ve $1,8 \times 10^6$ ton sedimanı kuzey Ege Denizi'ne taşımaktadır (EIE, 1993). Kavak deresi, Meriç nehrine kıyasla daha az olmak üzere yılda $0,1 \text{ km}^3$ su ve 4000 ton sediman taşımaktadır (Sarı ve Çağatay, 2001). Körfez çevresinde hiç bir endüstri bölgesi bulunmamakla beraber Sultaniça, Büyük Evren, Erikli, Mecidiye ve Evreşe gibi küçük yerleşim yerleri bulunmaktadır. Toplam nüfus 10.000'den azdır.

Saros körfezinde sıcaklık ve tuzluluk değerleri, sırasıyla 11-25 °C ve 30-39 ppt arasında değişmektedir. Çözülmüş oksijen konsantrasyonları ise 5,09 ile 12,69 mg/L arasındadır (Türkoğlu ve Yenici, 2007).

Ege Denizi'nde genel su sirkülasyonu siklonik bir akıntı tarafından kontrol edilmektedir (Yüce, 1995). Nispeten daha düşük tuzluluğa (22-23 ppt) sahip Karadeniz sularının Çanakkale Boğazı'ndan yüzey akıntı olarak gelmesi bu sirkülasyonu etkilenmektedir. Uydu gözlemleri vasıtasıyla yaz boyunca Karadeniz

sularının Saros körfezinin güney alanına girdiği gözlenmiştir. Bu bilgi, körfezin derin çukurlarında yer alan Karadeniz’e ait karakteristiklere sahip ince taneli sedimanın varlığıyla da ayrıca desteklenmiştir (Sarı, 1997).

1.9.3.1 İbrice

İbrice Limanı (S1), Tekirdağ’ın Keşan ilçesine bağlı Mecidiye beldesinin sahil kısmında yer almaktadır. Etrafı ormanlık alanlarla çevrili olmakla birlikte yakın çevresinde yerleşim yeri ve tarım arazileri bulunmamaktadır. Limana yakın bölgede madencilik (taş ocakları) faaliyetleri yapılmaktadır. Liman içerisinde balıkçı barınağı ve dalış okulları bulunmaktadır. Örnekleme bölgesinin uydu fotoğrafı Şekil 1.17’de verilmiştir.



Şekil 1.17 : İbrice Limanı’nda yer alan örnekleme noktası.

1.9.3.2 Güneyli

Güneyli Köyü (S2), Çanakkale’nin Gelibolu ilçesine bağlıdır. 2007 nüfus sayımına göre nüfusu 1200’dür ancak bölge, yaz aylarında turistik amaçlı kullanıldığından dolayı nüfus bu sayının üstüne çıkmaktadır. Köyün sahil şeridinde çok sayıda yazlık siteler bulunmaktadır. Bunun yanı sıra plaj ve balıkçı barınağı da yer almaktadır. Mevsimlik kullanımdan kaynaklı olarak yazlık sitelerin evsel atıkları foseptik

çukurlarında toplanmaktadır. Bölge halkıyla yapılan söyleşilerde foseptik çukurları ve sitelere ait arıtma sistemlerine dair problemler olduğu ayrıca kış aylarında köyün yüksek bölgelerinden sahile doğru sel taşkınları görüldüğü öğrenilmiştir. Örnekleme bölgesinin uydu fotoğrafı Şekil 1.18’de verilmiştir.



Şekil 1.18 : Güneyli’de yer alan örnekleme noktası.

1.9.3.3 Kabatepe Limanı

Kabatepe Limanı (S3); Çanakkale İlının Eceabat ilçesinin 12 km batısında, Saros Körfezi'nin 48 km güneyinde, Mehmetçik Burnu'nun 24 km kuzeyinde yer almaktadır. Gökçeada'ya yakın mesafede olması nedeniyle yolcu gemisi seferleri ve bölgede karakol devriyesi yapılmaktadır. Tatbikat yapan askeri gemilere ve çeşitli deniz vasıtalarına barınma hizmeti, katı atık alımı hizmeti, ikmal, elektrik satışı ve su hizmetleri vermektedir. Limanda yükleme boşaltma ekip ve ekipmanları mevcut değildir. Bu nedenle limana konteyner ve ro-ro gemisi gelmemektedir (TDİ, 2008).

Bölgenin etrafı ormanlık arazilerle çevrilidir. Ayrıca bölge yakınında milli park bulunduğu için herhangi bir yerleşim yeri ve tarım arazisi bulunmamaktadır. Örnekleme bölgesinin uydu fotoğrafı Şekil 1.19’da verilmiştir.



Şekil 1.19 : Kabatepe Limanında yer alan örnekleme istasyonu.

1.9.4 Çanakkale Boğazı

Çanakkale Boğazı, Ege ve Marmara Denizleri'ni birleştiren önemli bir su geçitidir. Boğaz, yaklaşık 62 km uzunluğunda ve ortalama 4 km genişliğindedir (Beşiktepe, 2003) Ortalama derinliği ise yaklaşık 60 metredir. Sıcaklık 6-20 °C, tuzluluk ise yüzeyde ortalama 20 ve alt tabakada 40 ppt arasında değişmektedir (Baba ve diğ, 2007).

Çanakkale Boğazı'nda 2 adet akıntı sistemi bulunmaktadır. Alt akıntı su yoğunluğunun yüksek olduğu Ege Denizi'nden Marmara Denizi'ne, üst akıntı ise karakteristik olarak düşük yoğunluğa sahip Marmara Denizi'nden Ege Denizi'ne gelmektedir.

1.9.4.1 Kilye Koyu

Kilye koyu (ÇB); Eceabat'a yaklaşık 2,5 km uzaklıkta, D550 karayolunun bitişiğinde yer almaktadır. Çevresinde geniş alanlara yayılmış tarım arazileri bulunmaktadır. Tarım alanlarında koya dökülen mevsimlik bir tatlı su girişi vardır. Örnekleme çalışmaları esnasında koyda amatör balıkçılık faaliyetleri gözlemlenmiştir. Bölge halkından, bölgede daha önce midye yetiştiriciliği yapıldığı bilgisi edinilmiştir. Kilye koyunda yer alan örnekleme noktası Şekil 1.20'de verilmektedir.



Şekil 1.20 : Kilye Koyu’nda yer alan örnekleme istasyonu.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1 Pasif Örnekleyicilerin Hazırlanması

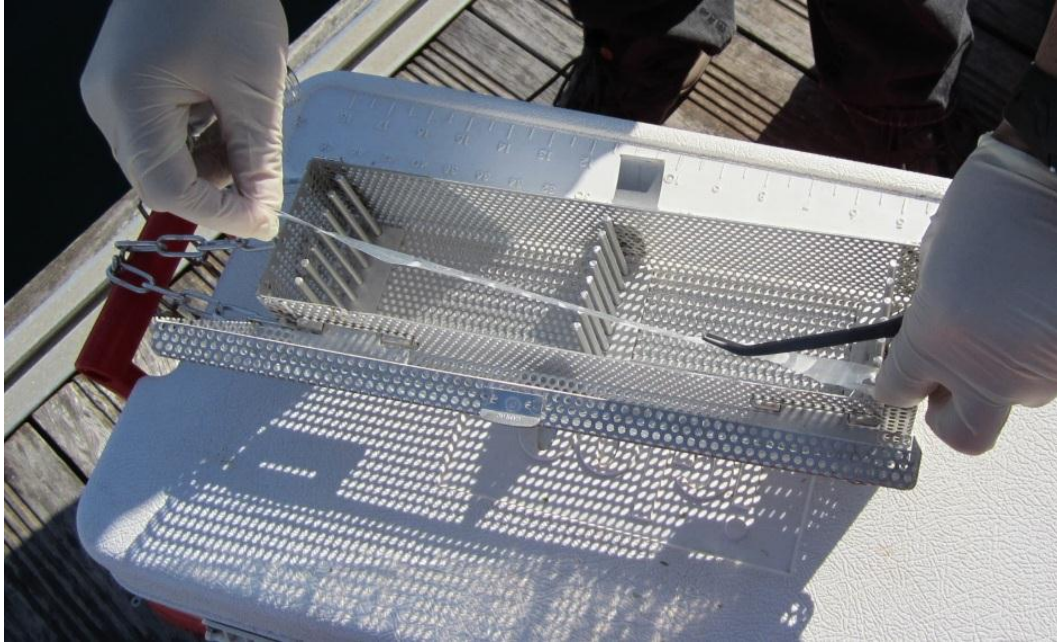
WR (Ismaning,Almanya) tarafından sağlanan, hiçbir ek madde içermeyen, 2.5 cm genişliğinde, 65 µm kalınlığında düşük yoğunluklu polietilen (LPDE) tüpler bir ucundan sıcak mühürle kapatılmıştır. Bu tüplere doğada bulunmayan ve seviyeleri belirlenecek polisiklik aromatik hidrokarbonların ^{13}C izotopu olan performans referans bileşikleri (PRC: naftalin- $^{13}\text{C}_6$, asenatftilen- $^{13}\text{C}_6$, asenaften- $^{13}\text{C}_6$, floren- $^{13}\text{C}_6$, fenantren- $^{13}\text{C}_6$, antrasen- $^{13}\text{C}_6$, floranten- $^{13}\text{C}_6$, piren- $^{13}\text{C}_3$, benzo(a)antrasen- $^{13}\text{C}_6$, krisen- $^{13}\text{C}_6$, benzo(b)floranten- $^{13}\text{C}_6$, benzo(k)floranten- $^{13}\text{C}_6$, benzo(a)piren- $^{13}\text{C}_4$, indeno(1,2,3-cd)piren- $^{13}\text{C}_6$, benzo(g,h,i)perilen- $^{13}\text{C}_{12}$, dibenz(a,h)antrasen- $^{13}\text{C}_6$) ile birlikte 700 µL triolein kapiller pipet yardımıyla kapatılan uca eklenmiştir. Tüp, içerisindeki hava boşaltıldıktan sonra, kapatılan uçtan 23 cm uzaklıkta sıcak işlemle mühürlenmiştir. Kafese bağlanma uçları için kapatılan uçlardan bir miktar pay bırakılarak tekrar sıcak mühür yardımıyla kapatılmıştır. SPMD'nin tam boyu 29 cm ve triolein içeren kısmının yüzey alanı 115 cm²'dir. SPMD'ler, olası bir kirlilikten kaçınmak amacıyla azot gazı altında, arındırılmış bir ortam içinde hazırlanmıştır. Hazırlanan SPMD'ler -28° C'da, alüminyum contalı, 10 mL'lik cam şişeciklerde saklanır ve örnekleme noktasına yerleştirilene kadar soğuk kalacak şekilde taşınmıştır.

5 gram bütül kauçuk (Butyl 365, Exxon Chemical Co.), 150 mL benzen içerisinde oda sıcaklığında bir gece boyunca karıştırılarak çözülmüştür. Daha sonra, hızlı karıştırıcı altında çapraz bağlayıcı olarak kükürt monoklorür (S_2Cl_2) eklenmiştir. Hazırlanan karışım kalıplara aktararak derin dondurucu (-18 °C) içerisinde bir gece bekletilmiştir. Bekletilen karışım oda sıcaklığında bir saat bekletildikten sonra, yapısındaki benzen sıkılarak uzaklaştırılmıştır. Hazırlanan sorbentler kalıplardan çıkartılarak, yabancı maddelerden arındırılması için toluen ve metanol ile bir kaç kez temizlenmiştir.

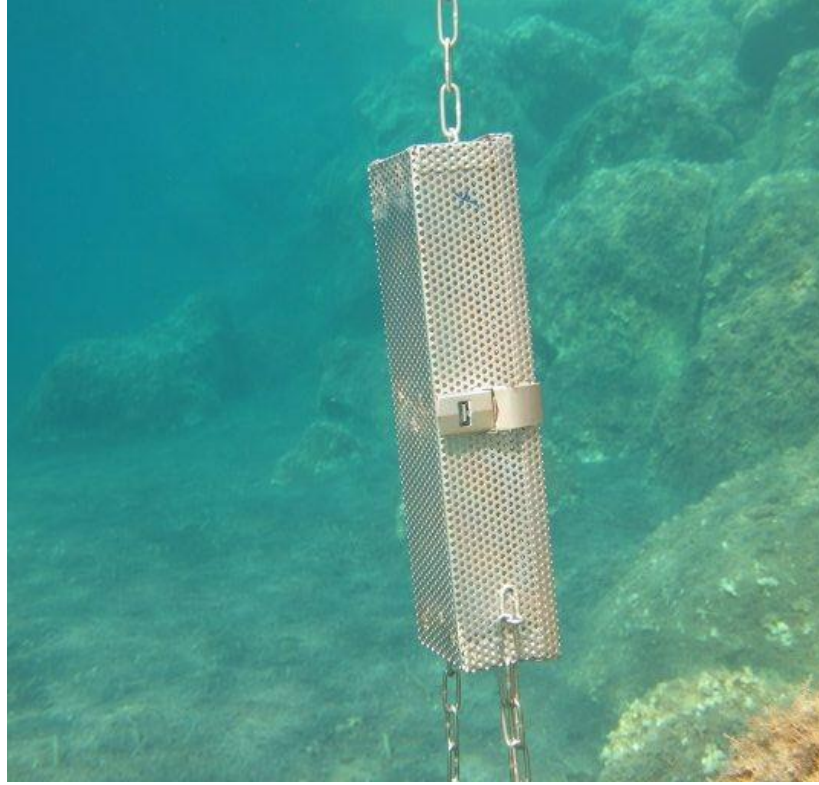
Tabakalar halinde hazırlanan butil kauçuk sorbentler, 29 cm x 2,5 cm boyutlarında şeritler halinde kesilmiş ve tartılmışlardır. Hazırlanan sorbentler, yerleştirmeler yapıłana kadar alüminyum folyo içerisinde, derin dondurucuda (-20 °C) saklanmıştır.

2.2 Örnekleme

SPMD'ler ve BK sorbentler, örnekleme noktalarına özel şişecikleri içerisinde, bir buz kutusunda, soğuk şekilde kalmasına özen gösterilerek taşınmıştır. Daha sonra çalışma sahasında, özel hazırlanmış, çelik kafesler içerisine dikkatlice yerleştirilmiştir (şekil 2.1). Kafesler kilitlenip, ipler ve diğeri bağlama ekipmanları yardımıyla, suda asılı kalacak şekilde örnekleme noktasına yerleştirilmiştir (şekil 2.2).



şekil 2.1 : Pasif örnekleycilerin özel çelik kafese yerleştirilişi.



Şekil 2.2 :Yerleştirilmiş bir örnekleyici kafesi.

Her örnekleme noktasına iki adet SPMD ve bir adet BK sorbent yerleştirilmiştir. Saros Körfezi ve Çanakkale Boğazı'nda yer alan örnekleme noktalarına ise sadece SPMD yerleştirilmiştir. Yerleştirilen SPMD'ler ve BK sorbentler 30 gün sonunda toplanıp, tekrar kendilerine ait şişeciklere konulmuş ve analize kadar -20° C'de saklanmıştır.

M1 ve M2 marinalarının dış bölümlerine yapılan ölçümlerde referans olarak kullanılmak üzere pasif örnekleyiciler yerleştirilmiştir. Ancak kötü hava ve deniz koşulları nedeniyle yerleştirilen örnekleyiciler kaybolmuş ve alınamamıştır.

Örnekleme çalışmalarının yapıldığı tarihler Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2 : Örnekleme takvimi.

Bölge	Örnekleme Noktası	Yerleştirme Tarihi	Toplama Tarihi
Tuzla	T1	04.04.2012	04.05.2012
	T2	04.04.2012	04.05.2012
	T3	04.04.2012	04.05.2012
	T-K	04.04.2012	04.05.2012
Marina 1	M1-A	06.04.2012	06.05.2012
	M1-B	06.04.2012	06.05.2012
	M1-C	06.04.2012	06.05.2012

Çizelge 2.2 (devam) : Örneklemme takvimi.

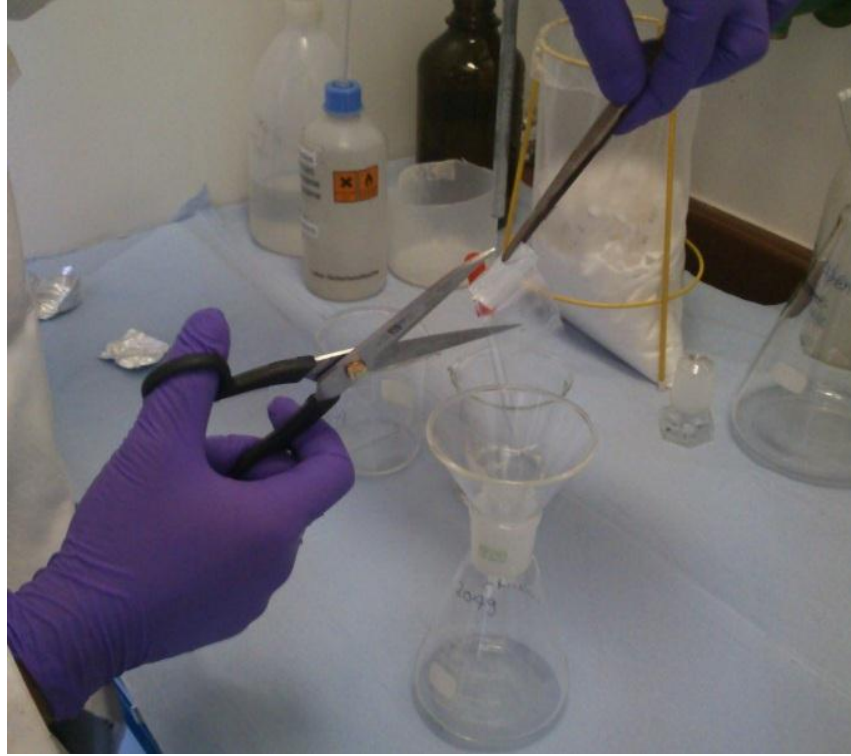
Bölge	Örneklemme Noktası	Yerleştirme Tarihi	Toplama Tarihi
Marina 2	M2-A	29.03.2012	28.04.2012
	M2-B	29.03.2012	28.04.2012
	M2-C	29.03.2012	28.04.2012
Saros Körfezi	S1-İbrice	16.09.2011	17.10.2011
	S2-Güneyli	16.09.2011	17.10.2011
	S3-Kabatepe	16.09.2011	17.10.2011
Çanakkale Boğazı	ÇB-Kilye	16.09.2011	17.10.2011

2.3 Kimyasal Analizler

Analizler, Almanya'nın Münih kentinde bulunan ve akredite laboratuvarlara sahip Helmholtz Zentrum München kurumunda gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon öncesinde örneklerle, analize kadar olan süreç içinde oluşacak kayıpları belirlemek için internal standart eklenmiş; daha sonra ekstraksiyon yapıp, istenen kimyasal fraksiyonları ayırmak için çeşitli temizleme (clean-up) işlemleri uygulanmış ve son olarak gaz kromatografisi – kütle spektrometresi (GC-MS) sistemiyle analiz edilmiştir.

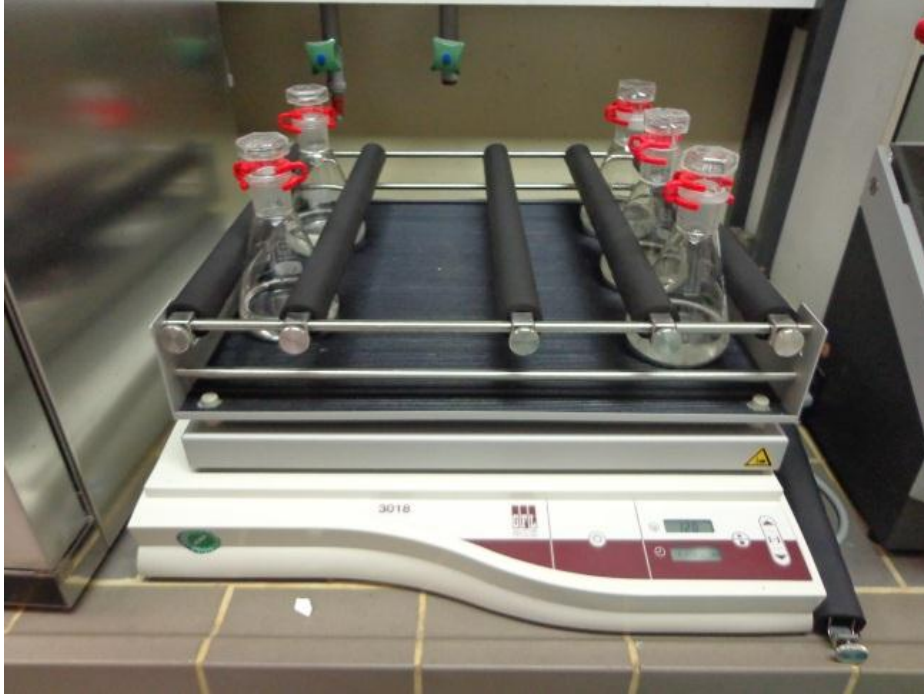
2.3.1 Ekstraksiyon

Örnekler ekstraksiyon işlemine kadar 20° C'de saklanmıştır. Ekstraksiyon işleminde kullanılan bütün solventler LGC Standarts (Wesel, Germany) tarafından tedarik edilmekte olup picograde kalitesindedir. SPMDler cımbız yardımıyla şişesinden çıkarılıp, kesilerek küçük parçalara ayrılmıştır (Şekil 2.1). Kesilen parçalar 250 mL'lik erlenmayerlere huni ile aktarılmıştır. Daha sonra, üzerine 100 mL siklohekzan eklenerek 120 devir/dakika ayarlı sabit sıcaklıklı çalkalayıcıda bir gece bırakılmıştır (Şekil 2.2).



Şekil 2.3 : SPMD'nin kesilerek analize hazırlanması.

Ekstraksiyon öncesi nonan içerisinde hazırlanmış iç standartlar (PAH için naftalin- D_8 , asenaftilen- D_8 , asenaften- D_{10} , floren- D_{10} , fenantren- D_{10} , antrasen- D_{10} , floranten- D_{10} , piren- D_{10} , benzo(a)antrasen- D_{12} , krisen- D_{12} , benzo(b)floranten- D_{12} , benzo(k)floranten- D_{12} , benzo(a)piren- D_{12} , indeno(1,2,3-c,d)piren- D_{12} , benzo(g,h,i)perilen- D_{12} , dibenzo(a,h)antrasen- D_{14} ; PKB için IUPAC numaraları 28,52, 77, 81, 101, 105, 114, 118, 123, 126, 138, 153, 156, 157, 167, 169, 180, 189 olan bileşikler; OKP için ise pentaklorobenzen- $^{13}C_6$, alfa-HCH- $^{13}C_6$, gama-HCH- $^{13}C_6$, beta-HCH- $^{13}C_6$, delta-HCH- $^{13}C_6$, pentakloroanizol- $^{13}C_6$, heksaklorobenzen- $^{13}C_6$, heptaklor- $^{13}C_{10}$, aldrin- $^{13}C_{12}$, oktaklorostiren- $^{13}C_6$, oksi-klordan- $^{13}C_{10}$, heptaklorepoksit- $^{13}C_{10}$, 2,40-DDE- $^{13}C_{12}$, 4,40-DDE- $^{13}C_{12}$, trans-klordan- $^{13}C_{12}$, endosülfan-I- $^{13}C_9$, endosülfan-II- $^{13}C_9$, 4,40-DDD- D_8 , dieldrin- $^{13}C_{12}$, 2,40-DDT- $^{13}C_{12}$, 4,40-DDT- $^{13}C_{12}$, metoksiklor- $^{13}C_{12}$, mireks- $^{13}C_{10}$) sikloheksan içerisindeki örneklere eklenmiştir. Ekstraksiyon sonrası, içerisindeki suyu uzaklaştırmak için örnekler susuz sodyum sülfattan geçirilmiştir. Sodyum sülfat tabakasında kalan örneği almak için üzerine 60 mL sikloheksan eklenmiştir. Daha sonra örnek, döner buharlaştırıcı (rotary evaporatör) ve azot gazı yardımıyla triolein kalana kadar uçurulup ve triolein miktarı tartılıp belirlenmiştir.



Şekil 2.4 : Sabit sıcaklıklı çalkalayıcıda ekstraksiyon işlemi.

Bütül kauçuk sorbentler ekstraksiyon öncesinde küçük parçalar halinde kesilerek, yapısındaki suyu uzaklaştırmak amacıyla diatome toprak (Separtis, Almanya) ile karıştırılmıştır. Daha sonra iç standart karışımı eklenerek hızlandırılmış solvent ekstraksiyonu (Dionex ASE 200) sisteminde hekzan-aseton (3:1) solvent karışımı kullanılarak ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon sıcaklığı 120 °C, ekstraksiyon basıncı ise 120 bar olarak ayarlanmıştır.

2.3.2 Kolonda temizleme

Örneklerdeki istenmeyen maddeleri uzaklaştırmak amacıyla iki ayrı temizleme aşaması gerekmektedir. Birinci aşama için, cam filtreli kromatografi kolonlarına sırasıyla 10 gram SiO_2 , 5 gram Al_2O_3 (%3 H_2O ile deaktive edilmiş) ve 2 gram Na_2SO_4 tartılıp konulmuştur (Şekil 2.5). Kolon 60 mL n-hekzan:diklorometan (1:1) karışımıyla yıkanıp, kolondan geçen solvent karışımı atılmıştır. Örnek, pastör pipet yardımıyla kolona aktarılıp ve üzerine 100 mL n-hekzan:diklorometan (1:1) karışımı eklenerek yıkanmış ve başka bir joje içerisine toplanmıştır. Bu aşamada kolonun kuru kalmamasına özen gösterilmelidir. Akış hızı 2 damla/saniye olacak şekilde ayarlanmıştır. Daha sonra toplanan örnek, döner buharlaştırıcı kullanarak 1-2 mL kalana kadar uçurulmuştur. Örneğe 0,5 mL asetonitril eklenerek ve 0,5 mL kalana kadar azot gazıyla uçurulmuştur. Azot gazı ile uçurma işlemi yapılırken, gaz akışının

çok şiddetli olmamasına dikkat edilmelidir, aksi halde düşük molekül ağırlığa sahip, uçucu PAH'larda kayıplar gözlenebilir.



Şekil 2.5 : Birinci temizleme aşaması.

İkinci clean-up aşaması için, cam SPE (Solid Phase Extraction) kartuşunun alt kısmına metal çubuk yardımıyla frit yerleştirilmiştir. 1 gram C-18 tartılarak bu kartuşa eklenmiş ve üzerine tekrar frit konularak sıkıştırılmıştır. Hazırlanan kartuş vakum kutusuna yerleştirilmiş, üzerine 5 mL asetonitril eklenerek yıkanıp, geçen asetonitril atılmıştır (Şekil 2.6). Bu aşamada da kartuşun kuru kalmamasına özen gösterilmelidir. Daha sonra, örnek pastör pipet yardımıyla kartuşa eklenmiştir. Örnek bir miktar geçtikten sonra üzerine 4,5 mL asetonitril eklenmiştir. Akış 2 damla/saniye olacak şekilde ayarlanmıştır. Daha sonra örnek azot gazıyla 0,5 mL'ye kadar uçurulup, küçük şişeciklere aktarılmıştır. Analiz verimini saptamak amacıyla örneklere geri kazanım standartları ($^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD, Pentaklorotoluen, $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD, PCB111) eklenmiştir. Tekrar azot gazıyla 20 μL örnek kalana kadar uçurulup, analize hazır hale getirilmiştir.



Şekil 2.6 : İkinci temizleme aşaması.

2.3.3 Analiz

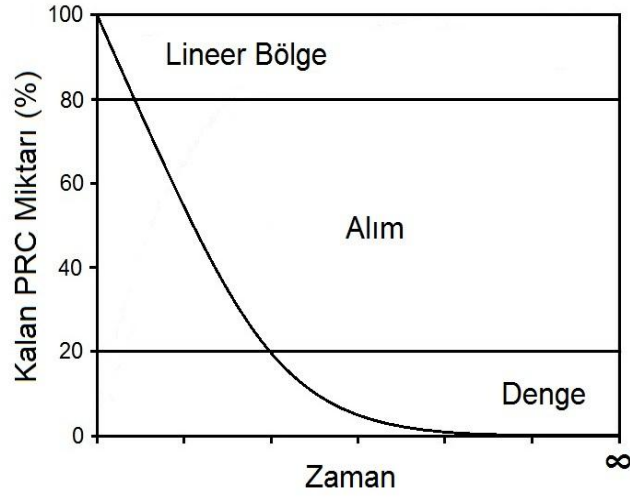
Hazırlanan örneklerin PAH seviyelerinin belirlenmesi için yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresine bağlı gaz kromatografisi (HRGC-HRMS) sisteminde analiz gerçekleştirilmiştir. Analizde; iç çapı 0,25 mm, kalınlığı 0,25 μm olan; 60 m uzunluğundaki Rtx-Dioxin2 (Restek, Almanya) ince kolona sahip Agilent 6890 GC sistemi kullanılmıştır. Sistemin sıcaklık programı; 60° C’de 1,5 dakika bekleyerek 10° C/dakika hızla 160° C’ye, daha sonra 20° C/dakika hızla 260° C’ye, son olarak 5° C/dakika hızla 315° C’ye yükselerek 35 dakika bu sıcaklıkta bekleyecek şekilde ayarlanmıştır. Taşıyıcı gaz olarak 1,5 mL/dakika sabit akış hızında helyum kullanılmıştır. Kütle spektrometresi olarak da MAT 95S (Thermo Scientific, Almanya) elektron çarpışma modunda (electron impact mode) kullanılmış ve seçimli iyon taraması (selected ion monitoring) yöntemi uygulanmıştır.

2.4 Sudaki Kirletici Konsantrasyonlarının Hesaplanması

2.4.1 80/20 Yöntemi

Bu yöntemde, örnekleme sonunda SPMD’ler içinde kalan performans referans bileşikler miktarları dikkate alınıp, %20 ve %80 oranı arasında kalan PRB’lerden

herhangi biri hesaplamalarda kullanılmak üzere seçilir ve diğer PRB'ler hesaplamalara dahil edilmez. Bu nedenle bu yöntem “80/20 yöntemi” olarak da bilinmektedir (Booij ve Smedes, 2010). Örneklem süresince ortamdaki kirleticiler ile SPMD arasındaki denge konumuna ulaşma süreci üstel bir fonksiyonla ifade edildiğinde neden özellikle bu yüzdelerin seçildiği açıkça anlaşılmaktadır (Şekil 2.7). Miktar olarak %80'den fazlası kalmış performans referans bileşikler, ortamdaki kirleticilerin henüz doğrusal alım aşamasında olduğunu (denge durumuna henüz ulaşamadığını); %20'den az kalmış PRB'ler ise kirleticilerin denge konumuna ulaşmak üzere olduğunu gösterdiğinden bu aralık dışındaki bileşiklerin hesaplamalarda kullanılması çok sağlıklı değildir.



Şekil 2.7 : PRB'ler için örnek bir üstel denge eğrisi.

Sudaki organik kirletici konsantrasyonu C_w (pg/L) aşağıdaki formülle ifade edilmektedir (Huckins ve diğ, 2006):

$$C_w = \frac{N}{V_s K_{sw} \left[1 - \exp \left(-\frac{R_s t}{V_s K_{sw}} \right) \right]} \quad (2.1)$$

Bu denklemde V_s örnekleyici hacmi (L), N örnekleyici tarafından biriktirilen kirletici miktarı (pg), K_{sw} örnekleyici ve su arasındaki ayrışım katsayısı (sampler-water partition coefficient), t örneklem süresi (gün) ve R_s ise örneklem hızıdır (L/gün).

Örneklem hızı R_s aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$R_s = R_{s,PRC} \left(\frac{V_{m,PRC}}{V_m} \right)^{0,39} \quad (2.2)$$

Burada $R_{S,PRC}$, PRC bileşiklerinin salınımı baz alınarak hesaplanan örnekleme hızı (L/gün), V_m konsantrasyonu belirlenecek organik kirleticinin molar hacmi (L/mol), $V_{m,PRC}$ hesaplamada kullanılan PRC bileşiğinin molar hacmidir (L/mol). Molar hacim değerleri, LeBas yöntemine göre hesaplanmıştır (Huckins, 2006).

PRC örnekleme hızı $R_{S,PRC}$ ise şu şekilde ifade edilmektedir:

$$R_{S,PRC} = V_S K_{SW} k_e \quad (2.3)$$

Bu denklemde V_S örnekleyici hacmi, K_{SW} örnekleyici ve su arasındaki ayrışım katsayısı (sampler-water partition coefficient), k_e ise PRC salınım hızı sabitidir.

K_{SW} değerleri, bileşiklerin oktanol-su ayrışım katsayısı (K_{OW}) değerleri kullanılarak aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır:

$$\log K_{SW} = a_0 + 2,321 \log K_{OW} - 0,1618 (\log K_{OW})^2 \quad (2.4)$$

Denklemde yer alan a_0 değeri PAH, PKB, HCB ve 4,4'-DDE gibi non-polar bileşikler için -2,61 olarak alınmaktadır.

Son olarak PRC salınım hızı katsayısı k_e ise aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$k_e = -\frac{\ln(N/N_0)}{t} \quad (2.5)$$

Burada N/N_0 örnekleme süresi sonunda kalan PRC oranı, t ise örnekleme süresidir (gün).

2.4.2 Doğrusal olmayan en küçük kareler yöntemi

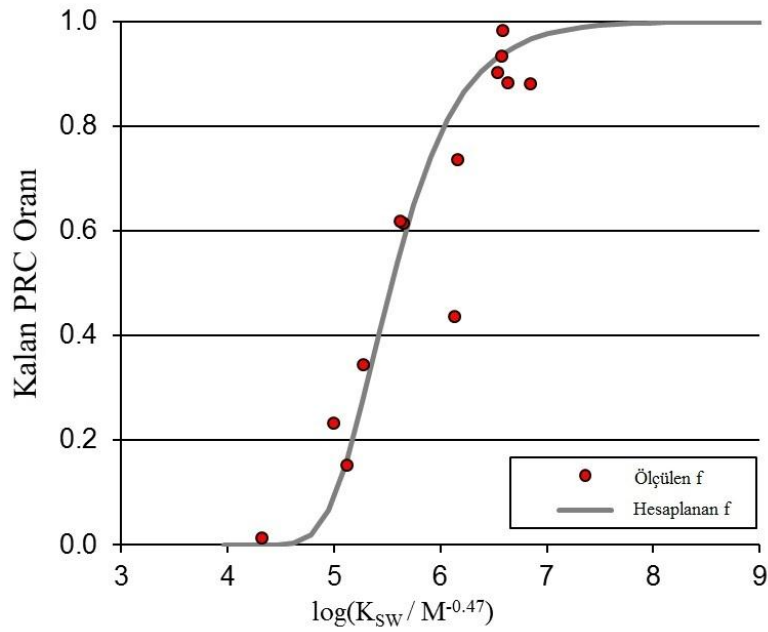
Pasif örnekleyici verileri kullanarak sudaki kirletici konsantrasyonlarının hesaplanmasında kullanılan diğer bir yöntem ise Booij ve Smedes'in 2010 yılında öne sürdüğü nonlineer en küçük kareler (nonlinear least squares method, NLS) yöntemidir. Bu yöntemde, hesaplamalarda tek bir PRC bileşiği yerine bütün PRC bileşiklerinin verileri kullanılmaktadır.

Bu yöntemde örnekleme süresi sonunda kalan PRC oranı aşağıdaki denklem ile ifade edilmektedir:

$$f = \frac{N}{N_0} = \exp\left(-\frac{B t}{K_{SW} M^{0,47} m}\right) \quad (2.6)$$

Bu denklemde N/N_0 örnekleme süresi sonunda kalan PRC oranı, K_{SW} örnekleyici ve su arasındaki ayrışım katsayısı (sampler-water partition coefficient), M konsantrasyonu hesaplanacak bileşiğin moleküler ağırlığı (g/mol), m ise örnekleyici kütlesidir (kg). B ise K_{PW} ve $M^{0.47}$ değerlerine bağlı bir f fonksiyonu uyarlanarak; ağırlıksız (unweighted) non-lineer en küçük kareler yöntemiyle hesaplanmış, hidrodinamik koşullara bağlı ve örnekleyicinin yüzey alanıyla orantılı bir sabittir (Booij ve Smedes, 2010).

Yöntemdeki modelin uygulandığı ve ölçülen değerler arasındaki ilişki Şekil 2.15’de örnek olarak verilmiştir.



Şekil 2.8 : Ölçülen ve NLS yöntemiyle hesaplanan kalan örnek PRC oranları.

2.1 ve 2.6 no’lu denklem kullanılarak sudaki kirletici konsantrasyonu C_w (pg/L) için aşağıdaki formül elde edilmektedir:

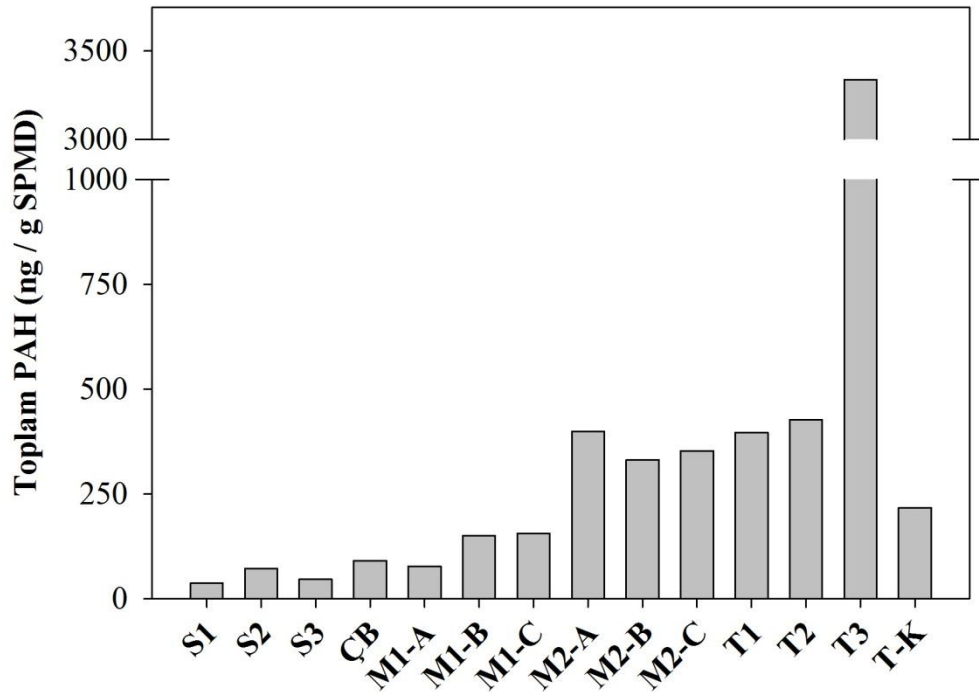
$$C_w = \frac{N}{m K_{SW} \left[1 - \exp \left(- \frac{B t}{K_{SW} M^{0.47} m} \right) \right]} \quad (2.7)$$

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 SPMD Örneklem Sonuçları

3.1.1 Polisiklik aromatik hidrokarbonlar

SPMD'ler ile 30 gün sonunda örneklenen toplam PAH (USEPA tarafından belirlenmiş 16 öncelikli PAH bileşiklerinin toplamı) konsantrasyon değerleri Şekil 3.1'de verilmiştir. Ölçülen toplam PAH konsantrasyonları için minimum değer 37 ng/g SPMD ile Saros Körfezi'nde yer alan referans noktalarından biri olan S1 noktası iken; maksimum değer 3338 ng/g SPMD ile T3 tersane istasyonuna aittir. Tersaneler bölgesinde yer alan örneklem noktalarında baskın olarak floranten ve piren bileşikleri görülmektedir. Marina istasyonlarında ise bu bileşiklere ek olarak fenantren yer almaktadır.



Şekil 3.1 : SPMD'ler ile örneklenen toplam PAH konsantrasyonları.

Saros körfezi ve Çanakkale Boğazı'nda yer alan referans bölgeler, düşük endüstriyel aktivite ve düşük nüfus yoğunluğu faktörleri göz önünde bulundurulduğunda, PAH kirliliği açısından ortalama 61 ng/g SPMD değeriyle en temiz bölgeler olarak görülmektedir. Marinalarda farklı noktalarda yapılan örneklemelerde, toplam PAH değerlerinin kendi aralarında tutarlı ve sayısal olarak aynı metribede olduğu gözlemlenmiştir. İstanbul'da, yoğun yerleşim ve deniz trafiğine yakın bir bölgede bulunan M1 marinasında ise bu değer ortalama 361 ng/g SPMD olarak ölçülmüştür. Bodrum bölgesinde yer alan M2 marinası ise M1 ile karşılaştırıldığında ortalama 128 ng/g SPMD değeriyle daha düşük bir toplam PAH konsantrasyon değeri göstermektedir. Turistik bir bölgede yer alan M2 marinasının bulunduğu bölgenin, ağır endüstri faaliyetlerinden ve yoğun yerleşimden uzak olması bu bölgede ölçülen düşük PAH konsantrasyonlarını açıklamaktadır. Tersane bölgelerinde ise, tersane referans istasyonu olan T-K'ya ait toplam PAH konsantrasyonu 217 ng/g SPMD olarak ölçülmüşken; T1 ve T2 bölgelerinin ortalaması 411 ng/g SPMD olarak görülmektedir. T3 istasyonu ise 3338 ng/g SPMD ile diğer iki tersane istasyonlarına göre çok yüksek bir toplam PAH değeri göstermektedir. Tersaneler bölgesinde yapılan örneklemelerde, tersane istasyonları ile referans istasyonda ölçülen PAH konsantrasyonları arasında görülen yüksek fark; tersane faaliyetlerinin PAH kirliliğine önemli bir katkı sağladığını işaret etmektedir. Özellikle T3 noktasındaki toplam PAH konsantrasyonunun diğer tersane bölgelerinden yüksek olması, örneklem noktasının tersaneler bölgesindeki konumu ve kirliliğe neden olan aktivitelerin yoğunluğu ile açıklanabilir.

Özellikle tersaneler bölgesinde yer alan örneklem istasyonlarında kanserojen PAH'ların toplam PAH'lara oranı % 9 ile % 21 arasında değişmektedir. Marinalarda ise bu değer % 3 ile % 11 aralığındadır. Bu oranlar, tersanelerin insan sağlığına etkisinin marinalara kıyasla daha göz önünde bulundurulması gerektiğini vurgular niteliktedir.

PAH bileşiklerinin termodinamik stabiliteleri ve fizikokimyasal özellikleri dikkate alınarak, olası kaynakları hakkında bilgi edinebilmektedir. Örneklerde bulunan farklı bileşik konsantrasyonlarının oranları, o noktada bulunan kirliliğin petrol kaynaklı (petrojenik) ya da yanma kökenli (pirolitik) olup olmadığı hakkında ipucu vermektedir. Bu çalışmada fenantren ve antrasen (Phe / Ant), benzo(a)antrasen ve krisen (BaA / BaA+Chr) ile düşük molekül ağırlıklı ve yüksek molekül ağırlıklı PAH

bileşiklerinin oranları (LMW / HMW) kullanılarak kirliliğin olası kaynakları belirlenmiştir (Soclo ve diğ, 2000; Raoux ve Garrigues, 1993; Mostert ve diğ, 2010). Bu belirlemede kullanılan kriterler Çizelge 3.1’de verilmektedir.

Çizelge 3.1 : Kirliliğin kaynağının belirlenmesinde kullanılan oran ve kriterler.

Oran	Pirolitik	Petrojenik
PHE / AN	< 10	> 15
BaA / (BaA+CHR)	> 0,2	< 0,2
LMW / HMW	< 1	> 1

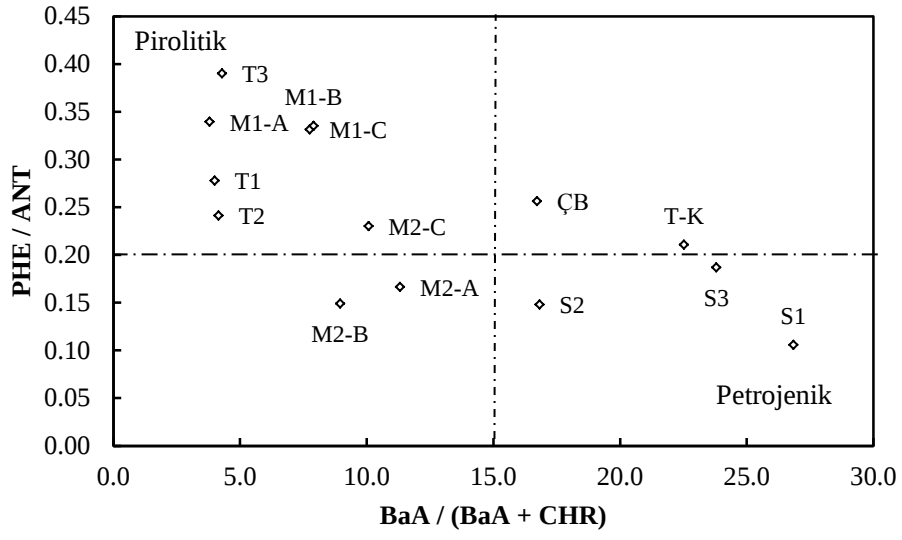
Belirleyicioranlar ve kriterler kullanılarak hesaplanan, örnekleme noktalarına ait değerler Çizelge 3.2’de yer almaktadır. Bu değerler incelendiğinde; M1 marinasındaki PAH kirliliğinin yanma kökenli olduğu, M2 marinasındaki kirliliğin ise petrol kökenli olduğu görülmektedir. M2 marinasındaki toplam PAH değerlerinin düşük olduğu da göz önüne alındığında, ölçülen değerlerin olası bir petrol dökülmesi veya sızıntıdan kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Tersaneler bölgesinde yer alan istasyonlarda ise yanma kökenli bir kirlenme gözlemlenmiştir. Bölgede yer alan ağır endüstri faaliyetleri de bu tahmini destekler niteliktedir.

Çizelge 3.2 : İstasyonlara ait belirleyici moleküler indis değerleri.

İstasyon	Phe / Ant	BaA/(BaA+Chr)	LMW / HMW
M1-A	3,8	0,34	0,3
M1-B	7,8	0,33	0,6
M1-C	7,9	0,33	1,0
M2-A	11,3	0,17	1,8
M2-B	9,0	0,15	2,7
M2-C	10,1	0,23	1,7
T1	4,0	0,28	0,4
T2	4,2	0,24	0,5
T3	4,3	0,39	0,3
T-K	22,5	0,21	2,5
S1	26,8	0,11	1,4
S2	16,8	0,15	1,2
S3	23,8	0,19	1,5
ÇB	16,7	0,26	0,8

Saros körfezinde yer alan referans noktalarında ise kirliliğin petrol kökenli; Çanakkale Boğazı’nda yer alan ÇS istasyonunda ise kirliliğin yanma kaynaklı olduğu tahmin edilmektedir. Birbirilerine yakın noktalardaki bu farkın Çanakkale Boğazı’ndaki deniz trafiğin ve Karadeniz kökenli üst su akıntısından kaynaklandığı

öne sürülebilir. Örnekleme noktalarının, iki farklı oran göz önünde bulundurularak, kaynak belirleyici oranlara göre dağılımı Şekil 3.2’de verilmektedir.



Şekil 3.2 : İstasyonların farklı kaynak belirleyici oranlara göre dağılımı.

SPMD'lerde toplanan bireysel, kanserojen ve toplam PAH konsantrasyonları Çizelge 3.3'te verilmektedir.

Çizelge 3.3 : SPMD’ler ile örneklenen PAH konsantrasyonları (pg/g SPMD).

Bileşik	S1	S2	S3	ÇB	M1-A	M1-B	M1-C	M2-A	M2-B	M2-C	T1	T2	T3	T-K
Naftalin (NaP)	-	3333	4991	3435	33455	28651	38169	6132	18263	13921	3247	36984	62582	35385
Asenaftilen (ACL)	496	690	192	792	4863	7720	19493	4910	6795	8449	2280	3735	2073	7648
Asenaften (AC)	327	454	339	746	2050	3043	4551	979	3313	2145	24795	18982	141757	4074
Floren (FL)	4746	6115	4717	5138	4480	11025	19127	8199	16787	14126	18949	14671	114004	19818
Fenantren (PHE)	15324	26768	17159	28973	33971	66116	86233	27283	57372	54522	57162	51708	419844	84227
Antrasen (AN)	571	1591	721	1733	8926	8527	10908	2411	6408	5411	14277	12452	97815	3739
Floranten (FA)	9560	16988	10582	22551	146337	107841	91407	13769	17098	27670	140625	104624	844430	42728
Piren (PY)	1458	8008	1642	12872	120243	71133	61607	9379	18517	17600	99274	104688	925267	13116
Benzo(a)antrasen (BaA)	274	770	590	2039	8955	5722	4465	483	574	1305	7357	13743	139595	794
Krisen (CHR)	2312	4440	2572	5918	17433	11551	8864	2421	3278	4368	19139	43285	218378	2975
Benzo(b)loranten (BbFA)	597	1098	979	2390	8621	3583	4040	468	389	1371	3721	9453	72751	569
Benzo(k)loranten (BkFA)	386	658	586	1633	2975	1779	1223	396	390	1310	2862	6082	47293	275
Benzo(a)piren (BaP)	177	349	309	1028	2682	1344	987	201	172	1173	1935	3960	201543	89
Indeno (1,2,3-c,d) piren (IP)	256	379	457	750	1069	895	477	238	140	931	376	1088	17722	495
Benzo (g,h,i) perilen (BghiP)	215	328	404	648	2782	1940	911	255	167	772	120	826	27258	631
Dibenzo (a,h) antrasen (DBahA)	49	51	97	143	223	117	45	38	26	196	133	227	5785	110
Toplam PAH	36747	72021	46339	90790	399064	330986	352508	77561	149689	155271	396253	426507	3338098	216672
Kanserojen PAH	4050	7745	5591	13902	41959	24991	20101	4244	4969	10653	35524	77838	703068	5307
Kanserojen PAH %	11	11	12	15	11	7,6	5,7	5,5	3,3	6,9	9,0	18	21	2,4

:- Ölçüm limitlerinin altında

3.1.2 Poliklorlu bifeniller

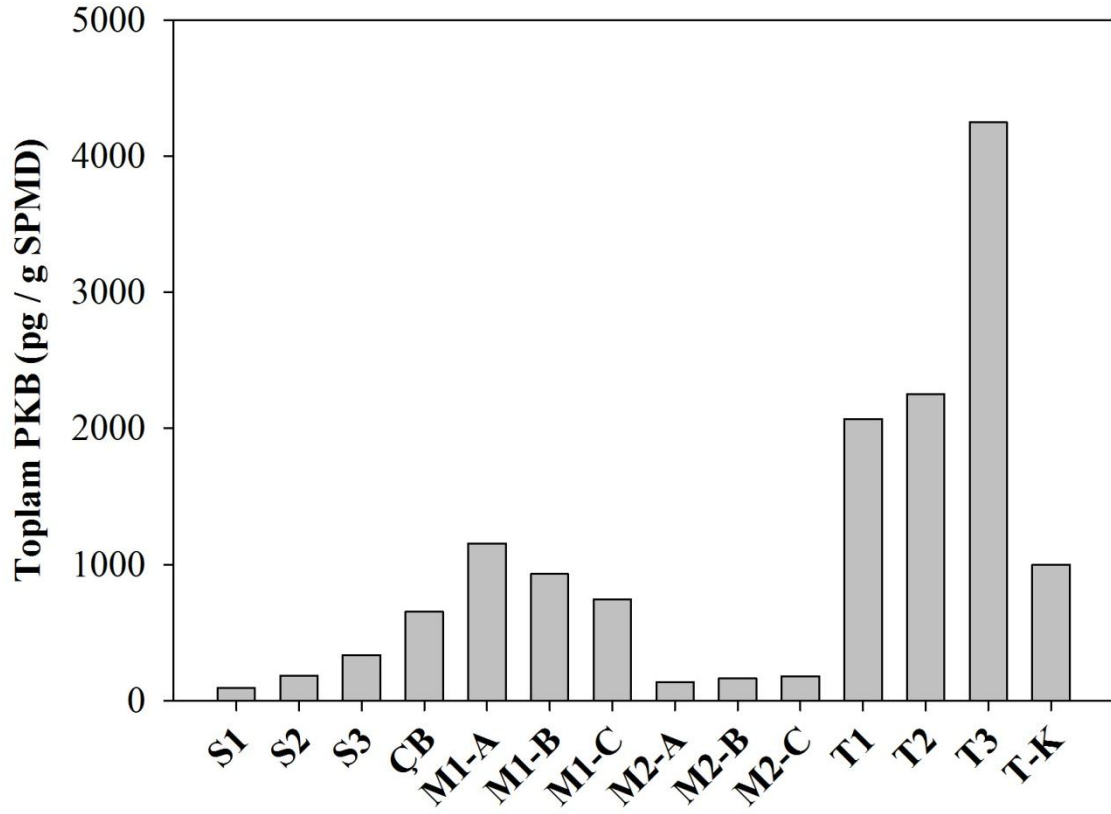
Örnekleme süresi sonunda, SPMD'ler yardımıyla ölçülen toplam PKB konsantrasyonları 97 pg/g SPMD ile 4247 pg/g SPMD arasında değişmektedir. Marina istasyonlarında; PCB #28, PCB #52, PCB #101 ve PCB #180 bileşikleri baskın olarak olarak yer almaktadır. Tersaneler bölgesindeki örnekleme istasyonlarında ise bu bileşiklere ek olarak PCB #118 baskın olarak görülmektedir. PCB #81, PCB #126, PCB #169 ve PCB #189 bileşikleri ise hiçbir örnekleme istasyonunda saptanmamıştır.

İstanbul'da yer alan M1 marinasında toplam PKB değeri ortalama 944 pg/g SPMD olarak ölçülmüştür. Bodrum bölgesindeki M2 marinasında ise bu değer 162 pg/g SPMD olarak görülmektedir. Bu değer, referans alınan Saros Körfezi bölgesindeki S istasyonlarındaki ortalama değer (206 pg/g SPMD) altındadır. Bu durum, M2 marinasında kayda değer bir PKB kirliliğinin olmadığını işaret etmektedir. Referans istasyonu olarak seçilen ve Çanakkale Boğazı'nda yer alan ÇB noktasında ise, Saros Körfezi bölgesindeki diğer referans istasyonlara kıyasla daha yüksek bir değer (654 pg/g SPMD) ölçülmüştür.

Tersaneler bölgesindeki noktalarda ise marinalara kıyasla daha yüksek değerler ölçülmüştür. T1 ve T2 noktalarında toplam PKB konsantrasyonu ortalama 2161 pg/g SPMD iken T3 istasyonunda 4247 pg/g SPMD ile bütün örnekleme noktaları arasında en yüksek toplam PKB konsantrasyonunu temsil etmektedir. Ek olarak, tersaneler bölgesine ait referans noktası olan T-K istasyonunda ise bu değer 1000 pg/g SPMD olarak ölçülmüştür.

Daha iyi yapışkanlık; korozyon, nem ve yanmaya karşı koruma özellikleri kazandırmak amacıyla 1940'lardan itibaren kullanımı kısıtlanana dek gemi boyalarında PKB bileşikler kullanılmıştır (Martin ve Richards, 2010). Tersanelerde gerçekleştirilen boya söküm işlemlerinin genellikle açık bir ortamda yapılması, ortaya çıkan PKB bileşiklerinin deniz ortamına taşınmasına olanak sağlamaktadır. Bu yüzden, tersane istasyonlarında yüksek konsantrasyonlarda görülen PKB bileşiklerinin olası kaynaklarından birinin bölgede yapılan boya söküm faaliyetleri olduğu düşünülmektedir.

Örnekleme noktalarına ait toplam PKB miktarları Şekil 3.3'te verilmektedir.



Şekil 3.3 : SPMD'ler ile örneklenen toplam PKB konsantrasyonları.

Örneklenme noktalarına ait, SPMD'ler kullanılarak örneklenen, bireysel ve toplam PKB konsantrasyonları Çizelge 3.4'te verilmektedir.

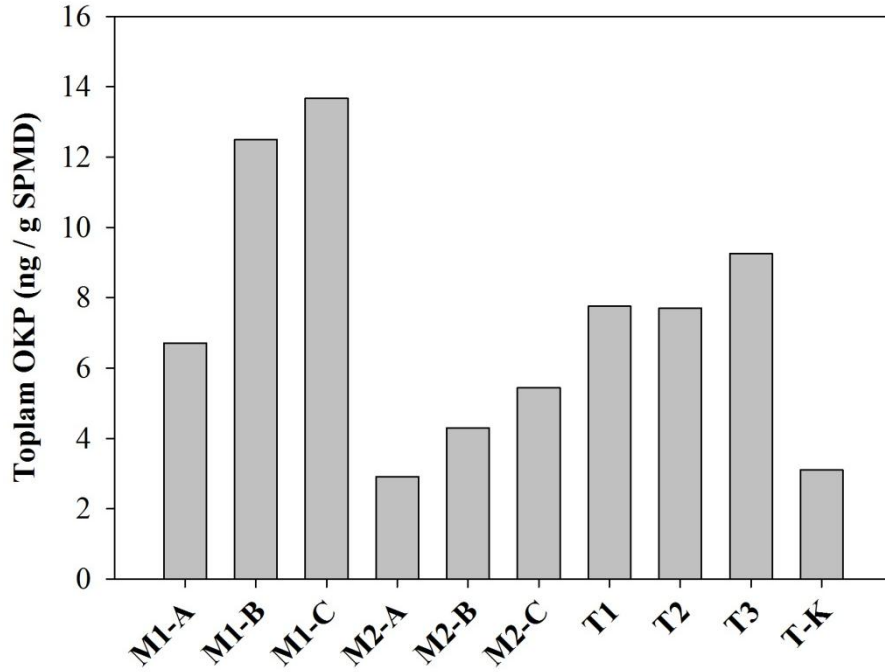
Çizelge 3.4 : SPMD'ler ile örneklenen PKB konsantrasyonları (pg/g SPMD).

Bileşik	S1	S2	S3	ÇB	M1-A	M1-B	M1-C	M2-A	M2-B	M2-C	T1	T2	T3	T-K
<u>İndikatör PKB</u>														
PCB #28	42	68	91	336	487	454	370	22	14	57	973	637	937	475
PCB #52	37	50	88	133	252	192	198	22	12	43	462	419	891	188
PCB #101	-	-	-	-	128	102	79	21	-	2,9	130	222	570	104
PCB #138	4,9	-	-	-	72	40	25	4,3	15	-	90	205	385	-
PCB #153	-	36	-	27	70	25	-	14	32	29	111	328	471	31
PCB #180	-	-	104	26	-	-	-	19	75	-	64	94	139	-
<u>Non-orto PKB</u>														
PCB #77	-	-	10	-	30	32	24	12	7,7	23	44	36	83	34
PCB #81	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB #126	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB #169	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<u>Mono-orto PKB</u>														
PCB #105	-	-	37	23	37	23	12	13	8,6	5,0	39	70	206	18
PCB #114	-	-	-	-	-	6,0	2,3	-	-	-	5,7	-	11	9,1
PCB #118	8,0	27	-	75	55	49	25	0,8	0,3	14	104	177	467	103
PCB #123	4,9	-	-	-	16	5,9	9,0	6,5	-	-	6,8	9,6	-	8,9
PCB #156	-	1,9	6,4	9,3	6,5	-	-	2,3	-	5,7	17	25	41	5,7
PCB #157	-	-	-	13	-	1,5	-	-	-	-	4,2	5,4	6,9	-
PCB #167	-	-	-	10	1,1	-	-	2,7	-	-	18	25	39	23
PCB #189	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Toplam PKB	97	184	336	654	1156	930	744	139	164	181	2070	2253	4247	1000

-: Ölçüm limitlerinin altında

3.1.3 Organoklorlu pestisitler

SPMD'ler ile yapılan örneklemeler sonucu, ölçülen toplam OKP konsantrasyonları 2,9 ng/g SPMD ile 13,7 ng/g SPMD arasında değişmektedir. Saros Körfezi ve Çanakkale Boğazı'nda yer alan istasyonlara yerleştirilen SPMD'lerde, OKP bileşiklerinin analizi başarılı bir şekilde gerçekleştirilemediği için bu bölümde ve sonraki bölümlerde değerlendirilmemiştir. Örneklemeye noktalarına ait toplam OKP konsantrasyonları Şekil 3.4'te verilmektedir.



Şekil 3.4 : SPMD'ler ile örneklenen toplam OKP konsantrasyonları.

İstanbul'da bulunan M1 marinasında toplam OKP konsantrasyonu ortalama 11 ng/g SPMD olarak ölçülmüştür ve bu örneklemeye bölgeleri arasındaki en yüksek değer olarak görülmektedir. Ölçülen bileşikler arasında beta-Hekzaklorosikloheksan (β -HCH), 4,4'-diklorodifenildikloroetan (4,4'-DDD), endosülfan-I ve endosülfan-II bileşikler baskın olarak görülmektedir. Bodrum'da yer alan M2 marinasında ölçülen toplam OKP konsantrasyonu ise 4,2 ng/g SPMD'dir. Bu değer diğer örneklemeye noktalarıyla karşılaştırıldığında M2 marinasının OKP bileşikler bakımından en temiz bölge olduğunu işaret etmektedir. Bu bölgede baskın olarak görülen bileşikler ise endosülfan-I ve endosülfan-II bileşikleridir.

Tersaneler bölgesinde yapılan örneklemede, toplam OKP konsantrasyonu 8,2 ng/g SPMD olarak ölçülmüştür. Tersaneler bölgesine ait referans noktası olan T-K istasyonunda ise bu değer 3,1 ng/g SPMD olarak ölçülmüştür. Beta-Hekzaklorosikloheksan (β -HCH), 4,4'-DDD, 4,4'-DDE ve endosülfan-I; bölgede yapılan örnekleme sonucunda baskın olarak görülen

bileşiklerdir. Hekzaklorosikloheksan bileşiğinin izomerlerinden biri olan ϵ -HCH bileşiği ise herhangi bir örnekleme noktasında görülmemektedir.

Örnekleme noktalarında saptanan DDT ve türevi bileşiklerin, toplam OKP konsantrasyonlarına oranları %5 ile %62 değerleri arasında değişmektedir. Bu değer M1 marinasında %23, M2 marinasında %7, tersane istasyonlarında %52, tersane referans istasyonu olan T-K noktasında ise %32 olarak görülmektedir. 1950'lerden kullanımı yasaklanana kadar, DDT bileşiklerinin gemi boya endüstrisinde katkı maddesi olarak kullanıldığı bilinmektedir (Xin ve diğ, 2011). Tersane istasyonlarında DDT'li bileşiklerin yüksek konsantrasyonlarda görülmesinin, bu bölgede gerçekleşen boyama veya boya söküm faaliyetlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

DDT ve türevleri bileşiklerin ölçülen konsantrasyonları kullanılarak, ölçülen DDT'nin kullanıldığı tarih hakkında kabaca bilgi edinilebilmektedir. Bu bilgi, DDD ve DDE bileşiklerinin toplam konsantrasyonlarının DDT bileşiklerinin konsantrasyonuna oranı olarak hesaplanmaktadır. Bu oranın 0,5 değerinin üzerinde hesaplanması, o bölgede DDT bileşiklerinin uzun zaman önce kullanıldığını işaret etmektedir (Hitch ve Day, 1992). Bu kriter örnekleme noktalarında uygulandığında, bu oranın bütün örnekleme noktaları için 0,5 değerinden büyük olduğu görülmüştür (Çizelge 3.5). Ancak değerler arasındaki sayısal farklar göz önünde bulundurularak bölgeler arasında DDT kullanım zamanlarına göre bir karşılaştırma yapılabilmektedir. Ortalama 2,4 değeri ile en düşük oranın görüldüğü M2 marinasında DDT kullanımının diğer bölgelere kıyasla daha yakın zamanda gerçekleştiği düşünülmektedir. Yüksek oranların gözlemlendiği T1, T2 ve T-K tersane istasyonlarında DDT'li ürünlerin çok uzun zaman önce kullanıldığı tahmin edilmektedir. Ancak aynı bölgede bulunan T3 istasyonunda bu kullanımın daha yakın zamanlı olduğu dikkat çekmektedir.

Çizelge 3.5 : SPMD'ler ile yapılan ölçümlere göre bölgelere ait DDT oranları.

Örnekleme İstasyonu	$\Sigma(\text{DDD} + \text{DDE}) / \text{DDT}$
M1-A	6,0
M1-B	8,5
M1-C	9,1
M2-A	1,3
M2-B	1,9
M2-C	4,0
T1	27
T2	17
T3	6,2
T-K	58

Örnekleme noktalarında SPMD ile örneklenen bireysel ve toplam OKP konsantrasyonları Çizelge 3.6'da verilmektedir.

Çizelge 3.6 : SPMD'ler ile örneklenen OKP konsantrasyonları (pg/g SPMD).

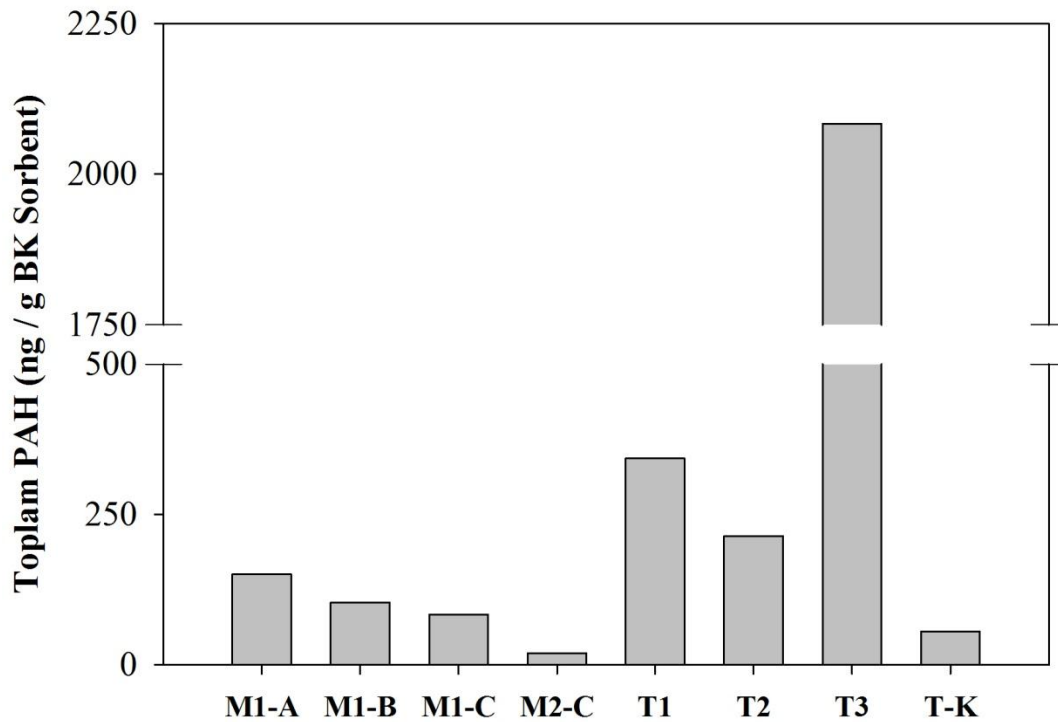
Bileşik adı	M1-A	M1-B	M1-C	M2-A	M2-B	M2-C	T1	T2	T3	T-K
<u>1,2,3,4,5,6-HCH</u>										
α-HCH	320	360	362	-	-	36	371	385	367	286
β-HCH	1182	1468	1545	-	-	74	1218	1230	1317	1010
γ-HCH	-	-	-	-	-	-	28	26	28	38
δ-HCH	-	-	-	-	-	7,5	-	-	-	-
ε-HCH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pentaklorobenzen	159	226	156	87	123	813	582	-	32	7,9
Hekzaklorobenzen	285	398	308	204	232	438	585	300	856	187
Pentakloroanizol	57	49	60	36	21	42	102	92	95	51
Oktaklorostiren	-	-	14	-	-	-	-	-	-	-
<u>DDT'li Pestisitler</u>										
4,4'-DDT	333	288	239	97	71	45	87	125	572	17
2,4'-DDT	-	-	-	21	24	14	56	54	224	-
4,4'-DDD	1140	1350	1300	29	44	37	2501	1980	2817	534
2,4'-DDD	338	505	419	11	26	28	667	557	809	181
4,4'-DDE	502	561	436	101	99	157	588	454	1238	238
2,4'-DDE	17	43	24	10	6,7	17	52	42	96	14
<u>Klordanlı Pestisitler</u>										
trans-Klordan	20	-	-	-	-	-	18	-	-	-
cis-Klordan	25	-	-	-	-	18	15	-	-	49
oksi-Klordan	-	-	-	-	-	-	38	-	-	21
Heptaklor	3,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
cis-Heptakloroepoksit	17	7,2	5,1	45	53	46	63	-	-	20
trans-Heptakloroepoksit	28	-	-	-	-	-	-	-	-	13
Aldrin	63	40	49	-	-	-	61	21	24	21
Dieldrin	207	261	238	63	-	-	279	263	230	177
Endrin	14	-	32	-	-	48	31	-	-	26
Endosülfan-I	1758	6139	7580	2005	2966	3197	278	1906	356	140
Endosülfan-II	226	732	823	205	596	385	70	259	-	-
Endosülfan-sülfat	14	72	75	-	40	33	22	-	-	-
Metoksiklor	3,0	-	-	-	-	-	40	6,6	198	77
Mireks	3,0	-	8,9	-	-	-	2,5	-	-	-
Toplam OKP	6715	12500	13673	2915	4302	5436	7756	7702	9259	3108

-: Ölçüm limitlerinin altında

3.2 Bütıl Kauçuk Sorbent Örnekleme Sonuçları

3.2.1 Polisiklik aromatik hidrokarbonlar

Çalışma istasyonlarında, BK sorbentler kullanılarak örneklenen toplam PAH konsantrasyonları 19,7 – 2083 ng/g BK sorbent değerleri arasında değişmektedir. Bütün örnekleme noktalarında floranten ve piren bileşikleri baskın olarak görülmektedir. Bu bileşiklere ek olarak, M2 marinası ve T-K referans noktasında fenantren baskın olarak gözlemlenmiştir. M2-A ve M2-B istasyonlarına ait BK sorbentlerin analizi başarılı bir şekilde gerçekleştirilemediği için, bu bölümde ve ilerleyen bölümlerde bu noktalara ait sonuçlar yer almamaktadır. Toplam PAH konsantrasyonunun bölgelere göre dağılımı Şekil 3.5’te verilmektedir.



Şekil 3.5 : BK sorbentler ile örneklenen toplam PAH konsantrasyonları.

M1 marinasında toplam PAH konsantrasyonu ortalama 113 ng/g BK sorbent olarak ölçülmüştür. M2 marinası ise 19,7 ng/g BK sorbent toplam PAH değeriyle ölçüm yapılan noktalar arasında en düşük değeri temsil etmektedir.

T1 ve T2 noktalarında toplam PAH değeri ortalama 278 ng/g BK sorbent olarak ölçülmüşken, tersaneler bölgesine ait referans istasyonu olan T-K noktasında bu değer 55,2 ng/g BK sorbent olarak gözlemlenmiştir. T3 istasyonu ise 2083 ng/g BK

sorbent değeriyle örnekleme noktaları arasındaki en yüksek toplam PAH konsantrasyonunu göstermektedir. Tersaneler bölgesindeki istasyonlarda tespit edilen kirleticiler, marinalardaki kirleticilere bireysel olarak kıyaslandığında yüksek miktarda benzo(a)antrasen, benzo(b)floranten, benzo(a)piren, benzo(g,h,i)perilen ve dibenzo(a,h)antrasen gibi yüksek molekül ağırlığına sahip PAH bileşikleri ölçülmüştür. BK sorbent ile yapılan örneklemeler sonucu ölçülen bireysel, kanserojen ve toplam PAH konsantrasyonları Çizelge 3.7’de verilmiştir.

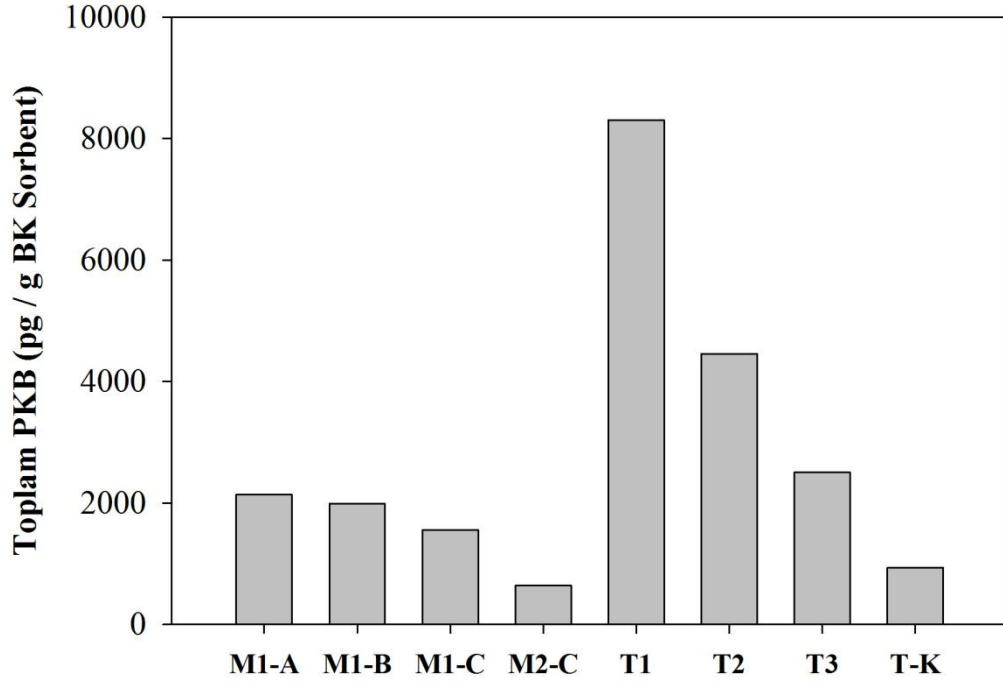
Çizelge 3.7 : BK sorbent ile örneklenen PAH konsantrasyonları (ng/g BK Sorbent).

Bileşik	M1-A	M1-B	M1-C	M2-C	T1	T2	T3	T-K
Naftalin	923	-	-	-	1712	5118	-	-
Asenaftilen	826	501	625	480	557	554	743	698
Asenaften	208	60	-	64	7573	6796	27945	862
Floren	-	985	-	1511	9785	-	-	3182
Fenantren	7601	7330	5130	4381	25894	16175	175521	14911
Antrasen	2748	1750	1806	832	5312	2856	15623	1446
Floranten	34510	32020	24353	4175	99944	47072	389976	14645
Piren	45735	26616	23663	4858	83048	64221	406957	6785
Benzo (a) antrasen	8391	4276	4173	327	15812	10309	158642	1622
Krisen	11727	8880	5900	1269	29887	17877	162563	3523
Benzo (b) floranten	7975	4323	4000	414	16310	12023	194146	1683
Benzo (k) floranten	4783	2860	2102	273	7326	5266	67354	869
Benzo (a) piren	7755	3665	3520	241	13706	8559	188054	1274
Indeno (1,2,3-c,d) piren	6154	4133	3057	325	10380	6766	122323	1462
Benzo (g,h,i) perilen	9731	5578	4645	525	13612	8687	151550	1844
Dibenzo (a,h) antrasen	1384	1006	603	15	2182	1463	21915	351
Toplam PAH	150451	103984	83577	19689	343042	213741	2083312	55156
Kanserojen PAH	48168	29144	23355	2864	95604	62263	914998	10784
Kanserojen PAH %	32	28	28	15	28	29	44	20

-: Ölçüm limitinin altında

3.2.2 Poliklorlu bifeniller

BK sorbentler ile ölçülen toplam PKB konsantrasyonları 638 – 8306 pg/g BK sorbent değerleri arasında farklılık göstermektedir. Ölçülen toplam PKB konsantrasyonunun örnekleme noktalarına göre dağılımı Şekil 3.6’da verilmiştir.



Şekil 3.6 : BK sorbentler ile örneklenen toplam PKB konsantrasyonları.

M1 marinasında yapılan çalışma sonucunda, toplam PKB değeri ortalama 1893 pg/g BK sorbent olarak ölçülmüştür. Bu marina içerisinde örneklenen bileşikler arasında baskın olarak PCB #28, PCB #52, PCB #101 ve PCB #153 olmak üzere indikatör PKB bileşikleri görülmüştür. M2 marinası ise 638 ng/BK sorbent değeriyle örnekleme noktaları arasında toplam PKB konsantrasyonu açısından en temiz bölgedir. Bu istasyonda ölçülen PKB konsantrasyonlarının büyük kısmını indikatör PKB grubuna ait PCB #28, PCB #52, PCB #101 ve PCB #180 bileşikleri oluşturmaktadır.

T1 istasyonunda toplam PKB konsantrasyonu 8306 pg/g BK sorbent olarak ölçülmüştür. Bu değer, toplam PKB konsantrasyonu olarak bütün çalışma istasyonları arasındaki en yüksek değerdir. Toplam PKB konsantrasyon değerleri; T2 istasyonunda 4458 pg/g BK sorbent, T3 istasyonunda 2504 pg/g BK sorbent olarak ölçülürken, referans istasyonu olan T-K’da 936 pg/g BK sorbent olarak

görülmektedir. Tersaneler bölgesinde yer alan istasyonların tamamında, bütün indikatör PKB bileşikleri ve ek olarak mono-orto PKB bileşikleri grubuna ait PCB #105 ve PCB #118 bileşikleri yüksek konsantrasyonlarda ölçülmüştür.

Non-orto PKB bileşikleri grubunda yer alan PCB #81, #126 ve #169 bileşikleri (T1 noktasında bulunan çok düşük #PCB 126 konsantrasyonu haricinde) hiçbir örnekleme noktasında saptanamamıştır. BK sorbent ile yapılan çalışmalar sonucu ölçülen bireysel ve toplam PKB konsantrasyonları Çizelge 3.8’de verilmiştir.

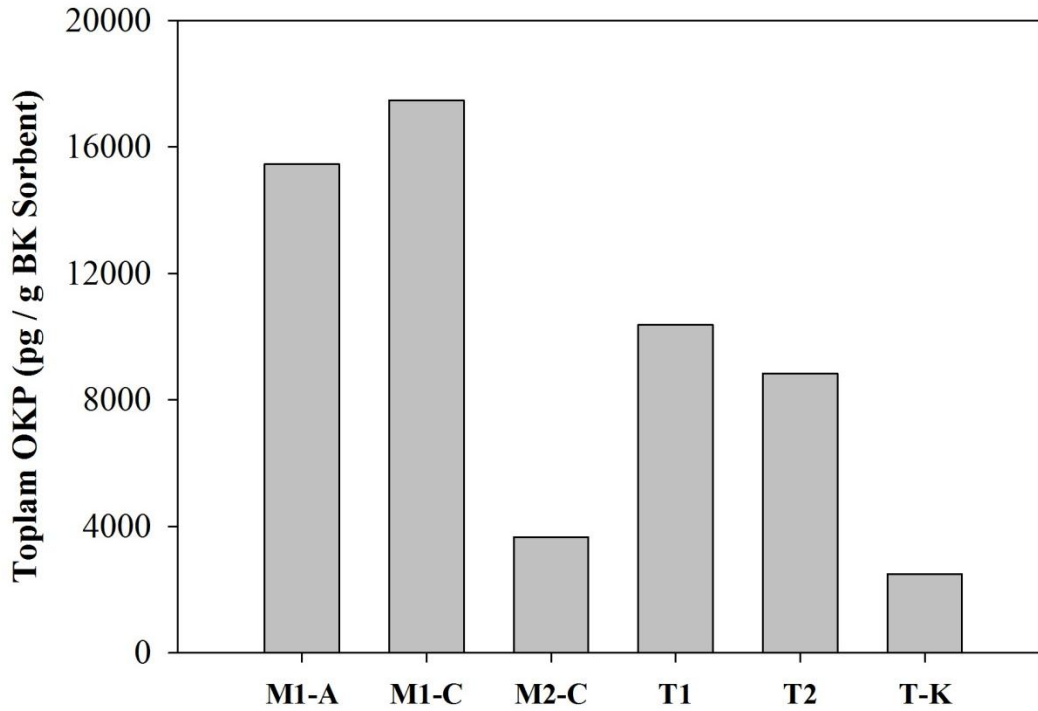
Çizelge 3.8 : BK sorbent ile örneklenen PKB konsantrasyonları (pg/g BK Sorbent).

Bileşik	M1-A	M1-B	M1-C	M2-C	T1	T2	T3	T-K
<u>İndikatör PKB</u>								
PCB #28	639	568	409	149	2555	903	366	384
PCB #52	366	364	315	87	1666	761	400	157
PCB #101	228	215	210	68	947	687	371	72
PCB #138	137	122	101	54	512	326	203	45
PCB #153	291	252	186	95	937	742	388	88
PCB #180	118	119	72	88	425	325	193	40
<u>Non-orto PKB</u>								
PCB #77	38	29	20	10	117	47	29	16
PCB #81	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB #126	-	-	-	-	11	-	-	-
PCB #169	-	-	-	-	-	-	-	-
<u>Mono-orto PKB</u>								
PCB #105	83	74	59	23	287	168	148	39
PCB #114	6,3	7,8	6,6	4,4	20	13	11	4,1
PCB #118	178	182	142	39	619	371	312	69
PCB #123	-	10	4,8	-	21	13	13	2,9
PCB #156	31	28	17	15	104	61	41	12
PCB #157	4,3	5,4	3,8	3,0	20	9,4	5,8	2,0
PCB #167	13	13	9,5	4,1	53	27	18	5,4
PCB #189	3,2	-	-	-	10	6,0	4,9	-
Toplam PKB	2135	1990	1555	638	8306	4458	2504	936

-: Ölçüm limitinin altında

3.2.3 Organoklorlu pestisitler

BK sorbentler kullanılarak örneklenen toplam OKP konsantrasyonları 2496 – 17479 pg/g BK sorbent değerleri arasında farklılık göstermektedir. M1-B ve T3 istasyonlarında BK sorbent kullanılarak yapılan ölçümlerde, bazı bileşiklerde çok yüksek konsantrasyon değerleriyle karşılaşılmıştır. Bu yüksek değerlerin, ölçüm yapılan noktada bileşiklerin sahip olduğu yüksek konsantrasyonlardan değil; analiz sırasında oluşan hatalardan kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Bu yüzden, bu bölümde yapılan değerlendirmelerde M1-B ve T3 istasyonları dikkate alınmamıştır. Örnekleme noktalarında ölçülen toplam OKP konsantrasyonları Şekil 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.7 : BK sorbentler ile örneklenen toplam OKP konsantrasyonları.

İstanbul’da bulunan M1 marinasında toplam OKP konsantrasyonu ortalama 16465 pg/g BK sorbent olarak ölçülmüştür. Bu değer, bütün örnekleme noktaları arasındaki en yüksek değerdir. M1 marinasında yapılan örnekleme sonucunda; 4,4’ DDT, 4,4’ DDD, endosülfan-I ve endosülfan-II bileşiklerinin baskın olarak görüldüğü gözlemlenmiştir. Bu durum, bölgede daha önce pestisitlerin (özellikle DDT) kullanıldığı ve su ortamında hala etkilerinin gözlemlenebileceğini ortaya koymaktadır. Bodrum’da yer alan M2 marinasında ise toplam OKP 3659 pg/g BK sorbent olarak

ölçülmüştür. Bu marinada ölçülen OKP konsantrasyonlarının büyük bir kısmını endosülfan-I bileşikleri oluşturmaktadır.

Tersaneler bölgesindeki istasyonlarda toplam OKP değerleri ise T1 noktasında 10371 pg/g BK sorbent; T2 noktasında 8838 pg/g BK sorbent olarak ölçülmüştür. Tersaneler bölgesindeki istasyonlarda baskın olarak 4,4' DDD, 4,4' DDE ve endosülfan-I bileşikleri görülmektedir. Özellikle DDT ve degradasyona uğramış türevlerinin varlığı, bu bölgede eskiden DDT kullanıldığını göstermektedir. Tersaneler bölgesine ait referans istasyonu olan T-K ise 2496 pg/g BK sorbent değeriyle en düşük toplam OKP konsantrasyonuna sahiptir. Bu istasyonda, tersane istasyonlarında görülen bileşiklere ek olarak beta-hekzaklorosikloheksan yüksek oranlarda görülmektedir. Trans-heptakloroepoksit ve aldrin bileşikleri ise hiçbir örnekleme noktasında bulunamamıştır.

Örnekleme noktalarında saptanan DDT ve türevi bileşiklerin toplam OKP konsantrasyonlarına yüzde değerleri %16 ile %58 arasında değişmektedir. En düşük değer M2 marinasında görülürken, en yüksek değer ise T1 istasyonunda gözlemlenmiştir. DDT ve türevlerinin oranları karşılaştırıldığında bütün değerlerin 0,5'ten büyük olduğunu dolayısıyla bölgelerde ölçülen DDT konsantrasyonlarının uzun zaman önce gerçekleştiği tahmin edilmektedir (Çizelge 3.9). Bu değerler kendi aralarında karşılaştırıldığında, M2 bölgesinde diğer bölgelere göre daha yakın zamanlı bir DDT kullanımı dikkat çekmektedir. En yüksek değer görüldüğü T2 noktasında ise DDT'nin uzun süre önce kullanıldığı düşünülmektedir.

Çizelge 3.9 : BK sorbent ile yapılan ölçümlere göre bölgelere ait DDT oranları.

Örnekleme İstasyonu	Σ (DDD + DDE) / DDT
M1-A	2,0
M1-C	5,8
M2-C	0,9
T1	7,3
T2	8,9
T-K	6,7

BK sorbent ile yapılan çalışmalar sonucu ölçülen bireysel ve toplam OKP konsantrasyonları Çizelge 3.10'da verilmiştir.

Çizelge 3.10 : BK sorbent ile örneklenen OKP konsantrasyonları (pg/g BK Sorbent).

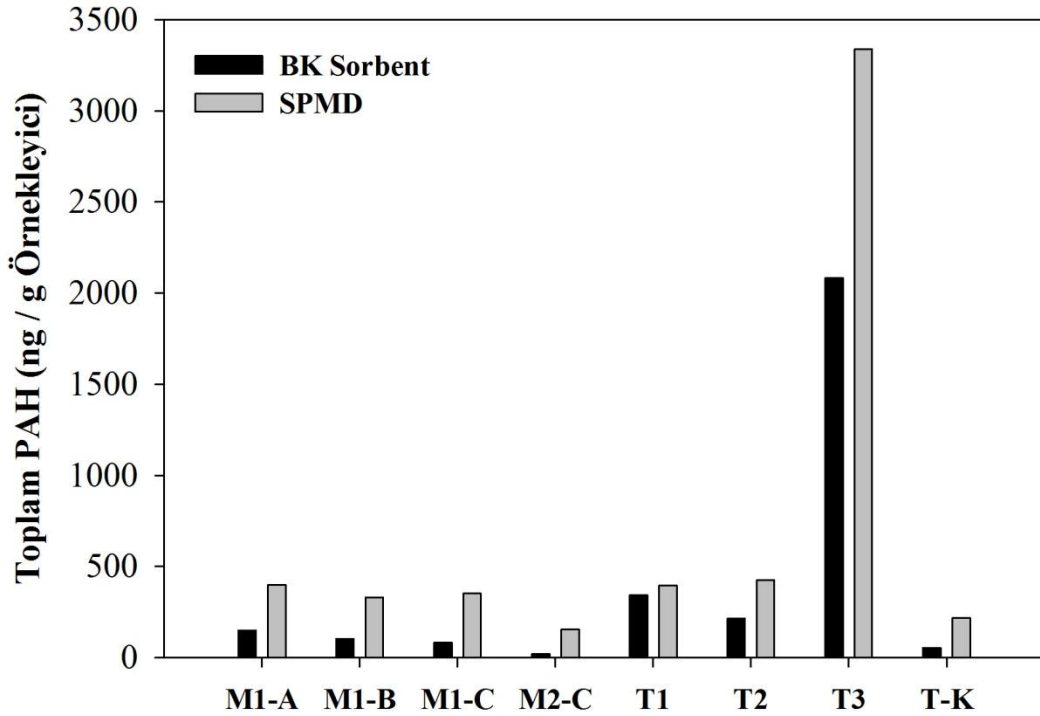
Bileşik adı	M1-A	M1-C	M2-C	T1	T2	T-K
<u>1,2,3,4,5,6-HCH</u>						
α-HCH	319	294	-	324	250	228
β-HCH	982	952	29	893	639	640
γ-HCH	162	108	3,7	115	83	82
δ-HCH	8,7	6,6	-	8,7	8,0	5,0
ε-HCH	16	-	4,6	5,6	-	5,3
Pentaklorobenzen	273	245	89	440	249	60
Hekzaklorobenzen	447	369	228	639	288	136
Pentakloroanizol	141	103	43	162	86	60
Oktaklorostiren	5,3	4,4	-	2,1	-	9,4
<u>DDT'li Pestisitler:</u>						
4,4'-DDT	1989	343	260	533	247	92
2,4'-DDT	141	90	45	196	69	27
4,4'-DDD	2030	1308	59	3044	1736	468
2,4'-DDD	713	449	25	893	466	122
4,4'-DDE	1354	720	173	1289	564	206
2,4'-DDE	64	37	7,3	91	32	9,5
<u>Klordanlı Pestisitler:</u>						
trans-Klordan	50	25	10	34	29	9,8
cis-Klordan	33	-	15	32	-	17
oksi-Klordan	14	11	1,9	13	3,5	-
Heptaklor	11	-	4,3	-	-	7,5
cis-Heptakloroepoksit	108	82	26	141	57	31
trans-Heptakloroepoksit	-	-	-	-	-	-
Aldrin	-	-	-	-	-	-
Dieldrin	384	260	97	579	256	98
Endrin	28	22	25	65	46	14
Endosülfan-I	4869	9571	2171	702	2834	90
Endosülfan-II	1083	2046	300	109	661	32
Endosülfan-sülfat	154	379	38	39	144	44
Metoksiklor	69	56	-	22	92	-
Mireks	3,5	-	3,2	-	-	1,9
Toplam OKP	15451	17479	3659	10371	8838	2496

-: Ölçüm limitinin altında

3.3 SPMD ve BK Sorbent Sonuçlarının Karşılaştırılması

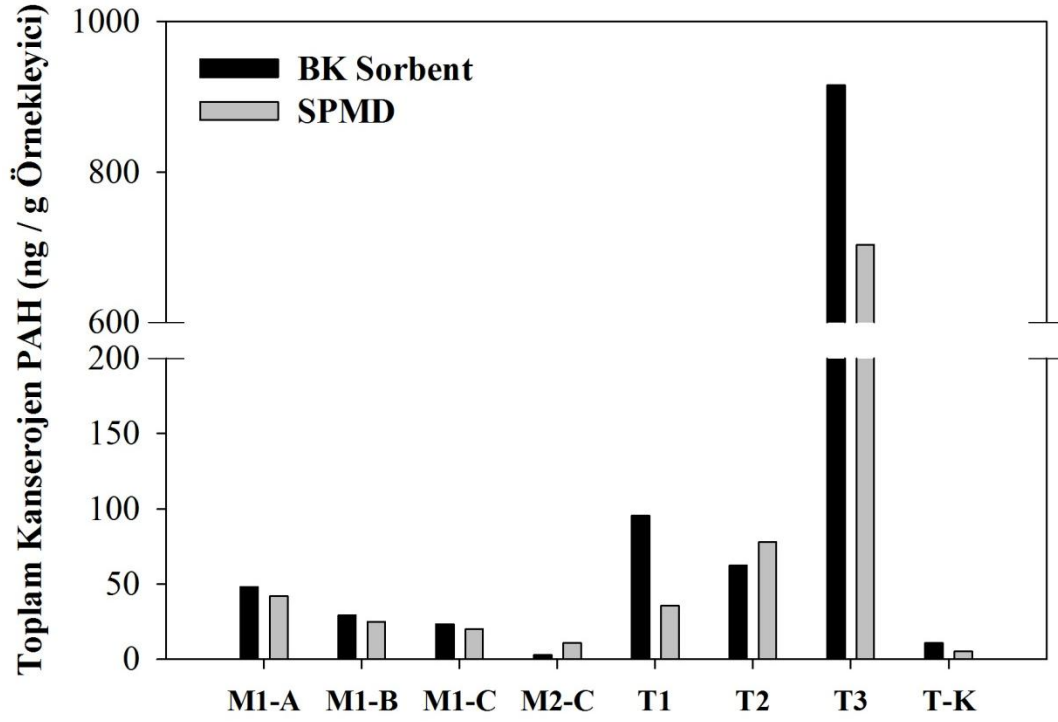
3.3.1 Polisiklik aromatik hidrokarbonlar

BK sorbent ve SPMD ile yapılan örneklemeler sonucunda, toplam PAH miktarları karşılaştırıldığında; örnekleme noktalarının tamamında SPMD ile elde edilen kirletici konsantrasyonlarının daha yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 3.8).



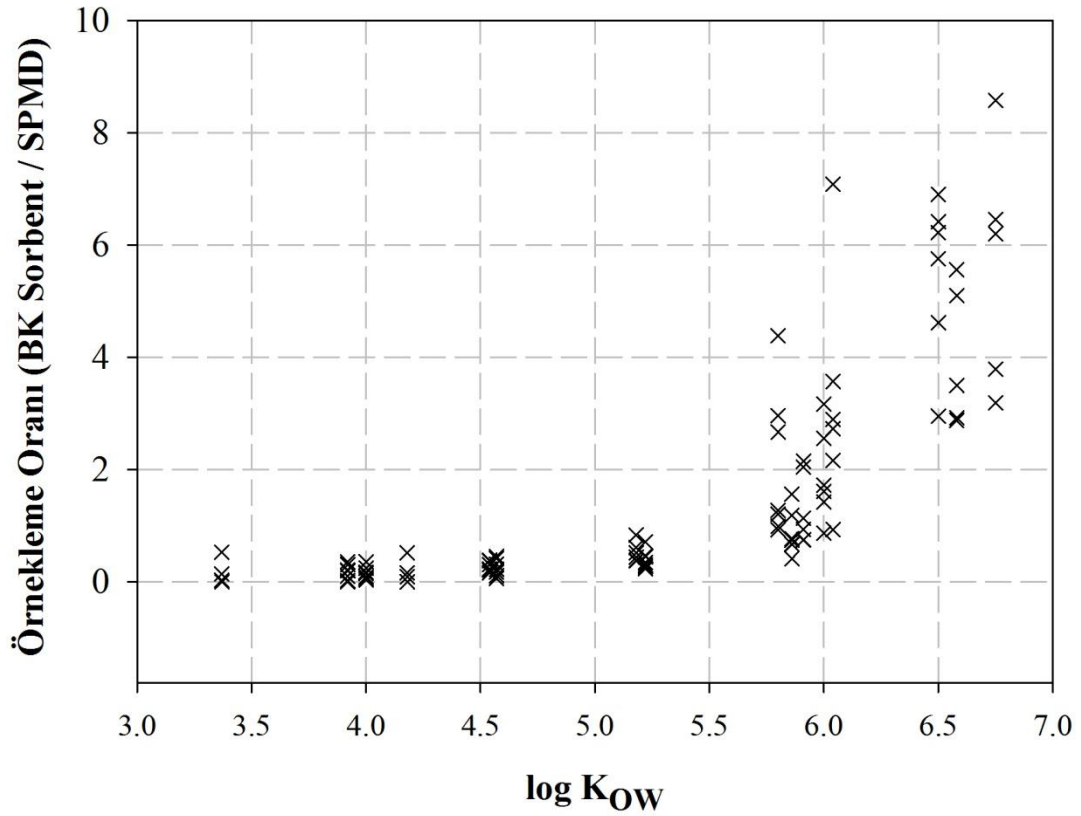
Şekil 3.8 : BK Sorbent ve SPMD ile örneklenen toplam PAH konsantrasyonları.

Aynı karşılaştırma toplam kanserojen PAH konsantrasyonları dikkate alarak yapıldığında, BK sorbentlerin SPMD'lere oranla daha yüksek konsantrasyonlar örneklediği görülmektedir (Şekil 3.9). Bu durumun, SPMD üzerinde bulunan gözenek genişlikleri ve kirleticilerin (özellikle 5 ve 6 halkalı PAH bileşiklerinin) molekül boyutları arasındaki ilişkiyle bağlantılı olduğu öne sürülmektedir (Peven ve diğ, 1996). Bunun dışında, BK sorbentlerle yapılan örnekleme sonuçlarında, bazı istasyonlarda SPMD'lerin yüksek konsantrasyonlarda örneklediği naftalin ve floren bileşiklerine rastlanılmamıştır. Buna rağmen iki pasif örnekleme tarafından yapılan örneklemelerin de sayısal olarak aynı mertebede olduğu görülmektedir.



Şekil 3.9 : BK Sorbent ve SPMD ile örneklenen kanserojen PAH konsantrasyonları.

BK sorbentlerin $\log K_{OW}$ değerleri 6'dan büyük PAH bileşikleri SPMD'lere kıyasla daha yüksek konsantrasyonlarda örnekeleyebildiği gözlemlenmiştir. M1 marinası ve tersaneler bölgesinde yer alan örnekleme noktaları için, BK sorbent ve SPMD örnekleme oranlarının $\log K_{OW}$ ile olan ilişkisi Şekil 3.10'da verilmektedir.



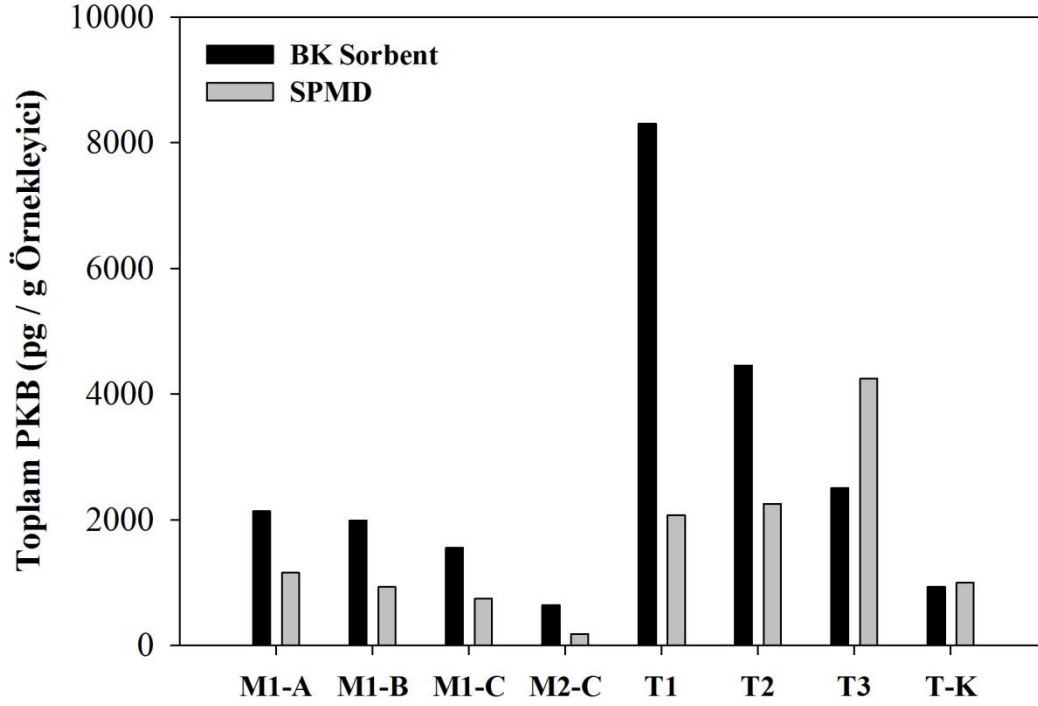
Şekil 3.10 : BK ve SPMD için örnekleme oranları – log K_{OW} ilişkisi.

Özellikle marina istasyonlarında yapılan BK sorbent örneklemelerinde ölçülen PAH konsantrasyonlarının, SPMD kullanılarak elde edilen değerlerle karşılaştırıldığında çok düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumun, marina istasyonlarında kirletici konsantrasyonlarının genel olarak düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yüksek kirletici konsantrasyonlarının görüldüğü bölgelerde, örnekleyici ve kirleticinin bulunduğu ortam arasındaki alışveriş hızının daha yüksek olacağı; dolayısıyla örnekleyicinin denge konumuna daha kısa bir zamanda ulaşacağı öne sürülebilir. Bu yüzden, BK sorbentlerin, PAH bileşiklerinin örneklenmesinde daha uzun örnekleme süreleri kullanılarak uygulanması önerilmektedir.

3.3.2 Poliklorlu bifeniller

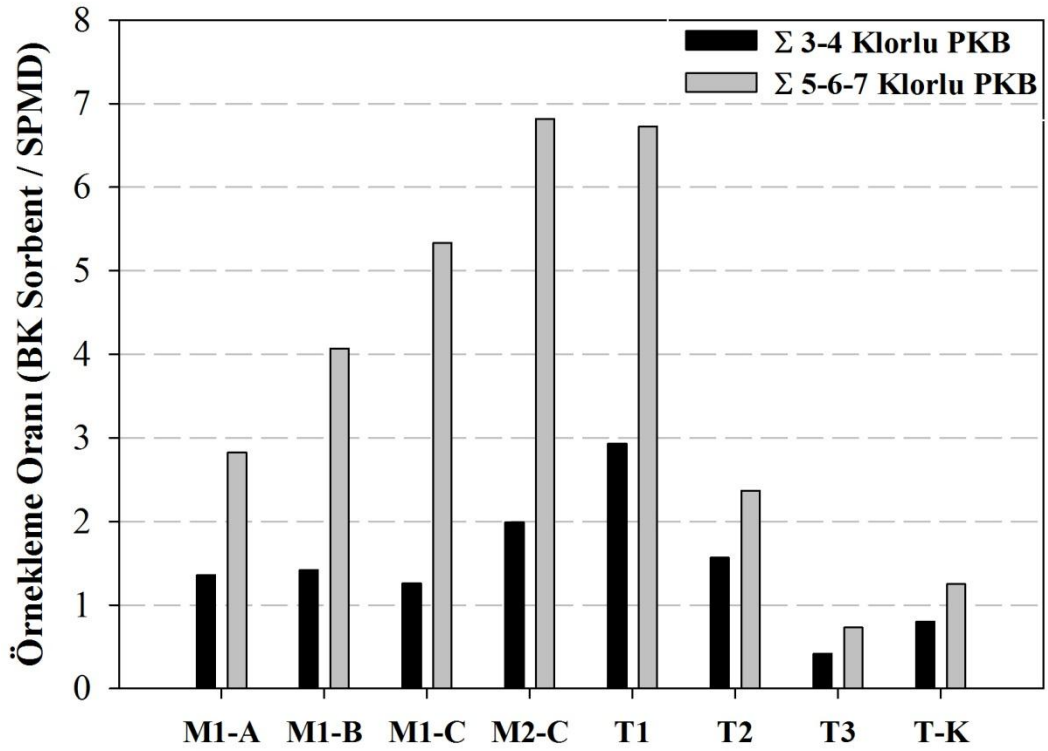
Pasif örnekleyiciler ile yapılan örnekleme sonuçları incelendiğinde, örnekleme noktalarının genelinde BK sorbent kullanılarak örneklenen PKB konsantrasyonlarının SPMD'ler yardımıyla elde edilen konsantrasyonlarından yüksek olduğu gözlemlenmiştir. T1 ve T2 istasyonlarında SPMD'lerin örnekleme

performansının BK sorbentlere kıyasla çok düşük olduğu dikkat çekmektedir. Bunun dışında, BK sorbent ile yapılan örneklemelerde, PCB #180 ve PCB #189 gibi SPMD'ler tarafından örneklenemeyen PKB bileşikleri görülmektedir. Genel olarak bakıldığında, iki pasif örnekleyici kullanılarak ölçülen değerler sayısal olarak aynı mertebede yer almaktadır. BK Sorbent ve SPMD ile örneklenen toplam PKB konsantrasyonları Şekil 3.11'de karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.



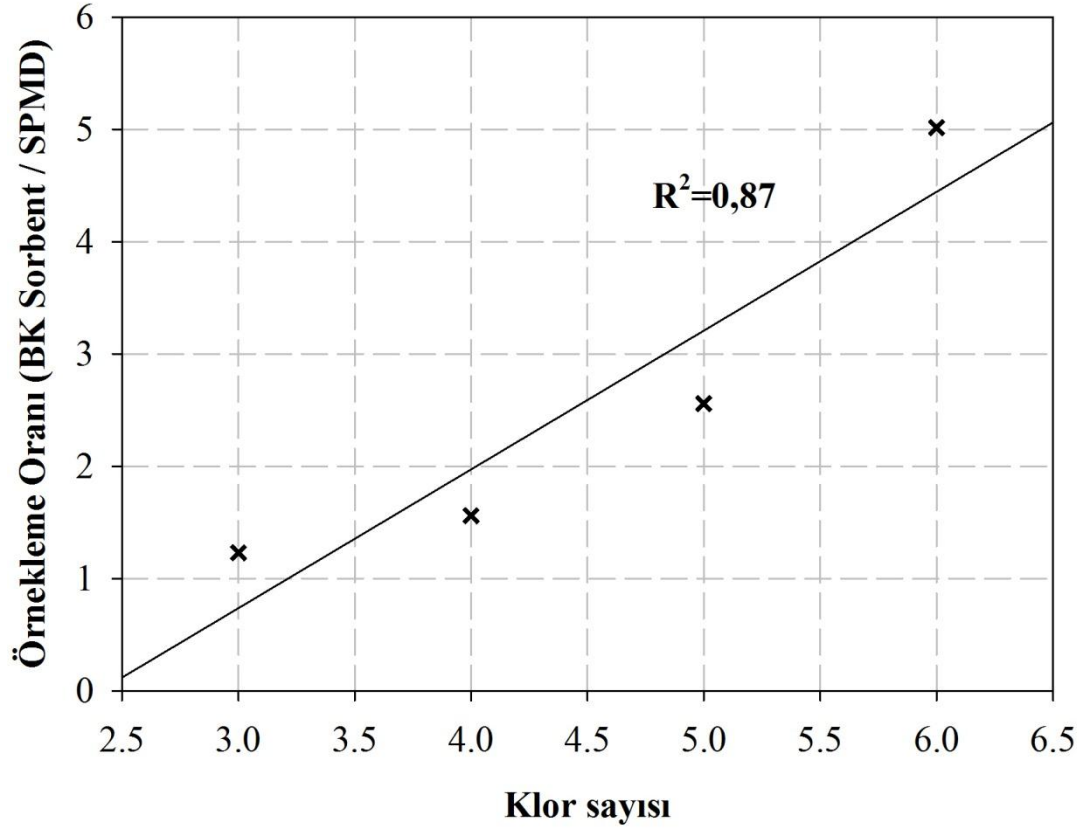
Şekil 3.11 : BK Sorbent ve SPMD ile örneklenen toplam PKB konsantrasyonları.

5, 6 ve 7 klorlu PKB bileşiklerinde, 3 ve 4 klorlu bileşiklere oranla; BK sorbentin SPMD'lere kıyasla örnekleme performansının daha da yüksek olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 3.12).



Şekil 3.12 : 3-4 ve 5-6-7 klorlu PKB bileşikleri için örnekleme oranları.

M1 marinası içindeki örnekleme noktalarında ölçülen konsantrasyonlar incelendiğinde; BK sorbent ve SPMD örnekleme oranları ile PKB bileşiklerinin klor sayıları arasında bir korelasyon olduğu görülmektedir (Şekil 3.13). Örneklenen PKB bileşiklerindeki klor sayısı arttıkça, BK sorbentin SPMD'ye oranla daha yüksek konsantrasyonlar örneklediği göze çarpmaktadır. Bu durumun iki pasif örnekleyicinin çalışma prensiplerinin farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. SPMD'lerde; sudaki çözünmüş moleküller SPMD yüzeyindeki gözeneklerden geçerek polietilen tüp içerisindeki triolein fazında hapsolmaktadır. BK sorbentlerde ise örnekleme prensibi yüzeye tutunma (adsorpsiyon) üzerine kuruludur. Bunun yanı sıra, SPMD ile karşılaştırıldığında BK sorbentin yapısal olarak daha hidrofobik olduğu görülmektedir, bu yüzden yüksek log K_{OW} değerine sahip bileşikler daha iyi örnekleyebilmektedir. Ayrıca klor sayısı arttıkça molekül boyutunun artması, dolayısıyla kirletici moleküllerinin SPMD'lerin yüzeyinde bulunan gözeneklerden geçişinin zorlaşması da olası nedenler arasında yer almaktadır.

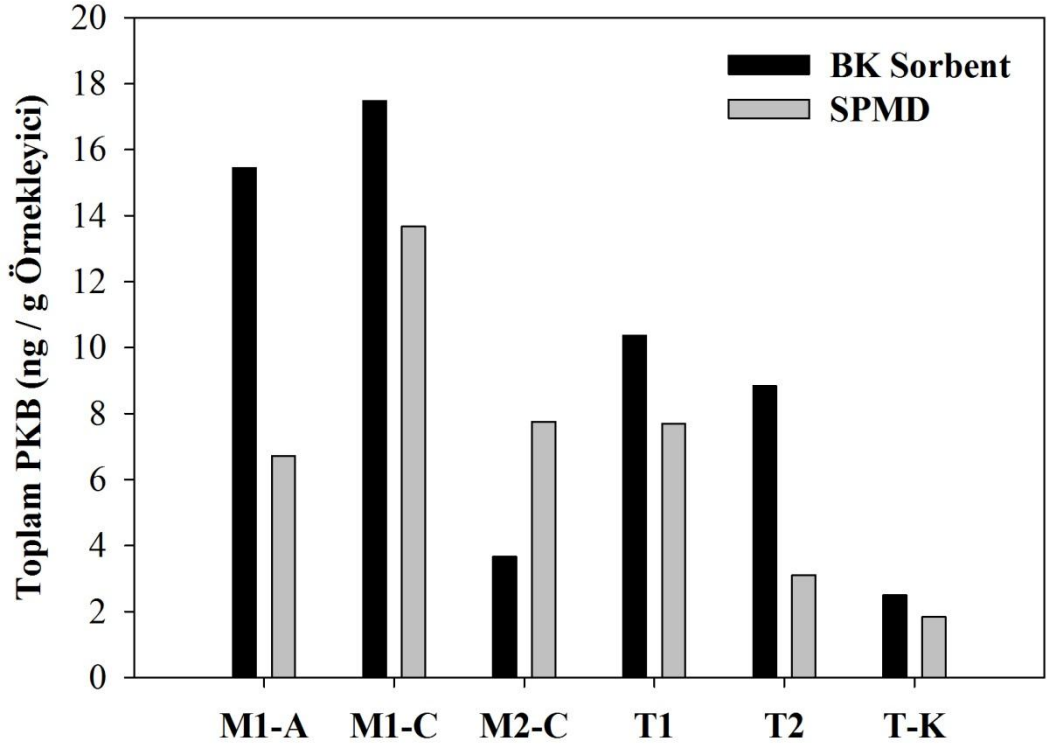


Şekil 3.13 : M1 marinasında örnekleme oranları – klor sayısı ilişkisi.

3.3.3 Organoklorlu pestisitler

BK sorbent kullanılarak yapılan ölçümlerde, M1-B ve T3 istasyonlarında bazı OKP bileşiklerinde SPMD'lere kıyasla -sayısal olarak merteye farkı bulunan- çok yüksek konsantrasyon değerleri görülmektedir. Görülen bu farkın, BK sorbentin örnekleme performansının yüksek olmasından değil; GC-MS analizi sırasında meydana gelen hatalardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Dolayısıyla, bu bölümde yapılan karşılaştırmalarda M1-B ve T3 istasyonları göz önünde bulundurulmamıştır.

Şekil 3.14'te açıkça görüldüğü üzere, M2-C hariç bütün örnekleme noktalarında BK sorbentlerin SPMD'lere kıyasla OKP bileşiklerini daha yüksek konsantrasyonlarda örneklediği görülmektedir. Bunun dışında, örneklenen toplam OKP konsantrasyonlarının sayısal olarak aynı mertebeye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan karşılaştırmalarda, BK sorbent - SPMD örnekleme oranları ve klor sayısı veya log K_{OW} değerleri arasında herhangi bir korelasyon gözlenmemiştir.



Şekil 3.14 : BK Sorbent ve SPMD ile örneklenen toplam OKP konsantrasyonları.

3.4 Hesaplanan Sudaki Kirletici Konsantrasyonları

SPMD'ler ile örneklenen kirletici konsantrasyonları kullanılarak, NLS ve 80/20 yöntemleriyle kirleticilerin sudaki konsantrasyonları hesaplanmıştır. İki yöntemle PAH, PKB ve OKP bileşikleri için birbirine yakın değerler elde edilmiştir.

Örnekleme süresi sonunda SPMD'lerin içerisinde kalan performans referans bileşiklerine ait miktarlar kullanılarak örnekleme hızları hesaplanmıştır. Örnekleme hızı, SPMD'lerin bir günde örneklediği litre cinsinden deniz suyu hacmini temsil etmektedir. 80/20 yönteminde Saros Körfezi ve Çanakkale Boğazı'nda yer alan örnekleme noktalarında örnekleme hızlarını belirlemek amacıyla floranten-¹³C₆ bileşiği seçilmiştir. Diğer noktalar için ise örnekleme hızları antrasen-¹³C₆ bileşiği kullanılarak hesaplanmıştır. Bu bileşikler seçilerek hesaplanan örnekleme hızları Çizelge 3.11'de verilmektedir.

Çizelge 3.11 : 80/20 yönteminde hesaplanan örnekleme hızları.

Örnekleme İstasyonu	Örnekleme Hızı (L/gün)
S1	4,4
S2	4,2
S3	3,3
ÇB	6,7
M1-A	4,2
M1-B	3,1
M1-C	2,2
M2-A	1,1
M2-B	1,3
M2-C	2,3
T1	2,2
T2	1,2
T3	2,5
T-K	0,8

NLS yönteminde ise, örnekleme süresi sonunda SPMD içerisinde kalan bütün performans referans bileşiklerinin miktarları dikkate alınmaktadır. Bu yöntemde yapılan hesaplamalarda örnekleme hızları kullanılmamaktadır. Ancak örnekleme hızları hakkında bir fikir vermesi amacıyla, moleküler ağırlığı 300 gram olarak kabul edilen bir bileşik için temsili örnekleme hızları hesaplanmıştır (Çizelge 3.12).

Çizelge 3.12 : NLS yöntemiyle elde edilen temsili örnekleme hızları.

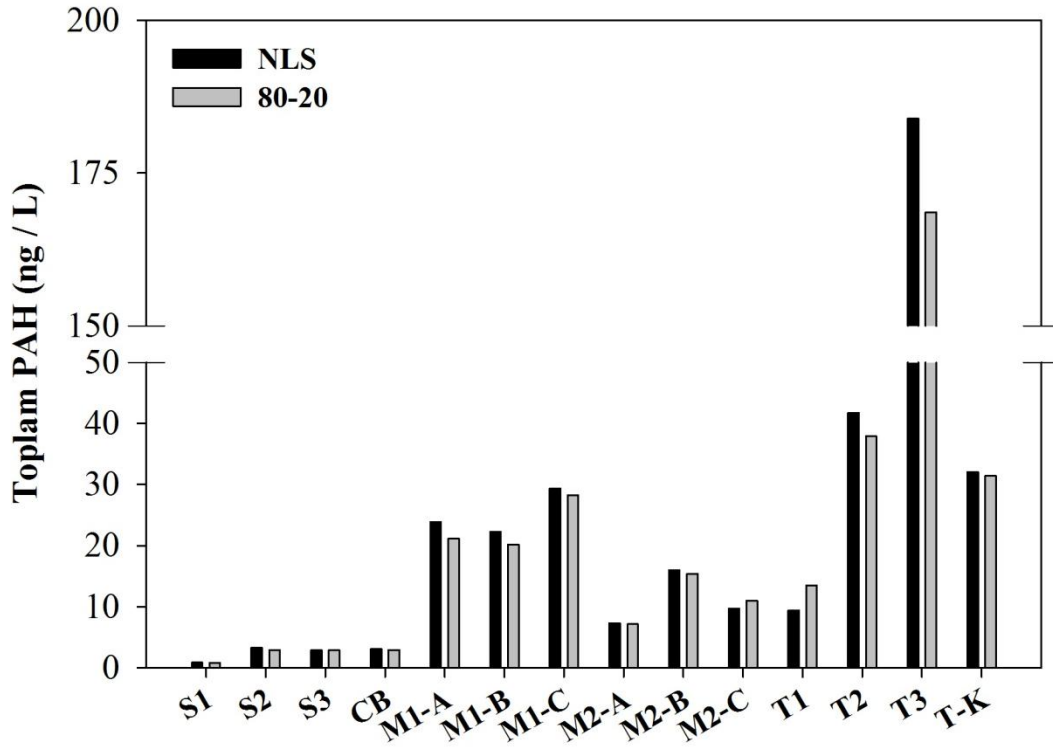
Örnekleme İstasyonu	Örnekleme hızı (L/gün)
S1	3,0
S2	2,5
S3	5,1
ÇB	5,3
M1-A	2,6
M1-B	2,1
M1-C	1,7
M2-A	0,9
M2-B	1,0
M2-C	7,1
T1	11,9
T2	0,8
T3	5,0
T-K	0,7

Elde edilen sonuçların birbirine yakın ve aynı sayısal mertebede olmasına rağmen, NLS yönteminde bütün kalan PRC verilerinin kullanılması, 80/20 yöntemine kıyasla daha doğru ve güvenilir sonuçlar sağlamaktadır. Bu yüzden, devam eden bölümlerde yapılan değerlendirmelerde ve hesaplamalarda NLS yöntemiyle hesaplanmış sudaki konsantrasyon değerleri kullanılacaktır. 80/20 yöntemiyle hesaplanan sudaki PAH, PKB ve OKP konsantrasyonları detaylarıyla birlikte EK A bölümünde yer alan Çizelge A.1, A.2 ve A.3'te verilmektedir.

Hesaplanan konsantrasyonlar, kirleticilerin sadece suda çözünmüş fazını temsil etmektedir. Bu yüzden, örnekleme noktasından doğrudan su örneği alınarak yapılarak elde edilen konsantrasyonların hesaplanan değerlerden daha fazla olması beklenilmektedir. Bu farkın temel nedeni, su kolonunda askıda bulunan katı partiküllerin yüzeyine tutunan kirletici moleküllerdir.

3.4.1 Polisiklik aromatik hidrokarbonlar

Örnekleme noktalarında hesaplanan sudaki toplam PAH konsantrasyonları 0,86 ng/L ile 184 ng/L değerleri arasında farklılık göstermektedir. Sudaki toplam PAH konsantrasyonlarının örnekleme noktalarına göre dağılımı Şekil 3.15'te verilmektedir. En düşük değer, Saros Körfezi'nde yer alan S1 istasyonunda görülürken, en yüksek değer T3 tersane istasyonuna aittir. Bütün örnekleme istasyonlarında baskın olarak naftalin, fenantren ve floranten bileşikler görülmektedir. Bu bileşiklere ek olarak, özellikle tersane istasyonlarında yüksek oranlarda piren bileşiği gözlemlenmektedir.



Şekil 3.15 : Sudaki toplam PAH konsantrasyonlarının istasyonlara göre dağılımı.

Saros Körfezi'nde yer alan referans noktalarında, sudaki toplam PAH konsantrasyonu ortalama 2,4 ng/L olarak hesaplanmıştır. Çanakkale Boğazı'ndaki ÇB istasyonunda ise bu değer 3,1 ng/L olarak görülmektedir. İstanbul'da bulunan M1 marinasında ortalama toplam PAH konsantrasyonu 25 ng/L'dir. Bu değer, Bodrum'da yer alan M2 marinasında ise ortalama 11 ng/L olarak hesaplanmıştır. Tersaneler bölgesinde toplam PAH konsantrasyonları; T1 istasyonunda 9,4 ng/L, T2 istasyonunda 42 ng/L ve T3 istasyonunda 184 ng/L olarak belirlenmiştir. Bu bölgeye ait referans noktasında ise bu değer 32 ng/L olarak görülmektedir.

Örnekleme noktalarında kanserojen PAH bileşiklerinin toplam PAH bileşiklerine oranları yüzde olarak incelendiğinde, bu değerlerin %1 ve %17 aralığında değiştiği görülmektedir. Bu oranların özellikle tersaneler bölgesinde yer alan noktalarda yüksek olduğu dikkat çekmektedir.

Aynı etki mekanizmasına sahip, yapısal olarak birbirine benzeyen kimyasal karışımlarının toksisite ve risklerini değerlendirmek amacıyla USEPA tarafından toksisite denklik faktörü (toxicity equivalency factor, TEF) adı verilen yöntem geliştirilmiştir. Toksisite denklik faktörü, bir kimyasalın referans alınan başka bir kimyasala kıyasla sahip olduğu göreceli toksisite değerini temsil etmektedir (Safe, 1998).

Bu yöntemde, aynı grup içerisinde yer alan her kimyasal referans alınan kimyasala göre hesaplanan bir TEF değerine sahiptir. Bir kimyasal karışımı içerisinde bulunan kimyasalların sahip olduğu konsantrasyon ve TEF değerleri kullanılarak toplam toksisite denkliği (toxicity equivalency, TEQ) hesaplanmaktadır. Bu hesaplama aşağıdaki formülle genel olarak ifade edilmektedir:

$$TEQ = \sum C_i \times TEF_i \quad (3.1)$$

Bu formülde C kimyasal konsantrasyonunu, TEF ise kimyasalın sahip olduğu toksisite denklik faktörünü temsil etmektedir.

PAH bileşikler içinde en çok zehirliliğe sahip olduğu öne sürülen ve diğer PAH bileşiklerinin TEF değerleri hesaplanırken referans alınan bileşik benzo (a) piren'dir ve hesaplamalar yapılırken TEF değeri 1 olarak alınmaktadır. Kanserojen etkileri olduğu bilinen 7 PAH bileşiği için TEF değerleri Çizelge 3.13'te verilmiştir(Schoeny ve Poirier, 1993).

Çizelge 3.13 : PAH bileşiklerine ait TEF değerleri.

Bileşik	TEF Değeri
Benzo (a) antrasen	0,1
Krisen	0,01
Benzo (b) floranten	0,1
Benzo (k) floranten	0,1
Benzo (a) piren	1
Indeno (1,2,3-c,d) piren	0,1
Benzo (g,h,i) perilen	0,1
Dibenzo (a,h) antrasen	0,1

Bu çalışma kapsamında, pasif örnekleyiciler ile ölçülen ve NLS yöntemiyle hesaplanan kanserojen PAH bileşiklerine ait su konsantrasyonları kullanılarak TEQ değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan TEQ değerleri 3 – 14079 pg/L değerleri arasında değişmektedir. TEQ değerleri bölgelerdeki istasyonların ortalamaları alınarak, Saros Körfezi'ndeki istasyonlarda 6 pg/L, M1 marinasında 100 pg/L, M2 marinasında 21 pg/L olarak hesaplanmıştır. Tersane istasyonlarında bu değerlere kıyasla çok daha yüksek değerlerin görülmesi, bu bölgedeki gemi yapım ve onarım

faaliyetlerinin insan sağığına ve doğıal yaşama olan etkisinin mercek altına alınması gerektiğini vurgulamaktadır.

Daha önceki bölümlerde bahsedilen moleküler indisler, hesaplanan sudaki PAH konsantrasyonlarına uygulanarak PAH bileşiklerinin olası kaynakları belirlenmiştir. Bu indislere göre (Çizelge 3.14), Saros Körfezi ve Çanakkale Boğazı'nda yer alan ve düşük PAH konsantrasyonlarının görüldüğü istasyonlardaki kirlilik petrol kökenli olarak belirlenmiştir. İstanbul'da yer alan M1 marinasında PAH bileşiklerinin kaynağı yanma kökenli olarak görülürken; Bodrum'da bulunan M2 marinasında petrol kökenli olduğu tahmin edilmektedir. Hesaplanan değerler, yüksek PAH konsantrasyonlarının gözlemlendiğı tersaneler bölgesinde yer alan istasyonlarda yanma kökenli bir PAH kirliliğini işaret ederken, bu bölgeye ait referans istasyonu olan T-K'da petrol kökenli bir kirlenme olduğunu göstermektedir. Tersaneler bölgesindeki ağır endüstri faaliyetlerinin varlığı, bu bölgedeki kirliliğin yanma kökenli olmasını desteklemektedir. Bunun dışında; düşük konsantrasyonların görüldüğü istasyonlarda, PAH bileşiklerinin kaynaklarının genellikle petrol kökenli olması dikkat çekmektedir.

Çizelge 3.14 : Hesaplanan kaynak belirleyici moleküler indis değerleri.

Örnekleme İstasyonu	PHE / ANT	BaA/(BaA+CHR)	LMW / HMW
S1	30,8	0,05	2,4
S2	16,4	0,13	3,6
S3	25,3	0,15	12,8
ÇB	16,0	0,25	4,0
M1-A	3,9	0,32	2,3
M1-B	7,7	0,31	2,9
M1-C	7,9	0,30	4,0
M2-A	11,0	0,16	3,6
M2-B	8,8	0,14	6,4
M2-C	9,5	0,22	14,6
T1	3,8	0,28	2,8
T2	4,2	0,24	1,3
T3	4,2	0,39	0,8
T-K	21,1	0,25	4,1

Avrupa Birliğı, belirlediğı öncelikli kirleticiler için birtakım çevre kalite standartları tanımlamıştır. Bu standartlar, kirleticilerin canlılar üzerinde akut veya kronik etkilerinin görülebileceğı limit konsantrasyonları içermektedir. SPMD'ler yardımıyla

hesaplanan su konsantrasyonları kullanılarak, belirtilen çevre kalite standartlarıyla bir karşılaştırma yapılmıştır. Bu standartlara göre; naftalin, antrasen, benzo (b) floranten, benzo (k) floranten ve benzo (g,h,i) perilen bileşikleri için bütün örnekleme noktalarında hesaplanan konsantrasyonlar belirtilen limitlerin altında yer almaktadır. T2 ve T3 tersane istasyonlarında benzo (a) piren bileşiği için kronik etkilerin görülebileceği limit değerden yüksek konsantrasyonlar gözlemlenmiştir. Floranten bileşiği için belirlenen kronik etki limitleri incelendiğinde, T3 noktası için hesaplanan konsantrasyonun bu limitin çok üstünde olduğu; T2 istasyonunda ise limit değere çok yakın bir değerde olduğu görülmektedir. Bütün örnekleme noktaları için hesaplanan sudaki kirletici konsantrasyonlarının akut etkilerin görülebileceği limitlerin altında olduğu gözlemlenmiştir. PAH bileşikleri için tanımlanan limit değerler Çizelge 3.15'te yer almaktadır (EU WFD, 2013).

Çizelge 3.15 : PAH'lar EU tarafından belirlenen limit konsantrasyonlar.

Bileşik	Kronik limit (pg/L)	Akut limit (pg/L)
Naftalin	2000000	130000000
Antrasen	100000	100000
Benzo (a) piren	170	27000
Benzo (b) floranten	-	17000
Benzo (k) floranten	-	17000
Benzo (g,h,i) perilen	-	820
Floranten	6300	120000

2009 yılında, T2 istasyonuna çok yakın bir noktada yapılan çalışmada (Karacık ve diğ., 2013) sudaki toplam PAH konsantrasyonu 41780 pg/L olarak hesaplanmıştır. Bu değer, tez çalışması kapsamında T2 istasyonu için hesaplanan değere (41722 pg/L) çok yakın olduğu görülmüştür. Literatürde pasif örnekleyiciler kullanılarak yapılan diğer çalışmalarda ölçülen sudaki toplam PAH konsantrasyon aralıkları, örnekleme noktaları yapıldığı bölgelerle birlikte Çizelge 3.16'da verilmektedir.

Çizelge 3.16 : Ölçülen toplam PAH konsantrasyonlarının karşılaştırılması (ng/L).

Örnekleme Bölgesi	Toplam PAH Konsantrasyonu	Referans
İstanbul, Bodrum, Saros Körfezi	0,86 - 184	Bu çalışma
İstanbul Boğazı	7-79	Karacık ve diğ, 2013
Three Gorges Barajı, Çin	15-354	Wang ve diğ, 2009
Tuna Nehri	13-72	Vrana ve diğ, 2013
Bosna Nehri	22-75	Harman ve diğ, 2012
Oslo Limanı, Norveç	2,3-16	Schaaning ve diğ, 2011
Bilina Nehri, Çek Cumhuriyeti	7,9-172	Blahova ve diğ, 2011
Neretva Nehri, Bosna-Hersek	0,16-4	Djedjibegovic ve diğ, 2010
Kıyı Lagünleri, Fransa	2,5 - 2,93	David ve diğ, 2010
Svitava Nehri, Çek Cumhuriyeti	30-2200	Grabac ve diğ, 2010
Kuzey Denizi, Norveç	25-350	Durell ve diğ, 2006
Mansfeld, Almanya	23-31	Vrana ve diğ, 2001

NLS yöntemiyle hesaplanan sudaki bireysel, kanserojen ve toplam PAH konsantrasyonları; TEQ değerleriyle birlikte Çizelge 3.17’de verilmiştir.

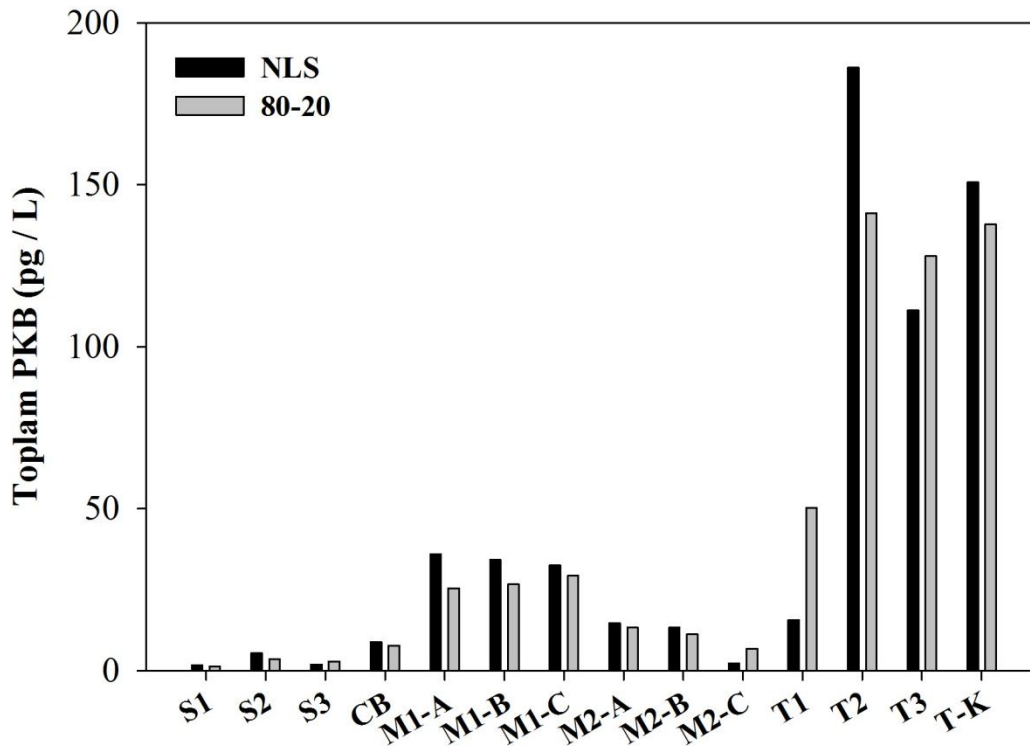
Çizelge 3.17 : NLS yöntemiyle hesaplanan sudaki PAH konsantrasyonları (pg/L).

Bileşik	S1	S2	S3	ÇB	M1-A	M1-B	M1-C	M2-A	M2-B	M2-C	T1	T2	T3	T-K
Naftalin (NaP)	-	1408	2109	1451	14178	12101	16119	2591	7707	5878	1366	15588	35670	14971
Asenaftilen (ACL)	28	44	2,6	52	413	655	1667	481	650	693	201	399	182	877
Asenaften (AC)	33	45	34	74	257	357	512	132	386	234	2503	2241	15624	611
Floren (FL)	166	248	159	184	299	692	1221	687	1319	792	1076	1313	7949	1977
Fenantren (PHE)	373	781	368	668	1188	2445	3546	1694	3367	1344	1399	3535	18538	7027
Antrasen (AN)	12	48	15	42	301	317	452	154	384	142	368	849	4445	332
Floranten (FA)	179	384	139	298	3309	2874	2929	766	890	312	1301	6238	33442	3458
Piren (PY)	19	177	16	171	2751	1920	1999	526	974	205	953	6308	36146	1194
Benzo (a) antrasen (BaA)	1,9	13	4,7	21	200	158	156	27	30	11	47	865	5165	210
Krisen (CHR)	36	91	27	64	425	358	357	144	180	40	123	2732	8212	615
Benzo (b) floranten (BbFA)	6,5	19	8,5	26	236	151	196	35	28	14	27	641	2508	296
Benzo (k) floranten (BkFA)	4,6	12	5,1	17	80	65	63	27	24	12	18	402	1917	132
Benzo (a) piren (BaP)	1,0	5,1	2,0	10	64	42	41	13	10	10,0	12	261	12973	54
Indeno (1,2,3-c,d) piren (IP)	2,8	6,2	3,9	7,3	32	34	28	17	10	8,3	9,7	162	465	70
Benzo (g,h,i) perilen (BghiP)	2,1	5,1	3,3	6,1	91	88	74	20	13	7,1	8,5	149	440	199
Dibenzo (a,h) antrasen (DBahA)	0,4	0,6	0,8	1,3	8,3	7,0	6,4	4,2	3,2	2,0	2,9	40	186	23
Toplam PAH	864	3288	2896	3092	23833	22264	29366	7318	15977	9703	9414	41722	183864	32048
Kanserojen PAH	54	147	52	146	1046	816	847	268	287	97	239	5103	31427	1401
Kanserojen PAH %	6,2	4,5	1,8	4,7	4,4	3,7	2,9	3,7	1,8	1,0	2,5	12,2	17,1	4,4
TEQ	3	11	5	18	124	88	89	25	22	15	23	499	14079	134

-: Ölçüm limitinin altında

3.4.2 Poliklorlu bifeniller

Örnekleme istasyonlarında hesaplanan sudaki toplam PKB konsantrasyonları 1,7 – 186 pg/L değerleri arasında değişmektedir. En düşük PKB konsantrasyonu Saros Körfezi'nde yer alan S1 noktasında görülürken, en yüksek değer ise tersaneler bölgesinde yer alan T2 istasyonundadır. Sudaki toplam PKB konsantrasyonlarının örnekleme noktalarına göre dağılımı Şekil 3.16'da verilmektedir.



Şekil 3.16 : Sudaki toplam PKB konsantrasyonlarının istasyonlara göre dağılımı.

PCB #28 ve PCB #52 bileşikler bütünü örnekleme noktalarında baskın olarak görülen bileşiklerdir. Marina istasyonlarında bu bileşiklere ek olarak PCB #138, PCB #153 ve PCB #180 bileşikler yer almaktadır. Tersane istasyonlarında ise PCB #138, PCB #153 ve PCB #101 bileşikler, hesaplamalarda yüksek oranlarda görülen PKB bileşikleridir. Diğer tersane istasyonlarından farklı olarak, T3 noktasında yüksek oranda PCB #118 bileşiğinin varlığı dikkat çekmektedir. PCB #81, PCB #126, PCB #169 ve PCB #189 bileşikler hiçbir örnekleme noktasında saptanamamıştır.

Saros Körfezi'ndeki yer alan örnekleme noktalarında sudaki toplam PKB konsantrasyonları ortalama 3,0 pg/L, Çanakkale Boğazı'ndaki ÇB istasyonunda ise 8,9 pg/L olarak saptanmıştır. Bu değer; M1 marinasında ortalama 34 pg/L olarak

görülürken, M2 marinasında 10 pg/L olarak görülmektedir. Tersaneler bölgesinde ise diğer noktalara kıyasla daha yüksek konsantrasyonlar gözlemlenmiştir. Sudaki toplam PKB konsantrasyonları T1 istasyonu için 16 pg/L, T2 için 186 pg/L ve T3 noktası için 111 pg/L olarak hesaplanmıştır. Bu bölgeye ait referans noktasında hesaplanan değer 151 pg/L olması, tersanelerin PKB konsantrasyonuna önemli oranda bir katkı yapmadığını göstermektedir.

Literatürde pasif örnekleyiciler kullanılarak yapılan diğer çalışmalarda ölçülen sudaki toplam PKB konsantrasyonları, örneklemelerin yapıldığı bölgelerle birlikte Çizelge 3.18’de verilmektedir.

Çizelge 3.18 : Ölçülen toplam PKB konsantrasyonlarının karşılaştırılması (pg/L).

Örneklem Bölgesi	Konsantrasyon	Referans
İstanbul, Bodrum, Saros Körfezi	1,7 - 186	Bu çalışma
Bosna Nehri	123 - 242	Harman ve diğ, 2013
Three Gorges Barajı, Çin	15 - 93	Wang ve diğ, 2009
Oslo Limanı, Norveç	10 - 70	Schaaning ve diğ, 2011
Svitava ve Svratka Nehirleri, Çek Cumhuriyeti	310 – 2500	Grabic ve diğ, 2010
Neretva Nehri, Bosna-Hersek	öla* - 120	Djedjibegovic ve diğ, 2010

*öla: Ölçüm limitlerinin altında

NLS yöntemiyle hesaplanan sudaki bireysel ve toplam PKB konsantrasyonları Çizelge 3.19’da verilmektedir.

Çizelge 3.19 : NLS yöntemiyle hesaplanan sudaki PKB konsantrasyonları (pg/L).

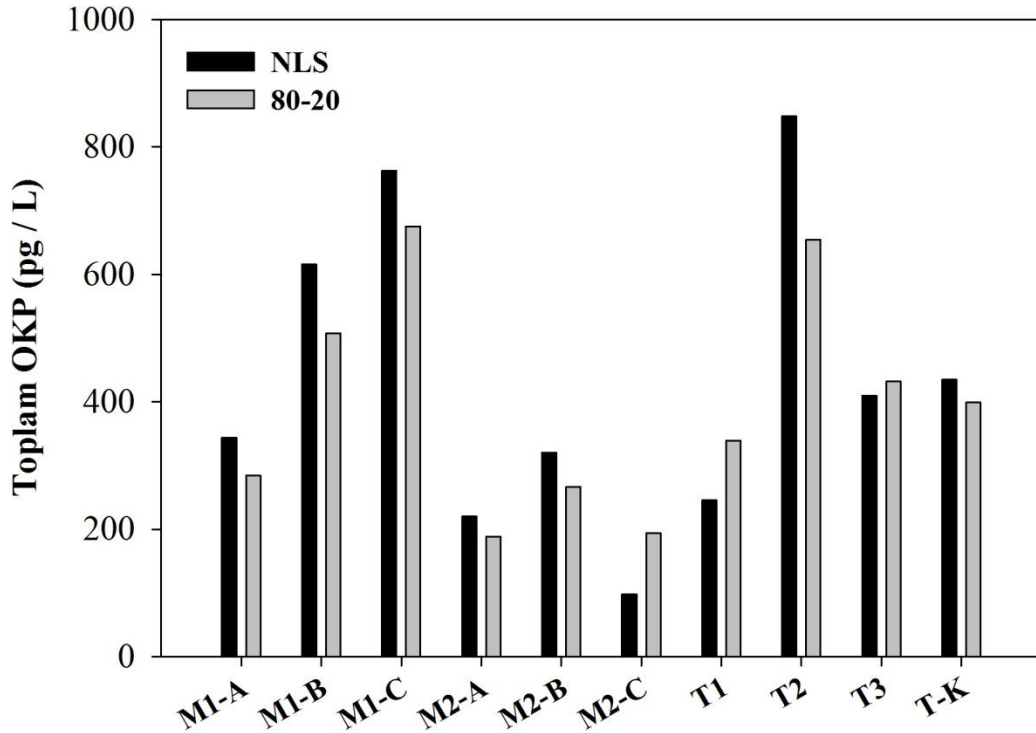
Bileşik	S1	S2	S3	ÇB	M1-A	M1-B	M1-C	M2-A	M2-B	M2-C	T1	T2	T3	T-K
<u>İndikatör PKB</u>														
PCB #28	0,8	1,6	0,6	4,2	11	12	12	1,9	1,0	0,6	7,3	43	22	41
PCB #52	0,7	1,1	0,5	1,6	5,9	5,3	6,8	1,7	1,0	0,5	3,1	30	21	18
PCB #101	-	-	-	0,1	2,5	2,3	1,9	1,7	-	-	1,3	23	16	13
PCB #138	-	-	0,1	-	3,8	3,6	3,1	1,3	1,9	-	1,1	23	12	20
PCB #153	-	1,8	-	0,8	3,9	3,4	2,4	3,3	4,2	0,6	1,1	32	14	23
PCB #180	-	-	0,1	0,3	3,8	2,5	2,0	0,9	2,8	-	0,3	9,7	4,5	12
<u>Non-orto PKB</u>														
PCB #77	-	0,3	0,1	0,3	0,7	0,9	0,8	0,7	0,4	0,2	0,3	2,5	1,8	2,9
PCB #81	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB #126	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB #169	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<u>Mono-orto PKB</u>														
PCB #105	-	-	-	0,4	1,0	0,8	0,6	0,7	0,5	-	0,3	5,3	5,2	2,8
PCB #114	-	-	-	-	-	0,2	0,1	-	-	-	-	-	0,1	0,4
PCB #118	-	0,4	0,1	0,8	1,9	2,1	1,7	0,4	0,3	0,2	0,7	13	12	11
PCB #123	0,1	-	0,1	-	0,4	0,2	0,3	0,4	-	-	-	0,7	-	0,9
PCB #156	-	-	0,1	0,1	0,7	0,5	0,3	0,8	0,1	0,1	0,1	1,9	1,0	2,5
PCB #157	-	-	-	0,2	-	0,2	-	-	-	-	-	0,4	0,3	-
PCB #167	0,1	0,3	0,1	0,2	0,6	0,5	0,6	0,8	1,0	0,1	0,1	1,9	1,0	3,4
PCB #189	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Toplam PKB	1,7	5,5	1,9	8,9	36	34	33	15	13	2,3	16	186	111	151

-: Ölçüm limitlerinin altında

3.4.3 Organoklorlu pestisitler

NLS yöntemiyle yapılan hesaplamalar sonucu, örnekleme noktalarında sudaki toplam OKP konsantrasyonları 98 – 848 pg/L değerleri arasında farklılık göstermektedir. En düşük değer M2-C noktasında görülürken, en yüksek konsantrasyon T2 istasyonunda görülmektedir. Sudaki toplam OKP konsantrasyonlarının örnekleme noktaların göre dağılımı Şekil 3.17’de verilmektedir.

M1 marinasında hesaplanan sudaki toplam OKP konsantrasyonu ortalama 574 pg/L olarak görülmektedir. Beta-hekzaklorosikloheksan, 4,4 DDD ve endosülfan-I bileşikler; bu bölgede görülen baskın OKP’lerdir. M2 marinasında sudaki toplam OKP konsantrasyonu ortalama 213 pg/L olarak hesaplanmıştır. Bu marında endosülfan-I ve endosülfan-II bileşikler yüksek oranlarda gözlemlenmektedir. Tersaneler bölgesinde yer alan istasyonlarda toplam OKP konsantrasyonları ortalama olarak 501 pg/L olarak belirlenmiştir. Bu bölgeye ait referans istasyonu olan T-K noktasında ise bu değer 435 pg/L olarak görülmektedir. Epsilon-hekzaklorosikloheksan bileşiği hiçbir örnekleme istasyonunda saptanamamıştır.



Şekil 3.17 : Sudaki toplam OKP konsantrasyonlarının istasyonlara göre dağılımı.

NLS yöntemiyle hesaplanan OKP konsantrasyonları için (DDD+DDE)/DDT oranı kullanılarak DDT'li pestisitlerin örnekleme noktalarına girişinin eski ya da yakın zamanda olup olmadığı belirlenmiştir. Çizelge 3.20'de yer alan oranlara göre yapılan değerlendirmeye göre, M2 noktasında diğer oranlara kıyasla daha yakın zamanlı bir DDT girdisi görülmektedir. M1 marinasında ve tersaneler bölgesindeki noktalarda görülen yüksek oranlar ise, bu bölgelerde DDT kullanımının uzun zaman önce gerçekleştiğini işaret etmektedir.

Çizelge 3.20 : Su konsantrasyonları kullanılarak hesaplanan DDT oranları.

Örnekleme İstasyonu	$\Sigma (DDD + DDE) / DDT$
M1-A	4,4
M1-B	7,1
M1-C	6,5
M2-A	1,1
M2-B	1,5
M2-C	3,0
T1	9,3
T2	8,0
T3	5,0
T-K	6,2

Hesaplanan OKP konsantrasyonları, Avrupa Birliği çevre kalite standartlarıyla karşılaştırıldığında; heptakloroepoksit dışındaki bütün bileşiklere ait konsantrasyonların tanımlanan limitlerin altında olduğu görülmektedir. T2 ve T3 hariç bütün örnekleme istasyonlarında heptakloroepoksit konsantrasyonlarının kronik etkilerin gözlenebileceği limit değerinden yüksek; akut etkilerin görülebileceği limit değerinden düşük olduğu görülmektedir. OKP bileşikleri için tanımlanan limit değerler Çizelge 3.21'de verilmiştir (EU WFD, 2013).

Çizelge 3.21 : OKP için EU tarafından belirlenen limit su konsantrasyonları.

Bileşik	Kronik limit (pg/L)	Akut limit (pg/L)
Hekzaklorosikloheksan	2000	20000
Pentaklorobenzen	700	-
Hekzaklorobenzen	-	50000
Toplam DDT	25000	-
Heptakloroepoksit	0,2	30
Aldrin + Dieldrin + Endrin + İzodrin	5000	-
Endosülfan	500	4000

Tersaneler bölgesinde yer alan T2 istasyonuna ait sudaki toplam OKP konsantrasyonu 848 pg/L olarak hesaplanmıştır. Bu değerin, 2009 yılında T2 istasyonuna çok yakın bir bölgede yapılan örnekleme çalışması sonucu hesaplanan konsantrasyonun (2625 pg/L) altında olduğu görülmektedir (Karacık ve diğ, 2013). Literatürde pasif örnekleyiciler kullanılarak yapılan diğer çalışmalarda ölçülen sudaki toplam OKP konsantrasyonları, örneklemlerin yapıldığı bölgelerle birlikte Çizelge 3.22’de verilmektedir.

Çizelge 3.22 : Diğer çalışmalarda ölçülen toplam OKP konsantrasyonları (pg/L).

Örnekleme Bölgesi	Konsantrasyon	Referans
İstanbul, Bodrum, Saros Körfezi	98 - 848	Bu çalışma
İstanbul Boğazı	380 – 2800	Karacık ve diğ, 2013
Bosna Nehri	28 - 195	Harman ve diğ, 2012
Three Gorges Barajı, Çin	4299-19661	Wang ve diğ, 2009
Svitava ve Svratka Nehirleri, Çek Cumhuriyeti	1200 – 3200	Grabic ve diğ, 2010
Neretva Nehri, Bosna-Hersek	40 - 140	Djedjibegovic ve diğ, 2010

NLS yöntemiyle hesaplanan sudaki bireysel ve toplam OKP konsantrasyonları Çizelge 3.23’te verilmektedir.

Çizelge 3.23 : NLS yöntemiyle hesaplanan sudaki OKP konsantrasyonları (pg/L).

Bileşik	M1-A	M1-B	M1-C	M2-A	M2-B	M2-C	T1	T2	T3	T-K
<u>1,2,3,4,5,6-HCH</u>										
α-HCH	31	35	36	-	-	3,4	35	49	36	40
β-HCH	144	180	192	-	-	4,5	146	179	163	160
γ-HCH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,1
δ-HCH	-	-	-	-	-	0,5	-	-	-	-
ε-HCH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pentaklorobenzen	8,2	12	11	4,9	6,7	9,8	11	31	15	21
Hekzaklorobenzen	8,5	13	13	12	13	4,3	5,2	28	22	21
Pentakloroanizol	2,2	2,4	3,3	2,3	1,2	0,5	1,1	8,8	2,6	6,7
Oktaklorostiren	-	-	0,5	-	-	-	-	-	-	-
<u>DDT'li Pestisitler</u>										
4,4'-DDT	9,1	9,2	9,5	4,9	2,9	0,2	2,0	20	17	18
4,4'-DDT	2,9	1,6	3,4	3,9	3,8	0,6	0,8	7,7	6,8	-
4,4'-DDD	30	42	49	1,5	2,4	0,3	17	144	67	58
2,4'-DDD	8,1	14	15	0,7	1,6	0,3	4,5	40	19	16
4,4'-DDE	14	18	18	6,5	6,0	1,5	4,3	38	31	33
2,4'-DDE	0,6	1,6	1,2	0,7	0,4	0,2	0,4	3,0	2,4	1,4
<u>Klordanlı Pestisitler</u>										
trans-Klordan	0,6	-	-	-	-	-	0,3	-	-	-
cis-Klordan	0,7	-	-	-	-	0,2	-	87	-	5,4
oksi-Klordan	-	-	-	-	-	-	0,7	-	-	2,4
Heptaklor	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
cis-Heptakloroepoksit	1,7	1,6	2,8	3,8	4,2	1,3	1,9	-	-	2,3
trans-Heptakloroepoksit	1,2	-	-	-	-	-	-	-	-	1,6
Aldrin	1,6	1,1	1,9	-	-	-	0,4	1,7	1,0	2,0
Dieldrin	8,3	11	13	4,8	9,5	2,8	4,9	23	8,0	18
Endrin	0,5	-	0,8	-	-	1,0	0,7	-	-	2,9
Endosülfan-I	56	227	336	158	216	53	4	165	12	15
Endosülfan-II	8,6	31	41	16	45	7,5	1,1	23	-	-
Endosülfan-sülfat	2,8	14	14	-	8,1	6,3	4,2	-	-	-
Metoksiklor	3,2	0,9	0,4	-	-	-	0,6	0,7	5,6	5,4
Mireks	0,1	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-
Toplam OKP	344	616	762	220	320	98	245	848	410	435

-: Ölçüm limitlerinin altında

3.5 Marina Kaynaklı Kirlilik İçin Nümerik Model

SPMD'ler ile yapılan örneklemler sonucu elde edilen ve NLS yöntemiyle hesaplanan kirletici su konsantrasyonları kullanılarak marinalardaki organik kirletici kontaminasyonu için nümerik bir model oluşturulmuştur. Model oluşturulurken, Bodrum'da bulunan M2 marinası "model kalibrasyon (MK) marinası" seçilerek bu marinaya ait kirletici konsantrasyonları kullanılmıştır. Model kapsamında, kirleticiler polisiklik aromatik hidrokarbonları temsilen PAH; poliklorlu bifeniller ve organoklorlu pestisitlerin toplamını temsilen POP olmak üzere iki kategoride incelenmiştir.

MK marinasının işletmeye açıldıktan itibaren, yıllık deniz kapasiteleri, doluluk oranları ve karada yapılan faaliyetlerin (onarım vb.) yoğunluğu bilgileri marina yetkilileri yardımıyla elde edilmiştir. Bu marinada bulunan yatların ortalama boyu 12 metredir. Modelleme çalışması dahilinde, her bir yatın marinayı, PAH ve POP için farklı katsayı çarpanlarıyla temsil edilmek üzere, zamana bağlı olarak kirlettiği kabul edilmiştir. Bu ifade genel olarak aşağıdaki iki denklemle ifade edilmiştir:

$$\text{Kirlilik}_{\text{PAH}}(t) = K_{\text{PAH}} N(t) \quad (3.2)$$

$$\text{Kirlilik}_{\text{POP}}(t) = K_{\text{POP}} N(t) \quad (3.3)$$

Bu denklemlerde; $N(t)$, yıla bağlı olarak marinada bulunan yat sayısını; K_{PAH} ve K_{POP} ise her bir yatın PAH ve POP kirliliğine olan katkısını temsil eden kirlilik katsayılarını ifade etmektedir. Bu denklemlerde 2013 yılına ait kirlilik değerleri ve marinadaki yat sayısı bilinmektedir. Bilinmeyen K_{PAH} ve K_{POP} değerlerini hesaplamak için, 2013 yılında yapılan ölçümler sonucu elde edilen kirlilik değerleri kullanılacaktır. Buna ek olarak marina etkilerinden uzak bir bölgede referans bir nokta seçilerek; daha doğru bir kalibrasyon için bu noktadaki kirlilik verileri de hesaba katılmıştır.

Zamana bağlı bir modelleme yapılırken, kirleticilerin doğadaki yarılanma süreleri de göz önünde bulundurulmalıdır. Bu model kapsamında, yarılanma süreleri PAH için 3 yıl; POP için 10 yıl olarak kabul edilmiştir. Yarılanma sürelerinin kirletici konsantrasyonlarına etkisi zamana bağlı bir fonksiyon yazılarak temsil edilebilmektedir. 2003 yılında hizmete açılan MK marinası 10 yıldır faaliyettedir. Bu

yüzden, PAH ve POP yarılanma süreleri için zamana bağlı ikinci dereceden bir Lagrange interpolasyon fonksiyonu yeterlidir:

$$k_{PAH}(t) = 0,0104 t^2 - 0,1896 t + 0,9938 \quad (3.4)$$

$$k_{POP}(t) = 0,0009 t^2 - 0,0569 t + 0,9938 \quad (3.5)$$

Bu formülde k_{PAH} ve k_{POP} belirli bir kirletici konsantrasyonunun, yarılanma süreleri göz önünde bulundurularak, bir süre sonra ineceği seviyenin hesaplanmasına yarayan bir çarpandır. Formülde zaman ise yıl biriminde t ile temsil edilmiştir.

2013 yılına ait kirletici konsantrasyonu, referans istasyondaki kirletici seviyesi (C_0) ve 10 yıl boyunca (2003 yılından 2013 yılına kadar) marina faaliyetlerinden kaynaklanan kirlilik değerinin toplamı olarak değerlendirilmiştir. Bu genel olarak aşağıdaki formülle ifade edilmektedir:

$$C_{Kirlletici}(2013) = C_0 + \sum_{i=1}^{10} \text{Marina Kaynaklı Kirlilik} \quad (3.6)$$

Bu formül, PAH ve POP için açık halleriyle ayrı ayrı yazılırsa:

$$C_{PAH}(2013) = C_{PAH}(0) + K_{PAH} \sum_{i=1}^{10} N_i k_{PAH_i} \quad (3.7)$$

$$C_{POP}(2013) = C_{POP}(0) + K_{POP} \sum_{i=1}^{10} N_i k_{POP_i} \quad (3.8)$$

Yukarıdaki formülde i indisi yılı temsil etmektedir. $C_{PAH}(2013)$ ve $C_{POP}(2013)$ değerleri 2013 yılında, marında ölçülen kirletici konsantrasyonlarıdır. $C_{PAH}(0)$ ve $C_{POP}(0)$ değerleri ise referans istasyonda ölçülmüş kirletici seviyelerini ifade eden terimlerdir. Bu formüllerde, bilinmeyen terimler olan ve marinalardaki her bir yatın kirletici seviyelerine katkısını temsil eden K_{PAH} ve K_{POP} terimlerini yalnız bırakırsak:

$$K_{PAH} = \frac{C_{PAH}(2013) - C_{PAH}(0)}{\sum_{i=1}^{10} N_i k_{PAH_i}} \quad (3.9)$$

$$K_{POP} = \frac{C_{POP}(2013) - C_{POP}(0)}{\sum_{i=1}^{10} N_i k_{POP_i}} \quad (3.10)$$

Yukarıdaki formüllere bilinen değerler yerleştirildiğinde, K_{PAH} ve K_{POP} değerleri sırasıyla 3,290 ve 0,019 olarak hesaplanmıştır. Dolayısıyla, sayısal model için geçerli olan genel olan formüller aşağıdaki şekildedir:

$$C_{PAH}(2013) = C_{PAH}(0) + 0,019 \sum_{i=1}^{10} N_i k_{PAH_i} \quad (3.11)$$

$$C_{POP}(2013) = C_{POP}(0) + 3,290 \sum_{i=1}^{10} N_i k_{POP_i} \quad (3.12)$$

Oluşturulan modelin uygulaması için birbirinden ayrı iki bölümü bünyesinde barındıran M1 marinası M-A ve M-B olmak üzere iki ayrı marina olarak değerlendirilmiştir. 26 yıldır hizmet vermekte olan M1 marinasında bulunan yatların boyları kalibrasyon marinası ile yaklaşık olarak aynı mertebededir.

PAH bileşiklerinin yarılanma ömürlerini temsil eden k_{PAH} katsayısı, marina hizmet süresi 26 yıl olduğu için bu kez ikinci dereceden bir fonksiyonla doğru olarak ifade edilememektedir. Bu yüzden, bu marina için k_{PAH} katsayısı beşinci dereceden bir Lagrange interpolasyon fonksiyonuyla tanımlanmıştır:

$$k_{PAH}(t) = -0,000000276 t^5 + 0,000027333 t^4 - 0,001070650 t^3 + 0,021183618 t^2 - 0,219415297 t + 0,998700762 \quad (3.13)$$

POP bileşiklerinin yarılanma ömürlerini temsil eden k_{POP} katsayısı için yarılanma süresi 10 yıl olduğundan daha önce 3.5 numaralı denklemde bulunan ikinci dereceden fonksiyon geçerliliğini korumaktadır.

Daha önce ölçülmüş referans istasyondaki kirletici konsantrasyonları, bilinen marinadaki teknelerin yıllara göre sayısı ve hesaplanan yarılanma ömrü katsayıları aşağıdaki denklemlere yerleştirildiğinde M-A marinası için 2013 yılına ait kirletici konsantrasyonları hesaplanabilmektedir:

$$C_{PAH}(2013) = C_{PAH}(0) + 0,019 \sum_{i=1}^{26} N_i k_{PAH_i} \quad (3.14)$$

$$C_{POP}(2013) = C_{POP}(0) + 3,290 \sum_{i=1}^{26} N_i k_{POP_i} \quad (3.15)$$

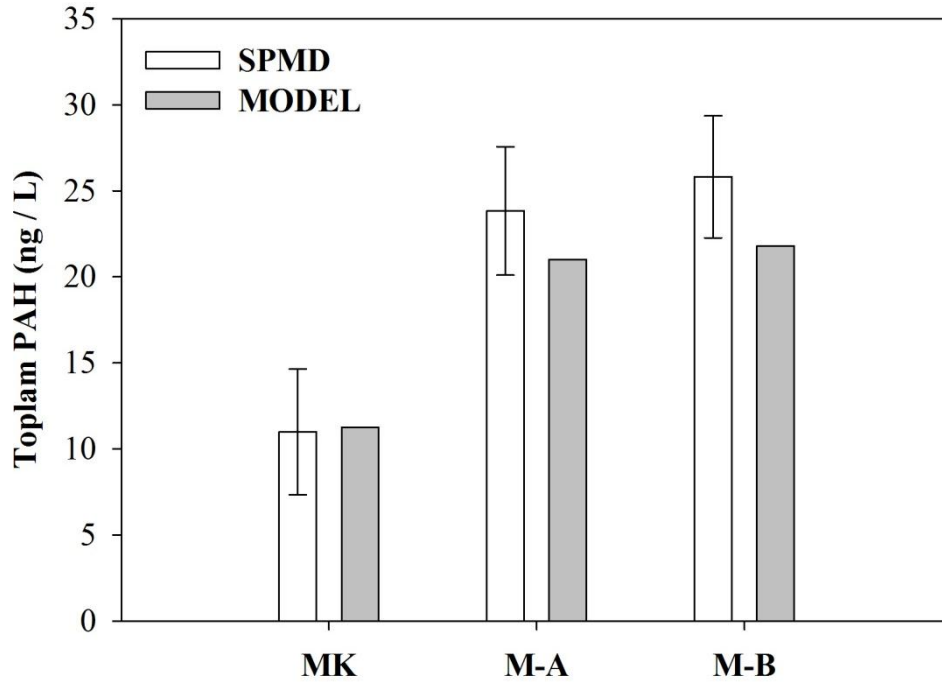
M-A marinası için referans istasyonda ölçülen C_{PAH} (0) ve C_{POP} (0) değerleri sırasıyla 443 pg/L ve 12000 pg/L olarak ölçülmüştür. Yapılan hesaplamalar sonucunda, ikinci marina için C_{PAH} (2013) değeri 21018 pg/L; C_{POP} (2013) değeri ise 577 pg/L olarak bulunmuştur.

Sayısal model M-B marinasına da uygulanarak 2013 yılına ait tahmini sudaki kirletici konsantrasyonları hesaplanmıştır. Model tarafından hesaplanan toplam PAH ve POP konsantrasyon sonuçları, SPMD'lerle ölçülen konsantrasyonlarla birlikte Çizelge 3.24'te verilmiştir.

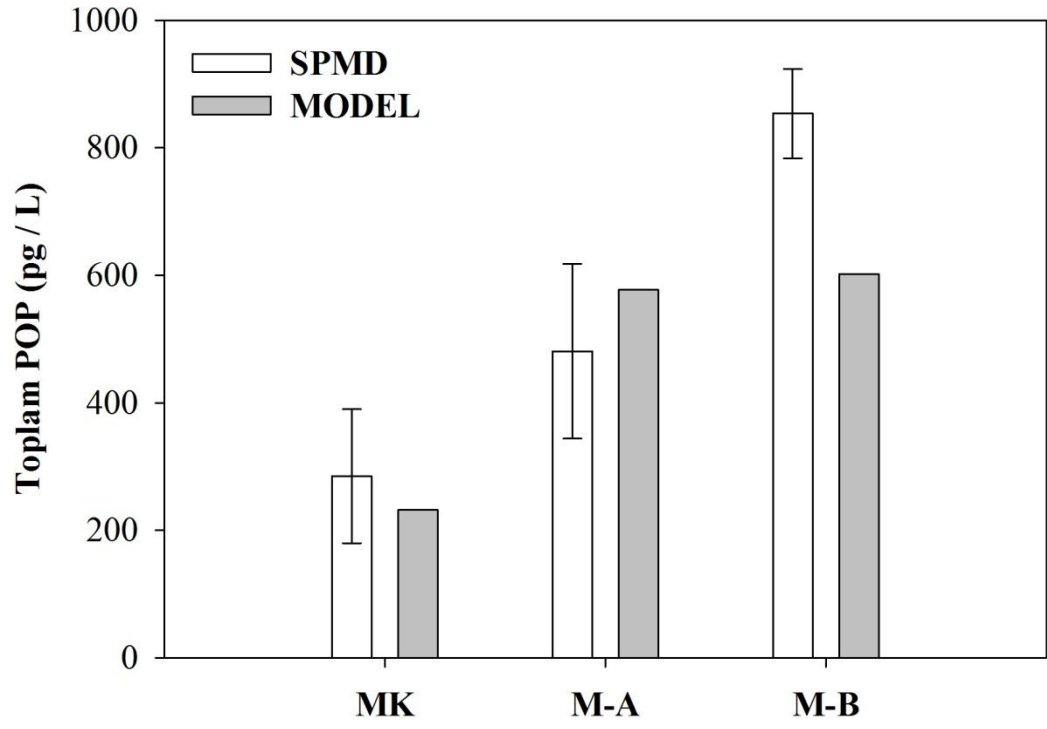
Çizelge 3.24 : Ölçülen ve modelle hesaplanan PAH ve POP konsantrasyonları.

Marina	Σ PAH SPMD	Σ PAH Model	Σ POP SPMD	Σ POP Model
MK	11000 $\pm$ 3652	11268	285 $\pm$ 105	232
M-A	23833 $\pm$ 3733	21018	481 $\pm$ 137	577
M-B	25815 $\pm$ 3551	21799	854 $\pm$ 70	602

Sayısal model tarafından hesaplanan değerlerin, ölçülen SPMD su konsantrasyonlarıyla yüksek oranda örtüştüğü görülmektedir (Şekil 3.18 ve 3.19). Modelin geçerliliği daha fazla uygulama yapılarak doğrulanmalıdır. Bunun yanı sıra, model girdi parametreleri artırılarak geliştirilebilir.



Şekil 3.18 : Model ve SPMD için toplam PAH konsantrasyonları.



Şekil 3.19 : Model ve SPMD için toplam POP konsantrasyonları.

SONUÇ VE ÖNERİLER

SPMD'ler ile örneklenen konsantrasyonlar incelendiğinde, tersane istasyonlarında ve İstanbul'da bulunan Marina 1'de yüksek PAH konsantrasyonları gözlemlenmiştir. Ölçülen değerler tersaneler bölgesine ait referans noktasıyla karşılaştırıldığında, tersane istasyonlarında görülen yüksek konsantrasyonların bölgede gerçekleştirilen gemi yapım ve onarım faaliyetlerinden kaynaklandığı görülmektedir. Tersaneler bölgesinde yer alan istasyonlarda, moleküler indisler yardımıyla saptanan olası PAH kaynaklarının yanma kökenli olması bu durumu desteklemektedir. Daha önce yapılan çalışmalar, Marina 1'in yer aldığı bölgede PAH konsantrasyonlarının yüksek olduğunu göstermektedir (Karacık ve diğ., 2013). Bu yüzden elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda, SPMD'ler ile ölçülen yüksek konsantrasyonların Marina 1'de gerçekleşen yalnız marina içi aktivitelerden kaynaklanmadığı düşünülmektedir. Yapılan hesaplamalar sonucu, Marina 1'de olası PAH kaynakların yanma kökenli olduğu görülmüştür. Bu doğrultuda, ölçülen PAH konsantrasyonlarının deniz ve karayolu trafiğinde yer alan taşıtların egzost emisyonlarından ve bölgedeki konutların baca emisyonlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Marina 2'de ise diğer bölgelere kıyasla daha düşük PAH konsantrasyonları ölçülmüştür. Hesaplamalar, bu marinateda ölçülen PAH kaynaklarının petrol kökenli olduğunu göstermektedir. Bu konsantrasyonların marinateda bulunan yatlardan sızan küçük ölçekli yakıt ve sintine sularından kaynaklandığı düşünülmektedir.

SPMD'ler yardımıyla saptanan PKB konsantrasyonlarında, tersane istasyonlarında ve İstanbul'da bulunan Marina 1'de yüksek değerler görülürken; Bodrum'daki Marina 2'de çok düşük değerler gözlemlenmiştir. Tersane istasyonlarında görülen yüksek değerlerin bölgede yapılan boya tekne sökümü ve gemilerin elektrikli donanımlarının onarım işlemlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. M1 marinasında ölçülen PKB bileşiklerinin marina aktivitelerinden ve bölgedeki diğer faaliyetlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer yandan, Marina 2'de saptanan PKB konsantrasyonlarının çok düşük olması ise marinaların PKB kirliliğine önemli bir katkı sağlamadığını ortaya koyar niteliktedir.

SPMD'ler ile örneklenen OKP konsantrasyonları ele alındığında, en yüksek konsantrasyonlar Marina 1 ve tersaneler bölgesindeki istasyonlarda görülürken, Marina 2'de oldukça düşük konsantrasyonlar saptanmıştır. Tersaneler bölgesinde görülen yüksek OKP konsantrasyonları, referans noktasıyla karşılaştırıldığında çok yüksek bir fark olduğu dikkat çekmektedir. Bu farkın bölgede gerçekleşen gemi yapım ve onarım faaliyetlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Günümüzde kullanımı kısıtlanmasına rağmen, eski gemilerde tekne boyalarında bazı OKP bileşikler (özellikle DDT) görülebilmektedir. Bunun dışında, gemilerde fare ve böcekleri uzak tutmak amacıyla çeşitli pestisitler kullanılmaktadır. Tersaneler bölgesinde görülen yüksek DDT oranları bu düşünceleri destekler niteliktedir.

Petrol dökülmelerini temizlemek amacıyla tasarlanan ve bu çalışmada ilk kez pasif örnekleyici olarak kullanılan bütül kauçuk sorbent ile yapılan çalışmalar sonucunda SPMD'ler ile yapılan örnekleme sonuçlarına benzer sonuçlar elde edilmiştir. SPMD'ler ile elde edilen örnekleme sonuçlarıyla karşılaştırıldığında; BK sorbentlerin genel olarak çoğu PKB ve OKP bileşiklerini ve yüksek log K_{ow} değerine sahip PAH bileşiklerini daha iyi örneklediği gözlemlenmiştir. Ancak performans referans bileşiklerinin kullanılması ve dolayısıyla daha güvenilir sonuçlar vermesi SPMD'leri BK sorbentlere kıyasla daha avantajlı kılmaktadır.

SPMD'ler kullanılarak elde edilen veriler yardımıyla iki farklı yöntem kullanılarak kirleticilerin sudaki konsantrasyonları hesaplanmıştır. İki yöntemden alınan sonuçlarından birbirinden çok farklı olmadığı gözlemlenmiştir. Ancak NLS yönteminden tek bir performans referans bileşiği yerine bütün PRB'leri değerlendirmeye alması daha doğru sonuçlar elde edilmesine imkan sağlamaktadır. Hesaplanan su konsantrasyonları, Avrupa Birliği tarafından belirlenen çevre kalite standartlarıyla karşılaştırılmıştır. Yapılan karşılaştırmalarda, ölçülen konsantrasyonların genel olarak limit değerlerin altında olduğu görülmektedir. Ancak tersaneler bölgesinde yer alan noktalarda, bazı bileşiklerin tanımlanan limitlerin üstünde olduğu görülmektedir.

Yat ve gezinti teknelerinin marinalardaki organik kirletici konsantrasyonlarına etkisini belirlemek için oluşturulan nümerik model sonuçlarının, SPMD'ler yardımıyla hesaplanan sudaki kirletici konsantrasyonlarıyla uyumlu olduğu dikkat çekmektedir. Girdi parametreleri arttırılarak modelin geliştirilmesi ve daha fazla

noktada uygulanarak modelin tekrarlanabilirliđinin dođrulanması gerektiđi dűşűnűlmektedir.

Yapılan űrneklemelele ve hesaplamalar sonucunda, gemi yapım ve onarım faaliyetlerinin sudaki organik kirletici konsantrasyonlarını űnemli bir şekilde arttırdıđı sonucuna varılmıřtır. Marinalar iđin bu konuda kesin bir yargıya varılamamakla birlikte, űlűűlen konsantrasyonlar gűz űnűnde bulundurularak, kirletme potansiyeli olan marinaların mercek altında olması gerektiđi dűşűnűlmektedir. Deniz ortamıyla iđ iđe olan tersane ve marina gibi iřletmelerde, yetkili resmi kurumlar tarafından dűzenli olarak űlűűmler yapılmalı ve bu konuda limitler tanımlanarak sektűr bazında iewicz kalite standartları hazırlanmalıdır.

Tez kapsamında yapılan iewiczmler sonucu elde edilen veriler, iewiczmanın kapsadıđı bűlgeler iđin temel bir veritabanı niteliğindedir. Bu iewiczmanın, gelecekte bu bűlgelerde yapılacak bilimsel arařtırmalarda ve risk deđerlendirme iewiczmalarında bir zemin oluřturacađı dűşűnűlmektedir.

KAYNAKLAR

- Anyakora, C., Coker, H., & Arbabi, M.** (2011). Application Of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons In Chemical Fingerprinting: The Niger Delta Case Study. *Iranian Journal of Environmemental Health*, **8**(1), 75-84.
- Armynot du Châtelet, E., Bout-Roumazeilles, V., Coccioni, R., Frontalini, F., Guillot, F., Kaminski, M. A., Ventalon, S.** (2012). Environmental control on shell structure and composition of agglutinated foraminifera along a proximal-distal transect in the Marmara Sea. *Marine Geology*, **335**, 114-128.
- Avşar, D.** (1999). Physico-chemical characteristics of the Eastern Mediterranean in relation to distribution of the new Scyphomedusae (*Rhopilema nomadica*). *Turkish Journal of Zoology*, **23**(2), 605-616.
- Aydın, M. E., Özcan, S., Bedük, F., & Tor, A.** (2013). Levels of Organochlorine Pesticides and Heavy Metals in Surface Waters of Konya Closed Basin, Turkey. *The Scientific World Journal*, **2013**, 1-6.
- Baba, A., Deniz, O., Turkoglu, M., & Ozcan, H.** (2007). Investigation of discharge of fresh water in the Canakkale Strait (Dardanelles-Turkey). In *Environmental Security in Harbors and Coastal Areas* (pp. 421-427). Springer, Netherlands.
- Baird, W. M., Hooven, L. A., & Mahadevan, B.** (2005). Carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbon-DNA adducts and mechanism of action. *Environmental and molecular mutagenesis*, **45**(2-3), 106-114.
- Barlas, N., Çok, İ., & Akbulut, N.** (2006). The contamination levels of organochlorine pesticides in water and sediment samples in Uluabat Lake, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, **118**(1-3), 383-391.
- Başak, S., Şengör, G. F., & Karakoç, F. T.** (2010). The detection of potential carcinogenic PAH using HPLC procedure in two different smoked fish, case study: Istanbul/Turkey. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, **10**, 351-355.
- Baessant, T., Sanni, S., Jonsson, G., Skadsheim, A., & Børseth, J. F.** (2001). Bioaccumulation of polycyclic aromatic compounds: 1. Bioconcentration in two marine species and in semipermeable membrane devices during chronic exposure to dispersed crude oil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **20**(6), 1175-1184.
- Becker, S., Halsall, C. J., Tych, W., Kallenborn, R., Schlabach, M., & Manø, S.** (2009). Changing sources and environmental factors reduce the rates of decline of organochlorine pesticides in the Arctic Atmosphere. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, **9**(1), 515-540.

- Berho, C., Togola, A., Girardeau, B., Amalric, L., & Saada, A.** (2011). Passive sampling for the monitoring of organic pollutants (PAHs, BTEX) in groundwater. Application to a former industrial site. In *SETAC Europe 21st Annual Meeting*.
- Beşiktepe, Ş. T.** (2003). Density currents in the two-layer flow: an example of Dardanelles outflow. *Oceanologica acta*, **26**(3), 243-253.
- Beşiktepe, Ş. T., Sur, H. I., Özsoy, E., Latif, M. A., Oğuz, T., & Ünlüata, Ü.** (1994). The circulation and hydrography of the Marmara Sea. *Progress in Oceanography*, **34**(4), 285-334.
- Blahová, J., Schandlová, L., Grabic, R., Fedorová, G., Randák, T., & Svobodová, Z.** (2012). Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon contamination of the Bílina River (Czech Republic) using passive water samplers and fish biliary metabolites. *Acta Veterinaria Brno*, **80**(4), 353-357.
- Bodur, M. N., & Ergin, M.** (1994). Geochemical characteristics of the recent sediments from the Sea of Marmara. *Chemical Geology*, **115**(1), 73-101.
- Booij, K., Sleiderink, H. M., & Smedes, F.** (1998). Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices using exposure standards. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **17**(7), 1236-1245.
- Booij, K., Smedes, F., & van Weerlee, E. M.** (2002). Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive water samplers. *Chemosphere*, **46**(8), 1157-1161.
- Booij, K., & Smedes, F.** (2010). An improved method for estimating in situ sampling rates of nonpolar passive samplers. *Environmental science & technology*, **44**(17), 6789-6794.
- Budzinski, H., Jones, I., Bellocq, J., Pierard, C., & Garrigues, P. H.** (1997). Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine chemistry*, **58**(1), 85-97.
- Ceylan, D., Dogu, S., Karacik, B., Yakan, S. D., Okay, O. S., & Okay, O.** (2009). Evaluation of butyl rubber as sorbent material for the removal of oil and polycyclic aromatic hydrocarbons from seawater. *Environmental science & technology*, **43**(10), 3846-3852.
- Chen, C. W., & Chen, C. F.** (2011). Distribution, origin, and potential toxicological significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Marine Pollution Bulletin*, **63**(5), 417-423.
- Chiu, S. W., Ho, K. M., Chan, S. S., So, O. M., & Lai, K. H.** (2006). Characterization of contamination in and toxicities of a shipyard area in Hong Kong. *Environmental Pollution*, **142**(3), 512-520.
- Chung, J. W., Lee, M. E., & Lee, H. D.** (2011). Characteristics of environmental pollution related with public complaints in an industrial shipbuilding complex, Korea. *Environmental monitoring and assessment*, **177**(1-4), 73-84.

- Clarke, B. O., Porter, N. A., Symons, R. K., Marriott, P. J., Stevenson, G. J., & Blackbeard, J. R.** (2010). Investigating the distribution of polybrominated diphenyl ethers through an Australian wastewater treatment plant. *Science of the Total Environment*, **408**(7), 1604-1611.
- David, A., Gomez, E., Aït-Aïssa, S., Bachelot, M., Rosain, D., Casellas, C., & Fenet, H.** (2010). Monitoring organic contaminants in small French coastal lagoons: comparison of levels in mussel, passive sampler and sediment. *Journal of Environmental Monitoring*, **12**(7), 1471-1481.
- Degger, N., Wepener, V., Richardson, B. J., & Wu, R. S.** (2010). Brown mussels (*Perna perna*) and semi-permeable membrane devices (SPMDs) as indicators of organic pollutants in the South African marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, **63**(5-12), 91-97.
- Djedjibegovic, J., Marjanovic, A., Sober, M., Skrbo, A., Sinanovic, K., Larssen, T. R., Rognerud, S.** (2010). Levels of persistent organic pollutants in the Neretva River (Bosnia and Herzegovina) determined by deployment of semipermeable membrane devices (SPMD). *Journal of Environmental Science and Health Part B*, **45**(2), 128-136.
- DPT (Devlet Planlama Teşkilatı)** (2007). Dokuzuncu Kalkınma Planı, Gemi İnşaatı Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu, TC Başbakanlık, Yayın No: DPT250, ÖİK697, Ankara.
- Durell, G., Røe Utvik, T., Johnsen, S., Frost, T., & Neff, J.** (2006). Oil well produced water discharges to the North Sea. Part I: Comparison of deployed mussels (*Mytilus edulis*), semi-permeable membrane devices, and the DREAM model predictions to estimate the dispersion of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Marine environmental research*, **62**(3), 194-223.
- EIEİ** (1993). Sediment data and sediment transport amount for surface waters in Turkey. Publication No. 93-59.
- Erkmen, B., Yerli, S. V., Erk'akan, F., & Kolankaya, D.** (2013). Persistent organochlorine pesticide residues in water and sediment samples from Lake Manyas, Turkey. *Journal of Environmental Biology*, **34**, 171-176.
- Esen, F.** (2013). Development of a Passive Sampling Device Using Polyurethane Foam (PUF) to Measure Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Organochlorine Pesticides (OCPs) near Landfills. *Environmental Forensics*, **14**(1), 1-8.
- EU WFD (European Union Water Framework Directive)** (2013). Directive 2013/39/EU of The European Parliament and of the Council, of 12 August 2013, amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy.
- Fiedler, H. (Ed.)** (2003). Persistent Organic Pollutants (Vol. 3). Springer, Berlin.
- Fu, J., Mai, B., Sheng, G., Zhang, G., Wang, X., Peng, P. A., Wa Tang, U.** (2003). Persistent organic pollutants in environment of the Pearl River Delta, China: an overview. *Chemosphere*, **52**(9), 1411-1422.

- Gillis, P. L., Gagné, F., McInnis, R., Hooey, T. M., Choy, E. S., André, C., ... & Metcalfe, C. D.** (2013). The impact of municipal wastewater effluent on field-deployed freshwater mussels in the Grand River (Ontario, Canada). *Environmental Toxicology and Chemistry*, **33**(1).
- GESAMP (Groups of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution)** (1991). Reducing Environmental Impacts of Coastal Aquaculture, Reports and Studies, No:47.
- Grabic, R., Jurcikova, J., Tomsejova, S., Ocelka, T., Halirova, J., Hypr, D., & Kodes, V.** (2010). Passive sampling methods for monitoring endocrine disruptors in the Svratka and Svitava rivers in the Czech Republic. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **29**(3), 550-555.
- Güler, G. O., Cakmak, Y. S., Dagli, Z., Aktumsek, A., & Ozparlak, H.** (2010). Organochlorine pesticide residues in wheat from Konya region, Turkey. *Food and Chemical Toxicology*, **48**(5), 1218-1221.
- Harman, C., Farmen, E., & Tollefsen, K. E.** (2010). Monitoring North Sea oil production discharges using passive sampling devices coupled with in vitro bioassay techniques. *Journal of Environmental Monitoring*, **12**(9), 1699-1708.
- Harman, C., Grung, M., Djedjibegovic, J., Marjanovic, A., Sober, M., Sinanovic, K., Larssen, T.** (2013). Screening for Stockholm Convention persistent organic pollutants in the Bosna River (Bosnia and Herzegovina). *Environmental monitoring and assessment*, **185**(2), 1671-1683.
- Hitch, R. K., & Day, H. R.** (1992). Unusual persistence of DDT in some western USA soils. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, **48**(2), 259-264.
- Hopkins, T. S.** (1978). Physical processes in the Mediterranean basins, in: *Estuarine Transport Processes*, edited by B. Kjerfve, Univ. South Carolina Press, Columbia, 269-309.
- Hu, G., Dai, J., Mai, B., Luo, X., Cao, H., Wang, J., ... & Xu, M.** (2010). Concentrations and accumulation features of organochlorine pesticides in the Baiyangdian Lake freshwater food web of North China. *Archives of environmental contamination and toxicology*, **58**(3), 700-710.
- Huckins, J. N., Tubergen, M. W., & Manuweera, G. K.** (1990). Semipermeable membrane devices containing model lipid: A new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential. *Chemosphere*, **20**(5), 533-552.
- Huckins, J. N., Booij, K., & Petty, J. D.** (2006). *Monitors of organic chemicals in the environment*. Springer, New York.
- Janoszka, B., Warzecha, L., Blaszczyk, U., & Bodzek, D.** (2004). Organic compounds formed in thermally treated high-protein food. Part I: Polycyclic aromatic hydrocarbons. *Acta Chromatographica*, **14**, 115-128.

- Jones, K. C., & De Voogt, P.** (1999). Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. *Environmental Pollution*, **100**(1), 209-221.
- Karacık, B., Okay, O. S., Henkelmann, B., Bernhöft, S., & Schramm, K. W.** (2009). Polycyclic aromatic hydrocarbons and effects on marine organisms in the Istanbul Strait. *Environment international*, **35**(3), 599-606.
- Karacık, B., Okay, O. S., Henkelmann, B., Pfister, G., & Schramm, K. W.** (2013). Water concentrations of PAH, PCB and OCP by using semipermeable membrane devices and sediments. *Marine Pollution Bulletin*, **70**, 258-265.
- Kim, N. S., Shim, W. J., Yim, U. H., Hong, S. H., Ha, S. Y., Han, G. M., & Shin, K. H.** (2013). Assessment of TBT and organic booster biocide contamination in seawater from coastal areas of South Korea. *Marine Pollution Bulletin*, (baskıda).
- Koci, V., Ocelka, T., & Grabic, R.** (2009). Background level of POPs in ground water assessed on chemical and toxicity analysis of exposed semipermeable membrane devices. *Air, Soil and Water Research*, **2**, 1-14.
- Krom, M. D., Kress, N., Brenner, S., & Gordon, L. I.** (1991). Phosphorus limitation of primary productivity in the eastern Mediterranean Sea. *Limnology and Oceanography*, **36**(3), 424-432.
- Lacombe, H., & Tchernia, P.** (1972). Caractères hydrologiques et circulation des eaux en Méditerranée, in: *The Mediterranean Sea: A Natural Sedimentation Laboratory*, Edited by D.J. Stanley, Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsburg, PA, 26-36.
- Lemaire, G., Terouanne, B., Mauvais, P., Michel, S., & Rahmani, R.** (2004). Effect of organochlorine pesticides on human androgen receptor activation in vitro. *Toxicology and applied pharmacology*, **196**(2), 235-246.
- Lv, J., Shi, R., Cai, Y., Liu, Y., Wang, Z., Feng, J., & Zhao, M.** (2010). Assessment of 20 organochlorine pesticides (OCPs) pollution in suburban soil in Tianjin, China. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, **85**(2), 137-141.
- Marston, C. P., Pereira, C., Ferguson, J., Fischer, K., Hedstrom, O., Dashwood, W. M., & Baird, W. M.** (2001). Effect of a complex environmental mixture from coal tar containing polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) on the tumor initiation, PAH-DNA binding and metabolic activation of carcinogenic PAH in mouse epidermis. *Carcinogenesis*, **22**(7), 1077-1086.
- Marrucci, A., Marras, B., Campisi, S. S., & Schintu, M.** (2013). Using SPMDs to monitor the seawater concentrations of PAHs and PCBs in marine protected areas (Western Mediterranean). *Marine Pollution Bulletin*, **75**(1), 69-75.
- Martin, M. E., & Richards, M. J.** (2010). PCB And Heavy Metal Soil Remediation, Former Boat Yard, South Dartmouth, Massachusetts. In

- Metcalf, C. D., Beddows, P. A., Bouchot, G. G., Metcalfe, T. L., Li, H., & Van Lavieren, H.** (2011). Contaminants in the coastal karst aquifer system along the Caribbean coast of the Yucatan Peninsula, Mexico. *Environmental pollution*, **159**(4), 991-997.
- Mostert, M. M., Ayoko, G. A., & Kokot, S.** (2010). Application of chemometrics to analysis of soil pollutants. *Trends in Analytical Chemistry*, **29**(5), 430-445.
- O'Brien, D., Komarova, T., & Mueller, J. F.** (2012). Determination of deployment specific chemical uptake rates for SPMD and PDMS using a passive flow monitor. *Marine Pollution Bulletin*, **64**(5), 1005-1011.
- Odabaşı Y.** (2009). Tersane ve Gemi Üretimi Ders Notları, İstanbul Teknik Üniversitesi, Gemi İnşaatı ve Deniz Bilimleri Fakültesi.
- OECD** (2010). Council Working Party on Shipbuilding (WP6), Environmental And Climate Change, Issues in the Shipbuilding Industry.
- Oğuz, A. R., & Kankaya, E.** (2013). Determination of Selected Endocrine Disrupting Chemicals in Lake Van, Turkey. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **91**(3), 283-286.
- Okay, O. S., Karacık, B., Henkelmann, B., & Schramm, K. W.** (2011a). Distribution of organochlorine pesticides in sediments and mussels from the Istanbul Strait. *Environmental monitoring and assessment*, **176**(1-4), 51-65.
- Okay, O. S., Özdemir, P., & Yakan, S. D.** (2011b). Efficiency of butyl rubber sorbent to remove the PAH toxicity. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, **46**(8), 909-913.
- Özkan, Ö.** (2009). Marinaların Kıyı Ekolojisi ile Etkileşimi, *Denizcilik Dergisi*, Temmuz-Ağustos, 52-57.
- Piccardo, M. T., Stella, A., Pala, M., Balducci, D., & Valerio, F.** (2010). Field use of semipermeable membrane devices (SPMDs) for passive air sampling of polycyclic aromatic hydrocarbons: Opportunities and limitations. *Atmospheric Environment*, **44**(16), 1947-1951.
- Peven, C. S., Uhler, A. D., & Querzoli, F. J.** (1996). Caged mussels and semipermeable membrane devices as indicators of organic contaminant uptake in Dorchester and Duxbury Bays, Massachusetts. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **15**(2), 144-149.
- Raoux, C. Y., & Garrigues, P.** (1993). Mechanism model of polycyclic aromatic hydrocarbons contamination of marine coastal sediments from the Mediterranean Sea. In *Proceedings of the 13th International Symposium on Polynuclear Aromatic Hydrocarbons*. Bordeaux, France, Gordon and Breach Publishers, Paris (pp. 443-450).
- Rastogi, A., Al-Abed, S. R., & Dionysiou, D. D.** (2009). Sulfate radical-based ferrous–peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in

aqueous and sediment systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, **85**(3), 171-179.

- Regueiro, J., López-Fernández, O., Rial-Otero, R., Cancho-Grande, B., & Simal-Gándara, J.** (2013). A Review on the Fermentation of Foods and the Residues of Pesticides—Biotransformation of Pesticides and Effects on Fermentation and Food Quality. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, (basımda).
- Rosen, M. R., Alvarez, D. A., Goodbred, S. L., Leiker, T. J., & Patiño, R.** (2010). Sources and distribution of organic compounds using passive samplers in Lake Mead National Recreation Area, Nevada and Arizona, and their implications for potential effects on aquatic biota. *Journal of environmental quality*, **39**(4), 1161-1172.
- Safe, S. H.** (1998). Hazard and risk assessment of chemical mixtures using the toxic equivalency factor approach. *Environmental Health Perspectives*, **106**, 1051.
- Sarı, E., & Cagatay, M. N.** (2001). Distributions of heavy metals in the surface sediments of the Gulf of Saros, NE Aegean Sea. *Environment International*, **26**(3), 169-173.
- Sarıoğlu, M., Turkyay, O., & Akova, O.** (2011). How to manage yacht tourism in Turkey: A SWOT analysis and related strategies. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, **24**, 1014-1025.
- Schaanning, M. T., Harman, C., & Staalstrøm, A.** (2011). Release of dissolved trace metals and organic contaminants during deep water disposal of contaminated sediments from Oslo harbour, Norway. *Journal of Soils and Sediments*, **11**(8), 1477-1489.
- Schoeny, R., K. Poirier.** (1993). Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Office of Health and Environmental Assessment, Washington, DC, EPA/600/R-93/089 (NTIS PB94116571).
- Scott, H. E., Aherne, J., & Metcalfe, C. D.** (2012). Fate and Transport of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Upland Irish Headwater Lake Catchments. *The Scientific World Journal* 2012, 828343.
- Soclo, H. H., Garrigues, P. H., & Ewald, M.** (2000). Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. *Marine Pollution Bulletin*, **40**(5), 387-396.
- Solomon, G. M., & Schettler, T.** (2000). Environment and health: 6. Endocrine disruption and potential human health implications. *Canadian Medical Association Journal*, **163**(11), 1471-1476.
- Türkoğlu, M., & Yenici, E.** (2007). Distribution of nutrients and chlorophylla in Saros bay. *Rapport des communications internationales de la mer Méditerranée*, **38**, 324.
- US EPA** (1984). Method 610 -PNAs. EPA-600/4-84-063. Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati.

- US EPA (1993). Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of PAH EPA/600/R-93/089.
- US EPA (2002). Polycyclic Organic Matter. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- Villa, S., Finizio, A., Diaz, R. D., & Vighi, M. (2003). Distribution of organochlorine pesticides in pine needles of an oceanic island: the case of Tenerife (Canary Islands, Spain). *Water, Air, and Soil Pollution*, **146**(1-4), 335-349.
- Vrana, B., Paschke, A., & Popp, P. (2001). Polyaromatic hydrocarbon concentrations and patterns in sediments and surface water of the Mansfeld region, Saxony-Anhalt, Germany. *Journal of Environmental Monitoring*, **3**(6), 602-609.
- Vrana, B., Klučárová, V., Benická, E., Abou-Mrad, N., Amdany, R., Horáková, S., ... & Gans, O. (2013). Passive sampling: An effective method for monitoring seasonal and spatial variability of dissolved hydrophobic organic contaminants and metals in the Danube river. *Environmental Pollution*, **184**, 101-112.
- Walker, C. H. (2008). *Organic pollutants: an ecotoxicological perspective*. CRC Press, London.
- Wang, J., Bi, Y., Pfister, G., Henkelmann, B., Zhu, K., & Schramm, K. W. (2009). Determination of PAH, PCB, and OCP in water from the Three Gorges Reservoir accumulated by semipermeable membrane devices (SPMD). *Chemosphere*, **75**(8), 1119-1127.
- Wenzl, T., Simon, R., Anklam, E., & Kleiner, J. (2006). Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food and the environment needed for new food legislation in the European Union. *Trends in Analytical Chemistry*, **25**(7), 716-725.
- Xin, J., Liu, X., Liu, W., Jiang, L., Wang, J., & Niu, J. (2011). Production and use of DDT containing antifouling paint resulted in high DDTs residue in three paint factory sites and two shipyard sites, China. *Chemosphere*, **84**(3), 342-347.
- Yoon, E., Park, K., Lee, H., Yang, J. H., & Lee, C. (2007). Estimation of excess cancer risk on time-weighted lifetime average daily intake of PAHs from food ingestion. *Human and Ecological Risk Assessment*, **13**(3), 669-680.
- Yüce, H. (1995). Northern Aegean water masses. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **41**(3), 325-343.
- Yüce, H. (1996). Atlantic Water in the Levantine. *Turkish Journal of Marine Sciences*, **2**, 15-34.
- Zadeh, C. M., Saify, A., & Shalihar, H. (2010). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHS) along the Eastern Caspian Sea Coast. *Global Journal of Environmental Research*, **4**(2), 59-63.
- Zouir, A., Esteve-Turrillas, F. A., Morales-Rubio, A., Chafik, T., Pastor, A., & de la Guardia, M. (2009). Use of semipermeable membrane devices for assessment of air quality in Tangier (Morocco). *International*

- ATSDR** (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) (2001). ToxFAQs: Polychlorinated Biphenyls, Adres: <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts17.pdf>
- DEHP** (Department of Environment and Heritage Protection) (2013). Queensland Government,, Waste Management Guideline: Managing Polychlorinated Biphenyls, Adres: <http://www.ehp.qld.gov.au/licences-permits/business-industry/waste-management/pdf/gl-bi-epa-managing-pcb-em2348.pdf>
- Kang J. H., Chang Y-S** (2011). Pesticides - Strategies for Pesticides Analysis, Organochlorine Pesticides in Human Serum (pp. 215-240), in: Ed. Margarita Stoytcheva, Adres: <http://www.intechopen.com/books/pesticides-strategies-for-pesticides-analysis>
- TDİ** (Türkiye Denizcilik İşletmeleri), Alındığı tarih: 03.09.2013. İstanbul Liman Müdürlüğü, Bağlı Limanlar, Adres: <http://www.tdi.gov.tr/?s=icerikDetay&icerikId=138>
- TTYD** (Türkiye Turizm Yatırımcıları Derneği), Alındığı tarih: 01.12.2011. “İstatistikler”, Adres: <http://www.tdi.gov.tr/?s=icerikDetay&icerikId=138>
- Oregon DEQ** (Department of Environmental Quality) (2003). Fact Sheet: Sources of Polychlorinated Biphenyls, Adres: <http://www.deq.state.or.us/lq/cu/nwr/PortlandHarbor/docs/SourcePCBs.pdf>

EKLER

EK A: 80/20 Yöntemiyle Hesaplanan Sudaki Kirletici Konsantrasyonları.

EK A

Çizelge A.1 : 80/20 yöntemiyle hesaplanan sudaki PAH konsantrasyonları (pg/L).

Bileşik	S1	S2	S3	ÇB	M1-A	M1-B	M1-C	M2-A	M2-B	M2-C	T1	T2	T3	T-K
Naftalin (NaP)	-	1328	1941	1368	13195	11220	15274	2393	7333	5413	1298	14701	32319	14091
Asenaftilen (ACL)	26	41	2,4	49	383	604	1592	464	627	661	193	365	166	867
Asenaften (AC)	31	43	31	70	239	331	488	127	373	219	2388	2071	14251	606
Floren (FL)	155	228	152	173	274	634	1184	682	1291	830	1077	1177	7342	2004
Fenantren (PHE)	339	662	422	632	1031	2191	3507	1717	3316	2021	1830	3078	17317	7212
Antrasen (AN)	11	40	16	39	262	284	445	155	376	206	467	755	4136	339
Floranten (FA)	154	292	206	280	2653	2488	2886	771	864	798	3151	5769	30883	3504
Piren (PY)	16	134,1	23	160	2201	1656	1957	526	938	510	2230	5622	33191	1202
Benzo (a) antrasen (BaA)	1,6	9,7	8,0	20	156	136	153	28	29	37	158	731	4755	212
Krisen (CHR)	31	67	43	60	332	310	353	146	174	127	412	2283	7588	624
Benzo (b) floranten (BbFA)	5,4	14	14	24	181	126	190	35	27	44	88	529	2275	295
Benzo (k) floranten (BkFA)	3,8	8,4	8,5	16	61	55	61	26	23	40	64	338	1738	131
Benzo (a) piren (BaP)	0,8	3,6	3,4	9,3	48	36	39	12	9,5	34	42	214	11665	54
Indeno (1,2,3-c,d) piren (IP)	2,2	4,3	6,6	6,6	24	28	27	16	9,5	29	36	128	412	68
Benzo (g,h,i) perilen (BghiP)	1,7	3,6	5,6	5,5	68	72	70	19	12	24	31	117	387	192
Dibenzo (a,h) antrasen (DBahA)	0,3	0,4	1,4	1,2	6,3	6,0	6,2	4,1	3,0	6,9	11	33	168	23
Toplam PAH	779	2879	2883	2913	21117	20177	28234	7123	15407	11000	13478	37910	168595	31425

- : Ölçüm limitleri altında.

Çizelge A.2 : 80/20 yöntemiyle hesaplanan sudaki PKB konsantrasyonları (pg/L).

Bileşik	S1	S2	S3	ÇB	M1-A	M1-B	M1-C	M2-A	M2-B	M2-C	T1	T2	T3	T-K
<u>İndikatör PKB</u>														
PCB #28	0,6	1,1	0,9	3,7	8,1	9,8	11	1,8	0,9	1,9	22	34	26	39
PCB #52	0,5	0,8	0,7	1,4	4,2	4,2	6,2	1,6	0,9	1,4	10	23	25	17
PCB #101	-	-	-	0,1	1,7	1,7	1,7	1,5	-	-	4,4	17	19	12
PCB #138	-	-	0,2	-	2,6	2,6	2,7	1,2	1,6	-	3,7	17	14	18
PCB #153	-	1,2	-	0,7	2,7	2,5	2,1	2,9	3,5	1,8	4,0	24	16	21
PCB #180	-	-	0,2	0,2	2,5	1,8	1,7	0,8	2,3	-	1,0	7,1	4,9	11
<u>Non-orto PKB</u>														
PCB #77	-	0,2	0,2	0,3	0,5	0,7	0,7	0,7	0,4	0,6	0,9	1,9	2,2	2,7
PCB #81	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB #126	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB #169	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<u>Mono-orto PKB</u>														
PCB #105	-	-	0,0	0,3	0,7	0,6	0,5	0,7	0,4	-	0,9	3,9	5,9	2,5
PCB #114	-	-	-	-	-	0,1	0,1	-	-	-	0,1	-	0,2	0,4
PCB #118	-	0,2	0,1	0,7	1,3	1,6	1,5	0,3	0,3	0,6	2,3	9,8	13	9,5
PCB #123	0,1	-	0,1	-	0,3	0,1	0,3	0,4	-	-	-	0,5	-	0,8
PCB #156	-	-	0,2	0,1	0,5	0,4	0,2	0,7	0,1	0,3	0,3	1,4	1,2	2,2
PCB #157	-	-	-	0,1	-	0,1	-	-	-	-	0,1	0,3	0,2	-
PCB #167	0,1	0,2	0,1	0,2	0,4	0,3	0,5	0,7	0,9	0,2	0,3	1,4	1,1	3,0
PCB #189	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Toplam PKB	1,3	3,6	2,9	7,7	26	27	29	13	11	6,8	50	141	128	138

- : Ölçüm limitleri altında.

Çizelge A.3 : 80/20 yöntemiyle hesaplanan sudaki OKP konsantrasyonları (pg/L).

Bileşik	K1	K3	K4	D1	D2	D3	T1	T2	T3	T4
<u>1,2,3,4,5,6-HCH</u>										
α-HCH	28	32	34	-	-	3,3	33	41	34	37
β-HCH	134	165	180	-	-	4,1	139	156	151	148
γ-HCH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,7
δ-HCH	-	-	-	-	-	0,5	-	-	-	-
ε-HCH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pentaklorobenzen	5,9	9,0	10	4,4	5,8	23	24	23	16	19
Hekzaklorobenzen	5,8	10	11	10	11	12	15	21	25	18
Pentakloroanizol	1,6	1,8	2,9	2,0	1,1	1,2	3,0	6,5	3,4	6,0
Oktaklorostiren	-	-	0,4	-	-	-	-	-	-	-
<u>DDT'li Pestisitler</u>										
4,4'-DDT	6,6	7,4	8,6	4,5	2,6	0,6	5,7	16	21	16
4,4'-DDT	2,1	1,2	3,1	3,6	3,4	1,6	2,5	5,9	8,2	-
4,4'-DDD	22	34	46	1,4	2,1	1,0	54	114	82	55
2,4'-DDD	5,9	12	14	0,7	1,4	0,9	15	32	23	15
4,4'-DDE	10	15	17	6,1	5,4	4,6	15	30	37	31
2,4'-DDE	0	1,3	1,1	0,6	0,4	0,5	1,3	2,4	2,8	1,3
<u>Klordanlı Pestisitler</u>										
trans-Klordan	0,4	-	-	-	-	-	0,9	-	-	-
cis-Klordan	0,5	-	-	-	-	0,6	-	55	-	4,7
oksi-Klordan	-	-	-	-	-	-	1,9	-	-	2,0
Heptaklor	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
cis-Heptakloroepoksit	1,3	1,2	2,5	3,3	3,6	2,0	2,6	-	-	2,0
trans-Heptakloroepoksit	0,9	-	-	-	-	-	-	-	-	1,4
Aldrin	1,1	0,9	1,6	-	-	-	1,4	1,1	0,8	1,8
Dieldrin	6,2	9,1	11	4,3	8,1	5,2	8,5	17	8,4	16
Endrin	0,4	-	0,7	-	-	1,8	1,1	-	-	2,6
Endosülfan-I	39	171	283	134	177	111	8,3	116	12	12
Endosülfan-II	6,2	24	34	14	37	14	1,9	17	-	-
Endosülfan-sülfat	2,6	13	14	-	7,4	5,8	4,0	-	-	-
Metoksiklor	2,4	0,8	0,4	-	-	-	1,4	0,5	6,8	5,2
Mireks	0,1	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-
Toplam OKP	284	507	675	189	266	194	339	654	432	399

- : Ölçüm limitleri altında.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Atilla YILMAZ
Doğum Yeri ve Tarihi: Samsun / 03.11.1986
E-Posta: atillayilmaz@itu.edu.tr
Lisans: İTÜ Deniz Teknolojisi Mühendisliği

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

▪ **Yılmaz A.**, Karacık B., Barlas B., Okay O.S., Pfister G., Henkelmann B., Schramm K.W., 2013: Determination of Organic Pollutant Levels in Shipyards and Marina Waters by Passive Sampling. *24th International Symposium on Polycyclic Aromatic Compounds*, 8-12 Eylül, 2013, Oregon, A.B.D.