

**T.C.**  
**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**DOKTORA TEZİ**

**İNEBOLU VE BARTIN LİMANLARINDAKİ**  
**AĞIR METAL KİRLİLİĞİ**  
**BOYUTLARININ BELİRLENMESİ**  
**Kutalmış GÖKKUŞ**  
**Su Ürünleri Temel Bilimler Anabilim Dalı**  
Tezin Sunulduğu Tarih: **28/09/2015**

**Tez Danışmanı:**  
**Doç. Dr. Selçuk BERBER**

**ÇANAKKALE**

Kutalmış GÖKKUŞ tarafından Doç.Dr. Selçuk BERBER yönetiminde hazırlanan ve 28/09/2015 tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “İnebolu ve Bartın Limanlarındaki Ağır Metal Kirliliği Boyutlarının Belirlenmesi” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Su Ürünleri Temel Bilimler Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

**JÜRİ**

Doç. Dr. Selçuk BERBER

**Başkan**



Prof. Dr. Olcay HİSAR

**Üye**



Prof. Dr. Yusuf DİLGİN

**Üye**



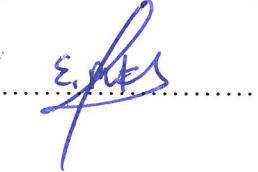
Prof. Dr. Mustafa TÜRKMEN

**Üye**



Yrd. Doç. Dr. Ekrem MUTLU

**Üye**



Prof. Dr. Levent GENÇ

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:.....

## İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

**Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.**

Kutalmış GÖKKUŞ

## TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleştirilmesinde, çalışmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen saygı değer danışman hocam Doç. Dr. Selçuk BERBER'e, Tez İzleme Komitesi hocalarım olan Prof. Dr. Olcay HİSAR'a, Prof. Dr. Yusuf DİLGİN'e, saha çalışmalarında verdiği ekipman desteği için Kastamonu Üniversitesi Rektörlüğüne, çalışmanın saha, laboratuvar ve istatistiksel analizleri için yardımlarını esirgemeyen değerli mesai arkadaşlarım Yrd. Doç. Dr. Nejdet GÜLTEPE, Mustafa KARGA, Zeynep GÖKKUŞ ve Osman Sabri KESBİÇ'e, dalgıç Ferhat YALGIN'a ve Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Öğretim Üyesi sayın Doç. Dr. Mevlüt AKÇURA'ya,

Bu çalışmayı, başladığım günden bu yana motivasyonumu sağlayan, inancımı ve gücümü artıran, çok kıymetli anneme, babama, kızkardeşime ve sevgili eşime teşekkürü borç bilirim.

Kutalmış GÖKKUŞ

Çanakkale, Eylül 2015

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Al	Alüminyum
As	Arsenik
Cd	Kadmiyum
Co	Kobalt
Cr	Krom
Cu	Bakır
Fe	Demir
Mn	Mangan
Ni	Nikel
Pb	Kurşun
Zn	Çinko
HNO <sub>3</sub>	Nitrik asit
HF	Hidroflorik asit
HCl	Hidroklorik asit
NO <sub>x</sub>	Azot oksit
SO <sub>x</sub>	Sülfür oksit
‰	Binde oranı
kg	Kilogram
g	Gram
mg	Miligram
µg	Mikrogram
l	Litre
nM	Nano Mol
pM	Piko Mol
°C	Santigrat derece
US EPA	United States Environmental Protection Agency
CSBTS	Çin Kalite ve Teknik Denetim Dairesi
SQGs	Sediment Kalite Yönetmelikleri
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
TBT	Tribütülin
PM	Partikül Madde
XOCs	Ksenobiyotik Organik Bileşikler

## ÖZET

### İNEBOLU VE BARTIN LİMANLARINDAKİ AĞIR METAL KİRLİLİĞİ BOYUTLARININ BELİRLENMESİ

Kutalmış GÖKKUŞ

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Temel Bilimler Anabilim Dalı Doktora Tezi

Danışman: Doç. Dr. Selçuk BERBER

28/09/2015, 127

Proje, Ağustos 2013 –2014 tarihleri arasında Karadeniz Bölgesinde bulunan İnebolu ve Bartın limanlarında yürütülmüştür. Her iki limanda belirlenen 6 ayrı istasyondan aylık olarak su ve sediment ile Ağustos ve Kasım 2013 tarihlerinde iki defa olacak şekilde midye örnekleri alınmıştır. Örnekler üzerinde 11 ağır metalin (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn) içeriklerine bakılmıştır. Bulgular, US EPA tarafından sediment ve deniz suyu için belirlenen değerlerle karşılaştırıldığında, sediment için Bartın limanının Ni açısından çok kirli ve Cr ve Cu bakımından orta derecede kirli ve İnebolu limanının ise Cu açısından çok kirli ve Cr ve Ni bakımından orta derecede kirli olduğu tespit edilmiştir. Her iki liman içinde deniz suyunda herhangi bir kirliliğe rastlanmamıştır. *Mytilus galloprovincialis* örnekleri için bulunan değerler ise Avrupa Komisyonu tarafından belirlenen midyeler için et kalite standartları ile karşılaştırıldıklarında As, Cd, Cu ve Zn açısından sınırın aşıldığı tespit edilmiştir. Limanların karşılaştırılması sonucunda ise, sediment için İnebolu limanından belirlenen Al, As, Co, Cu, Fe ve Zn miktarlarının önemli ölçüde Bartın limanından yüksek olurken, deniz suyu için Bartın limanında bulunan Al, Fe ve Mn yoğunluklarının İnebolu limanından yüksek olduğu tespit edilmiştir. Midye örnekleri için ise Bartın limanında belirlenen As ve Pb'un İnebolu limanından ve İnebolu limanında bulunan Co, Cu ve Fe'in Bartın limanından önemli derecede yüksek olduğu görülmüştür.

**Anahtar sözcükler:** Ağır metals, sediment, deniz suyu, *Mytilus galloprovincialis*, İnebolu Port, Bartın Port

## ABSTRACT

### ASSESSMENT OF HEAVY METAL POLLUTION IN INEBOLU AND BARTIN PORTS

Kutalmis GOKKUS

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Doctoral Dissertation in Basic Sciences

Advisor: Assist. Prof. Dr. Selçuk BERBER

28/09/2015, 127

Study was conducted in Inebolu and Bartın Ports located in Black Sea Region of Turkey between August 2013 and August 2014. We determined six stations for each port and gathered sediment, sea water, and *Mytilus galloprovincialis* samples monthly to measure some heavy metals (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn). When the results compared with US EPA Guidelines, Bartın (in terms of Ni), and Inebolu (in terms of Cu) ports were found to be very polluted. Additionally, Bartın and Inebolu ports had to be moderate pollution by Cr and Cu, and Cr and Ni, respectively. It was not run into any pollution for sea water in both ports. When the results of *Mytilus galloprovincialis* checked against the standard values of European Commission, it was determined As and Cd exceeded the standards, while Cu, Pb, and Zn did not surpass. When the results compared between the ports, Al, As, Co, Cu, Fe, and Zn values in sediments in Inebolu Port were found significantly higher than Bartın Port. On the other hand, Al, Fe, and Mn ratios of sea water in Bartın Port were determined importantly higher than Inebolu Port. From the aspect of *Mytilus galloprovincialis*, As and Pb values of Bartın Port were significantly higher than Inebolu Port, while an opposed situation was found for Co, Cu, and Fe concentrations. Consequently, shipyard, fishing vessels, and loading of Cu mine activities were determined the dominant pollutants in Inebolu Ports, while handling of Fe ingots, steels, and coal were the dominant for Bartın Port.

**Keywords:** Heavy metals, sediment, sea water, *Mytilus galloprovincialis*, Inebolu Port, Bartın Port

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa No

TEZ SINAV SONUÇ FORMU .....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI .....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	v
ÖZET .....	vi
ABSTRACT.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xi
BÖLÜM 1 – GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2 – ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	5
2.1. Sediment İle İlgili Yapılan Çalışmalar .....	5
2.2. Deniz Suyu Ve Tatlı Sular İle Yapılan Çalışmalar .....	12
2.3. Canlılar İle Yapılan Çalışmalar .....	15
BÖLÜM 3 – MATERYAL VE YÖNTEM .....	22
3.1. Çalışma Alanları .....	22
3.1.1. İnebolu limanı .....	22
3.1.2. Bartın limanı .....	24
3.2. Sediment Örnekleri .....	25
3.3. Deniz Suyu Örnekleri .....	28
3.4. <i>Mytilus galloprovincialis</i> Örnekleri .....	28
3.5. İstatistiksel Hesaplamalar .....	32
BÖLÜM 4 – ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	33
4.1. Limanlar .....	33
4.1.1. İnebolu limanı.....	33
4.1.1.1. Sediment.....	33
4.1.1.2. Deniz suyu.....	40
4.1.1.3. <i>Mytilus galloprovincialis</i> .....	44
4.1.2. Bartın limanı .....	46
4.1.2.1. Sediment.....	46
4.1.2.2. Deniz suyu.....	52
4.1.2.3. <i>Mytilus galloprovincialis</i> .....	56
4.2. Limanların Karşılaştırılması.....	56



4.2.1. Sediment .....	57
4.2.2. Deniz suyu .....	57
4.2.3. <i>Mytilus galloprovincialis</i> .....	58
4.3. Diğer Çalışmalar Ve Standartlarla Karşılaştırma .....	59
4.3.1. Sediment .....	59
4.3.2. Deniz suyu .....	65
4.3.3. Canlılar .....	67
4.4. Korelasyonlar .....	91
4.4.1. Ağır metaller arasındaki korelasyonlar.....	93
4.4.2. Sediment, deniz suyu ve <i>Mytilus galloprovincialis</i> arasındaki korelasyonlar .....	98
4.4.2.1. Sediment ve deniz suyu arasındaki korelasyonlar .....	98
4.4.2.2. Sediment ve <i>mytilus galloprovincialis</i> arasındaki korelasyonlar.....	99
4.4.2.3. Deniz suyu ve <i>Mytilus galloprovincialis</i> arasındaki korelasyonlar.....	100
BÖLÜM 5 – SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	104
KAYNAKLAR .....	109
ÖZGEÇMİŞ .....	I

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>Sayfa No</b>
Şekil 3.1. Araştırmanın yürütüldüğü çalışma alanları.....	22
Şekil 3.2. İnebolu limanı istasyonlar ve yerleşim planı .....	23
Şekil 3.3. Bartın limanı istasyonlar ve yerleşim planı .....	24
Şekil 3.4. Vinç yardımıyla Van Veen kepçesi kullanılarak sediment örneği alma.....	25
Şekil 3.5. Nansen şişesi ile alınan numunelerden görüntü.....	28
Şekil 3.6. Midye içeriklerinin çıkarılması.....	30

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 3.1.	Proje dönemi boyunca İnebolu ve Bartın limanlarında ölçülen fizikokimyasal parametrelerin ortalama miktarları.....	27
Çizelge 3.2.	Sediment örnekleri için US EPA 3051a standart metoduna göre yapılan çözündürme işlemi .....	26
Çizelge 3.3.	ICP-OES cihazının her bir metal için ölçüm yaptığı dalga boyları ve referans madde ölçüm değerleri .....	31
Çizelge 3.4.	İnebolu ve Bartın limanlarından elde edilen <i>Mytilus galloprovincialis</i> örneklerinin ortalama büyüklükleri.....	29
Çizelge 3.5.	<i>Mytilus galloprovincialis</i> örnekleri için US EPA 3052 standart metoduna göre yapılan çözündürme işlemi.....	31
Çizelge 4.1.	İnebolu limanından elde edilen sediment örneklerindeki istasyonlara göre ortalama ağır metal miktarları (mg/kg kuru ağırlık), (n = 11) .....	36
Çizelge 4.2.	İnebolu limanından elde edilen sediment örneklerindeki aylara göre ortalama ağır metal miktarları (mg/kg kuru ağırlık), (n = 6) .....	39
Çizelge 4.3.	İnebolu limanından elde edilen deniz suyu örneklerindeki istasyonlara göre ortalama ağır metal miktarları ( $\mu\text{g/l}$ ), (n = 11).....	42
Çizelge 4.4.	İnebolu limanından elde edilen deniz suyu örneklerindeki aylara göre ortalama ağır metal miktarları ( $\mu\text{g/l}$ ), (n = 6).....	44
Çizelge 4.5.	İnebolu limanından elde edilen <i>Mytilus galloprovincialis</i> örneklerinde bulunan ortalama ağır metal miktarları, mg/kg kuru ağırlık .....	45
Çizelge 4.6.	Bartın limanından elde edilen sediment örneklerindeki istasyonlara göre ortalama ağır metal miktarları (mg/kg kuru ağırlık), (n = 11) .....	48
Çizelge 4.7.	Bartın limanından elde edilen sediment örneklerindeki aylara göre ortalama ağır metal miktarları (mg/kg kuru ağırlık), (n = 6) .....	51
Çizelge 4.8.	Bartın limanından elde edilen deniz suyu örneklerindeki ağır metallerin istasyonlara göre ortalama miktarları ( $\mu\text{g/l}$ ), (n = 11) .....	53
Çizelge 4.9.	Bartın limanından elde edilen deniz suyu örneklerindeki aylara göre ortalama ağır metal miktarları ( $\mu\text{g/l}$ ), (n = 6).....	55
Çizelge 4.10.	Bartın limanından elde edilen <i>Mytilus galloprovincialis</i> örneklerinde bulunan ortalama ağır metal miktarları.....	56

Çizelge 4.11. İnebolu ve Bartın limanları sediment örneklerinin karşılaştırılması, mg/kg kuru ağırlık.....	57
Çizelge 4.12. İnebolu ve Bartın limanları deniz suyu örneklerinin karşılaştırılması, µg/l.....	58
Çizelge 4.13. İnebolu ve Bartın limanları midye örneklerinin karşılaştırılması, mg/kg kuru ağırlık.....	59
Çizelge 4.14. Dünyanın farklı bölgelerinden elde edilen sediment örneklerindeki ağır metal yoğunlukları ve standartlarla karşılaştırılması, mg/kg.....	64
Çizelge 4.15. Dünyanın farklı bölgelerinden elde edilen deniz suyu örneklerindeki ağır metal yoğunlukları ve standartlarla karşılaştırılması, mg/l.....	66
Çizelge 4.16. Dünyanın farklı bölgelerinden elde edilen canlı örneklerindeki ağır metal yoğunluklarıyla karşılaştırılması, mg/kg .....	72
Çizelge 4.17. İnebolu Limanında bulunan ortalama ağır metal miktarları .....	92
Çizelge 4.18. Bartın Limanında bulunan ortalama ağır metal miktarları.....	98
Çizelge 4.19. Bartın limanından alınan midye örneklerinde bulunan ağır metaller arasındaki ilişkiler .....	94
Çizelge 4.20. Bartın limanından alınan deniz suyu örneklerinde bulunan ağır metaller arasındaki ilişkiler .....	95
Çizelge 4.21. Bartın limanından alınan sediment örneklerinde bulunan ağır metaller arasındaki ilişkiler .....	96
Çizelge 4.22. İnebolu limanından alınan midye örneklerinde bulunan ağır metaller arasındaki ilişkiler .....	97
Çizelge 4.23. İnebolu limanından alınan deniz suyu örneklerinde bulunan ağır metaller arasındaki ilişkiler .....	97
Çizelge 4.24. İnebolu limanından alınan sediment örneklerinde bulunan ağır metaller arasındaki ilişkiler .....	98
Çizelge 4.25. İnebolu ve Bartın limanlarındaki sediment ve deniz suyu örnekleri arasındaki ilişkiler .....	99
Çizelge 4.26. İnebolu ve Bartın limanlarındaki sediment ve <i>Mytilus galloprovincialis</i> örnekleri arasındaki ilişkiler .....	100
Çizelge 4.27. İnebolu ve Bartın limanlarındaki deniz suyu ve <i>Mytilus galloprovincialis</i> örnekleri arasındaki ilişkiler .....	101

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Yük taşımacılığında kullanılan en ekonomik araçlar olması nedeniyle gemiler, her zaman en çok tercih edilen taşıma araçları olmuştur. Örneğin, 1800'lü yıllarda iki personel ve sekiz atla idare edilen atlı araba ile 4 tonluk yük Londra'dan Edinburgh'a (yaklaşık 650 km) üç haftada götürülürken aynı dönemde 6 ya da 8 personelli bir gemi ile aynı mesafe ve sürede 200 ton yük taşınabilmekteydi (Stopford, 2009). Bu nedenle uluslararası lojistikte yük ve eşya taşımacılığında yararlanılan temel lojistik aracı deniz araçlarıdır. Deniz yolu ile yapılan taşımacılık demiryoluna göre 3.5, karayoluna göre 7 ve havayoluna göre 22 kat daha ucuz olması nedeniyle dünyada ticaretin yaklaşık olarak % 80'i ve ülkemizde ise % 90'ına yakını denizyoluyla yapılmaktadır (Şengel, 2012). Denizyolu taşımacılığının temel elemanlarını ise deniz araçları (tanker, kuru yük gemileri vb.) ve limanlar oluşturmaktadır.

Doğaner (1991) limanı; "deniz, göl kıyısı veya akarsu ağzlarında, gemilerin girebilmesi için yeterli derinliğe sahip, doğal veya mendirek ve dalgakıranla olumsuz hava şartlarından korunmuş, fırtınalı havalarda deniz taşıtlarının barındığı, denizyoluyla gelen yük ve yolcuların diğer ulaşım hatlarına veya bu ulaşım hatlarından deniz ulaşım hatlarına aktarılması için gerekli tesislere sahip su ve buna bağlı kara alanı" olarak tanımlamıştır.

Limanlar sahip oldukları iş hacimleriyle buldukları bölgeler için hayati öneme sahiptirler. Yük taşımacılığındaki önemleri nedeniyle kuruldukları bölgelerin gelişmelerini sağlamaktadırlar. Dolayısıyla limanların buldukları bölgelerde şehirleşme ve sanayileşme hızla artar. Örneğin, Busan şehrini Güney Kore'nin en büyük ikinci şehri olmasını sağlayan dünyanın en büyük üçüncü limanına sahip olmasıdır. Limanda 1997 yılında yıllık ortalama 59 milyon ton yük ithal ve 47 milyon ton yük ihraç edilirken bu rakamlar 2008 yılında sırasıyla % 337 ve % 259 artışla 199 ve 122 milyon tona çıkmıştır (Braathen, 2011). Benzer şekilde ülkemizdeki gelişmiş şehirlere baktığımızda hepsinde bir liman olduğu görülmektedir. Bu alanlarda insan faaliyetlerindeki artış nedeniyle de hava, su, toprak ve gürültü kirliliği gibi çevresel sorunlar ortaya çıkmakta veya mevcut sorunların boyutu artmaktadır. Sayısız kaynaktan ortaya çıkan bu sorunlardan bir tanesi de insan dâhil her türlü ekosistemi doğrudan ve/veya dolaylı yollardan olumsuz yönde etkileyen ağır metallerdir.

Ağır metaller, yaygın olarak yoğunluğu 5 g/cm<sup>3</sup>'ten fazla olan elementler olarak tanımlanırlar (Jarup, 2003). Biyolojik olarak bozunmayıp metabolizma içerisinde birikerek canlılara ani veya uzun sürelerde zararlar verebilmektedirler (Sivaperumal ve ark., 2007).

Örneğin, Kadmiyum (Cd), balıklarda solungaç yapısının değişmesine, sinirsel faaliyetlerin bozulmasına, nefrotoksisiteye ve büyümenin engellenmesine neden olmaktadır (Wu ve ark., 2006). Cıva (Hg) ise balık kaslarında metil cıva olarak bulunur ve özellikle gelişim döneminde böbrekler ve merkezi sinir sistemini olumsuz yönde etkiler (Soliman, 2006). Ağır metallere maruz kalmış balıkların besin zincirinin en üst halkasında yer alan insanlar tarafından tüketilmesiyle insanlar da bu kirlilikten doğrudan veya dolaylı olarak etkilenebilmektedir. Örneğin, Japonya'da 1955 yılında Fugawa'da maden işletmesinden yapılan deşarjlar sonucu ortaya çıkan Italta Felaketi Cd ile kirlenen çeltik, balık ve çift kabuklu yumuşakçaların tüketilmesiyle sonuçlanmıştır (Chen ve Chen, 2001). Yine 1956 yılında Japonya Minamata'da Chisso Şirketinin bünyesinde faaliyet gösteren kimyasal madde üretim tesisinden metil cıvalı atıkların alıcı ortamlara deşarj edilmesi sonucu bölgedeki insanlar dâhil bütün canlılar ciddi anlamda etkilenmiştir. Sonuçta Minamata hastalığı ortaya çıkmıştır (Harada, 1995).

Ağır metaller önemli zehir etkiye sahip kirleticilerdir. Metaller biyosfere; volkan faaliyetleri, kayaların aşınmaları ve erozyon gibi doğal olayların yanında madencilik, petrolün yanması, evsel ve sanayi atıksuları ve tarımsal faaliyetler gibi sayısız insan faaliyetleriyle de salınmaktadır. İnsan kökenli kirleticiler doğal olaylarla gerçekleşen kirlenmeye nazaran çok daha büyük boyuttadır. Örneğin; doğal olaylar sonucu biyosfere yıllık ortalama 26.000 ton Ni, 19.000 ton Pb ve 4.000 ton Zn salınımı olurken, antropojenik faaliyetler sonucu bu değerler sırasıyla 47.000, 450.000 ve 320.000 ton olmaktadır (Braathen, 2011). Açık bir şekilde görüleceği üzere kentsel, evsel ve sanayilerden havaya, toprağa ve su kaynaklarına olan salınımlar/deşarjlar bu kirlilik türünü ciddi anlamda artırmış ve halen artırmaya da devam etmektedir.

Denizlerde görülen ağır metal kirliliğinin iki ana kaynağı nehirler ve atmosferdir (Valavanidis ve Vlachogianni, 2010). İlk olarak, fosil yakıtların yanmasıyla atmosfere karışan ağır metaller limanlar için önem arz etmektedir. Çünkü petrol, geniş ölçüde düşük ve yüksek ağırlıklı hidrokarbonları içermektedir. Bunlar doymuş ve dallanmış alkanlar, alkenler, homo ve hetero siklik gibi naftenler, ağır metal bileşikleri, azot, oksijen ve sülfür gibi hetero atomlarında içinde bulunduğu aromatiklerdir. Ham petrol ağır metal içermektedir ve bunlar profirin olarak bilinen pirolik yapılardadır (Csuros ve Csuros, 2002). Dolayısıyla petrolün kullanımı ve kalitesi ağır metal kirliliği açısından büyük önem arz etmektedir. Gemilerde kullanılan yakıtın yaklaşık olarak % 80'inin ağır yakıt olması ve bu yakıt nedeniyle dünyadaki NO<sub>x</sub> salınımlarındaki % 10-15 artışın gemilerden kaynaklandığı düşünüldüğünde (Braathen, 2011), bu yakıtlardan kaynaklı olarak ciddi

miktarlarda ağır metal atmosfere karışmakta ve bu metaller de atmosfer basıncı altında gaz değişimiyle denizlere geçmektedir. İkinci olarak, nehirlerle oluşan kirliliğin taşınarak denizlere ulaşmasıdır. Limanların olduğu bölgelerde şehirleşme ve sanayinin gelişmiş olması, buralardan kaynaklanan evsel ve sanayi kökenli atıksuların doğrudan ve/veya dolaylı olarak nehirlerle bırakılması sonucu ağır metalleri de içeren ciddi miktarlardaki kirlilik liman bölgelerine ulaşarak bu alanlardaki kirlilik yükünü ciddi şekilde artırmaktadır (Irvine ve Birch, 1998; Bining ve Baird, 2001). Nitekim hem İnebolu hem de Bartın'da liman bölgesine ulaşan iki nehir vardır ve her iki bölgede de arıtma tesisi yoktur. Dolayısıyla oluşan atıklar hiçbir şekilde arıtma işlemine tabi tutulmadan doğrudan nehirler yoluyla liman bölgelerine ulaşmaktadır. Böylelikle kirlilik yükü artmaktadır.

Bunlara ek olarak ağır metal kirliliği açısından (diğer kirleticiler gibi) bölgesel farklılıklarda çok önemlidir. Örneğin, birçok ülkenin kıyı sınırı bulunan Karadeniz dünyadaki en büyük iç sulardan biridir. Karadeniz'de balıkçılık ve su kültürü çok önemli olmasına rağmen sayısız farklı kaynaktan çok büyük miktarlarda kirletici almaktadır. Örneğin, Karadeniz'e yıllık ortalama 4500 ton Pb ulaşmaktadır ve bunun 42 tonu madenler ve 18 tonu evsel ve endüstriyel atıklar olmak üzere 60 tonu Türkiye'den kaynaklanmaktadır (Ünsal, 2001). Karadeniz'deki kirletici kaynakların çok değişik ve fazla olması nedeniyle ağır metal kirliliğinin tespiti amacıyla bölgede su, sediment ve sucul canlıları kapsayan birçok çalışma yapılmıştır (Shulkin ve Kavun, 1995; Secrieru ve Secrieru, 2002; Woitke ve ark., 2003; Das ve ark., 2004; Jorgensen ve ark., 2004; Uluözlü ve ark., 2007; Nisbet ve ark., 2010; Sur ve ark., 2012). Özetle, Karadeniz için nehirler, sanayi kuruluşları ve madenler potansiyel kirletici kaynaklarıken, Hindistan'ın Cambay Körfezi'nde ise kirlilik gemi söküm tesislerinden kaynaklanmaktadır (Reddy ve ark., 2004).

Uluslararası lojistikte yük ve eşya taşımacılığında yararlanılan temel lojistik aracı Ro-ro, kuru yük gemileri ve tankerler gibi deniz lojistik araçlarıdır (Küçük, 2012). Tek seferde fazla miktarda yük taşınabilmesi ile karayolu, havayolu ve tren yolu gibi taşımacılık usullerine nazaran daha ekonomik olması nedeniyle dünyadaki yük taşımacılığının % 80'ini gemilerle yapılmaktadır. Gemilerin yük taşımacılığında tercih edilmesi ile doğru orantılı olarak limanların gelişmesine imkân sağlarken, çevre açısından da limanları önemli unsurlar haline getirmiştir. Limanlardaki liman içi faaliyetler, gemilerin limana yanaşması, yükün boşaltılması, yüklenmesi ile intermodal taşımacılık faaliyetleri sonucu çevre üzerinde görülecek olumsuz etkilere ek olarak sınıtine suları, koruyucu boyalar, tankların yıkanması, düşük kaliteli yakıtların kullanımı ve kazalar

gemilerden kaynaklanan önemli kirletici unsurlardır. Ayrıca denizlerdeki ağır metal kirliliğinin en önemli iki kaynağının atmosferdeki ağır metaller ve nehirler (Valavanidis ve Vlachogianni, 2010) olduğu göz önünde bulundurulduğunda gemilerde kullanılan düşük kaliteli yakıtlar da önemli kirletici kaynakları olmaktadır. Tahminlere göre gemcilik sektöründe kullanılan yakıtın % 80'i düşük ve % 20'si rafine edilmiş yakıttan oluşmaktadır (Braathen, 2011). Bu sebeple egzoz gazı emisyonu gemilerden kaynaklanan en ciddi sorunlardan biridir.

Limanlar hem deniz taşımacılığının hem de diğer taşımacılık türlerinin kesişim noktasıdır. Aynı zamanda limanlarda farklı tiplerde yükler elleçlenir. Bu gibi nedenlerden dolayı limanlar ağır metal kirliliği için önemli kaynaklardan birisidir. Bu yüzden bu alanlar ağır metal kirliliğinin tespiti açısından birçok çalışmaya konu olmuştur (Birch ve Taylor, 1999; Owen ve Sandhu, 2000; Tanner ve ark., 2000; Soto-Jimenez ve Paez-Osuna, 2001; Muniz ve ark., 2004; Guevara-Riba ve ark., 2004; Adamo ve ark., 2005). Bu nedenle çalışmada Orta ve Batı Karadeniz sahilleri boyunca uzanan İnebolu ve Bartın limanlarındaki ağır metal kirliliği boyutlarının tespiti amaçlanmıştır. Diğer taraftan sedimentte bulunan ağır metal kirliliği bölgeye olan ağır metal girişleri hakkında tarihsel bilgi de vermektedir (Boran ve Altınok, 2010). Bu açıdan çalışma kapsamında İnebolu ve Bartın limanlarından alınan sediment örneklerindeki ağır metal kirliliğinin tespiti ile muhtemel kirlilik kaynakları belirlenmiş ve kirliliğe karşı alınması gereken tedbirler ortaya konmaya çalışılmıştır. Bu amaçla her limandan bir yıl boyunca aylık olarak su, sediment ve midye örnekleri uygun donanımlarla alındıktan sonra laboratuvarda analiz edilmiştir. Böylelikle limanlardaki mevcut metal kirlilik yükleri ayrıntılı şekilde ortaya konarak modellenebilmiştir.



## BÖLÜM 2

### ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Ağır metal kirliliği ile ilgili limanlarında içerisinde yer aldığı ülkemizde ve dünyanın çeşitli bölgelerinde birçok çalışma yapılmıştır. Aşağıda konuyla ilgili olarak yapılan bu çalışmalardan bir kısmı özetlenmiştir.

#### 2.1. Sediment İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Bu kısımda dünyanın çeşitli bölgelerinde ağır metal kirliliği boyutlarını tespit etmek için yapılmış araştırma sonuçlarına yer verilmiştir;

Abdollahi ve ark. (2013) İran'ın en büyük ticari limanı olan İmam Humeyni Limanı'nda belirledikleri 5 istasyondan 2010 yılının Ocak ayında Van Veen kepçesiyle aldıkları sediment örneklerinde çeşitli ağır metallerin (Al, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, V ve Zn) miktarlarını incelemiştir. Limanda, İmam Humeyni Petrokimya fabrikası, Razi Petrokimya Fabrikası, Farabi Petrokimya Fabrikası ve Petrokimya Özel Ekonomik Bölgesi bulunmaktadır. Aynı zamanda farklı tip yüklerde elleçlenmektedir. Analizler sonucunda Hg için 0.5-2.73 µg/g, Pb için 5.6-8.14 µg/g, Cu için 12.9-18.33 µg/g, V için 30.6-32.5 µg/g, Ni için 54-58.3 µg/g, Zn için 40.3-59.6 µg/g, Mn için 316.6-325.6 µg/g Fe için 21833-31400 µg/g ve Al için 30333-30966 µg/g değerlerini bulmuşlardır. En yüksek ağır metal miktarlarını birinci istasyonda tespit etmişlerdir. Ayrıca ağır metalleri birbirleriyle kıyasladıklarında, Al > Fe > Mn > Zn > Ni > V > Cu > Pb > Hg sonucunu elde etmişlerdir. Bulguları uluslararası sediment kalite kriterleri ile karşılaştırdıklarında Hg, Ni, Mn, Fe ve V gibi metallerin yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Bunun nedeninin ise liman içerisinde bulunan petrokimya fabrikaları, gemi tamir ve bakım atölyeleri (özellikle gemilerin boyanmaları esnasında kullanılan boyalardan kaynaklı) ve evsel ile sanayi atıksularının deşarj edilmesi olduğunu belirtmişlerdir.

Qiao ve ark. (2013) Çin'de 500 milyondan fazla insanın yaşadığı Guangdong bölgesinin doğusunda Shantou Özel Ekonomik Bölgesi'nin bulunduğu Shantou Körfezi'nde belirledikleri 14 istasyondan Haziran ve Aralık 2009 tarihlerinde van Veen kepçesi kullanarak sediment örneği almışlardır. Örneklerdeki Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, Fe ve Al miktarlarına bakarak sediment içeriğindeki metal dağılımlarını açıklamayı, muhtemel metal kaynaklarını belirlemeyi ve sediment kalitesini değerlendirmek için jeobirikim indeksi ve artış faktörünü (EF) kullanmışlardır. En yüksek ve en düşük Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, Fe ve Al yoğunluklarını sırasıyla 1.74 ve 0.31 mg/kg, 74.19 ve 35.98

mg/kg, 79.24 ve 24.43 mg/kg, 809.87 ve 428.45 mg/kg, 31.51 ve 16.91 mg/kg, 64.82 ve 35.59 mg/kg, 246.51 ve 84.91 mg/kg, 3.93 ve 2.93 mg/kg ve 9.28 ve 5.25 mg/kg olarak bulunmuşlardır. Ortalama EF değerlerini ise Cd (3.02)>Pb (2.92)>Cu (1.40)>Zn (1.06)>Fe (0.93)>Mn (0.80)>Cr (0.69)>Ni (0.44) olarak tespit etmişlerdir. Özellikle nehir girdisinin yoğun olduğu ilk dört istasyon, liman ve tersanenin bulunduğu 5 ve 6ncı istasyonlarda ağır metal kirliliği yüksek çıkmıştır. Liman bölgesinde gerçekleştirilen sökme, raspalama, boyama, bakım onarım ve yüklerin elleçlenmesi gibi işlemlerin kirlilik yükünü artırmış olabileceğini düşünmüşlerdir. Diğer taraftan Shantou Körfezi'ndeki ağır metallere göre jeobirikim değerleri Pb > Cd > Cu > Zn > Mn > Cr > Ni ve istasyonlara göre 1 > 2 > 5 > 3 > 6 > 10 > 7 > 11 > 8 > 4 > 14 > 7 > 9 > 12 > 13 olarak sıralanmıştır. Bulgular diğer bölgelerdeki sonuçlara göre düşük bulunmuştur. Çin Kalite ve Teknik Denetim Dairesi (CSBTS) tarafından yayınlanan sediment kalite standartlarına göre ise Cr, Cu, Pb ve Zn birinci derece ve Cd ve Cu ise ikinci derece standartlara uyduğunu gözlemlemişlerdir.

Wang ve ark. (2013) Güney Çin denizinde yer alan Zhelin Körfezinde belirledikleri 11 istasyondan sediment örnekleri toplamışlardır. Topladıkları sedimentlerde çeşitli ağır metallere (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb ve Zn) bakmışlardır. Böylelikle bölgede yoğun şekilde bulunan deniz kültürü çiftlikleri ve insan faaliyetlerinin etkilerini ve insan kaynaklı metal girdisinin tahmini miktarını incelemeyi amaçlamışlardır. Bunun için “Zenginleştirme Faktörü (EF)”, “Kirlilik Yükü İndeksi (PLI)”, “Jeokümüülasyon İndeksi ( $I_{geo}$ )” ve “Sediment Kalite Kriterleri (SQGs)” kullanmışlardır. İncelenen istasyonlarda ortalama metal yoğunluklarını As için 1.33-9.56 mg/kg, Cd için 0.009-0.10 mg/kg, Co için 3.79-10.2 mg/kg, Cr için 8.21-27.2 mg/kg, Cu için 5.40-36.4 mg/kg, Fe için 13621-35254 mg/kg, Hg için 0.033-0.072 mg/kg, Mn için 252-1690 mg/kg, Ni için 3.9-15.3 mg/kg, Pb için 17.3-104 mg/kg ve Zn için 29.6-91.6 mg/kg olarak ölçmüşlerdir. Bulguların, Sediment Kalite Yönetmelikleri'nde (SQGs) belirtilen değerlerin çok altında olduğunu tespit etmişler ve bunun da ilk olarak bölgeye nehir girdisinin çok az olmasına, ikinci olarak da Çin'in diğer bölgelerine nazaran çok daha az sanayi ve nüfus yoğunluğuna sahip olduğu gerekçesine bağlamışlardır.

Buruaem ve ark. (2012) Brezilya'da bulunan Mucuripe, Pecem ve Santos limanlarında belirledikleri 20 istasyondan Ağustos 2007, Ekim 2007 ve Ocak 2008 tarihlerinde sediment numuneleri alarak geniş bir deniz ekosistemini incelemişlerdir. Bu amaçla Al, Fe, Hg, Cd, Cu, Ni, Pb ve Zn seviyelerini araştırmışlar ve jeobirikim indeksi ile artış faktörünü de değerlendirmeye katarak bölgedeki kirlilik hakkında daha ayrıntılı araştırma yapmışlardır. Ortalama ağır metal miktarlarını Mucuripe limanı için sırasıyla

1.75, 1.38, 0.04, 0.88, 25.41, 8.48, 14.11, 3.34 ve 310.39 µg/g, Pecem için 2.90, 2.09, 0.04, 0.94, 42.25, 13.12, 0 ve 463.91 µg/g ve Santos için 2.66, 2.40, 0.26, 0, 32.26, 16.18, 14.17, 12.34 ve 787.20 µg/g olarak tespit etmişlerdir. Jeobirikim indeksi için yapılan hesaplamalarda Mucuripe ve Pecem limanlarında Fe ve Pb seviye 1 (kirli değil), Ni seviye 2 (orta-alt derece), Hg ve Cr seviye 3 (orta derece), Cu seviye 4 (orta-üst derece) ve Zn seviye 6 (aşırı derece) bulunurken, Al için Mucuripe’de seviye 2 ve Pecem’de ise seviye 3 bulunmuştur. Santos limanında ise Fe, Cr ve Pb seviye 1, Al, Cr ve Ni seviye 2, Cd ve Hg seviye 3 ve Zn seviye 5 olarak tespit etmişlerdir. Mucuripe ve Pecem’de artış faktörüne göre ağır metallerin Zn > Cd > Cu > Hg > Cr > Al > Ni > Fe > Pb ve Santos’da ise Zn > Cd > Hg > Cu > Cr > Al > Ni > Fe > Pb şeklinde sıralandığını gözlemlemişlerdir. Bu sonuçlara ulaşılmasında ise mendirek yapımı ve esnasında sedimentin taşınması, atıkların deşarjı, petrol ve yan ürünlerinin atılması, gemilerde kullanılan zehirli boya bileşiklerinin ekosisteme karışması ile balast ve sintine sularının denize atılmasının etkilemiş olabileceğini vurgulamışlardır.

Sur ve ark. (2012) Karadeniz Bölgesi sahil şeridinde belirledikleri 26 istasyondan 2010 yılının sonbaharında Van Veen kepçesi kullanarak aldıkları sediment örneklerinde Al, Cd, Cu, Pb, Hg ve V’nin miktarlarına bakarak Karadeniz için genel bir kirlilik değerlendirmesi yapmışlardır. Değerlendirmeyi yaparken istasyonlar için “*Kirlilik Derecesi*”, ağır metaller için “*Kirlilik Faktörü*” parametrelerini kullanmışlardır. Sonuçta Al’un 14.52-2.30 µg/g, Cd’un 1.04-0.03 µg/g, Cu’nun 407.93-2.87 µg/g, Pb’un 79.78-2.51 µg/g, Hg’nin 2.86-0.47 µg/g ve V’un 1215.81-10.82 µg/g arasında değiştiğini bulmuşlardır. Bunların yanında yaptıkları korelasyon hesaplamasında önemli bir ilişki bulamamışlardır. “*Kirlilik Derecesi*” ve “*Kirlilik Faktörü*”ne göre yaptıkları değerlendirmede: i) Çok yüksek derece kirlilik; Yeşilirmak istasyonunda V ve Cu’dan kaynaklı olarak kirlilik derecesi çok yüksek çıkmıştır. Büyük miktarda Hg ve Pb, orta derecede Cd ve düşük miktarda Al tespit edilmiştir. ii) Yüksek derece kirlilik; bu kategoriye giren bütün istasyonların Doğu Karadeniz Bölümü’nde yer almış ve bu duruma da Giresun istasyonunda Hg ve diğer istasyonlarda V miktarı neden olmuştur. iii) Orta derece kirlilik; bu grupta ise Araklı diğer bütün istasyonlardan daha kirli bulunmuştur. Kızılırmak, Cide ve Terkos istasyonlarında ise Hg baskın olmuştur. iv) Düşük derece kirlilik; bu gruba sadece Şile girmiştir. Bu sonuçların elde edilmesinde ise bölgede faaliyet gösteren demir-çelik fabrikası, gübre fabrikası, endüstriyel kimyasallar, yiyecekler, tekstil, sigara ve çay fabrikaları, çimento ve deri kuruluşları ve silah fabrikalarının yanında petrol rafinerileri, boru sistemleri ve madenlerin etkili olmuş olabileceğini ileri sürmüşlerdir.

Ergül ve ark. (2008) Karadeniz Bölgesi'nin Doğu Karadeniz Bölümünde yer alan Trabzon ilinde belirledikleri istasyonlardan mevsimsel olarak sediment örnekleri almışlardır. Örneklerdeki Cd, Cu, Cr, Co, Ni, Zn, Fe, Mn, Pb, As ve Sb miktarlarını inceleyerek kirlilik varsa muhtemel kaynaklarını tespit etmeye çalışmışlardır. Sonuçta ağır metal seviyelerini sırasıyla 0.23-1.20, 16.08-60.03, 38.33-74.09, 16.47-20.01, 4.39-24.53, 133-175, 4.50-4.87, 430.3-1096.4, 8.88-47.11, 5.70-23.50 ve 0.45-0.86 µg/g aralıklarında değiştiklerini belirlemişlerdir. Trabzon Doğu Karadeniz bölümündeki en büyük şehirlerden bir tanesidir. Bölgede bazı sanayi kuruluşları olsa da, esas itibariyle kirliliğin tarımsal alanlarda kullanılan ilaçlar, gübreler ve deniz araçlarından kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Ruilian ve ark. (2008) Çin'de bulunan Quanzhou Körfezi'nde tespit ettikleri 13 istasyondan Van Veen kepçesi kullanarak Aralık 2006'da sediment numunesi almışlardır. Örneklerde ağır metal (Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, Ni, Hg ve As) miktarları ile tane büyüklüğünün birikim üzerindeki etkisini görebilmek için % Toplam Organik Karbon (TOK) ve kum oranlarını da incelemişlerdir. Aynı zamanda jeobirikim testi uygulayarak ta geçmişten çalışma dönemine kadar olan değişim ve kirliliğin hangi boyutta olduğunu belirlemeyi amaçlamışlardır. Bakır, Zn, Pb, Cd, Cr, Ni, Hg ve As miktarlarının sırasıyla 24.8-119.7, 105.5-241.9, 34.3-100.9, 0.28-0.89, 51.1-121.7, 16.1-45.7, 0.17-0.74 ve 17.7-30.2 mg/kg aralıklarında değiştiğini belirlemişlerdir. Sonuçların diğer bölgelerde yapılmış araştırmalardan bir takım farklılıklar gösterdiklerini tespit etmişlerdir. Örneğin, Çin'de Xiamen Körfezi ve Pearl nehri deltasında bulunan değerlerden oldukça yüksek çıkarken, New York, Bremen ve İzmir limanlarından düşük çıkmıştır. Çin Kalite ve Teknik Denetim Dairesi (CSBTS) tarafından yayınlanan sediment kalite kıstaslarına göre değerler tehlikede olan türlerin korunması için belirlenen standartlardan yüksek ancak genel sanayi kullanımı ve sahil turizmi gibi yerler için belirlenen ikinci derece standartlar düzeyinde olduğunu tespit etmişlerdir. Jeobirikim hesaplamaları sonucu ortalama  $I_{geo}$  değerlerinin ağır metaller için  $Cd > As > Cu > Ni > Hg > Pb > Cr > Zn$  ve istasyonlar için  $5 > 13 > 4 > 6 > 3 > 7 > 2 > 8 > 9 > 10 > 12 > 1 > 11$  şeklinde sıralandığını tespit etmişlerdir. Buna göre istasyon 5 aşırı kirli bir görüntü sergilemiş bunun ise bölgedeki aşırı sanayi ve gemi trafiğinden kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Chen ve ark. (2007) Tayvan'ın en büyük sanayisi ve limanına sahip Kaohsiung şehrinin liman bölgesinde belirledikleri 6 istasyondan 2002-2005 yılları arasında sediment örnekleri almışlardır. Sediment içeriğinde kil, silt, kum, su miktarı, organik madde, toplam azot, toplam fosfor, toplam gres ve ağır metallere (Al, Hg, Pb, Cd, Cr, Cu ve Zn) bakarak sediment kalite değerlendirmesi ve kirliliği önlemeye karşı yeni yolların bulunmasını

amaçlamışlardır. İstasyonlara göre Al, Hg, Pb, Cd, Cr, Cu ve Zn yoğunluklarının sırasıyla ortalama 3.70-5.32 mg/kg, 0.46-3.41 mg/kg, 15.8-89.4 mg/kg, 0.18-2.22 mg/kg, 15.5-542.6 mg/kg, 15.8-226.0 mg/kg ve 108-596 mg/kg arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Zn ve Pb haricinde sonuçların diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında, metal yoğunluklarının yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Sonuçların yüksek çıkmasının zaten beklenen bir durum olduğunu, çünkü şehirde 1,5 milyondan fazla insanın yaşamakta olduğunu ve 1987 yılına kadar arıtma tesisi olmadan atıkların doğrudan nehir ve denizlere deşarj edilmiş olup bu tarihten sonra arıtma tesisi yapılmış olmasına rağmen hala atıkların % 70'den fazlasının arıtılmadan nehir ve denize boşaltılmakta olduğunu ifade etmişlerdir. Bu atıklar içerisinde bölgede faaliyet gösteren çeşitli sanayi kuruluşlarından (kimyasal üretim fabrikası, boya sanayi, metal işleme fabrikası, elektronik sanayi, kâğıt fabrikası, motor fabrikası ve dökümevleri) gelen atıklarda bulunmaktadır.

Zhang ve ark. (2007) Çin'in güneydoğusunda bulunan içerisinde Xiamen Özel Ekonomik Bölgesi ve Dongdu Ticari Limanı'nı barındıran Xiamen Körfezi'nde belirledikleri 10 istasyondan sediment örnekleri alarak ağır metallerin (Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Cr ve Fe) birikimini incelemişlerdir. Ağır metal yoğunluklarının Cu için 19-97 mg/kg, Pb için 45-60 mg/kg, Zn için 65-223 mg/kg, Cd için 0.11-1.01 mg/kg, Cr için 37-134 mg/kg, Ni için 25-65 mg/kg ve Fe için % 3.08-4.81 aralıklarında değiştiklerini tespit etmişlerdir. En yüksek sonuçlara X5, Y2, X3 ve X4 istasyonlarında rastlamışlardır. X5 istasyonu Xinlin Sanayi Bölgesi atıksu arıtma tesisinin olduğu bölge, Y2 ise yine çevresinde çeşitli sanayi kuruluşlarının bulunduğu yapay bir haliç, X3 ve X4 istasyonları ise Dongdu Limanında yer almaktadır. Sonuçların bu istasyonlarda yüksek çıkmasının en önemli nedenlerinin bahsi geçen insan faaliyetleri olabileceğini vurgulamışlardır. Çalışmada aynı zamanda kirliliğin doğal veya insan kökenli olup olmadığını tespit etmek için "Artış Faktörü" nü de hesaplamışlardır. Sonuçta sadece Pb için kirliliğin insan kökenli olduğunu gözlemlemişlerdir. Yapılan jeobirikim indeksi değerlendirmesine göre kirlilik orta dereceli bulunmuştur.

Muniz ve ark. (2004) Uruguay'da bulunan Montevideo liman bölgesinde tespit ettikleri 8 istasyondan aldıkları sediment örneklerinde ağır metal ve petrol kökenli hidrokarbonların miktarlarını tespit ederek bölgenin kirlilik boyutlarını değerlendirmişlerdir. Bölgede önemli bir liman ve ülkenin en büyük sanayi bölgesi bulunmaktadır. Araştırma bulgularına göre ortalama Pb için 85 µg/g, Zn için 312 µg/g, Cu için 89 µg/g, Cr için 162 µg/g, Hg için 0.63 µg/g, Ni için 30 µg/g ve Ag için 1.2 µg/g değerlerini bulmuşlardır. Ağır metallere Ni ve Ag hariç diğerleri için yüksek derece

kirlilik, Ni ve Ag bakımından orta dereceli kirlilik olduğunu gözlemlemişlerdir. Her metal için ayrı kaynaktan bahsetmelerine rağmen genel olarak kirlilik için bölgede etkin şekilde faaliyet gösteren tabakhanelerin, gemi trafiğinin ve kömürün yanması ile evsel atıkların neden olduğunu bildirmişlerdir.

Reddy ve ark. (2004) Hindistan'da Cambay Körfezi'nde faaliyet gösteren yıllık 1.3 milyar dolar iş hacmine sahip olan dünyanın en büyük gemi söküm bölgesinde (Alang-Sosiya) belirledikleri 10 istasyon ve kontrol için bölgeden 60 km uzakta bulunan Mahuva'dan aldıkları sediment örneklerinde Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn ve TOK miktarlarına bakmışlardır. Böylelikle bölgedeki ağır metal kirliliği boyutlarını belirlemeyi, 63 µm – 2 mm arasında tane çapına sahip sedimentteki ağır metal miktarıyla <63 µm tane çapına sahip sedimentteki miktarları karşılaştırmayı ve Alang-Sosiya gemi söküm alanındaki ağır metal kirliliğini değerlendirmeyi amaçlamışlardır. İnce taneli sedimentteki TOK miktarının iri taneliye göre yüksek bulmuşlardır. Benzer şekilde kontrol dahil bütün istasyonlarda <63 µm sedimentte daha yüksek ağır metal miktarlarını tespit etmişlerdir. İnce taneli sedimentlerde yüzey alanı daha geniş ve organik madde içerikleri fazla olduğundan iyonlaşma ve buna bağlı olarak absorplama kapasiteleri yüksektir. Bu nedendir ki ince taneli sedimentlerde yüksek sonuçlar elde edilmiştir. İnceleme sonunda kontrol grubu hariç ortalama en yüksek ağır metal miktarına (162188.70 mg/l) Fe'de, en düşük miktara ise 7.98 mg/l olarak Al'da rastlarken, kontrol grubunda sırasıyla 26.749 mg/l ile Fe'de ve 5.08 mg/l ile Cd'da ölçülmüştür. Gemi söküm bölgelerindeki esas kirleticiler ağır metaller, petrol kökenli hidrokarbonlar ve bakteriyel kirleticilerdir. Elde edilen sonuçların bir nedenini yukarıda bahsi geçen nedenler oluştururken, diğer nedenini ise bölgede çalışanların kaldığı alanlardan kaynaklı evsel atıksuların arıtılmadan denize deşarj edilmesi olduğunu ve böylelikle organik madde miktarının artmasıyla ağır metal tutulumunun artacağını belirtmişlerdir.

Guevara-Riba ve ark. (2004) Akdeniz Bölgesi'ndeki en büyük limanlardan biri olan Barcelona Limanında belirledikleri 6 istasyondan sediment örnekleri almışlardır. Örneklerde Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Al, Ca, Fe ve Mn seviyelerine bakmışlardır. Buna ek olarak genel itibariyle sediment, toprak ve atık maddelerde ağır metallerin taşınımının değerlendirilmesi çalışmalarında uygulanan "ardışık ekstraksiyon prosedürü (SEP)"nü de kullanarak ayrı bir değerlendirme daha yapmışlardır. Ortalama yoğunlukları sırasıyla 1.22, 67.9, 183.2, 25.3, 188.7, 390.5, 188.2, 291.5, 278.2 ve 350.2 mg/kg olarak bulmuşlardır. En yüksek değerleri sahile yakın istasyon olan birinci istasyonda gözlemlemişlerdir. SEP için yapılan değerlendirmeye göre ağır metallerin Cd>Zn>Pb>Cu>Ni>Cr şeklinde

sıralandığını belirtmişlerdir.

Paetzel ve ark. (2003) Norveç'te bulunan Vagen Bergen liman bölgesinde belirledikleri 30 istasyondan aldıkları sediment örneklerinde ağır metallerin birikimine bakmışlardır. Böylelikle örneklerde kirliliğe neden olan elementlerin olup olmadığına, eğer kirlilik varsa boyutunun ne olduğuna ve bulunan değerler arasında bağ olup olmadığını ortaya koymayı amaçlamışlardır. Araştırmada 32 farklı ağır metalin yoğunluğunu incelemişlerdir. Kolaylık sağlama açısından "Artış Faktörü"nü kullanmışlardır. Böylelikle ağır metalleri iki gruba ayırabilmişler ve yalnızca tehlikeli boyutta olanları tartışmışlardır. Buna göre en yüksek yoğunlukları Ag için 46 mg/kg, Cu için 1090 mg/kg, Hg için 38 mg/kg, Pb için 1920 mg/kg, Sn için 923 mg/kg ve Zn için 2900 mg/kg olarak bulmuşlardır. Bu metaller için artış faktörünün ise 35 ile 127 arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Faktörün yüksek çıkmasının bir nedeni olarak bölgede yoğun şekilde faaliyet gösteren dişçilerin kullandığı bir karışımdan (ağırlığının % 60'ı Ag, % 28'i Sn ve % 12'si Cu) kaynaklı olabileceğini belirtmişlerdir. Diğer taraftan bölgede önemli bir sanayileşme olmamasına rağmen deniz trafiği görülmektedir. Bu araçlarda kullanılan koruma amaçlı boyaların içeriğinde Cu, Zn ve Hg bulunmaktadır. Bu da kirliliğe neden olmaktadır.

Goh ve Chou (1997) Singapur'da belirledikleri 20 istasyondan Aralık 1990 ile Haziran 1992 yılları arasında üç ayda bir olacak şekilde sediment örnekleri almışlardır. Örneklerde Cu, Zn, Pb ve Cd miktarlarını bularak hem bölgedeki kirlilik durumu hakkında bilgi edinmek hem de potansiyel kaynakların ne olabileceğini belirlemeyi amaçlamışlardır. Analizler sonucunda en yüksek bakır seviyesini (1781.4 µg/g) UB (Pulau Ubin) ve en düşük miktarı (1.4 µg/g) ise JG (P. Jong) istasyonlarında bulmuşlardır. Kruskal-Wallis testine göre istasyonlar arasındaki farkın (Cu yoğunlukları için) önemli olduğunu belirlemişlerdir (p<0.0001). Cu yoğunluklarının deneme boyunca UB istasyonunda diğer istasyonların hepsinden yüksek çıktığını gözlemlemişlerdir. Zn yoğunlukları ise 94,9 ile 281 µg/g arasında değişmiş olup, en yüksek değeri UB istasyonunda tespit etmişlerdir. Bakırdaki gibi Zn'da da istatistiksel analizlere göre istasyonlar arasında görülen farklılıkları önemli bulmuşlardır (p<0.0001). PG (Punggol) istasyonunda Pb miktarları en düşük (1.4 µg/g), Sembawang (SB) istasyonunda ise en yüksek (82.2 µg/g) olurken, Cd yoğunlukları birçok istasyonda ölçülemezken en yüksek miktarına (1.6 µg/g) Labrador (LB) istasyonunda rastlamışlardır. Pb için istasyonlar arası farklılıklar önemli (p<0.0001) olurken, Cd için farklılıkların önemli olmadığını belirlemişlerdir. Genel anlamda ince taneli sedimentlerde yüzey alanı ve organik madde içeriği fazla olduğundan ağır metal

düzeylemelerinin yüksek olması beklenirken, en yüksek birikimin kumlu sediment yapısına sahip UB istasyonunda olduğunu gözlemişlerdir. Bunun ise bölgedeki yolcu taşıma amaçlı yoğun gemi trafiği ve özellikle gemilerde kullanılan zehirli boyalardan kaynaklı olabileceğini belirtmişlerdir. Diğer açıdan SB istasyonunda gemi bakım ve onarımlarının da yapıldığı büyük bir tersane bulunmaktadır. Yine aynı şekilde buradan kaynaklı olarak da ağır metal miktarlarının yüksek bulunduğunu ifade etmişlerdir.

## **2.2. Deniz Suyu Ve Tatlı Sular İle Yapılan Çalışmalar**

Sularda ağır metal ile ilgili çalışmalar, su analizinin yüksek hassasiyet gerektirmesinden dolayı sediment ve canlılara göre nispeten daha az olmakla birlikte aşağıda sular ile ilgili yapılmış bir takım çalışmadan bahsedilmiştir.

Ergül ve ark. (2013) İzmit Körfezi'nin batı, orta ve doğusundan 2008-2010 yılları arasında mevsimsel olarak 10 ile 80 m arasında değişen derinliklerden aldıkları su numunelerinde 6 farklı ağır metale (Fe, Mn, Zn, Cu, Cd ve Pb) bakmışlardır. En yüksek değerlere 2010 yılının kışında aldıkları numunelerde rastlamışlardır. Bunların ise fabrika atıkları, gemi trafiği ve atıklardan ileri geldiğini belirtmişlerdir. En yüksek miktar olarak 419 mg/L ile Zn ölçmüşlerdir. Bunun yanında Cu miktarının yaz aylarında derinlikle azaldığını, fakat kış aylarında tam tersi bir durum sergilediğini tespit etmişlerdir. Demir ve Mn yoğunluklarının ise yüzey sularında derinlere göre daha az olduğunu, bunun sebebinin ise Fe ve Mn hidroksitlerinin düşük çözünürlüğe sahip olmasından kaynaklanmış olabileceğini belirtmişlerdir. Proje dönemi boyunca Cu ve Zn yoğunluklarını tolere edilebilir sınırın üzerinde olduğunu gözlemlemişler ve bunun fabrika atıklarının kontrolsüzce deşarj edilmesinden kaynaklandığını vurgulamışlardır. Mevsimsel olarak gözledikleri değişimler sonucu kıyıya yakın bölgelerde bu değişimlerin önemli olduklarını bulmuşlardır.

Küçüksezgin ve ark. (2008) Ege Bölgesinin doğusunda yer alan Gediz ırmağında belirledikleri beş farklı istasyondan Ağustos ve Ekim 1998 ile Şubat ve Haziran 1999 tarihlerinde su, sediment, partikül madde örnekleri olarak Hg, Pb, Cr, Cu, Zn, Mn, Ni ve Fe tayini yapmışlardır. Su içeriklerinde Hg için 0.037-0.81 µg/l, Pb için 0.59-1.5 µg/l, Cu 0.24-1.6 µg/l, Zn için 0.19-0.29 µg/l, Mn için 30-170 µg/l, Ni için 0.39-9.0 µg/l ve Fe için 1.3-687 µg/l bulmuşlardır. En yüksek değerlere yaz döneminde rastladıklarını, bunun ise Muradiye İlçesinde yaz aylarında artan sanayi ve tarımsal faaliyetlerin neden olmuş olabileceğini vurgulamışlardır.

Pertsemli ve Voutsas (2007) Yunanistan'ın kuzeyinde yer alan Kerkini ve Doirani



göllerinden aldıkları su, sediment ve askıda katı madde örneklerinde Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn içeriklerini incelemişlerdir. Doirani Gölü'nün Kerkini'ye göre daha yüksek ağır metal içerdiğini tespit etmişlerdir. Doirani Gölü'nün Yunanistan kıyılarında esas olarak tarım yapılmakta ve büyükbaş hayvan yetiştirilmekteyken, Kerkini Gölü ise yapay bir göl olmasına rağmen göçmen kuşların sıkça uğradıkları bir göl olması gibi bölgesel farklılıkların her iki göl arasındaki farkın neden olmuş olabileceğini belirtmişlerdir.

Censi ve ark. (2006) Tayland Körfezi'nde bulunan Mae Klong nehri deltası ve sahil kesiminde belirledikleri 23 istasyondan aldıkları su ve sediment örneklerinde V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn ve U içeriklerine bakmışlardır. Böylelikle körfezdeki kirlilik durumunu ortaya koymayı amaçlamışlardır. Deniz suyunda V için 6.0-31.92 nmol/l, Cr için 0.03-13.83 nmol/l, Co için 0.17-6.83 nmol/l, Ni için 4.58-71.58 nmol/l, Cu için 7.23-32.8 nmol/l, Zn için 4.62-26.51 nmol/l ve U için 9.85-22.89 nmol/l bulmuşlardır. Sonuçların çalışılan bölgede iki farklı ağır metal kaynağının varlığını gösterdiğini ve deniz suyu ve askıda katı madde kompozisyonunu önemli derecede etkileyen bir litojenik bileşimin belirlenmesine/tanımlanmasına fırsat verdiğini belirtmişlerdir.

Hamed ve Emara (2006) Süveyş Körfezi'nde evsel atıksu drenajı, petrol rafinerileri ve gemilerin etkilediği alanlara yakın olan yerlerde belirledikleri yedi istasyondan yaklaşık 2 m derinlikten olacak şekilde 2003 yılının yaz ve kış aylarında su örnekleri alarak içeriklerindeki çeşitli ağır metallerin (Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, Ni, Fe ve Mn) miktarlarını belirlemişlerdir. Çalışmada aynı zamanda sediment ve çeşitli canlılar (gastropod, çift kabuklular ve balıklar) üzerinde de ağır metallerin etkilerine bakılmıştır. Su örneklerinde sırasıyla ağır metallerin 1.15-4.78, 6.79-25.19, 0.56-3.17, 0.04-0.27, 0.33-1.21, 1.36-3.65, 6.33-32.78 ve 1.28-4.56 µg/l arasında değiştiklerini bulmuşlardır. En yüksek metal yoğunluklarına birinci istasyonda rastlamışlardır. Bunun ise Süveyş şehrinden gelen evsel ve sanayi tipi atıksular ile Süveyş kanalından geçmek için bekleyen gemilerden kaynaklanmış olabileceğini belirtmişlerdir. Genelde ise en yüksek ağır metal seviyelerini kış ve en düşük seviyelerini yaz aylarında gözlemlemişlerdir.

Özmen ve ark. (2004) Elazığ'da bulunan Hazar Gölü'nden 2000 ve 2002 tarihleri arasında belirledikleri sekiz istasyondan aldıkları tatlisu ve sediment örnekleri üzerinde ağır metal (Zn, Fe, Mn, Ni, Cu, Cr, Co ve Pb), ana elementler (Na, K, Ca ve Mg) ve <sup>226</sup>Ra, gross-α gross-β radyasyonu kaynaklı doğal radyoaktivite miktarlarını belirlemişlerdir. Su örneklerinde Zn için 0.038-0.071 mg/l, Fe için 0.12-0.43 mg/l, Mn için 0.001-0.009 mg/l, Ni için <DL-0,01 mg/l ve Cu için 0.018-0.02 mg/l bulmuşlardır. Elde edilen bulguların WHO, EC, EPA ve TSE-266'da belirtilen sınır değerleri aşmadığını gözlemlemişlerdir.

Suda ayrıca ana element miktarlarının yüksek, ağır metal miktarlarını düşük bulunmasının ise evsel kökenli kaynaklardan olabileceğini vurgulamışlardır.

Rios-Arana ve ark. (2004) Amerika ve Meksika sınırında yer alan Rio Grande'nin El Paso-Juarez bölümünde su ve sediment kalitesini belirlemek amacıyla nokta ve noktasal olmayan kirletici kaynağına yakın yedi istasyondan elde ettikleri örneklerde Cr, Cu, Cd, Ni, Pb ve Zn seviyelerini belirlemişlerdir. Ağır metal miktarlarının sırasıyla 0-1.58 mg/l, 0-1.61 mg/l, 0-0.538 mg/l, 0-1.57 mg/l, 0-1.52 mg/l ve 0-0.289 mg/l arasında değiştiklerini bulmuşlardır. Sonuçlarda görülen değişimlerin istasyonlardaki farklı kirletici kaynaklarından olabileceğini belirtmişlerdir. Sonuçların düşük olduğu istasyonlarda ise pH'nın yüksek olması ve bu nedenle metallerin bileşik yapmadan çökmelerinden kaynaklanmış olabileceğini düşünmüşlerdir.

Sanudo-Wilhelmy ve ark. (2002) Weddell Denizi'ndeki Antarktika yarım adası boyunca belirledikleri 19 istasyondan aldıkları su numunelerinde çözülmüş iz elementler (Ag, Al, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb ve Zn), inorganik besin maddeleri ( $PO_4$ ,  $H_4SiO_4$ ) ve klorofil  $\alpha$ 'nın ölçümünü yapmışlardır. Sonuç olarak ağır metallerin Ag için 8.93-22.4 pM, Al için 1.21-660.2 nM, Cd için 0.17-0.99 nM, Co için 18.4-832.8 pM, Cu için 1.4-8.08 nM, Fe için 0.51-31 nM, Ni için 5.1-6.84 nM, Pb için 3.72-1020.7 pM ve Zn için 1.44-21.7 nM arasında değiştiklerini bulmuşlardır. Weddell Denizi'nin batı kenarları boyunca ölçülen metal ve besin maddesi yoğunluklarının daha önce güney kutup denizi için bulunan sonuçlarla benzerlik sergilediklerini, diğer okyanuslarla karşılaştırdıklarında ise iki durumun olduğunu gözlemlemişlerdir: (1) Al, Co ve Pb'un düşük seviyelerde olduğu ve (2) zengin çözülmüş bileşenler (Ag, Cd, Cu, Fe, Ni, Zn,  $PO_4$  ve  $H_4SiO_4$ ) içerdiği. Her iki bölge arasında görülen bu farkla ortaya çıkan yüksek metal yoğunluklarının doğal süreçler sonucu olabileceğini gösterirken, Antarktika sularındaki metal seviyelerinde insan kaynaklı işlemlerin etkisinin de olduğunu bildirmişlerdir.

Avila-Perez ve ark. (1999) Meksika'nın Jose Antonio Alzate Havzasında belirledikleri sekiz istasyondan su ve sediment örnekleri almışlardır. Su örneklerini 0,4 ile 8 m arasında değişen derinliklerden temin etmiş ve çeşitli ağır metallerin (Fe, Hg, Cr, Cu, Zn, Pb ve Ni) seviyelerine bakarak bölge hakkında bir durum çalışması yürütmüşlerdir. Nitekim Fe için 6923 mg/l, Hg için 104 mg/l, Cr için 79 mg/l, Cu için 70 mg/l, Zn için 68 mg/l, Pb için 61 mg/l ve Ni için 34 mg/l ortalama değerlerini bulmuşlardır. Sonuçların düşük ve yüksek çıkmasının nedeni olarak düşük çıkan istasyonların baraja daha yakın olduğu ve dolayısıyla su hareketinin az olması, yüksek çıkan istasyonların ise suyun hızlı aktığı nehir kısmına yakın olmasından kaynaklanmış olabileceğini belirtmişlerdir.

Leal ve ark. (1997) Portekiz'in Oporto kıyısı boyunca belirledikleri birbirine paralel üç sahilde biyolojik verimliliğin düşük ve yüksek olduğu dönemleri de kapsayan sekiz aylık bir çalışma yapmışlardır. Amaca ulaşmak için bölgeden deniz suyu ve alg (*Enteromorpha* spp. ve *Porphyra* spp.) olarak Cd, Cu, Hg ve Pb analizleri yapmışlardır. Deniz suyu için Cd'un 0.36-3.5 mg/l, Cu'nun 0.52-4.3 mg/l, Hg'nin 0.28-0.76 mg/l ve Pb'nin 0.5-4.1 mg/l arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Çözünmüş metal seviyelerinin örnekleme dönemi ve mevsimsel olarak dikkate değer şekilde değiştiğini gözlemlemişlerdir. Cu ve Hg'nin sonbaharda yüksek, kışın düşük ve Mayıs ayında zirve yaptığını, Pb'nin sonbahar ve kış aylarında düşük ve Mayıs ayında zirve yaptığını belirlemişlerdir. Bunun bir nedeninin mevsimlere göre değişen biyolojik hareketlilikten kaynaklanmış olabileceğini vurgulamışlardır. Ayrıca deniz suyunda bulunan ortalama metal yoğunluklarının Avrupa'nın kirli ve sanayi kıyılarında rapor edilmiş sonuçlarla benzer olduklarını da tespit etmişlerdir.

### 2.3. Canlılar İle Yapılan Çalışmalar

Akuatik ortamda yaşayan canlılar hem buldukları çevre hem de birbirleriyle etkileşim içerisinde oldukları için Sucul ekosistem kirlendiğinde bu canlıların yaşamı doğrudan ve onlarla beslenen insanların sağlıkları ise dolaylı olarak etkilenebilmektedir. Konunun önemli olması nedeniyle canlılar üzerinde birçok çalışma yapılmıştır. Aşağıda konuyla ilgili dünyanın çeşitli bölgelerinde yürütülmüş çalışmalardan bir kısmı sunulmuştur.

Berry ve ark. (2013) Panama'da yer alan Bocas del Toro Archipelago bölgesinden Kasım 2010 ve Ocak 2011 tarihleri arasında belirledikleri beş istasyondan aldıkları *Porites furcata*, *Agaricia tenuifolia* ve sediment örneklerinde As, Cd, Cu, Zn ve Hg miktarlarını incelemişlerdir. Sediment örneklerinde ağır metallerin Zn > Cu > As > Cd > Hg olarak sıralandığını bulmuşlardır. Cluster analizine göre metal yoğunluklarının Pastores (PA), Juan Point (JP) ve Casa Blanca (CB) istasyonlarında birbirleriyle güçlü şekilde ilişkide olduğunu tespit etmişlerdir. Sediment örneklerinde en yüksek Hg (22.9 µg/kg)'ya AL istasyonunda, Cu (78.6 µg/kg) ve Zn (79.9 µg/kg)'ya ise SC istasyonunda rastlamışlardır. As ve Cd'a ise diğer metallere kıyasla çok düşük miktarda bulunmuştur. Bunun kaynağı ise bölgedeki tek sanayi olan Almirante Limanı ve bölgenin 40 km güneybatısında yer alan petrol rafinerisi olduğunu belirtmişlerdir. Mercan dokularında yapılan analizlerde de sedimentle aynı sonuçlar elde edilmiş olup ağır metaller Zn>Cu>As>Cd>Hg şeklinde sıralanmıştır. Bütün metallerde en yüksek değerlere ise *P. furcata* dokularında rastlanmıştır. İki tür arasında oluşan farklılığın nedeninin ise beslenme alışkanlıklarındaki farkların olabileceğini ifade etmişlerdir. *P. furcata* Cd, Cu ve Zn gibi metalleri biriktiren

zooplanktonlarla beslenirken *A. tenuifolia*'da böyle bir alışkanlık yoktur. Liman, Almirante kasabası ve bu bölgeden körfeze ulaşan nehre yapılan deşarjlar, tarımsal faaliyetler, gemilerden kaynaklı atıklar, döküntü veya sızıntılar, rüzgâr ve gelgitler kıyıya yakın bölgelerdeki resifleri olumsuz etkilemektedir.

Kesavan ve ark. (2013) Hindistan'ın güneydoğusunda bulunan Uppanar halicinden sediment ve üç farklı çift kabuklu (*Meretrix meretrix*, *Crassostrea madrasensis* ve *Cerithidea cingulata*) örneği alarak çeşitli ağır metallerin (Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb ve Zn) birikimlerine bakmışlardır. Araştırma için haliç bölgesinde iki istasyon belirlemiştir. Birinci istasyon 520 ha üzerine kurulmuş içerisinde kimya, petrokimya, ilaç, pestisit, gübre ve metal işleme tesislerinin de içinde olduğu 44 sanayi kuruluşunun faaliyet gösterdiği SIPCOT sanayi parkı, ikinci istasyon ise Tamil Nadu bölgesindeki en önemli balıkçı limanlarından biri olan Cuddalore Limanı'dır. Her iki istasyonda da en yüksek değere (sırasıyla 65.45 ve 64.07 mg/l) Fe'de, en düşük değere (sırasıyla 0.005 ve 0.003 mg/l) Cd'da rastlanmıştır. *Meretrix meretrix*'ten alınan yumuşak doku ve kabuk örneklerinde de her iki istasyonda da en yüksek değere (sırasıyla 87.79, 34.85, 52.46 ve 6.159 mg/l) Mg'da ve doku örnekleri için en düşük değere (sırasıyla 0.037 ve 0.016 mg/l) Co ve kabukta ise sırasıyla 0.004 ve 0.002 mg/l olarak Cd'da bulmuşlardır. *C. madrasensis*'in doku ve kabuk örnekleri için her iki istasyonda da en yüksek değere (sırasıyla 128.1, 75.56, 59.36 ve 71.84 mg/l) Mg'da ve doku örneklerinde birinci istasyonda en düşük değer 0.023 mg/l ile Co'da, ikinci istasyonda 0.014 mg/l ile Cd'da, her iki istasyonda da kabuk örnekleri için en düşük değere (sırasıyla 0.002 ve 0.002 mg/l) ile Cd'da tespit etmişlerdir. *C. cingulata*'dan alınan doku ve kabuklarda her iki istasyonda en yüksek değere (sırasıyla 14.45, 13.62, 29.70 ve 548.3 mg/l) ile Mg'da, her iki istasyonda ki doku örneklerinde en düşük değere (sırasıyla 0.026 ve 0.001 mg/l) ile Cd'da, birinci istasyonda ki kabuk örneklerinde en düşük değere 0.003 mg/l olarak Co'ta ve ikinci istasyonda 0.006 mg/l ile Cd'da tespit etmişlerdir. Sonuçlar aynı bölgede daha önce yapılan diğer çalışmadan daha yüksek bulunmuş olup, bu durumda insan kökenli kirleticilerin sürekli olarak denize atıldığını göstermekte olduğunu belirtmişlerdir.

Bat ve ark. (2012a) Sinop'ta İçliman ve Gazibey Kayalıklarından mevsimsel olarak aldıkları *Mytilus galloprovincialis* örneklerinde iz elementlerin (Zn, Cu, Pb ve Cd) yoğunluklarına bakmışlardır. İnceleme sonunda yaş ağırlığa göre Zn'yu 79-163 µg/g, Cu'ı 2.41-4.82 µg/g, Pb'u 2.10-4.10 µg/g ve Cd'u 0.27-0.98 µg/g aralıklarında bulmuşlardır. Her iki istasyon da tespit ettikleri farkın istatistiksel olarak önemli olduğu belirlemiştir (P<0.05). İçlimandan elde edilen örneklerdeki metal yoğunluklarını Gazibey

Kayalıklarındakilerden daha yüksek bulmuşlardır. Bunun da bölgesel farklılıklardan kaynaklanmış olabileceğini belirtmişlerdir. İçliman bölgesinde yoğun bir nüfus yaşamakta ve bir liman faaliyetine devam ediyorken, Gazibey’de sadece küçük bir nüfus bulunmaktadır. Evsel atıksuların arıtılmadan denize bırakılması, limandaki faaliyetler, gemilerin atıklarını boşaltması ve turizm gibi çeşitli insan faaliyetleri nedeniyle İçlimanda sonuçlar yüksek çıkmıştır. Bunların yanında bulgularını Karadeniz Bölgesi’nde yapılmış diğer çalışmalarla karşılaştırdıklarında ise en düşük sonucun kendi sonuçları olduğunu tespit etmişlerdir. Bunun nedeninin de yine bölgesel farklılıklardan kaynaklandığını dile getirmişlerdir. Diğer taraftan incelenen elementlerin birbirleriyle karşılaştırılmasında ise sürekli olarak Zn ve Cu’nun Pb ve Cd’den yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir. Zn ve Cu metabolizma için gerekli elementler olduğu halde Pb ve Cd gerekli değildir. Bu nedenle Zn ve Cu diğerlerine göre daha yüksek çıkmış olabileceğini ifade etmişlerdir.

Bat ve ark. (2012b) Sinop ilinden 2010 yılında avladıkları ekonomik öneme sahip 10 balık türünden (*Trachurus mediterraneus*, *Sprattus sprattus sprattus*, *Mullus surmelatus*, *Sarda sarda*, *Mugil cephalus*, *Scorpaena porcus*, *Sparus aurata*, *Umbrina cirrosa*, *Spicara maena* ve *Solea solea*) elde ettikleri kas dokularında Zn, Cu, Pb ve Cd miktarlarını tespit etmişlerdir. Sonuçlara göre ağır metaller Zn>Cu>Pb>Cd şeklinde sıralanmıştır. Ağır metal yoğunlukları ise Zn için 5.95-45.35 mg/kg, Cu için 0.77-7.77 mg/kg, Pb için 0.03-0.28 mg/kg ve Cd için 0.02-0.09 mg/kg arasında değişmiştir. İstatistiki hesaplamalara göre türler arasındaki farklar önemli bulunmuş olup, bunda en önemli etmenin türler arasındaki beslenme ve yaşan farklılığı olduğunu belirtmişlerdir. Aynı zamanda sonuçları Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Türk Gıda Kodeksi Tebliği, Avrupa Birliği Komisyon Tüzüğü ile karşılaştırdıklarında elde ettikleri değerlerin sınır değerlerin çok altında olduğunu gözlemlemişlerdir.

Mendil ve ark. (2010) Karadeniz Bölgesi’nden 2008-2009 yılları arasında mevsimsel olarak elde ettikleri bazı balık türlerinden (*Sarda sarda*, *Mullus barbatus ponticus*, *Trachurus trachurus* ve *Merlangius merlangius*) alınan örneklerdeki Fe, Zn, Pb, Cr, Mn, Cu, Cd ve Co yoğunluklarını Atomik Absorpsiyon Spektrometre yardımıyla belirlemişlerdir. Ağır metal miktarlarını sırasıyla 25.1-41.4, 17.8-25.7, 0.28-0.64, 0.64-0.99, 1.3-3.6, 1.4-1.9, 0.18-0.35 ve 0.25-0.42 µg/g aralıklarında değiştiklerini tespit etmişlerdir. Yoğunluklar arasındaki farklılıkların türlere göre değiştiğini, bazı türlerin daha yüksek oranlarda bünyelerinde ağır metal biriktirebildiklerini, bazılarının ise aksi bir durum gösterdiğini ifade etmişlerdir. Ayrıca bulguların insan sağlığını etkileyebilecek zehir etkiye sahip olmadığını da belirtmişlerdir.

Daş ve ark. (2009) Samsun ve Sinop kıyılarından elde ettikleri *Mullus barbatus*, *Gadus merlangus*, *Mytilus galloprovincialis*, *Scopthalmus maeoticus*, *Rapana venosa* ve *Platichthys flesus* örneklerinde çeşitli ağır metallerin (Pb, Cd, Hg ve As) birikimlerine bakarak bölgedeki kirlilik için bir değerlendirme yapmışlardır. Genel anlamda ağır metal miktarlarını analiz için yapıldığı cihazın ölçüm değerlerinin altında bulmuşlardır. Samsun'da en yüksek Pb, Cd ve As değerlerine (sırasıyla 1.87, 0.49 ve 1.435 mg/kg) *Mytilus galloprovincialis*'te rastlarken Hg'yı ölçülemediği görülmüştür. Sinop'ta en yüksek Cd ve As değerlerine (sırasıyla 4.63 ve 6.55 mg/kg) *Rapana venosa*'da, Pb'da 0.26 mg/kg ile *Mytilus galloprovincialis* ve Hg'da 0.065 mg/kg ile *Scopthalmus maeoticus*'ta bulmuşlardır. Sonuçlar aynı ve farklı bölgelerde yapılan diğer çalışmalarla karşılaştırılmış ve kimi çalışmalarda daha yüksek kimisinde ise daha düşük yoğunluklara ulaşıldığını, bunun da bölgesel farklılıklardan ileri gelmiş olabileceğini vurgulamışlardır.

Çevik ve ark. (2008) Karadeniz Bölgesi'nin Doğu Karadeniz Bölümü'nde maden ve sanayinin nispeten yoğun olduğu beş istasyondan (Çamburnu, Rize liman içi, liman dışı, Çayeli ve Hopa) topladıkları *Mytilus galloprovincialis* örneklerindeki ağır metal birikimlerini değerlendirmişlerdir. Buna paralel olarak su ve sedimentten numuneler alarak da durumu daha iyi şekilde anlamaya çalışmışlardır. Analizler için iki farklı cihaz tercih etmişlerdir. Potasyum, Ca, Fe, Cu, Zn, Sr ve Ba ölçümleri için Enerji Dağılımı X-Ray Floresan Yöntemi (EDXRF), Cr, Mn, Ni, Cd ve Pb için Flame Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (FAAS) kullanmışlardır. EDXRF ölçüm sonuçlarına göre Cu için en yüksek değere (260 µg/g) Rize liman içi ve en düşük değere (90 µg/g) Rize liman dışında, Zn için en yüksek değere (600 µg/g) Çamburnu istasyonunda ve en düşük değere (180 µg/g) Hopa'da rastlamışlardır. Bulunan değerlerin ise TKB'den 8 kat daha fazla olduğunu gözlemlemişlerdir. Bunun en önemli nedeninin ise Pb gibi Türkiye'nin Cu ve Zn yataklarının Doğu Karadeniz Bölümü'nde yer olmasından olabileceğini vurgulamışlardır. FAAS ile yapılan ölçüm sonuçları ise Cr, Ni, Cd ve Pb için en yüksek değerleri (3, 6, 4 ve 21 µg/g) Çamburnu sahillerinde bulmuşlardır. Manganez yoğunlukları ise 46 µg/g (Çayeli) ile 59 µg/g (Çamburnu) aralıklarında değişmiştir. Su ve sediment örnekleri midyeler ile karşılaştırıldığında, midyedeki bulguların bariz şekilde yüksek olduğu görülmüştür. Krom, Mn, Ni ve Cd'a deniz suyunda hiç rastlanmazken sedimentte bir miktar bulunmuştur. Diğer taraftan sedimentteki Pb miktarının oldukça yüksek olduğunu ve bunun ise çözünmeyen Pb'nin sedimentte hapsolmesinden ileri geldiğini öne sürmüşlerdir. Son olarak ortalama metal yoğunluklarının Zn>Cu>Mn>Pb>Ni>Cd>Cr ve değerlerin Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı ve FAO'dan yüksek olduğu gözlemlemişlerdir. Bunda da evsel atıksuların arıtılmadan denize deşarj edilmesi, liman içindeki insan faaliyetleri, gemilerin

atıklarını denize boşaltması ve çeşitli sızıntıların etkili olabileceğini ifade etmişlerdir.

Türkmen ve ark. (2008b) Mart ve Temmuz 2005 tarihleri arasında Türkiye denizlerinde belirledikleri altı istasyondan avlama yoluyla elde ettikleri on iki balık türünün kas ve ciğer dokularından aldıkları numunelerdeki Cd, Co, Cr Cu, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn içeriklerini tespit etmişlerdir. Metaller içerisinde en yüksek seviyeye Fe ve onu takiben Zn'da rastlamışlardır. Balığın yenilebilir kısımlarındaki ağır metal miktarlarının ise yukarıdaki sırayla 0.02-0.37, 0.04-0.41, 0.04-1.75, 0.32-6.48, 7.46-40.1, 0.1-0.99, 0.02-3.97, 0.33-0.86 ve 4.49-11.2 mg/kg arasında değiştiklerini bulmuşlardır. Bulguların insan sağlığını etkileyecek sınır değerlerin altında olduğunu ve dolayısıyla insan için kirlilik söz konusu olmadığını belirtmişlerdir.

Tüzen (2003) Türkiye'nin Samsun ilinden Eylül 2000 ve Mayıs 2001 tarihleri arasında ekonomik öneme sahip balık türleri elde etmiş ve grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometri cihazı kullanarak Pb, Cd, Fe, Cu, Mn ve Zn miktarlarını hem kuru hem de yaş yakma yöntemlerine göre Cd için 0.009-0.47 µg/g, Pb için 0.22-0.85 µg/g, Cu için 1.28-2.93 µg/g, Fe için 9.52-32.40 µg/g, Mn için 1.06-3.76 µg/g ve Zn için 9.50-20.41 µg/g ve yaş yakma yöntemine göre sırasıyla 0.10-0.48, 0.26-0.83, 1.29-2.90, 10.14-31.26, 1.33-3.50 ve 10.36-22.94 µg/g olarak bulmuştur.

Topçuoğlu ve ark. (2002) Karadeniz ve Trakya Bölgelerinin Karadeniz'e bakan sahilleri boyunca belirledikleri 8 istasyondan çeşitli canlı ve sediment örnekleri almışlardır. Örneklerde bazı ağır metallerin (Cd, Co, Cr, Ni, Zn, Fe, Mn, Pb ve Cu) miktar ve birikimlerini inceleyerek kirlilik hakkında genel bir değerlendirme yapmışlardır. Sonuçta ağır metallerin yeşil alg (*Ulva lactuca*) için Cd, Co, Cr, Ni, Zn, Fe, Mn, Pb ve Cu değerleri sırasıyla <0.02, <0.05-3.97, <0.06, 7.85-8.97, 72.75-122.9, 494-1929, 45.96-82.18, <0.5 ve 8.93-10.47 µg/g; kahverengi alg (*Cystoseria barbata*) için <0.02-6.41, <0.05-2.08, <0.06-7.76, 8.20-10.66, 44.26-111.4, 310-869, 19.37-79.75, <0.5 ve 7.33-12.7 µg/g; deniz salyangozunun (*Rapana venosa*) kas ve yumuşak dokusu için <0.02-41.13, <0.05-6.9, <0.06-1.45, <0.01-5.83, 40.6-255.9, 27-550, 1.94-10.01, <0.5 ve 8.34-72.20 µg/g; midye (*Mytilus galloprovincialis*) için <0.02-6.44, <0.05-5.36, <0.06-7.58, 4.02-24.07, 78.12-512.5, 151-598, 5.66-22.8, <0.05-2.60 ve 7.21-11.52 µg/g; balık örnekleri için <0.02-0.24, <0.05-0.40, <0.06-0.84, <0.01-2.04, 25.7-44.2, 30-61, 0.69-3.56, <0.05-0.6 ve 1.01-4.54 µg/g; sediment için <0.02-0.93, <0.05-36.44, 21.8-115.5, 18.50-65.20, 33.9-267.4, 0.5-5.4, 206.6-870.3, <0.05-31.1 ve 4.0-95.5 µg/g aralıklarında değiştiklerini bulmuşlardır. Doğu Karadeniz bölümündeki sediment örneklerinde ağır metal miktarı daha yüksek bulunmuştur. Bunun nedeninin ise bölgedeki maden rezervinin yüksek olması, tarımsal

faaliyetler ve bazı sanayi kuruluşları olabileceğini vurgulamışlardır.

Ünsal (2001) Türkiye'nin Karadeniz Bölgesi sahili boyunca belirlediği 31 istasyondan mevsimsel olarak sediment ve kum midyesi örnekleri toplamış ve örneklerde Pb miktarını incelemiştir. Böylelikle Karadeniz Bölgesi boyunca Pb kirliliğinin dağılımını, muhtemel kaynaklarını ve boyutunu belirlemeye çalışmıştır. Çalışma kapsamında Karadeniz Bölgesi'ni doğu ve batı olmak üzere iki bölgeye ayırmış ve birbirleriyle karşılaştırarak değerlendirme yapmıştır. Karadeniz'in doğu kısmında sedimentteki ortalama Pb yoğunluklarının 3.06-617.8 µg/g, batı kısmında ise daha düşük miktarlara rastlandığını ve en yüksek miktarın bu kısımda 42 µg/g olduğunu kaydetmiştir. Midye örneklerinde ise durum tam tersi olmuş ve batı bölümünde daha yüksek birikim olmuştur. Bunun bir nedeninin fitoplanktonlar, diğer nedeninin ise gemi trafiği ve madenler olduğunu belirtmiştir. Diğer taraftan doğu kısmında sedimentlerde yüksek miktarlara rastlanılmasının ise Doğu Karadeniz Bölgesi'nde bulunan madenlerden dolayı olduğunu vurgulamıştır.

Bat ve ark. (1999) Sinop'ta belirledikleri dört istasyondan Şubat 1992 – Ocak 1993 tarihleri arasında dalgıç yardımıyla 1–8 m derinliklerden *Mytilus galloprovincialis* örnekleri toplamışlardır. Örnekleri laboratuvara getirip temiz deniz suyundan geçirdikten sonra içeriklerindeki Cu, Zn, Pb ve Cd miktarlarını tespit etmişlerdir. En yüksek Zn, Cu ve Pb seviyelerine Dışliman, en yüksek Cd seviyesine İçliman'da rastlamışlardır. En az Cu, Pb ve Cd yoğunluklarını Karakum, en az Zn miktarını ise Akliman istasyonlarında bulmuşlardır. Bu farklılıkların coğrafik farklılıklardan kaynaklanmış olabileceğini belirtmişlerdir. Dışliman ve İçliman'da yüksek değerlere rastlanmasını ise arıtılmadan denize deşarj edilen evsel atıklar, liman faaliyetleri, gemilerin atıklarını denize boşaltmaları ve turizm faaliyetleri olarak göstermişlerdir. Doku örneklerinde bulunan ağır metal seviyelerinin ise Zn > Cu > Pb > Cd şeklinde sıralandığını kaydetmişlerdir.

Güven ve ark. (1998) Karadeniz Bölgesi'nin Batı Karadeniz bölümünde belirledikleri 4 istasyondan yeşil alg (*Chactomorpha linum*, *Enteromorpha intestinalis* ve *Ulva rigida*), kahverengi alg (*Cystoseria barbata*), kırmızı alg (*Corallina granifera*, *Pterocladia capillacea* ve *Phyllophora nervosa*) ve sediment örnekleri almışlardır. Örneklerde ki Pb, Cu, Cd, As, Co, Cr, Fe, Sb ve Zn gibi çeşitli ağır metallerin birikimini incelemişlerdir. Ağır metal seviyelerinin örnekleme bölgelerine göre değişiklik gösterdiğini belirtmişlerdir. Alg türleri içerisinde en yüksek birikimlere As ve Cu için *Cystoseria barbata*'da, Cd ve Zn için *Pterocladia capillacea*'da, Co için *Phyllophora nervosa* ve Cr, Fe, Pb ve Sb için *Enteromorpha intestinalis*'te rastlamışlardır. İstasyonlar



arasında ise As, Cd, Pb, Sb ve Zn için en yüksek değerlere Şile’de, Cu için Riva’da ve Co, Cr ve Fe için İğneada’da, sediment örneklerinde As için Riva, Sb için Şile ve Co, Cr, Fe ve Zn için Sinop’ta bulmuşlardır. Ayrıca Sinop bölgesinin diğer üç istasyona göre daha kirli olduğunu da vurgulamışlardır.

## BÖLÜM 3

### MATERYAL VE YÖNTEM

Araştırma, Ağustos 2013 – Temmuz 2014 tarihleri arasında Karadeniz Bölgesinde bulunan İnebolu ve Bartın limanlarında yürütülmüştür (Şekil 3.1). Proje kapsamında her iki limanda belirlenen 6 ayrı istasyondan aylık olarak su ve sediment ile Ağustos ve Kasım 2013 tarihlerinde iki defa olacak şekilde midye örnekleri alınmıştır. Örnekler üzerinde 11 ağır metalin (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn) içeriklerine bakılmıştır.



Şekil 3.1. Araştırmanın yürütüldüğü çalışma alanları

### 3.1. Çalışma Alanları

#### 3.1.1. İnebolu limanı

İnebolu Limanı coğrafi konumu nedeniyle stratejik bir noktada yer almakta olup Anadolu'ya en yakın liman konumundadır. Karadeniz Bölgesi'nin Batı Karadeniz Bölümünde bulunmaktadır. İnebolu Limanı'nın yapımına 1882 yılında başlanmış ve yapımı 125 yıl sürmüştür. Liman, 80 m ile 200 m arasında boylarda değişen 10 adet rıhtımdan oluşmaktadır. 150 m uzunlukta ve 9 m derinliğe kadar gemiler yanaşabilmektedir. Aynı zamanda İnebolu Liman Başkanlığı yetkililerinden aldığımız bilgilere göre, limanı kötü hava şartlarından koruyan 1240 m uzunluğunda dalgakıran

vardır. 577.000 m<sup>2</sup> alana, 900.000 ton/yıl yük elleçleme ve 700.000 ton/yıl rıhtım kapasitelerine ve 1.120.000 ton/yıl açık depolama sahasına sahip uluslararası bir limandır. İnebolu Liman Başkanlığı'na bağlı olarak İnebolu Belediyesi tarafından işletilmektedir. Limanda pirit, bakır cevheri, mermer, taş kömürü, patates, sunta, gübre, odun, kömür, üre gübresi ve metanol yüklerinin elleçlenmesi yapılmaktadır. Ulaştırma Denizcilik ve Haberleşme Bakanlığı Deniz Ticareti Genel Müdürlüğü'nün 2013 yılında yayınladığı İller Bazında Denizyolu Taşıma İstatistiklerine göre, 2012 yılında limanda yaklaşık 453.688 ton yük elleçlenmiş ve 60 gemi işlem görmüştür (Anonim, 2012).

İnebolu Limanı içerisinde 1916 yılından beri faaliyette olan İnebolu Tersanesi yer almaktadır. Tersanede ilk zamanlar gemi inşası yapılmasına rağmen, günümüzde sadece gemi onarımı ve bakımı hizmetleri verilmektedir. Aynı zamanda limanda balıkçı teknelerinin demirledikleri bağlama alanı vardır. Bu alanda balıkçı teknelerinin genel bakımları da yapılmakta olup, herhangi bir yükleme işlemi yürütülmemektedir. Liman içerisinde kirliliği doğru şekilde izleyebilmek için limanın içinde belirlenmiş giriş, çıkış, orta kısım ve yükleme yapılan iskeleler olmak üzere toplam altı istasyondan numuneler alınmıştır (Şekil 3.2).

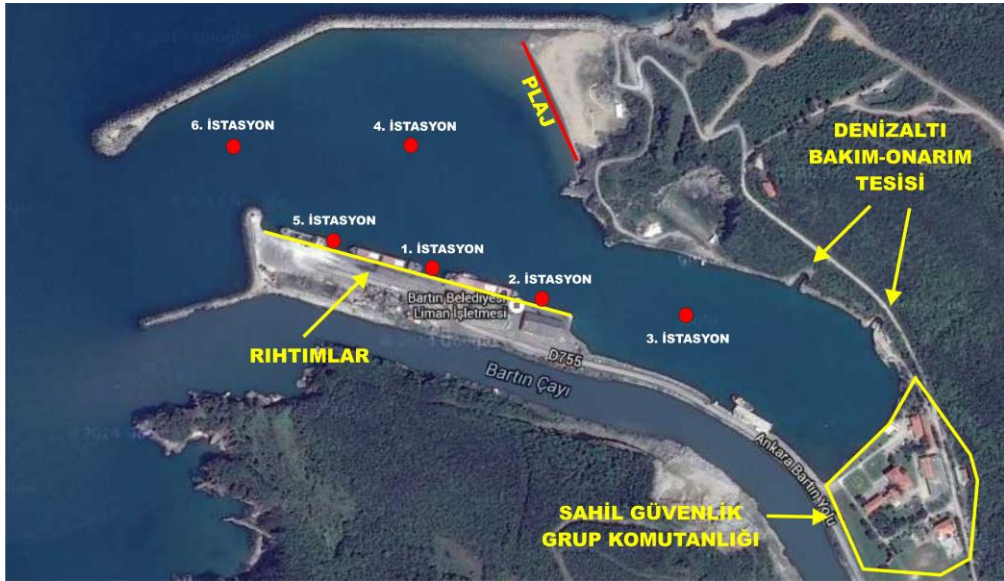


Şekil 3.2. İnebolu limanı istasyonlar ve yerleşim planı

### 3.1.2. Bartın limanı

Bartın Limanı, Karadeniz Bölgesinin Batı Karadeniz Bölümü'nde Bartın Irmağının Karadeniz'e döküldüğü bölümde yer almaktadır. Liman, 1960-1965 tarihleri arasında inşa edilmiştir. Bartın Belediyesi tarafından 1966 yılından beri işletilmektedir. Bakanlar Kurulunun 1995 yılında aldığı kararla yabancı gemilerin girişine izin verilmiştir (Anonim, 2015a). Liman alanı yaklaşık 29.500 m<sup>2</sup> olup 480 m boyunda bir rıhtıma sahiptir. Limanın derinliği 8 m olup 7.5 m draфта sahip gemiler limana rahatça yükleme ve boşaltma için giriş-çıkış yapabilmektedir. Liman içerisindeki manevra alanı 300 m'dir (Karadeniz, 2010). Bartın Liman Başkanlığı yetkililerinden edindiğimiz bilgiler ışığında, Bartın Limanı'nda daha çok profil demir, narenciye, diatomit madeni, alçı ve çimento gibi ihraç yükleri ile kaolin ve kaolinli killer, kütük demir, tomruk ve kömür gibi de ithal yükler elleçlenmektedir. Ulaştırma Denizcilik ve Haberleşme Bakanlığı Deniz Ticareti Genel Müdürlüğü'nün 2013 yılında yayınladığı İller Bazında Denizyolu Taşıma İstatistiklerine göre, 2012 yılında limanda yaklaşık 1.317.819 ton yük elleçlenmiş ve 476 gemi işlem görmüştür (Anonim, 2012).

Liman içerisinde kirliliği doğru şekilde izleyebilmek için limanın içinde belirlenmiş giriş, çıkış, orta kısım ve yükleme yapılan iskeleler olmak üzere toplam altı istasyondan numuneler alınmıştır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Bartın limanı istasyonlar ve yerleşim planı

### 3.2. Sediment Örnekleri

Ağır metallerin yoğunluklarının sudan fazla olmaları nedeniyle su içerisinde zamanla çökelerek sedimentte birikirler. Bu birikintiler tabakalar oluşturur ve bu tabakalar da bölgeye olan ağır metal girdileri hakkında genel bir bilgi verir (Boran ve Altınok, 2010). Aynı zamanda kirlilik yükü tespit edilerek bölgenin ne boyutta kirli olduğu ile ilgili değerlendirme yapılabilir. Bu nedenle İnebolu ve Bartın limanlarından bir sene boyunca aylık olarak her limanda belirlenen altı istasyondan Van Veen kepçesi kullanılarak 1-2 kg sediment numunesi alınmıştır (şekil 3.4). Aynı zamanda her örnekleme döneminde multi parametre ölçme cihazıyla fiziko-kimyasal ölçümler yapılmıştır (izelge 3.1)

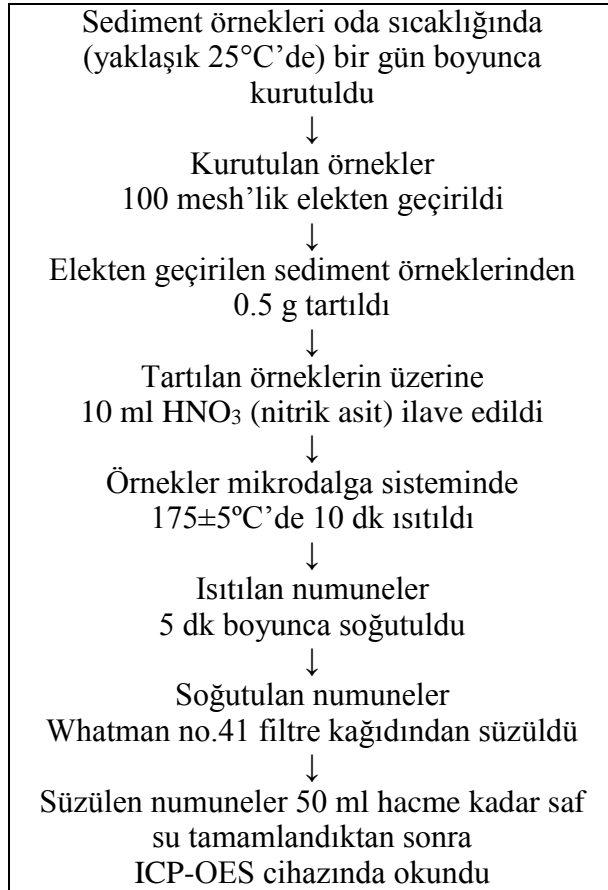


**şekil 3.4.** Vinç yardımıyla Van Veen kepçesi kullanılarak sediment örneği alma

Numuneler önceden asitli su ile yıkanarak steril hale getirilmiş, plastik numune kaplarına alındıktan sonra hızlı şekilde laboratuvar ortamına ulaştırılmıştır. Numuneler oda sıcaklığında (yaklaşık olarak 25°C) 24 saat süreyle kurutulduktan sonra 100 mesh'lik elekten geçirilerek çözündürme işlemine hazır hale getirilmiştir.

**Çözündürme (Ekstraksiyon) İşlemi:** Çözündürme işlemi US EPA 3051a standart metoduna göre yapılmıştır (Anonim, 2015h). Kuru ağırlık esasına göre yapılan çözündürme işlemi için homojen hale getirilen sediment örneklerinden 0,5 g tartılıp, üzerlerine 10 ml yoğunlaştırılmış HNO<sub>3</sub> (nitrik asit) ilave edilmiştir. Sonra numuneler mikrodalga sistemine alınarak ısıtılmıştır. Bu aşamada işlem 175±5°C’de 10 dk sürdürülmüştür. Isıtma işleminin ardından numuneler 5 dk boyunca soğutularak, oda sıcaklığına getirilmiştir. Soğutulan örnekler Whatman no.41 filtre kâğıdından geçirilmiş ve daha önceden asitli su ile yıkanıp kurutulan 50 ml hacimli plastik şişelere konulmuştur (Çizelge 3.2). Son olarak, Spectro marka SpectroBlue model indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) cihazı yardımıyla ağır metal için gerekli okumalar yapılmıştır. Cihazın kalibrasyonu için “CPI International Peak Performance Certified Reference Materials, Certified By ICP Against NIST SRM3151” referans maddesi kullanılmıştır. Her bir mertebe için ICP-OES cihazının okuma yaptığı dalga boyları ve cihazın referans madde için yaptığı ölçümler Çizelge 3.3’te verilmiştir.

**Çizelge 3.2.** Sediment örnekleri için US EPA 3051a standart metoduna göre yapılan çözündürme işlemi



**Çizelge 3.1.** Proje dönemi boyunca İnebolu ve Bartın limanlarında ölçülen fizikokimyasal parametrelerin ortalama miktarları

	Çözülmüş Oksijen (mg/l)		pH		Sıcaklık (°C)	
	İnebolu	Bartın	İnebolu	Bartın	İnebolu	Bartın
<b>Ağustos</b>	7.85±0.37	8.18±0.15	8.41±0.04	8.44±0.02	26.2±0.21	25.07±0.36
<b>Eylül</b>	8.05±0.22	8.13±0.18	8.47±0.02	8.25±0.38	20.62±0.19	21.53±0.26
<b>Ekim</b>	9.33±0.07	-	8.38±0.04	-	17.37±0.41	-
<b>Kasım</b>	-	9.73±0.13	-	8.42±0.09	-	13.65±0.18
<b>Aralık</b>	10.28±0.21	10.19±0.12	8.49±0.02	8.59±0.03	11.87±0.33	11.27±0.20
<b>Ocak</b>	10.53±0.08	10.46±0.09	8.51±0.01	8.55±0.02	9.51±0.28	9.7±0.06
<b>Şubat</b>	10.89±0.14	11.03±0.07	8.48±0.03	8.56±0.01	8.2±0.19	8.1±0.15
<b>Mart</b>	11.09±0.06	11.46±0.06	8.47±0.02	8.53±0.02	10.73±0.85	7.82±0.12
<b>Nisan</b>	10.25±0.06	10.34±0.14	8.52±0.04	8.57±0.00	15.43±0.26	13.37±0.29
<b>Mayıs</b>	9.37±0.17	9.6±0.16	8.57±0.02	8.46±0.08	22.07±0.47	21.2±0.44
<b>Haziran</b>	8.54±0.23	9.02±0.11	8.46±0.02	8.43±0.01	23.98±0.28	22.75±0.5
<b>Temmuz</b>	8.37±0.09	8.57±0.18	8.41±0.03	8.4±0.02	24.1±0.42	24.81±0.47

**Çizelge 3.1'in devamı**

	Tuzluluk (‰)		İletkenlik (Ω·m)	
	İnebolu	Bartın	İnebolu	Bartın
<b>Ağustos</b>	17.23±0.08	17.16±0.44	27.73±0.17	27.87±0.75
<b>Eylül</b>	17.62±0.04	17.37±0.12	28.52±0.09	28.18±0.16
<b>Ekim</b>	17.15±0.05	-	28.29±0.4	-
<b>Kasım</b>	-	17.45±0.1	-	28.23±0.42
<b>Aralık</b>	17.48±0.03	17.56±0.09	28.13±0.1	28.38±0.15
<b>Ocak</b>	17.43±0.02	17.59±0.05	28.29±0.23	28.37±0.09
<b>Şubat</b>	17.0±0.09	16.95±0.07	27.83±0.17	27.59±0.45
<b>Mart</b>	16.87±0.1	16.29±0.38	27.3±0.13	26.4±0.61
<b>Nisan</b>	16.85±0.6	17.67±0.09	27.35±0.3	28.52±0.15
<b>Mayıs</b>	16.85±0.4	17.29±0.29	27.42±0.61	27.92±0.17
<b>Haziran</b>	17.46±0.05	17.15±0.21	28.35±0.1	28.11±0.37
<b>Temmuz</b>	17.33±0.07	17.21±0.1	28.01±0.8	27.96±0.5



### 3.3. Deniz Suyu Örnekleri

Su kütlesi içerisindeki ağır metal miktarının bilinmesi çok önemlidir. Çünkü suda sayısız farklı tür canlı yaşamaktadır ve doğal olaylar ya da insan faaliyetleri sonucu suyun kirlenmesiyle bu canlılar kirlilikten doğrudan, onları tüketen insanlar ise dolaylı olarak etkilenmektedir. Bu nedenle proje dönemi boyunca aylık olarak limanların giriş, çıkış, orta kısım ve yüklerin yoğun şekilde elleçlendiği iskelelerden önce asitli su ile yıkanarak steril edilmiş 1 l hacmindeki plastik numune şişeleri kullanılarak orta derinlikten (yaklaşık 4 – 5 m) Nansen şişesi yardımıyla su örnekleri alınmıştır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Nansen şişesi ile alınan numunelerden görüntü

Numuneler alındıktan hemen sonra üzerlerine 3 ml nitrik asit ilavesi yapılmış ve hızlı şekilde laboratuvar ortamına taşınmıştır. Laboratuvarda numuneler manyetik karıştırıcılar yardımıyla karıştırılarak homojen hale getirildikten sonra, herhangi bir çözündürme işlemi uygulanmadan 100 ml hacimli plastik şişelere konulmuş ve ICP-OES cihazında doğrudan okunmuştur.

### 3.4. *Mytilus galloprovincialis* Örnekleri

Denizel ekosistemlerdeki ağır metal kirliliğinin boyutlarının belirlenmesinde genellikle su ve sedimentten alınan örneklerin yanında çift kabuklu, kerevit ve balık gibi kirlilik göstergesi olan bazı canlılarda araştırmalarda yoğun şekilde kullanılmaktadır (Roth ve Hornung, 1977; Cuong ve ark., 2008; Türkmen ve ark., 2008a; Agah ve ark., 2009; Romeo ve ark., 2009; Sivaperumal ve ark., 2009). Bunlar içerisinde suyu süzerek beslenmesi ve yüksek metal biriktirme kapasitesine sahip olması nedeniyle midye gibi çift



kabuklu canlılar, koy, körfez ve denizlerdeki ağır metal kirliliğinin geniş şekilde değerlendirilebilmesi amacıyla gösterge olarak kullanılmaktadır (Rainbow, 1995; Shulkin ve Kavun, 1995, Andersen ve ark., 1996; Bat ve ark., 1999; Storelli ve Marcotrigiano, 2001; Das ve ark., 2009; Bat ve ark., 2012a). Benzer nedenlerden dolayı projede, suyu süzerek beslenen ve yüksek miktarda metal biriktirme kapasitesine sahip bir çift kabuklu olan *Mytilus galloprovincialis* türü ağır metal kirliliğinin değerlendirilmesi amacıyla biyo-indikatör canlı olarak kullanılmıştır. Bu amaçla proje dönemi boyunca her limandan Ağustos ve Kasım 2013 tarihlerinde olacak şekilde iki defa skuba dalışıyla 40'ar adet midye örneği (her iki liman için toplam 160 midye örneği) çıkarılmıştır. Olumsuz hava koşulları ve liman içerisinde dalış yapacak yeterlilikte dalgıç bulunamadığından kış ve ilkbahar mevsimlerinde midye örnekleme yapılamamıştır. Çıkarılan midyeler bozulmanın önlenmesi için örnekler buz kasetlerinin olduğu straforlara konularak çözündürme (ekstraksiyon) işleminin yapılacağı laboratuvara getirilmiştir.

Laboratuvara getirilen midyelerin boy, en, genişlik ve ağırlıkları ölçüldükten (Çizelge 3.4) sonra steril diseksiyon setleri kullanılarak midye içerikleri çıkarılmıştır (Şekil 3.6). Çıkarılan midye içerikleri daha önceden hem saf hem de asitli su ile yıkanıp kurutulan petri kaplarına konulmalarının ardından, etüvde 105°C'de 24 saat süreyle kurumaya bırakılmıştır. Böylelikle örnekler çözündürme işlemine hazır hale getirilmiştir.

**Çizelge 3.4.** İnebolu ve Bartın limanlarından elde edilen *Mytilus galloprovincialis* örneklerinin ortalama büyüklükleri

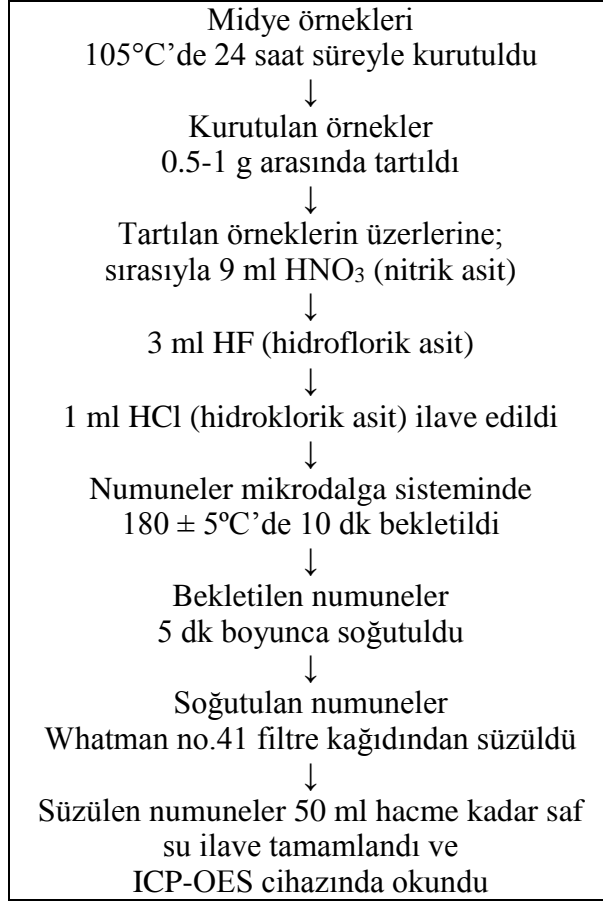
<b>Liman Adı</b>	<b>Adet</b>	<b>Boy (cm)</b>	<b>En (cm)</b>	<b>Genişlik (cm)</b>	<b>Ağırlık (g)</b>
<b>İnebolu</b>	79	6.61±1.24	3.67±0.79	2.88±0.72	16.57±9.63
<b>Bartın</b>	79	6.78±1.33	3.84±0.84	3.08±0.91	26.42±15.42



**Şekil 3.6.** Midye içeriklerinin çıkarılması

**Çözündürme (Ekstraksiyon) İşlemi:** Çözündürme işlemi US EPA 3052 standart metoduna göre yapılmıştır (Anonim, 2015i). Kuru ağırlık esasına göre yapılan çözündürme için midye örneklerinden 0.5-1 g arasında tartılmış ve üzerlerine sırasıyla 9 ml HNO<sub>3</sub> (nitrik asit), 3 ml HF (hidroflorik asit) ve 1 ml HCl (hidroklorik asit) ilave edilerek ısıtma işlemi için mikrodalga sistemine alınmıştır. Bu aşamada örnekler 180 ± 5°C'de 10 dk bekletilmiştir. Isıtma işleminin ardından sediment örneklerinde olduğu gibi oda sıcaklığı için yaklaşık 5 dk soğutma işlemi uygulanmıştır. Soğutulan örnekler Whatman no.41 filtre kâğıdından geçirilerek daha önceden asitli su ile yıkanıp kurutulmuş 50 ml'lik plastik şişelere konulmuştur (Çizelge 3.5). Son olarak, Spectro marka SpectroBlue model indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) cihazı kullanılarak ağır metaller okunmuştur.

**Çizelge 3.5.** *Mytilus galloprovincialis* örnekleri için US EPA 3052 standart metoduna göre yapılan çözündürme işlemi



**Çizelge 3.3.** ICP-OES cihazının her bir metal için ölçüm yaptığı dalga boyları ve referans madde ölçüm değerleri

Element	Dalga boyu (mm)	Referans Madde		
		CPI International Peak Performance Certified Reference Materials, NIST SRM3151		
		İçerdiği Ağır Metal Miktarı (ppb)	Ölçülen ortalama değerler (ppb)	Doğruluk (%)
<b>Al</b>	167.078	500	511.91±4.37	102.4
<b>As</b>	189.042	500	498.5±2.9	99.7
<b>Cd</b>	226.502	500	509.974±3.99	102
<b>Co</b>	238.892	500	513.38±3.51	102.7
<b>Cr</b>	267.716	500	504.52±5.18	100.9
<b>Cu</b>	324.754	500	485.9±2.86	97.2
<b>Fe</b>	238.204	500	500.86±3.59	100.1
<b>Mn</b>	257.611	500	504.07±3.07	100.8
<b>Ni</b>	232,003	500	517.5±4.92	103.5
<b>Pb</b>	220.353	500	498.95±2.08	99.8
<b>Zn</b>	206.200	500	492.66±2.28	98.5

### 3.5. İstatistiksel Hesaplamalar

Çalışmada, her iki limandan elde edilen sediment, deniz suyu ve midye örnekleri için bulunan ağır metal miktarlarının normal dağılıma uygunluğunu belirlemek için her bir veri setine Kolmogorow Smirnov testi uygulanmış ve sonuçta verilerin normal dağıldığı belirlenmiştir (Turan, 2012). Bu aşamada İnebolu Limanı sediment ve deniz suyu ile Bartın limanı sediment ve deniz suyu gruplarının her birinde yer alan ağır metal verilerinin aylara ve liman içinde belirlenen istasyonlara göre değişimlerini incelemek için tek yönlü varyans analizi (one way ANOVA) uygulanmıştır (Efe ve ark., 2000). Ortalamaya göre aylar arasında ve istasyonlar arasında bulunan farklılığın hangi ay (veya aylar) ve hangi istasyon (veya istasyonlar) arasında olduğunu tespit etmek için her veri setine Duncan testi uygulanmıştır (Efe ve ark., 2000). Sediment, deniz suyu ve midye örnekleri için söz konusu iki liman arasında ağır metal birikim miktarlarını karşılaştırmak için elde edilen verilere bağımsız örneklem t-Testi (Independent Samples t-Test) uygulanmıştır. Metaller arasındaki ilişkileri incelemek için İnebolu ve Bartın Limanı verileri için Pearson çarpım moment korelasyon katsayısı ( $r$ ) hesaplanmış ve bunun ışığında çıkarımlarda bulunulmuştur (Turan, 2012).

## **BÖLÜM 4**

### **ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA**

Proje Ağustos 2013 ve Ağustos 2014 tarihleri arasında Karadeniz Bölgesi'nin batı bölümünde yer alan İnebolu ve Bartın limanlarında yürütülmüştür. Bu süre boyunca sediment ve deniz suyu için 11 ay örnekleme yapılmış olup, olumsuz hava koşulları nedeniyle her iki limandan da birer ay örnek alınamamıştır. Benzer şekilde liman içinde dalış yapmaya yeterli dalgıcın olmaması ve hava koşullarının kış döneminde dalışa müsaade etmemesi nedeniyle midye için yalnızca Ağustos ve Kasım 2013 tarihlerinde örnekleme yapılabilmektedir. Sonuç olarak her limandan 66 şar adet sediment ve deniz suyu ve 80 er adet midye örneği ile toplam 424 adet numune alınmıştır. Her bir numunede 11 farklı ağır metalin (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn) miktarları tespit edilmiştir.

#### **4.1. Limanlar**

##### **4.1.1. İnebolu limanı**

###### **4.1.1.1. Sediment**

İnebolu limanından 2013 yılının Ağustos ayından başlamak üzere limandan alınan örneklerdeki metal içeriklerinin istasyonlara göre ortalamaları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Buna göre, Cd ve Cr için bulunan değerler arasında farkların istatistiksel açıdan önemli olmadıkları ( $p>0.05$ ), diğer metaller için farkların ise önemli oldukları gözlenmiştir ( $p<0.05$ ).

Alüminyum için en yüksek miktar (14467 mg/kg kuru ağırlık) 6 numaralı istasyondan alınan sediment örneklerinde bulunmuştur. Bu değer diğer istasyonlardan önemli derecede yüksek çıkmıştır ( $p<0.05$ ). Üç numaralı istasyondan elde edilen örneklerde elde edilen sonuçlar bütün istasyonlardan önemli ölçüde düşük çıkmıştır ( $p<0.05$ ). Diğer istasyonlardan alınan sediment örneklerindeki Al kapsamları ise önemli farklılık göstermemiştir. Alüminyum değerleri,  $6 > 5 > 2 > 4 > 1 > 3$  şeklinde sıralanmıştır.

Arsenik için en yüksek miktar (14.97 mg/kg kuru ağırlık) 1 numaralı istasyondan elde edilen sediment örneklerinde bulunmuştur. Bu miktar diğer istasyonlardan önemli derecede yüksek çıkmıştır ( $p<0.05$ ). İki ve 3 numaralı istasyonlardan elde edilen As miktarları (sırasıyla 7.81 ve 8.19 mg/kg kuru ağırlık) ise bütün istasyonlardan önemli ölçüde düşük çıkmıştır ( $p<0.05$ ). Beş ve 6 numaralı istasyonlardan elde edilen değerler (sırasıyla 11.08 ve 13.72 mg/kg kuru ağırlık) arasında fark bulunamamıştır ( $p>0.05$ ).

Arsenik miktarları,  $1 > 6 > 5 > 4 > 3 > 2$  şeklinde sıralanmıştır.

Kadmiyum için istasyonlar arasında fark bulunamamıştır ( $p > 0.05$ ). En yüksek Cd miktarı (1.15 mg/kg kuru ağırlık) 1inci, en düşük (0.52 mg/kg kuru ağırlık) 4üncü istasyonda belirlenmiştir. Kadmiyum değerleri,  $1 > 6 > 5 > 2 > 3 > 4$  şeklinde sıralanmıştır.

Kobalt için en yüksek miktar (53.10 mg/kg kuru ağırlık) 6 numaralı istasyondan elde edilen sediment örneklerinde bulunmuştur. Aynı zamanda bu miktar diğer aylardan önemli derecede yüksek çıkmıştır ( $p < 0.05$ ). Diğer taraftan 2, 3 ve 4 numaralı istasyonlarda belirlenen miktarlar (sırasıyla 19.85, 13.61 ve 14.03 mg/kg kuru ağırlık) bütün istasyonlardan önemli ölçüde düşük çıkmıştır ( $p < 0.05$ ). Bir ve 5 numaralı istasyonlardan elde edilen verilerin (sırasıyla 33.15 ve 31.77 mg/kg kuru ağırlık) ise diğer istasyonlardan farklı olduğu belirlenmiştir ( $p < 0.05$ ). Kobalt için miktarlar,  $6 > 1 > 5 > 2 > 4 > 3$  şeklinde sıralanmıştır.

Hesaplamalarda istasyonlar açısından Cr için bulunan değerler arasında fark görülmemiştir ( $p > 0.05$ ). En yüksek Cr miktarı (30.65 mg/kg kuru ağırlık) 3üncü, en düşük (20.21 mg/kg kuru ağırlık) 1inci istasyonda belirlenmiştir. Krom miktarları,  $3 > 4 > 6 > 2 > 5 > 1$  şeklinde sıralanmıştır.

Bakır için 3, 5 ve 6 numaralı istasyonlardan elde edilen sediment örneklerindeki içerikler (sırasıyla 433.91, 445.95 ve 490.85 mg/kg kuru ağırlık) bütün istasyonlardan önemli seviyede yüksek bulunmuştur ( $p < 0.05$ ). Ek olarak, ikinci istasyonda bulunan Cu miktarının da (238.51 mg/kg kuru ağırlık) diğer istasyonlardan yüksek ve 3 ve 4 numaralı istasyonlar için değerlerince (sırasıyla 121.85 ve 72.78 mg/kg kuru ağırlık) bütün istasyonlardan önemli ölçüde düşük olduğu gözlenmiştir ( $p < 0.05$ ). Bakır için ölçümler,  $6 > 5 > 1 > 2 > 3 > 4$  şeklinde sıralanmıştır.

Demir için 1 ve 6 numaralı istasyonlardan elde edilen değerler (sırasıyla 42710 ve 41928 mg/kg kuru ağırlık) bütün istasyonlardan istatistiksel açıdan önemli derecede yüksek bulunmuştur ( $p < 0.05$ ). Aynı şekilde 2, 3 ve 4 numaralı istasyonlarda tespit edilen içeriklerde (sırasıyla 31387, 31139 ve 31718 mg/kg kuru ağırlık) diğer istasyonlardan önemli ölçüde düşük olmuştur ( $p < 0.05$ ). Demir için değerler,  $1 > 6 > 5 > 4 > 2 > 3$  şeklinde sıralanmıştır.

Mangan için 3üncü istasyonda tespit edilen içerik (281.10 mg/kg kuru ağırlık) istatistiksel açıdan önemli ölçüde diğer istasyonlardan yüksek olurken, 1, 2 ve 6 numaralı istasyonlarda elde edilen değerlerde (sırasıyla 247.69, 230.85 ve 231.58 mg/kg kuru

ağırlık) önemli derecede düşük bulunmuştur ( $p < 0.05$ ). Diğer istasyonların Mn kapsamaları arasında farklar istatistiksel olarak önemli olmamakla ( $p > 0.05$ ) birlikte 4üncü istasyonun 5inci istasyondan biraz daha yüksek olduğu görülmüştür. Mangane kapsamaları,  $3 > 4 > 5 > 1 > 6 > 2$  şeklinde sıralanmıştır.

Nikel için en yüksek miktar (35.70 mg/kg kuru ağırlık) 6 numaralı istasyondan alınan sediment örneklerinde bulunmuştur. Bu değer diğer istasyonlardan önemli derecede yüksek çıkmıştır ( $p < 0.05$ ). Dört numaralı istasyondan elde edilen örneklerde elde edilen sonuçlar (25.75 mg/kg kuru ağırlık) ise bütün istasyonlardan önemli ölçüde düşük çıkmıştır ( $p < 0.05$ ). Diğer istasyonlardan alınan sediment örneklerinin Ni kapsamaları ise önemli farklılık göstermemiştir ( $p > 0.05$ ). Nikel değerleri,  $6 > 3 > 5 > 2 > 1 > 4$  şeklinde sıralanmıştır.

Kurşun için istasyonlar arasında farklar 1, 4 ve 6 numaralı istasyonlardan elde edilen miktarlardan (sırasıyla 10.24, 1.94 ve 7.88  $\mu\text{g}/\text{kg}$  kuru ağırlık) kaynaklı olarak istasyonlar arası farklar istatistiksel açıdan önemli olmuştur ( $p < 0.05$ ). Bunlardan 1inci istasyon en yüksek, 4üncü istasyon ise en düşük bulunmuştur. Altıncı istasyon ise yalnızca 4üncü istasyondan önemli derecede daha yüksek bulunmuştur ( $p < 0.05$ ). Diğer istasyonlar için belirlenen değişimler önemli olmasa da aralarında düzensiz bir değişim göstermişlerdir. Örneğin, 5 ve 2inci istasyonlar 3üncü istasyondan biraz daha yüksek bulunmuştur. Kurşun kapsamaları,  $1 > 6 > 2 > 5 > 3 > 4$  şeklinde sıralanmıştır.

Çinko için 1, 5 ve 6 numaralı istasyonlardan elde edilen değerler (sırasıyla 159.74, 127.78 ve 125.42  $\mu\text{g}/\text{kg}$  kuru ağırlık) bütün istasyonlardan istatistiksel açıdan önemli derecede yüksek bulunmuştur ( $p < 0.05$ ). Benzer şekilde 2, 3 ve 4 numaralı istasyonlarda tespit edilen içeriklerde (sırasıyla 67.48, 48.88 ve 42.33  $\mu\text{g}/\text{kg}$  kuru ağırlık) diğer istasyonlardan önemli ölçüde düşük olmuştur ( $p < 0.05$ ). Çinko için değerler,  $1 > 5 > 6 > 2 > 3 > 4$  şeklinde sıralanmıştır.

**Çizelge 4.1.** İnebolu limanından elde edilen sediment örneklerindeki istasyonlara göre ortalama ağır metal miktarları (mg/kg kuru ağırlık), (n = 11)

İstasyonlar	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu
1	11862 <sup>ab</sup>	14.97 <sup>a</sup>	1.15 <sup>a</sup>	33.15 <sup>b</sup>	20.21 <sup>a</sup>	433.91 <sup>a</sup>
2	12677 <sup>ab</sup>	7.81 <sup>b</sup>	0.59 <sup>a</sup>	19.85 <sup>c</sup>	23.32 <sup>a</sup>	238.51 <sup>b</sup>
3	11189 <sup>b</sup>	8.19 <sup>b</sup>	0.53 <sup>a</sup>	13.61 <sup>c</sup>	30.65 <sup>a</sup>	121.85 <sup>c</sup>
4	12155 <sup>ab</sup>	9.21 <sup>ab</sup>	0.52 <sup>a</sup>	14.03 <sup>c</sup>	26.62 <sup>a</sup>	72.78 <sup>c</sup>
5	14346 <sup>ab</sup>	11.08 <sup>ab</sup>	0.75 <sup>a</sup>	31.77 <sup>b</sup>	22.62 <sup>a</sup>	445.95 <sup>a</sup>
6	14467 <sup>a</sup>	13.72 <sup>ab</sup>	0.84 <sup>a</sup>	53.10 <sup>a</sup>	26.39 <sup>a</sup>	490.85 <sup>a</sup>

**Not:** a, b ve c harfleri, her metal için aynı sütunda istasyonlar arasındaki farkın ortaya konulması için kullanılmıştır. Çinko ve Zn örnekleri için bulunan değerler µg/kg kuru ağırlık seviyesinde ölçülmüştür

**Çizelge 4.1'in devamı**

İstasyonlar	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
1	42710 <sup>a</sup>	247.69 <sup>c</sup>	27.18 <sup>ab</sup>	10.24 <sup>a</sup>	159.74 <sup>a</sup>
2	31387 <sup>b</sup>	230.85 <sup>c</sup>	28.86 <sup>ab</sup>	6.77 <sup>ab</sup>	67.48 <sup>b</sup>
3	31139 <sup>b</sup>	281.10 <sup>a</sup>	31.12 <sup>ab</sup>	5.28 <sup>bc</sup>	48.88 <sup>b</sup>
4	31718 <sup>b</sup>	273.77 <sup>ab</sup>	25.75 <sup>b</sup>	1.94 <sup>c</sup>	42.33 <sup>b</sup>
5	37362 <sup>ab</sup>	254.09 <sup>bc</sup>	29.95 <sup>ab</sup>	6.55 <sup>ab</sup>	127.78 <sup>a</sup>
6	41928 <sup>a</sup>	231.58 <sup>c</sup>	35.70 <sup>a</sup>	7.88 <sup>b</sup>	125.42 <sup>a</sup>

**Not:** a, b ve c harfleri, her metal için aynı sütunda istasyonlar arasındaki farkın ortaya konulması için kullanılmıştır. Pb ve Zn örnekleri için bulunan değerler µg/kg kuru ağırlık seviyesinde ölçülmüştür

İnebolu limanı sediment örneklerinde Cd ve Cr içerikleri hariç diğer elementler için istasyonlar arasındaki farklar önemli olmuştur. Bu farklar Al ve Ni için 6ncı, Fe ve Pb için 1 ve 6ncı, Co ve Zn için 1, 5 ve 6ncı, As için 1inci, Mn için 3 ve 4üncü ve Cu için 1, 2, 5, ve 6ncı istasyonlardan kaynaklanmıştır. Beş ve 6ncı istasyonlar, İnebolu limanında yükleme ve boşaltma için en çok kullanılan rıhtımı ve 2inci istasyon ise tersaneyi temsil etmektedir. Her iki istasyona da konum itibarıyla en yakın istasyon 1inci istasyondur. Beş ve 6ncı istasyonlarda yüklerin elleçlenmesi, 2inci istasyonda ise daha öncede belirtildiği gibi tersanenin faaliyetleri ve 1inci istasyonun her üç istasyona da yakın olması gibi faktörler nedeniyle bu istasyonlar diğer istasyonlardan önemli ölçüde yüksek bulunmasına neden olmuş olabilir. Diğer taraftan 3 numaralı istasyon limanın girişini ve 4 numaralı istasyon ise limanın girişindeki rıhtımı temsil etmektedir. Manganez elementinin yalnızca bu iki istasyonda yüksek çıkmasının sebebi ise çok muhtemelen 4üncü istasyonun bulunduğu rıhtımda elleçlenmesi yapılan yükün diğer rıhtımlardakilerden farklı olmasıdır.

İnebolu limanından 2013 yılının Ağustos ayından başlamak üzere limandan alınan sediment örneklerindeki metal içeriklerinin aylara göre ortalamaları Çizelge 4.2'de sunulmuştur. Buna göre, yalnızca Cr, Mn ve Zn için elde edilen farklar istatistiksel açıdan



önemli olmuştur ( $p<0.05$ ). Diğer aylar için farklar göz ardı edilmiştir ( $p>0.05$ ).

Alüminyum için aylar arası farklar önemsiz olmuştur ( $p>0.05$ ). En yüksek Al miktarı (14605 mg/kg kuru ağırlık) Mayıs, en düşük (11121 mg/kg kuru ağırlık) Nisan ayında alınan sediment örneklerinde belirlenmiştir. Alüminyum için bulunan değerler, Mayıs > Ağustos > Aralık > Ocak > Temmuz > Mart > Ekim > Haziran > Eylül > Şubat > Nisan şeklinde sıralanmıştır.

Arsenik için aylar arası farklar önemsiz olmuştur ( $p>0.05$ ). En yüksek As miktarı (15.06 mg/kg kuru ağırlık) Ekim ayında, en düşük (7.52 mg/kg kuru ağırlık) Mart ayında alınan sediment örneklerinde belirlenmiştir. Arsenik kapsamları, Ekim > Eylül > Ağustos > Temmuz > Mayıs > Haziran > Nisan > Ocak > Aralık > Şubat > Mart şeklinde sıralanmıştır.

Kadmiyum için aylar arası farklar önemsiz olmuştur ( $p>0.05$ ). Arsenikte belirlendiği gibi en yüksek Cd miktarı (1.23 mg/kg kuru ağırlık) Ekim ayında, en düşük (0.44 mg/kg kuru ağırlık) Mart ayında alınan sediment örneklerinde belirlenmiştir. Kadmiyum içerikleri, Ekim > Eylül > Ağustos > Mayıs > Ocak > Şubat > Temmuz > Nisan > Haziran > Aralık > Mart şeklinde sıralanmıştır.

Kobalt için aylar arası farklar önemsiz olmuştur ( $p>0.05$ ). En yüksek Co miktarı (33.23 mg/kg kuru ağırlık) Mayıs ayında, en düşük (18.70 mg/kg kuru ağırlık) Ekim ayında alınan sediment örneklerinde belirlenmiştir. Kobalt değerleri, Mayıs > Aralık > Şubat > Ocak > Mart > Temmuz > Nisan > Haziran > Eylül > Ağustos > Ekim şeklinde sıralanmıştır.

Aylık olarak elde edilen sediment örnekleri için bulunan Cr miktarları arasındaki farklar istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ( $p<0.05$ ). En yüksek Cr miktarı (42.65 mg/kg kuru ağırlık) Mayıs ayından elde edilen sediment örneklerinde bulunmuştur. Bu miktarın önemli ölçüde bütün aylardan yüksek çıktığı gözlenmiştir ( $p<0.05$ ). Diğer taraftan yalnızca Eylül ve Nisan aylarında elde edilen sonuçlar (sırasıyla 27.64 ve 29.45 mg/kg kuru ağırlık) için farklar önemli olmazken ( $p>0.05$ ), diğer ayların bütün aylardan önemli derecede düşük olduğu tespit edilmiştir ( $p<0.05$ ). En düşük Cr miktarı (17.94 mg/kg kuru ağırlık) ise Haziran ayında tespit edilmiştir. Krom miktarları, Mayıs > Nisan > Eylül > Ekim > Mart > Ocak > Ağustos > Temmuz > Şubat > Aralık > Haziran şeklinde sıralanmıştır.

Bakır için aylar arası farklar önemsiz olmuştur ( $p>0.05$ ). En yüksek Cu miktarı

(356.2 mg/kg kuru ağırlık) Mayıs ayında, en düşük (232.3 mg/kg kuru ağırlık) Ekim ayında alınan sediment örneklerinde belirlenmiştir. Bakır muhteviyatları aylara göre Mayıs > Mart > Temmuz > Aralık > Haziran > Şubat > Ocak > Nisan > Ağustos > Eylül > Ekim şeklinde sıralanmıştır.

Demir için aylar arası farklar önemsiz olmuştur ( $p>0.05$ ). En yüksek Fe miktarı (40447 mg/kg kuru ağırlık) Eylül ayında, en düşük (30589 mg/kg kuru ağırlık) Nisan ayında alınan sediment örneklerinde belirlenmiştir. Demir kapsamları, Eylül > Ekim > Ağustos > Mayıs > Şubat > Aralık > Ocak > Temmuz > Haziran > Mart > Nisan şeklinde sıralanmıştır.

Aylık olarak elde edilen sediment örnekleri için bulunan Mn miktarları arasındaki farklar istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ( $p<0.05$ ). En yüksek Mn miktarı (269.65 mg/kg kuru ağırlık) Temmuz ayından elde edilen sediment örneklerinde bulunmuştur. Bu miktarın önemli ölçüde bütün aylardan yüksek çıktığı gözlenmiştir ( $p<0.05$ ). Mangan için en düşük içerik (224.48 mg/kg kuru ağırlık) Nisan ayında gözlenmiştir. Bu miktarda diğer aylardan önemli ölçüde düşük olmuştur ( $p<0.05$ ). Diğer aylar için belirlenen değerler arasında fark önemli olmamıştır ( $p>0.05$ ). Mangan kapsamları, Temmuz > Mayıs > Şubat > Haziran > Ocak > Aralık > Ekim > Ağustos > Mart > Eylül > Nisan şeklinde sıralanmıştır.

Sediment örnekleri için bulunan Ni miktarları arasındaki farklar istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ( $p<0.05$ ). Mayıs ayından elde edilen değerler (39.23 mg/kg kuru ağırlık) istatistiksel olarak bütün aylardan yüksek, Haziran ve Ağustos ayından elde edilen sonuçlarda (sırasıyla 24.88 ve 25.75 mg/kg kuru ağırlık) bütün aylardan düşük çıkmıştır ( $p<0.05$ ). Diğer aylar için farklar göz ardı edilmiştir ( $p>0.05$ ). Nikel içerikleri, Mayıs > Aralık > Eylül > Ocak > Nisan > Şubat > Mart > Temmuz > Ekim > Ağustos > Haziran şeklinde sıralanmıştır.

Kurşun için aylar arası farklar önemsiz olmuştur ( $p>0.05$ ). En yüksek Pb miktarı (11.02  $\mu\text{g}/\text{kg}$  kuru ağırlık) Ekim ayında, en düşük (4.75  $\mu\text{g}/\text{kg}$  kuru ağırlık) ise Mart ayında alınan sediment örneklerinde belirlenmiştir. Kurşun içerikleri Ekim > Eylül > Ağustos > Aralık > Ocak > Nisan > Mayıs > Temmuz > Haziran > Şubat > Mart şeklinde sıralanmıştır.

Çinko için aylar arası farklar önemsiz olmuştur ( $p>0.05$ ). En yüksek Zn miktarı (138.96  $\mu\text{g}/\text{kg}$  kuru ağırlık) Ağustos ayında, en düşük (78.65  $\mu\text{g}/\text{kg}$  kuru ağırlık) ise Nisan ayında alınan sediment örneklerinde belirlenmiştir. Çinko kapsamları, Ağustos > Ocak >

Mayıs > Aralık > Şubat > Eylül > Ekim > Haziran > Temmuz > Mart > Nisan şeklinde sıralanmıştır.

**Çizelge 4.2.** İnebolu limanından elde edilen sediment örneklerindeki aylara göre ortalama ağır metal miktarları (mg/kg kuru ağırlık), (n = 6)

Aylar	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu
<b>Ağustos</b>	14005 <sup>a</sup>	13.54 <sup>a</sup>	0.92 <sup>a</sup>	23.51 <sup>a</sup>	22.22 <sup>b</sup>	248.5 <sup>a</sup>
<b>Eylül</b>	12009 <sup>a</sup>	14.73 <sup>a</sup>	1.19 <sup>a</sup>	26.09 <sup>a</sup>	27.64 <sup>ab</sup>	245.5 <sup>a</sup>
<b>Ekim</b>	12206 <sup>a</sup>	15.06 <sup>a</sup>	1.23 <sup>a</sup>	18.70 <sup>a</sup>	25.81 <sup>b</sup>	232.3 <sup>a</sup>
<b>Aralık</b>	13613 <sup>a</sup>	9.33 <sup>a</sup>	0.56 <sup>a</sup>	31.13 <sup>a</sup>	19.89 <sup>b</sup>	323.3 <sup>a</sup>
<b>Ocak</b>	13601 <sup>a</sup>	9.56 <sup>a</sup>	0.63 <sup>a</sup>	30.95 <sup>a</sup>	22.35 <sup>b</sup>	309.3 <sup>a</sup>
<b>Şubat</b>	11357 <sup>a</sup>	8.47 <sup>a</sup>	0.62 <sup>a</sup>	31.00 <sup>a</sup>	21.48 <sup>b</sup>	315.4 <sup>a</sup>
<b>Mart</b>	12715 <sup>a</sup>	7.52 <sup>a</sup>	0.44 <sup>a</sup>	28.74 <sup>a</sup>	23.06 <sup>b</sup>	331.9 <sup>a</sup>
<b>Nisan</b>	11121 <sup>a</sup>	9.57 <sup>a</sup>	0.59 <sup>a</sup>	26.72 <sup>a</sup>	29.45 <sup>ab</sup>	294.2 <sup>a</sup>
<b>Mayıs</b>	14605 <sup>a</sup>	10.48 <sup>a</sup>	0.70 <sup>a</sup>	33.23 <sup>a</sup>	42.65 <sup>a</sup>	356.2 <sup>a</sup>
<b>Haziran</b>	12145 <sup>a</sup>	10.21 <sup>a</sup>	0.58 <sup>a</sup>	26.12 <sup>a</sup>	17.94 <sup>b</sup>	323.1 <sup>a</sup>
<b>Temmuz</b>	13232 <sup>a</sup>	10.66 <sup>a</sup>	0.60 <sup>a</sup>	27.24 <sup>a</sup>	22.16 <sup>b</sup>	327.3 <sup>a</sup>

**Not:** a ve b harfleri, her metal için aynı sütunda istasyonlar arasındaki farkın ortaya konulması için kullanılmıştır. Pb ve Zn örnekleri için bulunan değerler µg/kg kuru ağırlık seviyesinde ölçülmüştür

**Çizelge 4.2'nin devamı**

Aylar	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
<b>Ağustos</b>	38684 <sup>a</sup>	245.37 <sup>ab</sup>	25.75 <sup>b</sup>	6.62 <sup>a</sup>	138.96 <sup>a</sup>
<b>Eylül</b>	40447 <sup>a</sup>	243.10 <sup>ab</sup>	31.62 <sup>ab</sup>	8.41 <sup>a</sup>	92.30 <sup>a</sup>
<b>Ekim</b>	39596 <sup>a</sup>	249.50 <sup>ab</sup>	26.40 <sup>ab</sup>	11.02 <sup>a</sup>	91.42 <sup>a</sup>
<b>Aralık</b>	35725 <sup>a</sup>	259.92 <sup>ab</sup>	37.21 <sup>ab</sup>	6.43 <sup>a</sup>	94.52 <sup>a</sup>
<b>Ocak</b>	35277 <sup>a</sup>	260.05 <sup>ab</sup>	29.64 <sup>ab</sup>	6.32 <sup>a</sup>	95.78 <sup>a</sup>
<b>Şubat</b>	35744 <sup>a</sup>	262.48 <sup>ab</sup>	28.54 <sup>ab</sup>	5.11 <sup>a</sup>	94.08 <sup>a</sup>
<b>Mart</b>	33371 <sup>a</sup>	244.17 <sup>ab</sup>	28.05 <sup>ab</sup>	4.75 <sup>a</sup>	86.11 <sup>a</sup>
<b>Nisan</b>	30589 <sup>a</sup>	224.48 <sup>b</sup>	29.19 <sup>ab</sup>	5.77 <sup>a</sup>	78.65 <sup>a</sup>
<b>Mayıs</b>	37778 <sup>a</sup>	264.52 <sup>ab</sup>	39.23 <sup>a</sup>	5.75 <sup>a</sup>	95.30 <sup>a</sup>
<b>Haziran</b>	33998 <sup>a</sup>	261.77 <sup>ab</sup>	24.88 <sup>b</sup>	5.23 <sup>a</sup>	90.95 <sup>a</sup>
<b>Temmuz</b>	35236 <sup>a</sup>	269.65 <sup>a</sup>	26.84 <sup>ab</sup>	5.46 <sup>a</sup>	89.92 <sup>a</sup>

**Not:** a ve b harfleri, her metal için aynı sütunda istasyonlar arasındaki farkın ortaya konulması için kullanılmıştır. Pb ve Zn örnekleri için bulunan değerler µg/kg kuru ağırlık seviyesinde ölçülmüştür

İnebolu limanından 12 ay boyunca elde edilen sediment örneklerindeki ağır metal miktarları ile yapılan aylara göre karşılaştırmada Cr, Mn ve Ni açısından farklılıkların önemli olduğu ve bununda Cr ve Ni için Mayıs ve Mn için Temmuz aylarından kaynaklandığı tespit edilmiştir. Diğer aylarda farklar önemli olmamıştır. Dünyanın çeşitli bölgelerinde yapılan çalışmalarda da aylara göre ya da zamana bağlı önemli değişimler tespit edilmiş ve bunun sebebi olarak Morrissey ve ark. (1994) nehirler, rüzgârlar ve gel git hızı, Kar ve ark. (2008) kentsel, endüstriyel ve tarımsal alanlarından olan deşarjlar, Morris (1974), Govindasamy ve Azariah (1999) ve Villares ve ark. (2002) organik madde içeriği,

tuzluluk, fitoplankton yoğunluğu ve sıcaklık, Wan ve ark. (2008) nehirlerle taşınan büyük miktarlarda kirlilikten, dalgalar, biyolojik döngüler ile hidrodinamik güçler ve Li ve Zhang (2010) ise yağışlı ve kurak dönemler olabileceğini belirtmişlerdir. Örneğin, daha öncede belirtildiği gibi yağmurlar yüzey akışlarına yol açar ve böylelikle kentsel, endüstriyel ve tarımsal alanların yıkanması ile atmosferdeki birçok ağır metali bünyesine alarak deniz ve nehirler gibi alıcı ortamlara taşınmasına neden olurlar. Nitekim Chakzaborty ve ark. (2009) Batı Bengal'de yürüttükleri çalışmalarında en yüksek çözünmüş metal yoğunluğuna muson mevsiminde rastlamışlar ve bunun ise bu dönemdeki yoğun yağmur yağışı ile oluşan yüzey akışlarının karasal alanlardan getirdiği yüklerden kaynaklanmış olabileceğini belirtmişlerdir. Benzer şekilde Sankar ve ark. (2010) Nagapattinam, Hindistan'da yağmurun pik yaptığı dönemin muson mevsimi olduğunu vurgulamıştır. Bunların yanında tarımsal faaliyetlerde kullanılan gübre ve pestisit gibi kimyasallarda önemli ağır metal kaynaklardır (Mico ve ark., 2006). Tarımsal faaliyetlerin havaların ısınmasıyla artması ve bu alanlardan oluşacak yüzey akışları da alıcı ortamlardaki kirlilik yükünü artıran başka bir faktör olabilir.

Limanlardaki yük çeşitliliği de ağır metal miktarlarında zamansal değişime neden olabilir. Şöyle ki, İnebolu limanında pirit, bakır cevheri, mermer, taş kömürü, patates, sunta, gübre, odun, kömür, üre gübresi ve metanol gibi yükler elleçlenmektedir. Örneğin, tarımda verimliliği artırmak için kullanılan gübreler kaynakları ve üretim tekniklerine bağlı olarak birçok ağır metali içermektedir (Modaihsh ve ark., 2004). Mayıs ve Temmuz aylarında gübrelerin yükleme ve boşaltmasının yapılması nedeniyle bahsi geçen metallerin miktarlarında artış görülebilir. Bu durumda Mayıs ve Temmuz aylarının diğer aylardan önemli ölçüde yüksek çıkmasına sebebiyet vermiş olabilir. Buradan da açıkça anlaşılacağı gibi yüklerin elleçlenmesi de aylık ve hatta belki dökülme ve tozuma gibi etmenlerden günlük olarak metal miktarlarının değişmesine neden olabilir.

#### **4.1.1.2. Deniz suyu**

İnebolu limanından 2013 yılının Ağustos ayından başlamak üzere alınan deniz suyu örneklerindeki metal içeriklerinin istasyonlara göre ortalamaları Çizelge 4.3'te verilmiştir. Metaller içerisinde yalnızca Al, As, Fe, Mn ve Zn miktarları ölçülebilmektedir. İstasyonlar açısından As haricinde diğer metaller arasındaki farklar istatistiksel açıdan önemli olmuştur ( $p < 0.05$ ).

En yüksek Al miktarı ( $47.41 \mu\text{g/l}$ ) 6 numaralı istasyondan alınan deniz suyu örneklerinde belirlenmiştir. Bu ölçüm bütün istasyonlardan önemli derecede yüksek

bulunurken. 3 ve 4 numaralı istasyonlar için belirlenen değerlerin (sırasıyla 22.87 ve 18.52 µg/l) ise bütün istasyonlardan önemli ölçüde düşük olduğu belirlenmiştir (p<0.05). Alüminyum için ölçüm değerleri, 6 > 1 > 5 > 2 > 3 > 4 şeklinde sıralanmıştır.

Arsenik için elde edilen değerler arasında farklar önemli olmamıştır (p>0.05). En yüksek As miktarı (5.48 µg/l) 4 numaralı istasyondan, en düşük (1.79 µg/l) ise 5 numaralı istasyondan alınan deniz suyu örneklerinde bulunmuştur. Arsenik için bulunan değerler, 4 > 2 > 3 > 6 > 1 > 5 şeklinde sıralanmıştır.

Demir için en yüksek miktar (93.77 µg/l) 6 numaralı istasyondan alınan deniz suyu örneklerinde belirlenmiştir. Bu değer bütün istasyonlardan istatistiksel açıdan önemli olmuştur (p<0.05). En düşük Fe içeriği (40.31 µg/l) ise 4üncü istasyonda tespit edilmiştir. Bu sonuç bütün istasyonlardan önemli ölçüde düşük çıkmıştır (p<0.05). Diğer istasyonlar arasındaki farklar göz ardı edilmiştir. Demir için içerikler, 6 > 1 > 5 > 2 > 3 > 4 şeklinde sıralanmıştır.

Mangan için 1 ve 6 numaralı istasyonlarından elde edilen miktarların (sırasıyla 3.56 ve 3.09 µg/l) diğer istasyonlardan önemli ölçüde yüksek bulunduğu buna karşılık 4üncü istasyonda bulunan en küçük değer (1.16 µg/l) ise bütün aylardan önemli derecede düşük çıktığı tespit edilmiştir (p<0.05). Diğer istasyonlar için farklar göz ardı edilmiştir (p>0.05). Mangan için ölçüm değerleri, 1 > 6 > 3 > 5 > 2 > 4 şeklinde sıralanmıştır.

Çinko için 5 ve 6 numaralı istasyonlardan elde edilen bulguların (sırasıyla 8.67 ve 5.96 µg/l) istatistiksel açıdan bütün aylardan önemli ölçüde yüksek çıktığı bulunmuştur (p<0.05). En düşük Zn miktarı (0 µg/l) 3 numaralı istasyondan alınan deniz suyu örneklerinde belirlenirken, bu değer diğer istasyonlardan önemli seviyede düşük olmuştur (p<0.05). Bir, 2 ve 4 numaralı istasyonlar için farklar ise ihmal edilmiştir (p>0.05). Çinko için ölçüm değerleri, 5 > 6 > 4 > 1 > 2 > 3 şeklinde dağılmıştır.

**Çizelge 4.3.** İnebolu limanından elde edilen deniz suyu örneklerindeki istasyonlara göre ortalama ağır metal miktarları ( $\mu\text{g/l}$ ), (n = 11)

İstasyonlar	Al	As	Fe	Mn	Zn
1	37.74 <sup>ab</sup>	2.92 <sup>a</sup>	77.67 <sup>ab</sup>	3.56 <sup>a</sup>	3.93 <sup>ab</sup>
2	31.48 <sup>ab</sup>	4.98 <sup>a</sup>	61.69 <sup>ab</sup>	2.17 <sup>ab</sup>	3.71 <sup>ab</sup>
3	22.87 <sup>b</sup>	4.95 <sup>a</sup>	56.67 <sup>ab</sup>	2.42 <sup>ab</sup>	0 <sup>b</sup>
4	18.52 <sup>b</sup>	5.48 <sup>a</sup>	40.31 <sup>b</sup>	1.16 <sup>b</sup>	4.03 <sup>ab</sup>
5	36.60 <sup>ab</sup>	1.79 <sup>a</sup>	76.55 <sup>ab</sup>	2.35 <sup>ab</sup>	8.67 <sup>a</sup>
6	47.41 <sup>a</sup>	4.87 <sup>a</sup>	93.77 <sup>a</sup>	3.09 <sup>a</sup>	5.96 <sup>a</sup>

**Not:** a ve b harfleri, her metal için aynı sütunda istasyonlar arasındaki farkın ortaya konulması için kullanılmıştır

İnebolu limanında elde edilen deniz suyu örneklerinde Al, Fe, Mn ve Zn elementleri için istasyonlar arası değişimler önemli olmuştur. İstasyonlar arası yapılan karşılaştırmada Al ve Fe için 6ncı, Mn için 6 ve 1inci ve Zn için 5 ve 6ncı istasyonlarda elde edilen farkların diğer istasyonlara nazaran önemli derecede yüksek olduğu görülmüştür. Beşinci ve 6ncı istasyonlar limanda çalışmaların en yoğun olduğu yerleri temsil etmektedir. Çoğu zaman gemiler elleçleme işlemi için bu istasyonların olduğu rıhtımlara yanaşmaktadır. Dördüncü istasyonda da yükleme-boşaltma yapılmasına rağmen bu istasyon çok nadir kullanılmaktadır. Birinci istasyon ise 5 ve 6 numaralı istasyonlara en yakın istasyon konumundadır. İkinci istasyon ise tersaneye daha yakın durumdadır. Bir, 5 ve 6ncı istasyonların konumları ve bu istasyonlardaki yoğun liman faaliyetleri, üç istasyon için elde edilen bulguların önemli derecede diğer istasyonlardan yüksek çıkmasının sebebi olabilirken, bu farklılığın ortaya çıkmasında yağmurlu mevsimlerde rıhtımların yağmur sularıyla oluşan yüzey suları ile yıkanmasında etkili olduğu düşünülebilir.

İnebolu limanından 2013 yılının Ağustos ayından başlamak üzere limandan alınan deniz suyu örneklerindeki metal içeriklerinin aylara göre ortalamaları Çizelge 4.4'te sunulmuştur. Metaller arasında yalnızca Al, As, Fe, Mn ve Zn miktarları ölçülebilmıştır ve bu miktarlar arasındaki farkların ise istatistiksel açıdan önemli olduğu gözlemlenmiştir ( $p<0.05$ ). Alüminyum için Şubat, Mart ve Nisan aylarından elde edilen örneklerdeki içerikler (sırasıyla, 59.68, 57.17 ve 62.74  $\mu\text{g/l}$ ) diğer aylardan önemli derecede yüksek çıkmıştır ( $p<0.05$ ). Diğer aylar için bulunan farklar önemsiz olmuştur ( $p>0.05$ ). En düşük Al miktarı (13.54  $\mu\text{g/l}$ ) ise Ekim ayı örneklerinde bulunmuştur. Alüminyum kapsamaları, Nisan > Şubat > Mart > Eylül > Ocak > Aralık > Haziran > Temmuz > Mayıs > Ağustos > Ekim şeklinde dağılım göstermiştir.

Arsenik için Şubat ayında tespit edilen miktar (6.78  $\mu\text{g/l}$ ) ile Ağustos ayında bulunan değer (0.39  $\mu\text{g/l}$ ) istatistiksel açıdan sırasıyla önemli ölçüde diğer aylardan sırasıyla yüksek

ve düşük çıkmışlardır ( $p<0.05$ ). Diğer aylar için bulunan farklar ise önemsiz olmuştur ( $p>0.05$ ). Arsenik değerleri, Şubat > Nisan > Ocak > Aralık > Eylül > Ekim > Mart > Mayıs > Temmuz > Haziran > Ağustos şeklinde sıralanmıştır.

Demir için İnebolu limanından aylık olarak alınan deniz suyu örneklerinde Şubat ve Mart aylarında elde edilen miktarların (sırasıyla 118.80 ve 113.37  $\mu\text{g/l}$ ) bütün aylardan önemli seviyede yüksek çıkarken, Ekim, Mayıs, Haziran ve Temmuz aylarında elde edilen değerler (sırasıyla 35.30, 37.13, 40.13 ve 37.83  $\mu\text{g/l}$ ) ise diğer aylardan önemli derecede düşük çıkmıştır ( $p<0.05$ ). Diğer aylarda alınan deniz suyu örneklerinin Fe kapsamaları genelde birbirlerinden önemli farklılık göstermemekle birlikte düzenli bir değişim içerisinde olmamıştır. Örneğin, Eylül, Ocak ve Nisan aylarında biraz daha yüksek miktarlar belirlenirken, Aralık ve Ağustos aylarında daha düşük değerler elde edilmiştir. Demir içerikleri, Şubat > Mart > Nisan > Eylül > Ocak > Ağustos > Aralık > Haziran > Temmuz > Mayıs > Ekim şeklinde sıralanmıştır.

Mangan için Şubat ayında tespit edilen miktar (4.06  $\mu\text{g/l}$ ) en yüksek olmuştur. Bu değer istatistiksel olarak bütün aylardan önemli ölçüde yüksek bulunmuştur ( $p<0.05$ ). Buna karşılık Ekim, Aralık ve Ocak aylarında belirlenen miktarlar (sırasıyla 1.12, 1.06 ve 1.50  $\mu\text{g/l}$ ) ise bütün aylardan önemli ölçüde düşük çıkmıştır ( $p<0.05$ ). Diğer aylar için farklar göz ardı edilmiştir ( $p>0.05$ ). Mangan miktarlarının, Şubat > Mart > Haziran > Nisan > Temmuz > Mayıs > Ağustos > Eylül > Ocak > Ekim > Aralık şeklinde dağılım gösterdikleri görülmüştür.

İnebolu limanından aylık olarak alınan deniz suyu örneklerinde Eylül, Aralık ve Ocak aylarında belirlenen Zn içeriklerinin (sırasıyla 11.87, 9.04 ve 9.91  $\mu\text{g/l}$ ) bütün aylardan önemli derecede yüksek ve Ekim ayı haricinde diğer ayların ise önemli derecede bütün aylardan düşük çıktığı görülmüştür ( $p<0.05$ ). Çinko için içerikler, Eylül > Ocak > Aralık > Ekim > Şubat > Haziran > Temmuz > Mayıs > Mart > Nisan şeklinde sıralanmıştır.

**Çizelge 4.4.** İnebolu limanından elde edilen deniz suyu örneklerindeki aylara göre ortalama ağır metal miktarları ( $\mu\text{g/l}$ ), (n = 6)

Aylar	Al	As	Fe	Mn	Zn
Ağustos	14.30 <sup>b</sup>	0.39 <sup>b</sup>	56.20 <sup>bc</sup>	2.34 <sup>ab</sup>	0 <sup>b</sup>
Eylül	34.57 <sup>b</sup>	4.79 <sup>ab</sup>	73.70 <sup>abc</sup>	1.55 <sup>ab</sup>	11.87 <sup>a</sup>
Ekim	13.54 <sup>b</sup>	4.76 <sup>ab</sup>	35.30 <sup>c</sup>	1.12 <sup>b</sup>	6.26 <sup>ab</sup>
Aralık	26.58 <sup>b</sup>	5.09 <sup>ab</sup>	54.43 <sup>bc</sup>	1.06 <sup>b</sup>	9.04 <sup>a</sup>
Ocak	33.87 <sup>b</sup>	5.13 <sup>ab</sup>	69.75 <sup>abc</sup>	1.50 <sup>b</sup>	9.91 <sup>a</sup>
Şubat	59.68 <sup>a</sup>	6.78 <sup>a</sup>	118.80 <sup>a</sup>	4.06 <sup>a</sup>	2.54 <sup>b</sup>
Mart	57.17 <sup>a</sup>	4.03 <sup>ab</sup>	113.37 <sup>a</sup>	3.58 <sup>ab</sup>	1.46 <sup>b</sup>
Nisan	62.74 <sup>a</sup>	5.75 <sup>ab</sup>	108.92 <sup>ab</sup>	3.13 <sup>ab</sup>	1.26 <sup>b</sup>
Mayıs	17.57 <sup>b</sup>	3.46 <sup>ab</sup>	37.13 <sup>c</sup>	2.52 <sup>ab</sup>	1.95 <sup>b</sup>
Haziran	18.70 <sup>b</sup>	2.70 <sup>ab</sup>	40.13 <sup>c</sup>	3.25 <sup>ab</sup>	1.99 <sup>b</sup>
Temmuz	18.09 <sup>b</sup>	2.93 <sup>ab</sup>	37.83 <sup>c</sup>	2.93 <sup>ab</sup>	1.95 <sup>b</sup>

**Not:** a, b ve c harfleri, her metal için aynı sütunda istasyonlar arasındaki farkın ortaya konulması için kullanılmıştır

İnebolu limanından 12 ay boyunca elde edilen deniz suyu örneklerindeki ağır metal miktarları ile yapılan aylara göre karşılaştırmada bazı aylar diğer aylardan önemli ölçüde yüksek olmuştur. Genel anlamda bu farklar; deniz suyu için Eylül, Aralık, Ocak, Şubat, Mart ve Nisan aylarından kaynaklanmıştır. Bu farkların oluşmasını da tıpkı sedimentlerde olduğu gibi nehirler, evsel ve kentsel alanlardan olan deşarjlar, tuzluluk, fitoplanktonlar, dalgalar, hidrodinamik güçler ve yağışlar, yağmurlu aylarda görülen yüzey akışları, sıcaklığın artmasıyla görülen fitoplankton ve alg patlamaları ile yüklerin elleçlenmesinde etkili olduğu düşünülebilir.

Deniz suyunda aylara göre elde edilen farklılıkların bir diğer nedeni denizel ortamdaki canlılıkta olabilir. Çünkü Fe, Cr, Cu, Zn ve Mn gibi metaller metabolizma için gereklidirler ve biyolojik sistemlerde önemli rol oynarlar (Sivaperumal ve ark., 2007). Örneğin, az miktarda Zn, sayısız enzimin yapısında bulunmaktadır (Wan ve ark., 2008). Yaz aylarında su sıcaklığının artması ve günlerin uzaması ile metabolik faaliyetler yoğunlaşır. Örneğin, bu aylarda fitoplankton ve alg patlamaları görülür ve bu canlılarda ağır metalleri yapılarına katarak ortamda yoğunluklarının azalmasına sebep verirler (Villares ve ark., 2002). Sankar ve ark. (2010) yüzey sularında elde ettikleri düşük Hg miktarının organizmaların bu metali sindirmelerinden kaynaklandığını ve bunun ise yaz aylarında ve muson sezonunda yoğunlaştığını vurgulamışlardır. Kış aylarında ise bunun tam tersi bir durum söz konusudur. Organizma hareketliliği azalır ve ortamdaki metal yoğunlukları artar. Bu açıdan bakıldığında Çizelge 3.1'den de görüleceği üzere bu aylarda sıcaklıklar  $8,2 \pm 0,19$  °C ile  $20,62 \pm 0,19$  °C arasında değişmektedir. Su sıcaklığının düşük olması ve dolayısıyla canlı hareketliliğinin az olması sonbahar ve kış aylarında ağır



metallerin daha sıcak dönemlere göre önemli derecede yüksek çıkmasına sebep olan etmenlerden biri olabilir.

Sedimentlerde olduğu gibi limanlardaki yük çeşitliliği de ağır metal miktarlarında zamansal değişime neden olabilir. Şöyle ki, İnebolu limanında pirit, bakır cevheri, mermer, taş kömürü, patates, sunta, gübre, odun, kömür, üre gübresi ve metanol gibi yükler elleçlenmektedir. Örneğin, tarımda verimliliği artırmak için kullanılan gübreler kaynakları ve üretim tekniklerine bağlı olarak birçok ağır metali içermektedir (Modaihsh ve ark., 2004). Sonbahar ve kış aylarında elleçlenen yüklerde bu aylardaki elde edilen ağır metal miktarlarını etkileyebilir. Aynı zamanda yağmur nedeniyle oluşan yüzey akışlarında bahsi geçen aylarda daha yüksek ağır metal miktarı bulunmasına sebep vermiş olabilir.

#### 4.1.1.3. *Mytilus galloprovincialis*

İnebolu limanından Ağustos 2013 ve Temmuz 2014 tarihleri arasındaki bir yıllık örnekleme döneminde yalnızca Ağustos ve Kasım aylarında örnek alınabilmektedir. Örneklerdeki metal içerikleri Çizelge 4.5'te sunulmuştur. Buna göre midye örneklerinde ise en yüksek içerik ( $457.23 \pm 44.54$  mg/kg kuru ağırlık) Fe için ve en düşük ( $0,64 \pm 0.09$  mg/kg kuru ağırlık) Co için tespit edilmiştir. Metal ölçümlerinin  $Fe > Al > Zn > Cu > Cr > Mn > Ni > As > Cd > Pb > Co$  şeklinde dağıldığı görülmüştür.

**Çizelge 4.5.** İnebolu limanından elde edilen *Mytilus galloprovincialis* örneklerinde bulunan ortalama ağır metal miktarları, mg/kg kuru ağırlık

<i>Mytilus galloprovincialis</i> (n = 79)	
<b>Al</b>	214.17±16.13
<b>As</b>	6.34±0.39
<b>Cd</b>	1.03±0.08
<b>Co</b>	0.64±0.09
<b>Cr</b>	20.81±7.83
<b>Cu</b>	39.83±4.73
<b>Fe</b>	457.23±44.54
<b>Mn</b>	16.30±1.22
<b>Ni</b>	11.11±3.85
<b>Pb</b>	0.83±0.11
<b>Zn</b>	197.46±12.90

## 4.1.2. Bartın limanı

### 4.1.2.1. Sediment

Bartın limanından 2013 yılının Ağustos ayından başlamak üzere limandan alınan sediment örneklerindeki metal içeriklerinin istasyonlara göre ortalamaları Çizelge 4.6'da verilmiştir. Örneklerdeki, Al, As, Cd, Cu, Fe ve Mn içerikleri arasındaki farkların istatistiksel açıdan önemli oldukları gözlenmiştir ( $p < 0.05$ ). Bu farklar Cd, Co, Cr, Ni, Pb ve Zn için önemli olmamıştır ( $p > 0.05$ ).

Alüminyum için en yüksek miktar (12641 mg/kg kuru ağırlık) 3 numaralı istasyondan alınan sediment örneklerinde bulunmuştur. Bu değer diğer istasyonlardan önemli derecede yüksek çıkmıştır ( $p < 0.05$ ). En düşük miktar (8196 mg/kg kuru ağırlık) 1 numaralı istasyondan elde edilen örneklerde görülmüştür. Diğer istasyonlardan alınan sediment örneklerinin Al kapsamı genelde birbirlerinden önemli farklılık göstermemekle birlikte düzenli bir değişim içerisinde olmamıştır. Örneğin, 4 ve 5 numaralı istasyonlar 6 numaralı istasyondan daha yüksek bulunmuştur. Alüminyum değerleri,  $3 > 4 > 5 > 2 > 6 > 1$  şeklinde sıralanmıştır.

Arsenik için en yüksek miktar (9.92 mg/kg kuru ağırlık) 1 numaralı istasyondan elde edilen sediment örneklerinde bulunmuştur. Bu miktar diğer istasyonlardan önemli derecede yüksek çıkmıştır ( $p < 0.05$ ). Dört ve 6 numaralı istasyonlardan elde edilen As miktarları (sırasıyla 4.89 ve 4.99 mg/kg kuru ağırlık) ise diğer istasyonlardan önemli ölçüde düşük çıkmıştır ( $p < 0,05$ ). Arsenik miktarları,  $1 > 2 > 5 > 3 > 6 > 4$  şeklinde sıralanmıştır.

Altı istasyondan alınan sediment örneklerindeki Cd miktarları arasındaki farklar istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ( $p < 0.05$ ). En yüksek Cd miktarı (1.70 mg/kg kuru ağırlık) 1 numaralı istasyondan elde edilen numunelerde elde edilirken, en düşük (0.64 mg/kg kuru ağırlık) 5 numaralı istasyonda tespit edilmiştir. Birinci istasyonda elde edilen yoğunluk önemli derecede yüksek çıkarken ( $p < 0.05$ ), diğer istasyonlar arasında farklar göz ardı edilmiştir ( $p > 0.05$ ). Kadmiyum miktarları,  $1 > 2 > 5 > 3 > 6 > 4$  şeklinde sıralanmıştır.

Kobalt için istasyonlar arasında fark bulunamamıştır ( $p > 0.05$ ). En yüksek Co miktarı (9.14 mg/kg kuru ağırlık) 3üncü, en düşük (7.57 mg/kg kuru ağırlık) 6ıncı istasyonda belirlenmiştir. Kobalt miktarları,  $3 > 4 > 5 > 1 > 2 > 6$  şeklinde sıralanmıştır.

Hesaplamalarda istasyonlar açısından Cr için bulunan değerler arasında fark görülmemiştir ( $p > 0.05$ ). En yüksek Cr miktarı (61.65 mg/kg kuru ağırlık) 4üncü, en düşük (17.66 mg/kg kuru ağırlık) 6ıncı istasyonda belirlenmiştir. Krom miktarları,  $4 > 3 > 5 > 1 >$

2 > 6 şeklinde sıralanmıştır.

Bakır için en yüksek miktar (55.49 mg/kg kuru ağırlık) 1 numaralı istasyondan elde edilen sediment örneklerinde bulunmuştur. Aynı zamanda bu miktar diğer istasyonlardan önemli derecede yüksek, Diğer taraftan 4, 5 ve 6 numaralı istasyonlarda belirlenen miktarlar (sırasıyla 46.76, 47.52 ve 44.19 mg/kg kuru ağırlık) ise diğer istasyonlardan önemli ölçüde düşük çıkmıştır ( $p < 0.05$ ). İki ve 3 numaralı istasyonlardan elde edilen veriler bu istasyonlardan yüksek çıkmasına rağmen istatistiksel açıdan herhangi bir fark bulunamamıştır ( $p > 0.05$ ). Bakır için miktarlar,  $1 > 3 > 2 > 5 > 4 > 6$  şeklinde sıralanmıştır.

Demir için en yüksek miktar (38896 mg/kg kuru ağırlık) 1 numaralı istasyondan elde edilen sediment örneklerinde bulunmuştur. Bu miktar diğer istasyonlardan önemli derecede yüksek çıkmıştır ( $p < 0.05$ ). Diğer istasyonlar arasındaki fark ise önemsiz olmuştur ( $p > 0.05$ ). En düşük Fe miktarı (24035 mg/kg kuru ağırlık) 6ncı istasyonda elde edilmiştir. Demir için miktarlar Cu'da olduğu gibi,  $1 > 3 > 2 > 5 > 4 > 6$  şeklinde sıralanmıştır.

Mangan için en yüksek miktara (421.39 mg/kg kuru ağırlık) 1inci istasyonda rastlanmıştır. Bu değer istatistiksel açıdan önemli ölçüde diğer istasyonlardan yüksek bulunmuştur ( $p < 0.05$ ). Üçüncü istasyonda bulunan Mn miktarı (198.17 mg/kg kuru ağırlık) ise en düşük olmuştur. Bu miktar önemli derecede diğer aylardan düşük olmuştur ( $p < 0.05$ ). Diğer istasyonlar arasındaki farkların ise önemsiz olduğu görülmüştür ( $p > 0.05$ ). Mangan miktarları,  $1 > 5 > 2 > 6 > 4 > 3$  şeklinde sıralanmıştır.

Nikel için istasyonlar arasında fark bulunamamıştır ( $p > 0.05$ ). En yüksek Ni miktarı (54.74 mg/kg kuru ağırlık) 4üncü, en düşük (25.79 mg/kg kuru ağırlık) 1inci istasyonda belirlenmiştir. Nikel miktarları,  $4 > 3 > 5 > 6 > 2 > 1$  şeklinde sıralanmıştır.

Kurşun için istasyonlar arasında fark bulunamamıştır ( $p > 0.05$ ). En yüksek Pb miktarı (8.90  $\mu\text{g/kg}$  kuru ağırlık) 6 numaralı, en düşük (4.22  $\mu\text{g/kg}$  kuru ağırlık) 5 numaralı istasyonda belirlenmiştir. Kurşun miktarları,  $6 > 3 > 2 > 1 > 4 > 5$  şeklinde sıralanmıştır.

Çinko için de istasyonlar arasında fark bulunamamıştır ( $p > 0.05$ ). En yüksek Zn miktarı (81.88  $\mu\text{g/kg}$  kuru ağırlık) 6ncı, en düşük (50.01  $\mu\text{g/kg}$  kuru ağırlık) 5inci istasyonda belirlenmiştir. Çinko miktarları,  $6 > 1 > 2 > 3 > 4 > 5$  şeklinde sıralanmıştır.

**Çizelge 4.6.** Bartın limanından elde edilen sediment örneklerindeki istasyonlara göre ortalama ağır metal miktarları (mg/kg kuru ağırlık), (n = 11)

İstasyonlar	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu
1	8196 <sup>c</sup>	9.92 <sup>a</sup>	1.70 <sup>a</sup>	8.06 <sup>a</sup>	20.01 <sup>a</sup>	55.49 <sup>a</sup>
2	10478 <sup>abc</sup>	8.35 <sup>ab</sup>	0.77 <sup>b</sup>	8.04 <sup>a</sup>	18.78 <sup>a</sup>	48.61 <sup>ab</sup>
3	12641 <sup>a</sup>	5.55 <sup>ab</sup>	0.68 <sup>b</sup>	9.14 <sup>a</sup>	56.94 <sup>a</sup>	51.66 <sup>ab</sup>
4	11224 <sup>ab</sup>	4.89 <sup>b</sup>	0.65 <sup>b</sup>	8.57 <sup>a</sup>	61.65 <sup>a</sup>	46.76 <sup>b</sup>
5	11188 <sup>ab</sup>	6.14 <sup>ab</sup>	0.64 <sup>b</sup>	8.14 <sup>a</sup>	20.33 <sup>a</sup>	47.52 <sup>b</sup>
6	9897 <sup>bc</sup>	4.99 <sup>b</sup>	0.76 <sup>b</sup>	7.57 <sup>a</sup>	17.66 <sup>a</sup>	44.19 <sup>b</sup>

**Not:** a, b ve c harfleri, her metal için aynı sütunda istasyonlar arasındaki farkın ortaya konulması için kullanılmıştır. Pb ve Zn örnekleri için bulunan değerler µg/kg kuru ağırlık seviyesinde ölçülmüştür

**Çizelge 4.6'nın devamı**

İstasyonlar	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
1	38896 <sup>a</sup>	421.39 <sup>a</sup>	25.79 <sup>a</sup>	6.85 <sup>a</sup>	67.94 <sup>a</sup>
2	26676 <sup>b</sup>	285.32 <sup>ab</sup>	26.14 <sup>a</sup>	7.06 <sup>a</sup>	65.33 <sup>a</sup>
3	27933 <sup>b</sup>	198.17 <sup>b</sup>	49.11 <sup>a</sup>	7.19 <sup>a</sup>	61.70 <sup>a</sup>
4	25019 <sup>b</sup>	224.13 <sup>ab</sup>	54.74 <sup>a</sup>	4.74 <sup>a</sup>	54.74 <sup>a</sup>
5	25939 <sup>b</sup>	301.09 <sup>ab</sup>	29.28 <sup>a</sup>	4.22 <sup>a</sup>	50.01 <sup>a</sup>
6	24035 <sup>b</sup>	249.15 <sup>ab</sup>	26.98 <sup>a</sup>	8.90 <sup>a</sup>	81.88 <sup>a</sup>

**Not:** a ve b harfleri, her metal için aynı sütunda istasyonlar arasındaki farkın ortaya konulması için kullanılmıştır. Pb ve Zn örnekleri için bulunan değerler µg/kg kuru ağırlık seviyesinde ölçülmüştür

Bartın limanından elde edilen sediment örneklerindeki ağır metal miktarlarının istasyonlar için karşılaştırılmasında, Al, As, Cd, Cu, Fe ve Mn sonuçları için farklar önemli bulunmuştur. Alüminyum için bu fark 3üncü, As, Cd, Cu, Fe ve Mn için ise 1inci istasyondan kaynaklanmıştır. Birinci istasyon limanda, gemilerin elleçleme için en çok yanaştığı, dolayısıyla liman faaliyetlerinin oldukça yoğun olduğu rıhtımdır. Böyle bir durum ise 1inci istasyondaki kirliliğin önemli derecede diğer istasyonlardan yüksek çıkmasına neden olduğu düşünülebilir. Bunlara ek olarak, liman yetkililerinden öğrendiğimize göre, yükleme ve boşaltmadan sonra zaman zaman tazyikli su ile rıhtımlar yıkanmaktadır. Bu durumda 1inci istasyondaki farklılığa etki eden önemli faktörlerden birisi olabilir.

Bartın limanından 2013 yılının Ağustos ayından başlamak üzere limandan alınan sediment örneklerindeki metal içeriklerinin aylara göre ortalamaları Çizelge 4.7'de sunulmuştur. Örneklerdeki, Al, As, Cu ve Fe içerikleri arasındaki farkların istatistiksel açıdan önemli olmadıkları tespit edilmiştir ( $p>0.05$ ). Diğer metaller için aylar arasındaki farklar önemli olmuştur ( $p<0.05$ ).

En yüksek Al miktarı (11831 mg/kg kuru ağırlık) Mart, en düşük (9303 mg/kg kuru ağırlık) Mayıs ayında alınan sediment örneklerinde belirlenmiştir. Alüminyum için

bulunan değerler, Mart > Eylöl > Şubat > Kasım > Aralık > Temmuz > Haziran > Nisan > Ağustos > Ocak > Mayıs Şeklinde sıralanmıştır.

Arsenik için en yőksek miktara (8.77 mg/kg kuru ağırlık) Al gibi Mart ayında, en dŐŐük (3.46 mg/kg kuru ağırlık) Eylöl ayında alınan sediment örneklerinde belirlenmiştir. Arsenik kapsamları, Mart > Mayıs > Aralık > Temmuz > Şubat > Haziran > Ocak > Ağustos > Nisan > Kasım > Eylöl Şeklinde sıralanmıştır.

Bartın limanından aylık olarak elde edilen sediment örnekleri için bulunan Cd miktarları arasındaki farklar istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ( $p<0.05$ ). Mart ve Mayıs aylarında tespit edilen miktarlar (sırasıyla, 1.53 ve 1.44 mg/kg kuru ağırlık) bütün aylardan önemli seviyede yőksek, Aralık ve Ocak aylarında bulunan değerler (sırasıyla, 0.17 ve 0.22 mg/kg kuru ağırlık) ise diğer aylardan önemli ölçüde dŐŐük olduğu görölmüŐtür ( $p<0.05$ ). Diğer aylarda alınan sediment örneklerinin Cd kapsamları genelde birbirinden önemli farklılık göstermemekle ( $p>0.05$ ) birlikte düzenli bir değişim içerisinde de olmamıştır. Örneğin, Nisan, Haziran ve Temmuz ayları Kasım ve Şubat aylarından yőksek çıkarken, Kasım ve Şubat ayları da Ağustos ve Eylöl aylarından yőksek bulunmuştur. Kadmiyum miktarları, Mart > Mayıs > Haziran > Nisan > Temmuz > Şubat > Kasım > Ağustos > Eylöl > Ocak > Aralık Şeklinde sıralanmıştır.

Aylık olarak elde edilen sediment örnekleri için bulunan Co miktarları arasındaki farklar istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ( $p<0.05$ ). En yőksek Co miktarı (10.25 mg/kg kuru ağırlık) Temmuz ayından elde edilen sediment örneklerinde bulunmuştur. Bu miktarın önemli ölçüde bütün aylardan yőksek, Ocak ayında en dŐŐük seviyesine ulaşan Co miktarının (5.59 mg/kg kuru ağırlık) ise bütün aylardan önemli ölçüde dŐŐük olduğu görölmüŐtür ( $p<0.05$ ). Şubat, Mart ve Haziran aylarında elde edilen değerler (sırasıyla 9.22, 9.83 ve 9.20 mg/kg kuru ağırlık) ise Ağustos, Eylöl ve Aralık miktarlarından (sırasıyla 7.04, 7.25 ve 6.95 mg/kg kuru ağırlık) önemli ölçüde yőksek bulunmuştur ( $p<0.05$ ). Diğer aylarda alınan sediment örneklerinin Co kapsamları genelde birbirinden önemli farklılık göstermemekle birlikte düzenli bir değişim içerisinde olmamıştır ( $p>0.05$ ). Örneğin, Nisan ve Mayıs ayları Kasım ayından yőksek çıkmıştır. Kobalt miktarları, Temmuz > Mart > Şubat > Haziran > Nisan > Mayıs > Kasım > Eylöl > Ağustos > Aralık > Ocak Şeklinde sıralanmıştır.

Krom miktarları arasındaki farklar istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ( $p<0.05$ ). En yőksek Cr miktarı (146.30 mg/kg kuru ağırlık) Temmuz ayından elde edilen sediment örneklerinde bulunmuştur. Bu miktarın önemli ölçüde bütün aylardan yőksek çıktığı

gözlenmiştir ( $p<0.05$ ). Diğer metaller için aylar arasında oluşan farklar önemli olmamıştır ( $p>0.05$ ). En düşük Cr miktarı (11.89 mg/kg kuru ağırlık) ise Ocak ayında tespit edilmiştir. Krom miktarları, Temmuz > Şubat > Mart > Haziran > Nisan > Kasım > Mayıs > Eylül > Aralık > Ağustos > Ocak şeklinde sıralanmıştır.

Bakır için en yüksek miktara (56.08 mg/kg kuru ağırlık) Al ve As gibi Mart ayında, en düşük ise (44.02 mg/kg kuru ağırlık) Mayıs ayında alınan sediment örneklerinde belirlenmiştir. Bakır kapsamları, Mart > Şubat > Kasım > Temmuz > Aralık > Haziran > Eylül > Ağustos > Ocak > Nisan > Mayıs şeklinde sıralanmıştır.

Demir için en yüksek miktara (35264 mg/kg kuru ağırlık) Kasım ayında, en düşük (23143 mg/kg kuru ağırlık) ise Mayıs ayında alınan sediment örneklerinde belirlenmiştir. Demir içerikleri, Kasım > Mart > Şubat > Haziran > Temmuz > Eylül > Aralık > Nisan > Ağustos > Ocak > Mayıs şeklinde sıralanmıştır.

Aylık olarak elde edilen sediment örnekleri için bulunan Mn miktarları arasındaki farklar istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ( $p<0.05$ ). En yüksek Mn miktarı (557.3 mg/kg kuru ağırlık) Ocak ayından elde edilen sediment örneklerinde bulunmuştur. Bu miktarın önemli ölçüde bütün aylardan yüksek, Ağustos ve Nisan ayları haricinde kalan bütün ayların ise diğer aylardan önemli derecede düşük olduğu gözlenmiştir ( $p<0.05$ ). Mangan için en düşük içerik (207.5 mg/kg kuru ağırlık) Mayıs ayında gözlenmiştir. Mangan kapsamları, Ocak > Ağustos > Nisan > Temmuz > Aralık > Haziran > Kasım > Mart > Eylül > Şubat > Mayıs şeklinde sıralanmıştır.

Nikel miktarları arasındaki farklar istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ( $p<0.05$ ). En yüksek Ni miktarı (100.19 mg/kg kuru ağırlık) Temmuz ayından elde edilen sediment örneklerinde bulunmuştur. Bu miktarın önemli ölçüde bütün aylardan yüksek çıktığı gözlenmiştir ( $p<0.05$ ). Diğer metaller için aylar arasında oluşan fark önemli olmamıştır ( $p>0.05$ ). En düşük Ni miktarı (18.72 mg/kg kuru ağırlık) ise Ocak ayında tespit edilmiştir. Nikel içerikleri de Cr'da olduğu gibi Temmuz > Şubat > Mart > Haziran > Nisan > Kasım > Mayıs > Eylül > Aralık > Ağustos > Ocak şeklinde sıralanmıştır.

Kurşun miktarlarındaki aylık değişimler için farklar istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ( $p<0.05$ ). En yüksek Pb miktarı (12.23 µg/kg kuru ağırlık) Mayıs ayından elde edilen sediment örneklerinde bulunmuştur. Bu miktarın önemli ölçüde bütün aylardan yüksek çıktığı gözlenmiştir ( $p<0.05$ ). Diğer taraftan Ağustos ve Ocak aylarında elde edilen miktarlarda (sırasıyla, 2.92 ve 3.27 µg/kg kuru ağırlık) bütün aylardan önemli derecede düşük bulunmuştur ( $p<0.05$ ). Diğer aylar için elde edilen sonuçlar arasında farklar önemli

olmamıştır ( $p>0.05$ ). Kurşun kapsamı, Mayıs > Nisan > Mart > Temmuz > Şubat > Haziran > Kasım > Eylül > Aralık > Ocak > Ağustos şeklinde sıralanmıştır.

Çinko miktarlarındaki aylık değişimler için farklar istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ( $p<0.05$ ). En yüksek Zn miktarı ( $103.35 \mu\text{g/kg}$  kuru ağırlık) Mayıs ayından elde edilen sediment örneklerinde bulunmuştur. Bu miktarın önemli ölçüde bütün aylardan yüksek, Ocak, Eylül, Aralık ve Ağustos aylarında elde edilen değerlerinse (sırasıyla, 44.20, 42.25, 39.33 ve  $36.57 \mu\text{g/kg}$  kuru ağırlık) bütün aylardan önemli derecede düşük olduğu bulunmuştur ( $p<0.05$ ). Diğer aylar için elde edilen sonuçlar arasında farklar önemli olmamıştır ( $p>0.05$ ). Çinko içerikleri, Mayıs > Nisan > Mart > Temmuz > Haziran > Şubat > Kasım > Ocak > Eylül > Aralık > Ağustos şeklinde sıralanmıştır.

**Çizelge 4.7.** Bartın limanından elde edilen sediment örneklerindeki aylara göre ortalama ağır metal miktarları ( $\text{mg/kg}$  kuru ağırlık), ( $n = 6$ )

Aylar	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu
<b>Ağustos</b>	9609 <sup>a</sup>	6.57 <sup>a</sup>	0.34 <sup>bc</sup>	7.04 <sup>de</sup>	13.57 <sup>b</sup>	48.45 <sup>a</sup>
<b>Eylül</b>	11775 <sup>a</sup>	3.46 <sup>a</sup>	0.33 <sup>bc</sup>	7.25 <sup>cde</sup>	18.40 <sup>b</sup>	48.57 <sup>a</sup>
<b>Kasım</b>	10890 <sup>a</sup>	4.95 <sup>a</sup>	0.80 <sup>abc</sup>	8.06 <sup>bcd</sup>	19.81 <sup>b</sup>	50.38 <sup>a</sup>
<b>Aralık</b>	10829 <sup>a</sup>	7.47 <sup>a</sup>	0.17 <sup>c</sup>	6.95 <sup>de</sup>	15.66 <sup>b</sup>	49.10 <sup>a</sup>
<b>Ocak</b>	9323 <sup>a</sup>	6.97 <sup>a</sup>	0.22 <sup>c</sup>	5.59 <sup>e</sup>	11.89 <sup>b</sup>	46.60 <sup>a</sup>
<b>Şubat</b>	11409 <sup>a</sup>	7.12 <sup>a</sup>	0.92 <sup>abc</sup>	9.22 <sup>ab</sup>	37.92 <sup>b</sup>	51.18 <sup>a</sup>
<b>Mart</b>	11831 <sup>a</sup>	8.77 <sup>a</sup>	1.53 <sup>a</sup>	9.83 <sup>ab</sup>	29.91 <sup>b</sup>	56.08 <sup>a</sup>
<b>Nisan</b>	10161 <sup>a</sup>	6.01 <sup>a</sup>	1.26 <sup>ab</sup>	8.99 <sup>abc</sup>	21.24 <sup>b</sup>	46.30 <sup>a</sup>
<b>Mayıs</b>	9303 <sup>a</sup>	7.57 <sup>a</sup>	1.44 <sup>a</sup>	8.41 <sup>abcd</sup>	18.67 <sup>b</sup>	44.02 <sup>a</sup>
<b>Haziran</b>	10703 <sup>a</sup>	6.99 <sup>a</sup>	1.27 <sup>ab</sup>	9.20 <sup>ab</sup>	24.83 <sup>b</sup>	48.75 <sup>a</sup>
<b>Temmuz</b>	10811 <sup>a</sup>	7.20 <sup>a</sup>	1.22 <sup>ab</sup>	10.25 <sup>a</sup>	146.30 <sup>a</sup>	50.07 <sup>a</sup>

**Not:** a, b, c, d ve e harfleri, her metal için aynı sütunda istasyonlar arasındaki farkın ortaya konulması için kullanılmıştır. Pb ve Zn örnekleri için bulunan değerler  $\mu\text{g/kg}$  kuru ağırlık seviyesinde ölçülmüştür

**Çizelge 4.7'nin devamı**

<b>Aylar</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
<b>Ağustos</b>	24509 <sup>a</sup>	384.1 <sup>ab</sup>	23.14 <sup>b</sup>	2.92 <sup>b</sup>	36.57 <sup>b</sup>
<b>Eylül</b>	26412 <sup>a</sup>	220.0 <sup>b</sup>	27.0 <sup>b</sup>	4.70 <sup>ab</sup>	42.25 <sup>b</sup>
<b>Kasım</b>	35264 <sup>a</sup>	227.8 <sup>b</sup>	28.77 <sup>b</sup>	6.14 <sup>ab</sup>	56.68 <sup>ab</sup>
<b>Aralık</b>	25905 <sup>a</sup>	249.9 <sup>b</sup>	24.19 <sup>b</sup>	3.81 <sup>ab</sup>	39.33 <sup>b</sup>
<b>Ocak</b>	24481 <sup>a</sup>	557.3 <sup>a</sup>	18.72 <sup>b</sup>	3.27 <sup>b</sup>	44.20 <sup>b</sup>
<b>Şubat</b>	33825 <sup>a</sup>	214.1 <sup>b</sup>	40.85 <sup>b</sup>	7.18 <sup>ab</sup>	67.67 <sup>ab</sup>
<b>Mart</b>	35127 <sup>a</sup>	227.3 <sup>b</sup>	35.89 <sup>b</sup>	8.52 <sup>ab</sup>	80.28 <sup>ab</sup>
<b>Nisan</b>	25103 <sup>a</sup>	295.4 <sup>ab</sup>	29.72 <sup>b</sup>	8.57 <sup>ab</sup>	86.35 <sup>ab</sup>
<b>Mayıs</b>	23143 <sup>a</sup>	207.5 <sup>b</sup>	27.67 <sup>b</sup>	12.23 <sup>a</sup>	103.35 <sup>a</sup>
<b>Haziran</b>	27847 <sup>a</sup>	245.3 <sup>b</sup>	32.60 <sup>b</sup>	6.77 <sup>ab</sup>	70.25 <sup>ab</sup>
<b>Temmuz</b>	27299 <sup>a</sup>	250.0 <sup>b</sup>	100.19 <sup>a</sup>	7.29 <sup>ab</sup>	72.67 <sup>ab</sup>

**Not:** a ve b harfleri, her metal için aynı sütunda istasyonlar arasındaki farkın ortaya konulması için kullanılmıştır. Pb ve Zn örnekleri için bulunan değerler µg/l kuru ağırlık seviyesinde ölçülmüştür

Bartın limanından 12 ay boyunca elde edilen sediment örneklerindeki ağır metal miktarları ile yapılan aylara göre karşılaştırmada Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb ve Zn açısından farklılıkların önemli derecede yüksek olduğu ve bununda Cd için Mart ve Mayıs, Co, Cr ve Ni için Temmuz, Mn için Ocak ve Pb ve Zn için Mayıs aylarından kaynaklandığı tespit edilmiştir. Bu farkların ortaya çıkmasında tıpkı İnebolu limanında olduğu gibi nehirler, rüzgârlar, gel git hızı, kentsel, endüstriyel ve tarımsal alanlarından olan deşarjlar, organik madde içeriği, tuzluluk, fitoplankton yoğunluğu, sıcaklık, nehirlerle taşınan büyük miktarlarda kirlilikten, dalgalar, biyolojik döngüler ile hidrodinamik güçler, yağışlı ve kurak dönemlerin etkili olduğu düşünülebilir.

Bartın limanında elleçlenen yüklerde elleçlendiği dönemlere göre aylar arasında önemli farklılıkların elde edilmesine neden olan bir diğer faktör olarak düşünülebilir. Bartın limanında profil demir, narenciye, diatomit madeni, alçı ve çimento, kaolin, kaolinli killer, kütük demir, tomruk ve kömür gibi yükler elleçlenmektedir. Bu yüklerin etkisiyle bahsi geçen aylarda elde edilen ağır metal miktarları diğer aylara göre önemli ölçüde yüksek çıkmış olabilir.

#### **4.1.2.2. Deniz suyu**

Bartın limanından 2013 yılının Ağustos ayından başlamak üzere bir yıl boyunca aylık olarak alınan deniz suyu örneklerinde yalnızca Al, As, Fe, Mn ve Zn miktarları ölçülebilmektedir. İstasyonlar için bulunan değerler Çizelge 4.8'de gösterilmiştir. Buna göre, Zn haricinde diğer metallerin miktarları arasındaki farklar istatistiksel açıdan önemli olmamıştır ( $p>0.05$ ). En yüksek Al miktarı (156.51 µg/l) 5 numaralı istasyondan alınan deniz suyu örneklerinde belirlenirken, 4 numaralı istasyona ait örnekler ise en düşük Al



içeriğine (61.89 µg/l) sahip olmuştur. En yüksek As miktarı (7.09 µg/l) 6 numaralı istasyondan, en düşük (3.09 µg/l) ise 1 numaralı istasyondan alınan deniz suyu örneklerinde bulunmuştur. En yüksek Fe miktarı (285.5 µg/l) 5 numaralı istasyondan alınan deniz suyu örneklerinde belirlenmiş ve 4 numaralı istasyona ait örnekler ise en düşük Al içeriğine (106.4 µg/l) sahip olmuştur. Mn için en yüksek miktar (8.22 µg/l) 5 numaralı istasyondan, en düşük (3.89) ise 4 numaralı istasyondan alınan deniz suyu örneklerinde bulunmuştur. Çinko örnekleri için istasyonlara göre bulunan değerler arasındaki fark ise istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ( $p < 0.05$ ). En yüksek Zn miktarı (8.26 µg/l) 5 numaralı istasyondan alınan deniz suyu örneklerinde belirlenmiştir. Bu değer diğer istasyonlardan önemli seviyede yüksek, 4 numaralı istasyonda bulunan değer (1.12 µg/l) ise diğer istasyonlardan önemli derecede düşük olmuştur ( $p < 0.05$ ). Diğer istasyonlar arasında ise farklar önemli olmamıştır ( $p > 0.05$ ). İstasyonlara göre Al miktarları;  $5 > 3 > 2 > 6 > 1 > 4$ , As miktarları;  $6 > 2 > 4 > 3 > 5 > 1$ , Fe miktarları;  $5 > 3 > 2 > 6 > 1 > 4$ , Mn miktarları;  $5 > 3 > 6 > 2 > 1 > 4$  ve Zn miktarları;  $5 > 1 > 3 > 6 > 2 > 1$  şeklinde sıralanmıştır.

**Çizelge 4.8.** Bartın limanından elde edilen deniz suyu örneklerindeki ağır metallerin istasyonlara göre ortalama miktarları (µg/l), (n = 11)

İstasyonlar	Al	As	Fe	Mn	Zn
1	99.98 <sup>a</sup>	3.09 <sup>a</sup>	188.6 <sup>a</sup>	5.03 <sup>a</sup>	6.82 <sup>ab</sup>
2	120.56 <sup>a</sup>	7.07 <sup>a</sup>	216.0 <sup>a</sup>	5.98 <sup>a</sup>	2.62 <sup>ab</sup>
3	150.16 <sup>a</sup>	4.94 <sup>a</sup>	284.7 <sup>a</sup>	8.01 <sup>a</sup>	4.74 <sup>ab</sup>
4	61.89 <sup>a</sup>	4.96 <sup>a</sup>	106.4 <sup>a</sup>	3.89 <sup>a</sup>	1.12 <sup>b</sup>
5	156.51 <sup>a</sup>	3.22 <sup>a</sup>	285.5 <sup>a</sup>	8.22 <sup>a</sup>	8.26 <sup>a</sup>
6	107.63 <sup>a</sup>	7.09 <sup>a</sup>	206.9 <sup>a</sup>	7.88 <sup>a</sup>	3.28 <sup>ab</sup>

**Not:** a ve b harfleri, her metal için aynı sütunda istasyonlar arasındaki farkın ortaya konulması için kullanılmıştır

Bartın limanından elde edilen deniz suyu örneklerinde yalnızca Al, As, Fe, Mn ve Zn elementlerine rastlanmıştır. İstasyonlar için yapılan karşılaştırmada sadece Zn elementi için 5 ve 4üncü istasyonlar arasında fark önemli olmuştur. Beşinci istasyon liman girişinde yükleme-boşaltma yapılan rıhtımı, 4üncü istasyon ise limanın orta kısmını temsil etmektedir. Bu açıdan 5inci istasyonun elleçleme alanında olması ve 4üncü istasyonun limanın orta bölgesinde olması gibi farklar böyle bir sonucun elde edilmesine sebep olmuş olabilir. Çünkü Birch ve Apostolatos (2013) insan faaliyetlerinin yoğun olduğu ve dolayısıyla kirletici kaynaklara yakın bölgelerde sediment ve midyelerde daha fazla birikime rastladıklarını belirtmişlerdir. Diğer taraftan Resim 6'dan da görüleceği üzere limanın giriş kısmına Bartın Çayı dökülmektedir. Daha öncede belirtildiği gibi ulaşımın

kolay olması ve limanın etkisiyle Bartın ilinde sanayi nispeten daha gelişmiştir. İlde organize sanayi bölgesi, tekstil ve konfeksiyon sanayi, kimya, kömür, plastik sanayi, mobilya sanayi ve gıda sanayi gibi çok çeşitli sanayi kuruluşları vardır. Bu kuruluşların bir kısmı Bartın Çayı üzerindedir ve üretilen atıklar doğrudan veya dolaylı olarak çaya atılmakta ya da deşarj edilmektedir. Böylelikle kirlilik liman bölgesine ulaşmaktadır. 5inci istasyonun liman girişine 4üncü istasyondan daha yakın olması da iki istasyon arasında bulunan farkın ortaya çıkmasına sebep olmuş olabilir.

Bartın limanından 2013 yılının Ağustos ayından başlamak üzere bir yıl boyunca aylık olarak alınan deniz suyu örneklerinde yalnızca Al, As, Fe, Mn ve Zn miktarları ölçülebilmektedir. Bu metaller için aylık olarak elde edilen yoğunluklar Çizelge 4.9'da gösterilmiştir. Aylar açısından As haricinde diğer metallerin miktarları arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli olmuştur ( $p < 0.05$ ). Alüminyum için Kasım ve Aralık aylarından sırasıyla elde edilen 384.21 ve 415.46  $\mu\text{g/l}$  miktarları diğer aylardan önemli ölçüde yüksek çıkarken ( $p < 0.05$ ), diğer aylar arasındaki fark önemli bulunmamıştır ( $p > 0.05$ ). En düşük Al miktarına (15.39  $\mu\text{g/l}$ ) ise Ocak ayı örneklerinde rastlanmıştır. Alüminyum için miktarlar, Aralık > Kasım > Eylül > Mart > Nisan > Şubat > Mayıs > Haziran > Temmuz > Ağustos > Ocak şeklinde sıralanmıştır.

Arsenik için aylık olarak bulunan miktarlar arasındaki farklar önemli olmamıştır ( $p > 0.05$ ). En yüksek As miktarı (8.72  $\mu\text{g/l}$ ) Mart ayından alınan deniz suyu örneklerinde belirlenirken, Eylül ayına ait örnekler ise en düşük As içeriğine (2.77  $\mu\text{g/l}$ ) sahip olmuştur. Arsenik miktarları, Mart > Ocak > Şubat > Nisan > Kasım > Aralık > Haziran > Mayıs > Temmuz > Ağustos > Eylül şeklinde sıralanmıştır.

Aynı Al'da olduğu gibi Fe için de Kasım ve Aralık aylarında bulunan miktarlar (sırasıyla 711.83 ve 763.40  $\mu\text{g/l}$ ) diğer aylardan önemli derecede yüksek çıkarken ( $p < 0.05$ ), diğer aylar arasında farklar önemli bulunmamıştır ( $p > 0.05$ ). Demir için miktarlar, Aralık > Kasım > Eylül > Nisan > Mart > Mayıs > Şubat > Temmuz > Haziran > Ağustos > Ocak şeklinde sıralanmıştır.

Mangan için Kasım ve Aralık aylarından elde edilen miktarlar (sırasıyla 384.21 ve 415.46  $\mu\text{g/l}$ ) diğer aylardan önemli ölçüde yüksek çıkarken ( $p < 0.05$ ), diğer aylar arasındaki fark önemli bulunmamıştır ( $p > 0.05$ ). En düşük Mn miktarına (1.69  $\mu\text{g/l}$ ) ise Şubat ayı örneklerinde rastlanmıştır. Ocak ayında ise herhangi bir değer bulunamamıştır. Mn miktarları, Aralık > Kasım > Eylül > Mart > Nisan > Şubat > Mayıs > Haziran > Temmuz > Ağustos > Ocak şeklinde sıralanmıştır.

Bartın limanından aylık olarak alınan deniz suyu örneklerindeki Zn içerikleri arasında bulunan farklar istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ( $p < 0.05$ ). Bu farklılık Kasım, Aralık ve Ocak aylarında bulunan yoğunluklardan (sırasıyla 11.42, 12.18 ve 12.29  $\mu\text{g/l}$ ) kaynaklanmıştır. Bu aylar diğer aylardan önemli ölçüde yüksek çıkmıştır ( $p < 0.05$ ). Temmuz ve Ağustos ayları için sonuç elde edilemezken, en düşük Zn miktarı (0.37  $\mu\text{g/l}$ ) Haziran ayından alınan örneklerde belirlenmiştir. Çinko için içerikler, Ocak > Aralık > Kasım > Eylül > Mayıs > Mart > Nisan > Şubat > Haziran şeklinde sıralanmıştır.

**Çizelge 4.9.** Bartın limanından elde edilen deniz suyu örneklerindeki aylara göre ortalama ağır metal miktarları ( $\mu\text{g/l}$ ), (n = 6)

Aylar	Al	As	Fe	Mn	Zn
<b>Ağustos</b>	29.08 <sup>b</sup>	3.34 <sup>a</sup>	55.24 <sup>b</sup>	7.99 <sup>b</sup>	0 <sup>b</sup>
<b>Eylül</b>	91.10 <sup>b</sup>	2.77 <sup>a</sup>	206.52 <sup>b</sup>	5.11 <sup>b</sup>	4.32 <sup>b</sup>
<b>Kasım</b>	384.21 <sup>a</sup>	4.53 <sup>a</sup>	711.83 <sup>a</sup>	16.24 <sup>a</sup>	11.42 <sup>a</sup>
<b>Aralık</b>	415.46 <sup>a</sup>	4.20 <sup>a</sup>	763.40 <sup>a</sup>	17.32 <sup>a</sup>	12.18 <sup>a</sup>
<b>Ocak</b>	15.39 <sup>b</sup>	7.32 <sup>a</sup>	36.91 <sup>b</sup>	0 <sup>b</sup>	12.29 <sup>a</sup>
<b>Şubat</b>	66.79 <sup>b</sup>	7.26 <sup>a</sup>	103.65 <sup>b</sup>	1.69 <sup>b</sup>	1.40 <sup>b</sup>
<b>Mart</b>	68.56 <sup>b</sup>	8.72 <sup>a</sup>	110.65 <sup>b</sup>	1.69 <sup>b</sup>	1.67 <sup>b</sup>
<b>Nisan</b>	67.75 <sup>b</sup>	5.74 <sup>a</sup>	120.44 <sup>b</sup>	2.48 <sup>b</sup>	1.40 <sup>b</sup>
<b>Mayıs</b>	50.40 <sup>b</sup>	4.04 <sup>a</sup>	109.36 <sup>b</sup>	3.94 <sup>b</sup>	4.13 <sup>b</sup>
<b>Haziran</b>	44.92 <sup>b</sup>	4.19 <sup>a</sup>	71.13 <sup>b</sup>	7.32 <sup>b</sup>	0.37 <sup>b</sup>
<b>Temmuz</b>	43.68 <sup>b</sup>	3.50 <sup>a</sup>	72.47 <sup>b</sup>	7.73 <sup>b</sup>	0 <sup>b</sup>

**Not:** a ve b harfleri, her metal için aynı sütunda istasyonlar arasındaki farkın ortaya konulması için kullanılmıştır

Bartın limanından 12 ay boyunca elde edilen deniz suyu örneklerindeki ağır metal miktarları ile yapılan aylara göre karşılaştırmada bazı aylar diğer aylardan önemli ölçüde yüksek olmuştur. Genel anlamda bu farklar; bütün metaller için Kasım ve Aralık aylarından kaynaklanmıştır. Bu farkların oluşmasın da tıpkı sedimentlerde olduğu gibi nehirler, evsel ve kentsel alanlardan olan deşarjlar, tuzluluk, fitoplanktonlar, dalgalar, hidrodinamik güçler ve yağışlar, yağmurlu aylarda görülen yüzey akışları, sıcaklığın artmasıyla görülen fitoplankton ve alg patlamaları ile yüklerin elleçlenmeside etkili olduğu düşünülebilir.

Deniz suyunda aylara göre elde edilen farklılıkların bir diğer nedeni denizel ortamdaki canlılıkta olabilir. Daha öncede belirtildiği gibi su sıcaklığındaki değişimler sonucu su kolundaki canlı hareketliliğide değişmektedir. İlkbahar ve yaz aylarında suların ısınmasıyla canlı hareketliliği artarken, sonbahar ve kış dönemlerinde su sıcaklığının düşmesiyle bu hareketlilik azalmaktadır ve dolayısıyla ağır metal miktarları da bu hareketlilikten etkilenmektedir. Bu açıdan bakıldığında Çizelge 3.1'den de görüleceği

üzere bu aylarda sıcaklıklar  $11,27 \pm 0,20$  °C ile  $13,65 \pm 0,18$  °C arasında değişmektedir. Su sıcaklığının düşük olması ve dolayısıyla canlı hareketliliğinin az olmasında sonbahar ve kış aylarında ağır metallerin daha sıcak dönemlere göre önemli derecede yüksek çıkmasına sebep olan etmenlerden biri olabilir.

Sedimentlerde olduğu gibi limanlardaki yük çeşitliliği de ağır metal miktarlarında zamansal değişime neden olabilir. Şöyle ki, Bartın limanında profil demir, narenciye, diatomit madeni, alçı ve çimento, kaolin, kaolinli killer, kütük demir, tomruk ve kömür gibi yükler elleçlenmektedir. Bu yüklerin etkisiyle bahsi geçen aylarda elde edilen ağır metal miktarları diğer aylara göre önemli ölçüde yüksek çıkmış olabilir.

#### 4.1.2.3. *Mytilus galloprovincialis*

İnebolu limanından Ağustos 2013 ve Temmuz 2014 tarihleri arasındaki bir yıllık örnekleme döneminde yalnızca Ağustos ve Kasım aylarında örnek alınabilmektedir. Örneklerdeki metal içerikleri Çizelge 4.10'da sunulmuştur. Buna göre midye örneklerinde ise en yüksek içerik ( $410.72 \pm 25.45$  mg/kg kuru ağırlık) Fe için ve en düşük ( $0.16 \pm 0.04$  mg/kg kuru ağırlık) Co için tespit edilmiştir. Metal ölçümlerinin  $Fe > Zn > Al > Mn > Cr > As > Ni > Cu > Cd > Pb > Co$  şeklinde sıralandığı görülmüştür.

**Çizelge 4.10.** Bartın limanından elde edilen *Mytilus galloprovincialis* örneklerinde bulunan ortalama ağır metal miktarları

<i>Mytilus galloprovincialis</i> mg/kg, n = 79	
Al	210.23±12.54
As	9.90±2.57
Cd	1.04±0.09
Co	0.16±0.04
Cr	14.15±3.99
Cu	7.08±0.36
Fe	410.72±25.45
Mn	17.98±1.39
Ni	8.44±2.33
Pb	0.88±0.07
Zn	235.05±11.66

#### 4.2. Limanların Karşılaştırılması

Çalışma, 2013 Ağustos ve 2014 Temmuz yıllarında Karadeniz Bölgesi'nin orta bölümünde yer alan İnebolu ve Bartın limanlarında yürütülmüştür. Araştırmada aylık olarak her limanda belirlenen altı istasyondan deniz suyu ve sediment örnekleme

yapılmıştır. Olumsuz hava koşulları ve liman içerisinde dalış yapabilecek yeterlilikte dalgıç olmaması nedeniyle yalnızca iki defa midye örneği alınabilmiştir. Örneklerde Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn içeriklerine bakılarak, her iki limanda ki kirlilik durumu ortaya konmaya çalışılmıştır.

#### 4.2.1. Sediment

İnebolu ve Bartın limanlarından bir yıl boyunca aylık olarak elde edilen sediment örneklerindeki ağır metallerin karşılaştırılması (Çizelge 4.11) sonucunda Al, As, Co, Cu, Fe ve Zn bakımından İnebolu limanının Bartın limanından önemli derecede yüksek olduğu belirlenmiştir ( $p < 0.05$ ). Kadmiyum, Cr, Mn, Ni ve Pb açısından limanlar arasında farklar ise önemli olmamıştır ( $p > 0.05$ ).

**Çizelge 4.11.** İnebolu ve Bartın limanları sediment örneklerinin karşılaştırılması, mg/kg kuru ağırlık

	<b>İnebolu (n = 66)</b>	<b>Bartın (n = 66)</b>	<b>p Değeri</b>	<b>t Değeri</b>
<b>Al</b>	12782.61	10604.12	0.000*	3.946
<b>As</b>	10.83	6.64	0.000*	4.016
<b>Cd</b>	0.72	0.86	0.333	-0.973
<b>Co</b>	34.32	8.25	0.000*	8.343
<b>Cr</b>	53.36	32.56	0.361	-0.917
<b>Cu</b>	452.04	49.04	0.000*	9.778
<b>Fe</b>	35608.71	28083.15	0.000*	4.242
<b>Mn</b>	248.73	279.87	0.353	-0.933
<b>Ni</b>	44.92	488.45	0.265	1.119
<b>Pb</b>	5.90	6.49	0.962	0.048
<b>Zn</b>	104.34	63.60	0.001*	3.337

\* ile işaretli olan p değerleri farkların anlamlı olduğunu ifade etmektedir

#### 4.2.2. Deniz suyu

İnebolu ve Bartın limanlarının deniz suyu bakımından karşılaştırılması (Çizelge 4.12) sonucunda Al, Fe ve Mn açısından Bartın limanının İnebolu limanından önemli ölçüde yüksek olduğu belirlenmiştir ( $p < 0.05$ ). Buna karşın, As ve Zn için limanlar arasında herhangi bir farktan bahsedilememektedir ( $p > 0.05$ ).

**Çizelge 4.12.** İnebolu ve Bartın limanları deniz suyu örneklerinin karşılaştırılması, µg/l

	<b>İnebolu (n = 66)</b>	<b>Bartın (n = 66)</b>	<b>p Değeri</b>	<b>t Değeri</b>
<b>Al</b>	32.44	116.12	0.000*	-4.225
<b>As</b>	4.17	5.06	0.246	-1.166
<b>Cd</b>	Nd	Nd	Nd	Nd
<b>Co</b>	Nd	Nd	Nd	Nd
<b>Cr</b>	Nd	Nd	Nd	Nd
<b>Cu</b>	Nd	Nd	Nd	Nd
<b>Fe</b>	67.78	214.69	0.000*	-3.988
<b>Mn</b>	2.36	6.50	0.000*	-4.093
<b>Ni</b>	Nd	Nd	Nd	Nd
<b>Pb</b>	Nd	Nd	Nd	Nd
<b>Zn</b>	5.14	4.47	0.669	0.429

\* ile işaretli olan p değerleri farkların anlamlı olduğunu ifade etmektedir

#### **4.2.3. *Mytilus galloprovincialis***

İnebolu ve Bartın limanlarından araştırma dönemi boyunca yalnızca iki ay midye örnekleme yapılabilmektedir. Dolayısıyla elde edilen numuneler ile İnebolu ve Bartın limanları “Bağımsız Örneklem t-Testi” yardımıyla karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.13). Buna göre, Bartın limanında bulunan As miktarı (9.89 mg/kg kuru ağırlık) ile Pb miktarı (0.88 mg/kg kuru ağırlık), İnebolu limanında elde edilen değerlerden (sırasıyla 6.38 ve 0.83 mg/kg kuru ağırlık) önemli derecede yüksek olduğu görülmüştür ( $p < 0.05$ ). Benzer şekilde İnebolu limanı için elde edilen Co miktarı (0.64 mg/kg kuru ağırlık), Cu miktarı (39.50 mg/kg kuru ağırlık) ve Fe miktarı (458.66 mg/kg kuru ağırlık) da, Bartın limanında bulunan içeriklerden (sırasıyla 0.16, 7.05 ve 409.84 mg/kg kuru ağırlık) istatistiksel açıdan önemli derecede yüksek olmuştur ( $p < 0.05$ ). Diğer metaller (Al, Cd, Cr, Mn, Ni ve Zn) için limanlar arası farklılık önemli olmamıştır ( $p > 0.05$ ).

**Çizelge 4.13.** İnebolu ve Bartın limanları midye örneklerinin karşılaştırılması, mg/kg kuru ağırlık

	<b>İnebolu Midye (n = 79)</b>	<b>Bartın Midye (n = 79)</b>	<b>p Değeri</b>	<b>t Değeri</b>
<b>Al</b>	215.44	210.02	0.336	0.237
<b>As</b>	6.38	9.89	0.001*	-6.730
<b>Cd</b>	1.02	1.02	0.297	-0.13
<b>Co</b>	0.64	0.16	0.000*	4.085
<b>Cr</b>	20.77	14.08	0.232	0.680
<b>Cu</b>	39.50	7.05	0.000*	6.123
<b>Fe</b>	458.66	409.84	0.036*	0.851
<b>Mn</b>	16.37	17.90	0.269	-0.737
<b>Ni</b>	11.09	8.41	0.222	0.532
<b>Pb</b>	0.83	0.88	0.002*	-0.365
<b>Zn</b>	196.95	233.89	0.982	-1.90

\* ile işaretli olan p değerleri farkların anlamlı olduğunu ifade etmektedir

### **4.3. Diğer Çalışmalar ve Standartlarla Karşılaştırma**

İnebolu ve Bartın limanlarından elde edilen sediment, deniz suyu ve *Mytilus galloprovincialis* örneklerindeki ağır metal miktarları dünyada sediment, deniz suyu ve canlılar üzerine yapılmış çalışmalarla ve sediment ve deniz suyu için Amerika Çevre Koruma Ajansı (United States Environmental Protection Agency, US EPA) tarafından belirlenmiş miktarlar ve midyeler içinse 15.07.1991 tarihinde Avrupa Komisyonu tarafından 91/492/EEC direktifi ile belirlenen et kalite değerleri ile karşılaştırılmıştır.

#### **4.3.1. Sediment**

İnebolu ve Bartın limanlarında sediment için elde edilen bulgular dünyanın çeşitli bölgelerinde yapılmış çalışmalar ve US EPA standartlarıyla karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.14). İnebolu limanında sediment için elde edilen değerler US EPA tarafından belirlenen sınır değerlerle karşılaştırıldığında Cu açısından limanın çok kirli Cr ve Ni bakımından ise orta derecede kirlilik olduğu tespit edilmiştir. Kadmiyum, Mn ve Pb açısından ise limanda kirlilik söz konusu olmadığı görülmüştür. Bartın limanında ise sedimentin Ni açısından çok kirli, Cr ve Cu açısından orta derecede kirli ve Cd, Mn ve Pb bakımından kirli olmadığı tespit edilmiştir.

İnebolu limanından elde edilen sediment örneklerinde bulunan ağır metal miktarları diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında, İnebolu limanında bulunan ortalama Al miktarının ( $12782.61 \pm 3449$  mg/kg kuru ağırlık) Shantou Körfezi (Qiao ve Huang, 2009), Kaohsiung Limanı (Chen ve ark., 2007) ve Güney Sarı Denizi (Yuan ve ark., 2012) için bildirilen değerlerden düşük ve Ambarlı Limanı (Sarı ve ark., 2014) değerlerinden yüksek olduğu görülmüştür.

Arsenik için İnebolu limanında bulunan miktarın ( $10.85 \pm 0.68$  mg/kg kuru ağırlık) yalnızca Napoli Limanı (Adamo ve ark., 2005) için bulunan miktardan düşük olmuştur. Diğer taraftan veriler Doğu Karadeniz (Ergül ve ark., 2008) ve Sydney Limanı (McCready ve ark., 2006) için uyumluluk gösterirken, Ambarlı Limanı'ndan (Sarı ve ark., 2014) yüksek bulunmuştur.

Kadmiyum için İnebolu limanında tespit edilen ortalama miktar ( $0.72 \pm 0.07$  mg/kg kuru ağırlık); Shantou Körfezi (Qiao ve Huang, 2009), Singapur Sahilleri (Cuong ve ark., 2008) ve California Körfezi (Munoz-Barbosa ve Huerta-Diaz, 2013) için bildirilen miktarlardan yüksek olurken, Napoli Limanı (Adamo ve ark., 2005) ve Visakhapatnam ve Mormugao Limanlarından (Rao ve Rao, 1997) düşük bulunmuştur. Diğer taraftan Karadeniz (Topçuoğlu ve ark., 2002), Doğu Karadeniz (Ergül ve ark., 2008), Kaohsiung Limanı (Chen ve ark., 2007), Sydney Limanı (McCready ve ark., 2006) ve Güney Sarı Denizi (Yuan ve ark., 2012) verileriyle uyumluluk göstermiştir.

Sediment örneklerindeki ortalama Co miktarı ( $34.32 \pm 1.87$  mg/kg kuru ağırlık); Doğu Karadeniz (Ergül ve ark., 2008), Napoli Limanı (Adamo ve ark., 2005), California Körfezi (Munoz-Barbosa ve Huerta-Diaz, 2013), Visakhapatnam ve Mormugao Limanları (Rao ve Rao, 1997) için bildirilen değerlerden yüksek çıkarken, yalnızca Fethiye Limanı'nda (Yılgör ve Avcı, 2015) bulunan miktardan düşük olmuştur. Karadeniz (Topçuoğlu ve ark., 2002) için bildirilen ortalama değerlerle uyumluluk göstermiştir.

Sediment örneklerindeki Cr miktarı ( $53.36 \pm 13.58$  mg/kg kuru ağırlık) ise Shantou Körfezi (Qiao ve Huang, 2009) ve Singapur Sahilleri (Cuong ve ark., 2008) verilerinden yüksek olurken, Fethiye Limanı (Yılgör ve Avcı, 2015), Napoli Limanı (Adamo ve ark., 2005), Kaohsiung Limanı (Chen ve ark., 2007), Sydney Limanı (McCready ve ark., 2006), Ceuta Limanı (Guerra-Garcia ve Garcia-Gomez, 2005) ve Ambarlı limanı (Sarı ve ark., 2014) için bildirilen değerlerden düşük bulunmuştur. Bunların yanında Doğu Karadeniz'de (Ergül ve ark., 2008) tespit edilen Cr miktarıyla İnebolu limanı verileri uyumluluk göstermiştir.

İnebolu limanında sediment örneklerinde bulunan ortalama Cu miktarı ( $452.04 \pm 20.88$  mg/kg kuru ağırlık); Fethiye Limanı (Yılgör ve Avcı, 2015), Karadeniz (Topçuoğlu ve ark., 2002), Doğu Karadeniz (Ergül ve ark., 2008), Napoli Limanı (Adamo ve ark., 2005), Shantou Körfezi (Qiao ve Huang, 2009), Singapur Sahilleri (Cuong ve ark., 2008), California Körfezi (Munoz-Barbosa ve Huerta-Diaz, 2013), Ambarlı Limanı (Sarı ve ark., 2014), Güney Sarı Denizi (Yuan ve ark., 2012) ve Visakhapatnam ve Mormugao Limanları



(Rao ve Rao, 1997) için bildirilen miktarlardan yüksek olmuştur. Diğer taraftan Cu miktarları, Kaohsiung Limanı (Chen ve ark., 2007), Sydney Limanı (McCready ve ark., 2006) ve Ceuta Limanı (Guerra-Garcia ve Garcia-Gomez, 2005) için bulunan miktarlarla uyumluluk göstermiştir.

Ortalama Fe miktarı ( $35608.71 \pm 112.16$  mg/kg kuru ağırlık); Fethiye Limanı (Yılgör ve Avcı, 2015), Doğu Karadeniz (Ergül ve ark., 2008) ve Mormugao Limanı (Rao ve Rao, 1997) için bildirilen miktarlardan düşük olurken, Karadeniz (Topçuoğlu ve ark., 2002), California Körfezi (Munoz-Barbosa ve Huerta-Diaz, 2013) ve Ambarlı Limanı (Sarı ve ark., 2014) için tespit edilen yoğunluklardan yüksek bulunmuştur. Diğer taraftan, Fe miktarları, Shantou Körfezi (Qiao ve Huang, 2009), Güney Sarı Denizi (Yuan ve ark., 2012) ve Visakhapatnam Limanı (Rao ve Rao, 1997) için belirlenen değerlerle uyumluluk içinde olmuştur.

Ortalama Mn miktarı ( $248.75 \pm 32.79$  mg/kg kuru ağırlık), California Körfezi (Munoz-Barbosa ve Huerta-Diaz, 2013) ve Mormugao Limanı (Rao ve Rao, 1997) için bulunan miktarlardan yüksek olurken, Fethiye Limanı (Yılgör ve Avcı, 2015), Karadeniz (Topçuoğlu ve ark., 2002), Doğu Karadeniz (Ergül ve ark., 2008), Napoli Limanı (Adamo ve ark., 2005), Shantou Körfezi (Qiao ve Huang, 2009) ve Güney Sarı Denizi (Yuan ve ark., 2012) miktarlarından düşük çıkmıştır. Diğer taraftan Visakhapatnam Limanı (Rao ve Rao, 1997) için tespit edilen değerler ise İnebolu limanı ile uyumluluk göstermiştir.

İnebolu limanı sedimentlerindeki ortalama Ni derişimleri ( $44.92 \pm 9.94$  mg/kg kuru ağırlık), Doğu Karadeniz (Ergül ve ark., 2008), Shantou Körfezi (Qiao ve Huang, 2009), Singapur Sahilleri (Cuong ve ark., 2008), Visakhapatnam ve Mormugao Limanları (Rao ve Rao, 1997) için belirlenen değerlerden yüksek olmuştur. Bunların yanında İnebolu limanı değerleri Fethiye Limanı (Yılgör ve Avcı, 2015), California Körfezi (Munoz-Barbosa ve Huerta-Diaz, 2013), Ceuta Limanı (Guerra-Garcia ve Garcia-Gomez, 2005) ve Ambarlı Limanı (Sarı ve ark., 2014) için bulunan yoğunluklardan düşük ve Karadeniz (Topçuoğlu ve ark., 2002) ve Sydney Limanı (McCready ve ark., 2006) miktarlarıyla uyumlu olduğu görülmüştür.

Kurşun ve Zn için İnebolu limanı sediment örneklerinde tespit edilen ortalama değerler (sırasıyla  $5.90 \pm 0.51$  ve  $104.34 \pm 6.44$   $\mu\text{g/kg}$  kuru ağırlık) bütün çalışmalardan düşük bulunmuştur.

Bartın limanından elde edilen sediment örneklerinde bulunan ağır metal miktarları diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında, Bartın limanında bulunan ortalama Al miktarları

(10604 ± 286.7 mg/kg kuru ağırlık); Shantou Körfezi (Qiao ve Huang, 2009), Kaohsiung Limanı (Chen ve ark., 2007), Güney Sarı Denizi (Yuan ve ark., 2012) ve Ambarlı Limanı (Sarı ve ark., 2014) için bildirilen değerlerden düşük olduğu görülmüştür.

Arsenik için Bartın limanında bulunan miktarlar (6.64 ± 0.50 mg/kg kuru ağırlık); ise Doğu Karadeniz (Ergül ve ark., 2008), Napoli Limanı (Adamo ve ark., 2005) ve Sydney Limanı (McCready ve ark., 2006) için bulunan derişimlerden düşük olurken, yalnızca Ambarlı Limanı (Sarı ve ark., 2014)'ndan yüksek bulunmuştur.

Kadmiyum için Bartın limanında tespit edilen ortalama yoğunluklar (0.86 ± 0.08 mg/kg kuru ağırlık); Shantou Körfezi (Qiao ve Huang, 2009), Singapur Sahilleri (Cuong ve ark., 2008) ve California Körfezi (Munoz-Barbosa ve Huerta-Diaz, 2013) için bildirilen miktarlardan yüksek olurken, Kaohsiung Limanı (Chen ve ark., 2007), Sydney Limanı (McCready ve ark., 2006) ve Visakhapatnam ve Mormugao Limanları'ndan (Rao ve Rao, 1997) düşük bulunmuştur. Diğer taraftan veriler, Karadeniz (Topçuoğlu ve ark., 2002), Doğu Karadeniz (Ergül ve ark., 2008), Napoli Limanı (Adamo ve ark., 2005) ve Güney Sarı Denizi (Yuan ve ark., 2012) verileriyle uyumluluk göstermiştir.

Kobalt miktarları (8.25 ± 1.92 mg/kg kuru ağırlık); Napoli Limanı (Adamo ve ark., 2005) ve Mormugao Limanları (Rao ve Rao, 1997) için bildirilen değerlerden yüksek çıkarken, Fethiye Limanı (Yılğör ve Avcı, 2015), Karadeniz (Topçuoğlu ve ark., 2002), Doğu Karadeniz (Ergül ve ark., 2008), California Körfezi (Munoz-Barbosa ve Huerta-Diaz, 2013) ve Visakhapatnam Limanı (Rao ve Rao, 1997) değerlerinden düşük olduğu gözlemlenmiştir.

Krom yoğunlukları (32.56 ± 6.59 mg/kg kuru ağırlık); Fethiye Limanı (Yılğör ve Avcı, 2015), Doğu Karadeniz (Ergül ve ark., 2008), Napoli Limanı (Adamo ve ark., 2005), Shantou Körfezi (Qiao ve Huang, 2009), Singapur Sahilleri (Cuong ve ark., 2008), Kaohsiung Limanı (Chen ve ark., 2007), Sydney Limanı (McCready ve ark., 2006), Ceuta Limanı (Guerra-Garcia ve Garcia-Gomez, 2005) ve Ambarlı Limanı (Sarı ve ark., 2014) için tespit edilen değerlerden düşük olurken, yalnızca Karadeniz (Topçuoğlu ve ark., 2002) için bulunan veriler ile uyumluluk göstermiştir.

Bartın limanı sediment örneklerinde bulunan ortalama Cu derişimleri (49.04 ± 8.82 mg/kg kuru ağırlık); Fethiye Limanı (Yılğör ve Avcı, 2015), Singapur Sahilleri (Cuong ve ark., 2008), California Körfezi (Munoz-Barbosa ve Huerta-Diaz, 2013) ve Güney Sarı Denizi (Yuan ve ark., 2012) için verilen yoğunluklardan yüksek olmuştur. Diğer taraftan Napoli Limanı (Adamo ve ark., 2005), Kaohsiung Limanı (Chen ve ark., 2007), Sydney

Limanı (McCready ve ark., 2006), Ceuta Limanı (Guerra-Garcia ve Garcia-Gomez, 2005), Ambarlı Limanı (Sarı ve ark., 2014) ve Mormugao Limanları (Rao ve Rao, 1997) verilerinden düşük bulunurken, Karadeniz (Topçuoğlu ve ark., 2002), Doğu Karadeniz (Ergül ve ark., 2008), Shantou Körfezi (Qiao ve Huang, 2009) ve Visakhapatnam (Rao ve Rao, 1997) bölgeleri ile benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Ortalama Fe miktarları ( $28083.15 \pm 1031.9$  mg/kg kuru ağırlık); Fethiye Limanı (Yılgör ve Avcı, 2015), Doğu Karadeniz (Ergül ve ark., 2008), Shantou Körfezi (Qiao ve Huang, 2009), California Körfezi (Munoz-Barbosa ve Huerta-Diaz, 2013) ve Mormugao Limanı (Rao ve Rao, 1997) derişimlerinden düşük olurken, Karadeniz (Topçuoğlu ve ark., 2002) ve Ambarlı Limanı (Sarı ve ark., 2014) sonuçlarından yüksek bulunmuştur. Bunların yanında Güney Sarı Denizi (Yuan ve ark., 2012) ve Visakhapatnam Limanı (Rao ve Rao, 1997) için bildirilen miktarlarla uyum içinde olmuştur.

Mangan yoğunlukları ( $279.87 \pm 23.02$  mg/kg kuru ağırlık); California Körfezi (Munoz-Barbosa ve Huerta-Diaz, 2013) ve Mormugao Limanı (Rao ve Rao, 1997) için bulunan miktarlardan yüksek olurken, Fethiye Limanı (Yılgör ve Avcı, 2015), Doğu Karadeniz (Ergül ve ark., 2008), Napoli Limanı (Adamo ve ark., 2005), Shantou Körfezi (Qiao ve Huang, 2009) ve Güney Sarı Denizi (Yuan ve ark., 2012) sonuçlarından düşük bulunmuştur.

Ortalama Ni derişimleri ( $488.45 \pm 39.28$  mg/kg kuru ağırlık); Fethiye Limanı (Yılgör ve Avcı, 2015) değerlerinden düşük ve Ceuta Limanı (Guerra-Garcia ve Garcia-Gomez, 2005) verileri ile uyumlu olurken, Karadeniz (Topçuoğlu ve ark., 2002), Doğu Karadeniz (Ergül ve ark., 2008), Shantou Körfezi (Qiao ve Huang, 2009), Singapur Sahilleri (Cuong ve ark., 2008), California Körfezi (Munoz-Barbosa ve Huerta-Diaz, 2013), Sydney Limanı (McCready ve ark., 2006), Ambarlı Limanı (Sarı ve ark., 2014) ve Visakhapatnam ve Mormugao Limanları (Rao ve Rao, 1997) için belirlenen değerlerden yüksek olmuştur.

Kurşun ve Zn için Bartın limanı sediment örneklerinde tespit edilen ortalama değerler (sırasıyla  $6.49 \pm 0.65$  ve  $63.60 \pm 4.23$   $\mu\text{g/kg}$  kuru ağırlık) bütün çalışmalardan düşük bulunmuştur.

**Çizelge 4.14.** Dünyanın farklı bölgelerinden elde edilen sediment örneklerindeki ağır metal yoğunlukları ve standartlarla karşılaştırılması, mg/kg

	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu
<b>Fethiye Limanı</b>				42.72-126.16	438.29-811.45	14.80-30.52
<b>Karadeniz</b>			<0.02-0.93	<0.05-36.44	10.8-115.5	4.0-95.5
<b>Doğu Karadeniz</b>		5.70-23.50	<0.02-1.20	16.47-23.90	38.33-74.24	16.08-60.03
<b>Napoli Limanı</b>		15.7	0.9	5.1	72.5	131
<b>Shantou Körfezi</b>	52500-92800		0.67		52.99	48.33
<b>Singapur Sahilleri</b>			0.054-0.217		37.48-50.52	6.30-21.01
<b>Kaohsiung Limanı</b>	21400-81700		0.1-6.8		0.2-900	5-946
<b>California Körfezi</b>			0.27	11.1		19.4
<b>Sydney Limanı</b>		5-48	0.2-10		6-298	3-1060
<b>Ceuta Limanı</b>					13-381	5-865
<b>Ambarlı Limanı</b>	11600	3.5			120	61
<b>Güney Sarı Deniz</b>	39900-77900		0.06-1.54			6.0-32.9
<b>US EPA</b>			-	<25		<25
<b>Guidelines</b>			-	25-75		25-50
			>6	>75		>50
<b>Visakhapatnam Limanı</b>			7.92-23.0		10.4-25.9	25.3-50.5
<b>Mormugao Limanı</b>			1.27-1.68		2.01-3.17	90.5-94.7
<b>İnebolu Limanı</b>	12782.61±3449	10.83±0.68	0.72±0.07	34.32±1.87	53.36±13.58	452.04±20.88
<b>Bartın Limanı</b>	10604.12±286.7	6.64±0.50	0.86±0.08	8.25±1.92	32.56±6.59	49.04±8.82

**Çizelge 4.14'ün devamı**

	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	K
Fethiye Limanı	37095.80-66942.90	582.53-1151.03	1046.06-1879.93	36.80-122.87	50.98-111.65	1
Karadeniz	151-598	206.6-870.3	13.55-65.20	<0.05-31.1	33.9-267.4	2
Doğu Karadeniz	45000-60500	430.3-1096.4	4.39-24.53	<0.1-47.11	133-182	3
Napoli Limanı		389		123	303	4
Shantou Körfezi	29300-39300	604.31	23.52	50,14	147.57	5
Singapur Sahilleri			13.27-26.59	24.14-37.28	48.20-62.36	6
Kaohsiung Limanı				9.5-470	52-1369	7
California Körfezi	31800	221	54	20.9	116,1	8
Sydney Limanı			2-75	5-1420	17-11300	9
Ceuta Limanı			8-671	10-516	296-695	10
Ambarlı Limanı	25700		285	141	109	11
Güney Sarı Deniz	10000-52100	152-1910		6.20-39.3	24.6-244	12
US EPA						
Guidelines						
Temiz		<300	<20	<40		S
Orta Derecede Kirli		300-500	20-50	40-60		S
Çok Kirli		>500	>50	>60		S
Visakhapatnam Limanı	13300-58520	182-670	17.7-42.0	78.1-82.1	71.7-208.0	13
Mormugao Limanı	74070-78240	150-185	9.28-9.51	6.3-8.3	22.2-29.0	13
İnebolu Limanı	35608.71±112.16	248.73±32.79	44.92±9.94	5.90±0.51	104.34±6.44	BÇ
Bartın Limanı	28083.15±1031.9	279.87±23.02	488.45±39.28	6.49±0.65	63.60±4.23	BÇ

<sup>K</sup>**Kaynaklar;**<sup>1</sup>Yılğör ve Avcı, (2015), <sup>2</sup>Topçuoğlu ve ark., (2002), <sup>3</sup>Ergül ve ark., (2008), <sup>4</sup>Adamo ve ark., (2005), <sup>5</sup>Qiao ve Huang, (2009), <sup>6</sup>Cuong ve ark., (2008), <sup>7</sup>Chen ve ark., (2007), <sup>8</sup>Munoz-Barbosa ve Huerta-Diaz, (2013), <sup>9</sup>McCready ve ark., (2006), <sup>10</sup>Guerra-Garcia ve Garcia-Gomez, (2005), <sup>11</sup>Sarı ve ark., (2014), <sup>12</sup>Yuan ve ark., (2012), <sup>13</sup>Rao ve Rao, (1997), <sup>BÇ</sup>Bu Çalışma, <sup>S</sup>Standart

#### 4.3.2. Deniz suyu

İnebolu ve Bartın limanlarında deniz suyu için elde edilen bulgular dünyanın çeşitli bölgelerinde yapılmış çalışmalar ve US EPA standartlarıyla karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.15). Her iki limanda deniz suyu için bulunan değerler US EPA standartlarıyla karşılaştırıldığında; her iki limanında deniz suyu bakımında temiz olduğu görülmüştür.

İnebolu limanı deniz suyu örnekleri içeriğindeki Fe, Mn ve Zn miktarlarının (sırasıyla  $67.78 \pm 5.07$ ,  $2.36 \pm 0.20$  ve  $5.14 \pm 0.60$  µg/l) bildirilen bütün değerlerden düşük olduğu tespit edilmiştir.

Demir miktarları ( $214.69 \pm 29.49$  µg/l); Hazar Gölü (Özmen ve ark., 2004) ile uyumlu, Gediz Irmağı (Küçüksezgin ve ark., 2008), Mexican Reservoir (Avila-Perez ve ark., 1999), Yunanistan (Pertsemli ve Voutsas, 2007), Süveyş Körfezi (Hamed ve Emara, 2006) ve Doğu Karadeniz (Çevik ve ark., 2008) için tespit edilen miktarlardan ise düşük bulunmuştur.

Mangan miktarları ( $6.50 \pm 0.79$  µg/l); Hazar Gölü (Özmen ve ark., 2004) ile uyumlu,

Gediz Irmağı (Küçüksezgin ve ark., 2008), Yunanistan (Pertsemli ve Voutsas, 2007) ve Süveyş Körfezi (Hamed ve Emara, 2006) verilerinden düşük olmuştur.

Çinko için Bartın limanı deniz suyunda bulunan değerlerin ise diğer çalışmalarda bildirilen bütün değerlerden düşük olduğu gözlenmiştir.

**Çizelge 4.15.** Dünyanın farklı bölgelerinden elde edilen deniz suyu örneklerindeki ağır metal yoğunlukları ve standartlarla karşılaştırılması, mg/l

	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe
<b>Oporto Sahili</b>			0.36-3.5			0.52-4.3	
<b>Hazar Gölü</b>							0.12-0.43
<b>Gediz Irmağı</b>						0.21-1.6	1.3-682
<b>Rio Grande</b>			Nd-0.538		Nd-1.58	Nd-1.61	
<b>Mexican Reservoir</b>					79	70	6923
<b>Yunanistan</b>			0.1-0.4		1-17	1-13	26-690
<b>Balaton Gölü</b>			0.002	0.064-0.066		0.46-0.49	
<b>Süveyş Körfezi</b>			0.22-0.27		0.99-1.21	3.37-4.78	3.75-4.56
<b>US EPA</b>			40		1100	4.8	
<b>Guidelines</b>			8.8		50	3.1	
<b>Hopa</b>						20.5	340
<b>Çamburnu</b>			3			19.5	680
<b>Rize (Liman içi)</b>						7.5	210
<b>Rize (Liman dışı)</b>							130
<b>Çayeli</b>						20.5	340
<b>İnebolu Limanı</b>	32.44±2.47	4.17±0.42	Nd	Nd	Nd	Nd	67.78±5.07
<b>Bartın Limanı</b>	116.12±15.90	5.06±0.46	Nd	Nd	Nd	Nd	214.69±29.49

Çizelge 4.15'in devamı

	Mn	Ni	Pb	Zn	K
Oporto Sahili			0.5-4.1		1
Hazar Gölü	0.001-0.009	<DL-0.01		0.038-0.071	2
Gediz Irmağı	30-170	0.39-9	0.39-1.5	0.19-2.9	3
Rio Grande		Nd-1.57	Nd-1.52	Nd-0.289	4
Mexican Reservoir		34	61	68	5
Yunanistan	14-160	1-6	1-6	6-66	6
Balaton Gölü		0.55-0.65	0.04-0.14	0.73-0.97	7
Süveyş Körfezi	2.69-3.65		2.75-3.17	18.83-21.46	8
US EPA		74	210	90	S
Guidelines	Ani	8.2	8.1	81	S
Hopa	Uzun Süreli		39	81.5	9
Çamburnu				6.5	9
Rize (Liman içi)			29	207.5	9
Rize (Liman dışı)				12	9
Çayeli			39	81.5	9
İnebolu Limanı	2.36±0.20	Nd	Nd	5.14±0.60	BÇ
Bartın Limanı	6.50±0.79	Nd	Nd	4.47±0.72	BÇ

Not: US EPA, Doğu Karadeniz ve Süveyş Körfezi için bildirilen sonuçlar µg/l düzeyindedir.

<sup>K</sup>Kaynaklar; <sup>1</sup>Leal ve ark., (1997), <sup>2</sup>Özmen ve ark., (2004), <sup>3</sup>Küçüksezgin ve ark., (2008), <sup>4</sup>Rios-Arana ve ark., (2004), <sup>5</sup>Avila-Perez ve ark., (1999), <sup>6</sup>Pertsemli ve Voutsas, (2007), <sup>7</sup>Nguyen ve ark., (2005), <sup>8</sup>Hamed ve Emara, (2006), <sup>9</sup>Çevik ve ark., (2008), <sup>BÇ</sup>Bu Çalışma, <sup>S</sup>Standart

### 4.3.3. Canlılar

İnebolu ve Bartın limanlarında *Mytilus galloprovincialis* örnekleri için elde edilen bulgular dünyanın çeşitli bölgelerinde yapılmış çalışmalar ve 15.07.1991 tarihinde Avrupa Komisyonu tarafından midyeler için belirlenen et kalite parametreleri ile karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.16). Buna göre İnebolu limanı *Mytilus galloprovincialis* örneklerinde bulunan As, Cd, Cu ve Zn yoğunluklarının (sırasıyla  $6.34 \pm 0.39$ ,  $1.03 \pm 0.08$ ,  $39.83 \pm 4.83$  ve  $197.46 \pm 12.90$  mg/kg kuru ağırlık) 15.07.1991 tarihinde Avrupa Komisyonu tarafından midyeler için belirlenen et kalite parametrelerini aştığı, buna karşın Pb için tespit edilen derişimlerin ( $0.83 \pm 0.11$  mg/kg kuru ağırlık) ise aşmadığı görülmüştür. Dolayısıyla İnebolu limanında As, Cd, Cu ve Zn açısından kirlilik söz konusudur. Bartın limanında ise *Mytilus galloprovincialis* örneklerinde bulunan As, Cd ve Zn yoğunluklarının (sırasıyla  $9.90 \pm 2.57$ ,  $1.04 \pm 0.09$  ve  $235.05 \pm 11.66$  mg/kg kuru ağırlık) 15.07.1991 tarihinde Avrupa Komisyonu tarafından midyeler için belirlenen et kalite parametrelerini aştığı, buna karşın Cu ve Pb için tespit edilen derişimlerin ise aşmadığı görülmüştür. Bu açıdan da Bartın limanında As, Cd ve Zn için kirlilik söz konusudur.

İnebolu limanı midye örneklerindeki ortalama As miktarı ( $6.34 \pm 0.39$  mg/kg kuru ağırlık); Karadeniz (Tüzen ve ark., 2009) ve Cochin (Sivaperumal ve ark., 2009) için bildirilen değerlerden yüksek olurken, Orta Adriyatik Denizi (Orescanin ve ark., 2006) ve

Kuzey Tyrrhenian Denizi (Regoli, 1998) yoğunluklarından düşük bulunmuştur.

Kadmiyum miktarı ( $1.03 \pm 0.08$  mg/kg kuru ağırlık); Karadeniz Sahilleri (Bat ve ark., 1999), Uppanar Estuary (Kesavan ve ark., 2013), Karadeniz (Tüzen ve ark., 2009), Karadeniz ve Ege Denizi (Uluözlü ve ark., 2007), Cochin (Sivaperumal ve ark., 2009) ve Türkiye Denizleri (Türkmen ve ark., 2008a) için elde edilen verilerden yüksek olmuştur. Diğer taraftan Doğu Karadeniz'de (Çevik ve ark., 2008) bulunan değerlerden düşük ve Karadeniz Sahilleri (Güven ve ark., 1998) ve Bohai Denizi (Liang ve ark., 2004) verileri ile uyumlu oldukları gözlenmiştir.

Kobalt miktarı ( $0.64 \pm 0.09$  mg/kg kuru ağırlık); Uppanar Estuary (Kesavan ve ark., 2013), Bohai Denizi (Liang ve ark., 2004) ve Cochin (Sivaperumal ve ark., 2009) için tespit edilen yoğunluklardan yüksek bulunurken, Karadeniz Sahilleri (Güven ve ark., 1998) ve Galiza'dan (Puente ve ark., 1996) düşük ve Türkiye Denizleri (Türkmen ve ark., 2008a) için bulunan değerlerle uyumlu olmuştur.

Krom miktarı ( $20.81 \pm 7.83$  mg/kg kuru ağırlık); Doğu Karadeniz (Çevik ve ark., 2008), Karadeniz (Tüzen ve ark., 2009), Karadeniz ve Ege Denizi (Uluözlü ve ark., 2007), Orta Adriyatik Denizi (Orescanin ve ark., 2006), Thermaikos Körfezi (Catsiki ve Florou, 2006), Galiza (Puente ve ark., 1996), Cochin (Sivaperumal ve ark., 2009) ve Türkiye Denizleri'nden (Türkmen ve ark., 2008a) yüksek bulunmuştur ve Karadeniz Sahilleri (Güven ve ark., 1998) ile benzerlik göstermiştir.

Bakır yoğunlukları ( $39.83 \pm 4.73$  mg/kg kuru ağırlık); Karadeniz Sahilleri (Güven ve ark., 1998), Karadeniz Sahilleri (Bat ve ark., 1999), Uppanar Estuary (Kesavan ve ark., 2013), Karadeniz (Tüzen ve ark., 2009), Karadeniz ve Ege Denizi (Uluözlü ve ark., 2007), Orta Adriyatik Denizi (Orescanin ve ark., 2006), Thermaikos Körfezi (Catsiki ve Florou, 2006), Kuzey Tyrrhenian Denizi (Regoli, 1998), Bohai Denizi (Liang ve ark., 2004) ve Cochin (Sivaperumal ve ark., 2009) için bildirilen yoğunluklardan yüksek bulunmuştur. Diğer taraftan Cu miktarı Doğu Karadeniz (Çevik ve ark., 2008) ve Galiza (Puente ve ark., 1996) için elde edilen miktarlardan düşük ve Türkiye Denizleri (Türkmen ve ark., 2008a) için tespit edilen yoğunluklarla uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Demir derişimleri ( $457.23 \pm 44.54$  mg/kg kuru ağırlık); Uppanar Estuary (Kesavan ve ark., 2013), Karadeniz (Tüzen ve ark., 2009), Karadeniz ve Ege Denizi (Uluözlü ve ark., 2007), Orta Adriyatik Denizi (Orescanin ve ark., 2006), Thermaikos Körfezi (Catsiki ve Florou, 2006) ve Türkiye Denizleri (Türkmen ve ark., 2008a) için belirlenen derişimlerden yüksek ve Karadeniz Sahilleri (Güven ve ark., 1998), Doğu Karadeniz



(Çevik ve ark., 2008) ve Kuzey Tyrrhenian Denizi'nden (Regoli, 1998) düşük olmuştur.

Manganez yoğunlukları ( $16.30 \pm 1.22$  mg/kg kuru ağırlık); Karadeniz (Tüzen ve ark., 2009), Karadeniz ve Ege Denizi (Uluözlü ve ark., 2007), Orta Adriyatik Denizi (Orescanin ve ark., 2006), Thermaikos Körfezi (Catsiki ve Florou, 2006), Cochin (Sivaperumal ve ark., 2009) ve Türkiye Denizleri (Türkmen ve ark., 2008a) için bildirilen miktarlardan yüksek olurken, Doğu Karadeniz (Çevik ve ark., 2008) ve Kuzey Tyrrhenian Denizi (Regoli, 1998) değerlerinden düşük olduğu görülmüştür.

Nikel derişimleri ( $11.11 \pm 3.85$  mg/kg kuru ağırlık); Karadeniz (Tüzen ve ark., 2009), Karadeniz ve Ege Denizi (Uluözlü ve ark., 2007), Orta Adriyatik Denizi (Orescanin ve ark., 2006), Thermaikos Körfezi (Catsiki ve Florou, 2006), Bohai Denizi (Liang ve ark., 2004), Galiza (Puente ve ark., 1996), Cochin (Sivaperumal ve ark., 2009) ve Türkiye Denizleri (Türkmen ve ark., 2008a) için tespit edilen miktarlardan yüksek bulunurken, Doğu Karadeniz (Çevik ve ark., 2008) için bulunan değerlerle benzerlik göstermiştir.

Kurşun yoğunlukları ( $0.83 \pm 0.11$  mg/kg kuru ağırlık); Uppanar Estuary (Kesavan ve ark., 2013) ve Bohai Denizi (Liang ve ark., 2004) verilerinden yüksek, Karadeniz Sahilleri (Güven ve ark., 1998), Karadeniz Sahilleri (Bat ve ark., 1999), Doğu Karadeniz (Çevik ve ark., 2008), Orta Adriyatik Denizi (Orescanin ve ark., 2006), Kuzey Tyrrhenian Denizi (Regoli, 1998) ve Galiza (Puente ve ark., 1996) değerlerinden düşük olmuştur. Karadeniz (Tüzen ve ark., 2009), Karadeniz ve Ege Denizi (Uluözlü ve ark., 2007), Cochin (Sivaperumal ve ark., 2009) ve Türkiye Denizleri (Türkmen ve ark., 2008a) için bildirilen yoğunluklarla benzerlik göstermiştir.

Çinko miktarları ( $197.46 \pm 12.90$  mg/kg kuru ağırlık); Karadeniz Sahilleri (Güven ve ark., 1998), Karadeniz Sahilleri (Bat ve ark., 1999), Uppanar Estuary (Kesavan ve ark., 2013), Karadeniz (Tüzen ve ark., 2009), Karadeniz ve Ege Denizi (Uluözlü ve ark., 2007), Orta Adriyatik Denizi (Orescanin ve ark., 2006), Thermaikos Körfezi (Catsiki ve Florou, 2006), Kuzey Tyrrhenian Denizi (Regoli, 1998), Bohai Denizi (Liang ve ark., 2004), Cochin (Sivaperumal ve ark., 2009) ve Türkiye Denizleri (Türkmen ve ark., 2008a) için bildirilen değerlerden yüksek, Doğu Karadeniz (Çevik ve ark., 2008) ve Galiza (Puente ve ark., 1996) değerlerinden düşük olmuştur.

Bartın limanı midye örneklerindeki ortalama As miktarları ( $9.90 \pm 2.57$  mg/kg kuru ağırlık); Karadeniz (Tüzen ve ark., 2009) ve Cochin (Sivaperumal ve ark., 2009) için bildirilen miktarlardan yüksek olurken, Orta Adriyatik Denizi (Orescanin ve ark., 2006) ve Kuzey Tyrrhenian Denizi (Regoli, 1998) yoğunluklarından düşük bulunmuştur.

Kadmiyum miktarları ( $1.04 \pm 0.09$  mg/kg kuru ağırlık); Karadeniz Sahilleri (Bat ve ark., 1999), Uppanar Estuary (Kesavan ve ark., 2013), Karadeniz (Tüzen ve ark., 2009), Karadeniz ve Ege Denizi (Uluözlü ve ark., 2007), Cochin (Sivaperumal ve ark., 2009) ve Türkiye Denizleri (Türkmen ve ark., 2008a) için elde edilen verilerden yüksek olduğu belirlenmiştir. Diğer taraftan Doğu Karadeniz’de (Çevik ve ark., 2008) sonuçlarından düşük ve Karadeniz Sahilleri (Güven ve ark., 1998) ve Bohai Denizi (Liang ve ark., 2004) verileri ile uyumlu oldukları görülmüştür.

Kobalt derişimleri ( $0.16 \pm 0.04$  mg/kg kuru ağırlık); Bohai Denizi (Liang ve ark., 2004) için tespit edilen miktarlardan yüksek olurken, Uppanar Estuary (Kesavan ve ark., 2013) ve Cochin (Sivaperumal ve ark., 2009) sonuçları ile uyumlu oldukları gözlenmiştir. Karadeniz Sahilleri (Güven ve ark., 1998), Galiza’dan (Puente ve ark., 1996) ve Türkiye Denizleri (Türkmen ve ark., 2008a) verilerinden düşük olmuştur.

Krom yoğunlukları ( $14.15 \pm 3.99$  mg/kg kuru ağırlık); Doğu Karadeniz (Çevik ve ark., 2008), Karadeniz (Tüzen ve ark., 2009), Karadeniz ve Ege Denizi (Uluözlü ve ark., 2007), Orta Adriyatik Denizi (Orescanin ve ark., 2006), Thermaikos Körfezi (Catsiki ve Florou, 2006), Galiza (Puente ve ark., 1996), Cochin (Sivaperumal ve ark., 2009), Türkiye Denizleri (Türkmen ve ark., 2008a) için bildirilen miktarlardan yüksek olurken, yalnızca Karadeniz Sahilleri (Güven ve ark., 1998) verilerinden düşük bulunmuştur.

Bakır yoğunlukları ( $7.08 \pm 0.36$  mg/kg kuru ağırlık); Karadeniz Sahilleri (Bat ve ark., 1999), Uppanar Estuary (Kesavan ve ark., 2013), Karadeniz (Tüzen ve ark., 2009), Karadeniz ve Ege Denizi (Uluözlü ve ark., 2007), Orta Adriyatik Denizi (Orescanin ve ark., 2006), Thermaikos Körfezi (Catsiki ve Florou, 2006) ve Bohai Denizi (Liang ve ark., 2004) için bildirilen yoğunluklardan yüksek ve Doğu Karadeniz (Çevik ve ark., 2008), Kuzey Tyrrhenian Denizi (Regoli, 1998), Galiza (Puente ve ark., 1996) ve Türkiye Denizleri (Türkmen ve ark., 2008a) derişimlerinden düşük olmuştur. Diğer taraftan, Karadeniz Sahilleri (Güven ve ark., 1998) ve Cochin (Sivaperumal ve ark., 2009) için tespit edilen yoğunluklarla uyumlu oldukları görülmüştür.

Demir derişimleri ( $410.72 \pm 25.45$  mg/kg kuru ağırlık); Uppanar Estuary (Kesavan ve ark., 2013), Karadeniz (Tüzen ve ark., 2009), Karadeniz ve Ege Denizi (Uluözlü ve ark., 2007), Orta Adriyatik Denizi (Orescanin ve ark., 2006), Thermaikos Körfezi (Catsiki ve Florou, 2006) ve Türkiye Denizleri (Türkmen ve ark., 2008a) için bildirilen değerlerden yüksek ve Karadeniz Sahilleri (Güven ve ark., 1998), Doğu Karadeniz (Çevik ve ark., 2008) ve Kuzey Tyrrhenian Denizi’nden (Regoli, 1998) düşük olmuştur.

Manganez yoğunlukları ( $17.98 \pm 1.39$  mg/kg kuru ağırlık); Karadeniz (Tüzen ve ark., 2009), Karadeniz ve Ege Denizi (Uluözlü ve ark., 2007), Orta Adriyatik Denizi (Orescanin ve ark., 2006), Thermaikos Körfezi (Catsiki ve Florou, 2006), Cochin (Sivaperumal ve ark., 2009) ve Türkiye Denizleri (Türkmen ve ark., 2008a) için bildirilen miktarlardan yüksek ve Doğu Karadeniz (Çevik ve ark., 2008) ve Kuzey Tyrrhenian Denizi (Regoli, 1998) verilerinden düşük bulunmuştur.

Nikel derişimleri ( $8.44 \pm 2.33$  mg/kg kuru ağırlık); Karadeniz (Tüzen ve ark., 2009), Karadeniz ve Ege Denizi (Uluözlü ve ark., 2007), Orta Adriyatik Denizi (Orescanin ve ark., 2006), Thermaikos Körfezi (Catsiki ve Florou, 2006), Bohai Denizi (Liang ve ark., 2004), Cochin (Sivaperumal ve ark., 2009) ve Türkiye Denizleri (Türkmen ve ark., 2008a) için tespit edilen miktarlardan yüksek, Galiza (Puente ve ark., 1996) verilerinden düşük ve Doğu Karadeniz (Çevik ve ark., 2008) yoğunlukları ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Kurşun yoğunlukları ( $0.88 \pm 0.07$  mg/kg kuru ağırlık); Uppanar Estuary (Kesavan ve ark., 2013) için bildirilen verilerle uyumluyken, diğer çalışmalardan düşük olmuştur. Çinko miktarları ( $235.05 \pm 11.66$  mg/kg kuru ağırlık); Doğu Karadeniz (Çevik ve ark., 2008) ve Galiza (Puente ve ark., 1996) için bildirilen değerlerden düşük, Karadeniz Sahilleri (Güven ve ark., 1998), Karadeniz Sahilleri (Bat ve ark., 1999), Uppanar Estuary (Kesavan ve ark., 2013), Karadeniz (Tüzen ve ark., 2009), Karadeniz ve Ege Denizi (Uluözlü ve ark., 2007), Orta Adriyatik Denizi (Orescanin ve ark., 2006), Thermaikos Körfezi (Catsiki ve Florou, 2006), Kuzey Tyrrhenian Denizi (Regoli, 1998), Bohai Denizi (Liang ve ark., 2004) ve Türkiye Denizleri (Türkmen ve ark., 2008a) için verilen yoğunluklardan yüksek olduğu görülmüştür.

**Çizelge 4.16.** Dünyanın farklı bölgelerinden elde edilen canlı örneklerdeki ağır metal yoğunluklarıyla karşılaştırılması, mg/kg

	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu
Karadeniz Sahilleri		<3-73.1	0.2-2.65	0.24-13.16	<1-84.7	2.43-12.33
Karadeniz Sahilleri			0.27-0.98			2.41-4.82
Doğu Karadeniz			0.6-6.2		1.1-8.8	60-362
Uppanar Estuary			0.002-0.099	0.003-0.333		0.091-3.0
Karadeniz		0.11-0.32	0.1-0.35		0.63-1.74	0.65-2.78
Karadeniz ve Ege Denizi			0.45-0.9		0.95-1.98	0.73-1.83
Orta Adriyatik Denizi		13.3-14.8			1.8	5.3-6.9
Thermaikos Körfezi					1.85	3.91
Kuzey Tyrrhenian Denizi		9.65-30.7				7.91-15.9
Bohai Denizi			0.34-1.96	0.06-0.09		1.16-2.52
Galiza				5.64	7.14	64.93
Cochin		0.1-2.98	0.07-0.12	0.03-0.16	0.1-1.87	1.88-14.8
Türkiye Denizleri			0.02-0.74	0.04-0.92	0.07-3.03	0.34-44.6
Avrupa Komisyonu		1	0.1			20
İnebolu Limanı	214.17±16.13	6.34±0.39	1.03±0.08	0.64±0.09	20.81±7.83	39.83±4.73
Bartın Limanı	210.23±12.54	9.90±2.57	1.04±0.09	0.16±0.04	14.15±3.99	7.08±0.36

**Çizelge 4.16'nın devamı**

	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	K
Karadeniz Sahilleri	<100-12640			<0.5-9.3	<7-98.8	1
Karadeniz Sahilleri				2.1-4.1	79-163	2
Doğu Karadeniz	660-4700	11-149	3.3-17.9	5.9-45.9	120-1204	3
Uppanar Estuary	2.159-65.45			0.017-0.28	0.185-13.09	4
Karadeniz	36.2-145	2.76-9.1	1.14-3.6	0.28-0.87	38.8-93.4	5
Karadeniz ve Ege Denizi	68.6-104	1.28-6.54	1.92-5.68	0.33-0.93	35.4-106	6
Orta Adriyatik Denizi	85.8-261.3	4.5-4.9	2.1-2.4	3.9-4.0	104.7-127.9	7
Thermaikos Körfezi	395	14.1	4.34		56.3	8
Kuzey Tyrrhenian Denizi	197-1540	15.1-58.6		1.36-37.8	92.5-174	9
Bohai Denizi			0.18-0.25	0.16-0.6	11.87-22.42	10
Galiza			9.70	10.13	458.52	11
Cochin		0.08-3.7	0.03-1.38	0.11-0.94	4.91-49.6	12
Türkiye Denizleri	18.5-153	0.07-5.35	0.01-6.81	0.04-2.06	3.36-91.4	13
Avrupa Komisyonu				1	50	S
İnebolu Limanı	457.23±44.54	16.30±1.22	11.11±3.85	0.83±0.11	197.46±12.90	BÇ
Bartın Limanı	410.72±25.45	17.98±1.39	8.44±2.33	0.88±0.07	235.05±11.66	BÇ

<sup>K</sup>Kaynaklar;<sup>1</sup>Güven ve ark., (1998), <sup>2</sup>Bat ve ark., (1999), <sup>3</sup>Çevik ve ark., (2008), <sup>4</sup>Kesavan ve ark., (2013), <sup>5</sup>Tüzen ve ark., (2009), <sup>6</sup>Uluözlu ve ark., (2007), <sup>7</sup>Orescanin ve ark., (2006), <sup>8</sup>Catsiki ve Florou, (2006), <sup>9</sup>Regoli, (1998), <sup>10</sup>Liang ve ark., (2004), <sup>11</sup>Puente ve ark., (1996), <sup>12</sup>Sivaperumal ve ark., (2009), <sup>13</sup>Türkmen ve ark., (2008a), <sup>BÇ</sup>Bu Çalışma, <sup>S</sup>Standart

İnebolu limanının Cu açısından sedimentin çok kirli ve Cr ve Ni açısından orta-

derecede kirli ve Bartın limanının ise Ni bakımından çok kirli ve Cr ve Cu bakımında orta-derecede kirli olduğu belirlenmiştir. Benzer şekilde canlılar açısından İnebolu limanı *Mytilus galloprovincialis* örneklerinde As, Cd, Cu ve Zn ve Bartın limanı örneklerinde ise As, Cd ve Zn açısından kirliliğin olduğu tespit edilmiştir. Bunun bir nedeni limanlarda elleçlemesi yapılan farklı yük tipleridir. Çünkü örneğin, gümrüklü bir saha olan İnebolu limanında daha öncede belirtildiği gibi 2012 yılı istatistiklerine göre 60 gemi işlem görmüş ve pirit, bakır cevheri, mermer, taş kömürü, patates, sunta, gübre, odun, kömür, üre gübresi ve metanol gibi malzemelerin elleçlenmesi yapılmıştır. Bartın limanında ise 476 gemi işleme tabi tutulmuş ve profil demir, narenciye, diatomit madeni, alçı, çimento, kaolin ve kaolinli kil, kütük demir, tomruk ve kömür gibi yükler elleçlenmiştir. Bugün dünyada elektriğin % 40 gibi önemli bir kısmı kömürün yakılmasıyla üretilmektedir ve kömür dünyada en bol bulunan enerji kaynağıdır (Vejahati ve ark., 2010). Bunun sonucu olarak atmosferdeki Hg emisyonunun insan kökenli ana kaynağı kömürün kullanımı olmuştur (Ito ve ark., 2006). Hem sanayi amaçlı hem elektrik üretiminde hem de ısınma için evsel alanlarda yoğun şekilde kullanılmalarından dolayı kömürün çevresel etkileri üzerine birçok çalışma yapılmıştır (Querol ve ark., 1995; Xu ve ark., 2004; Ninomiya ve ark., 2004; Ito ve ark., 2006; Bhuiyan ve ark., 2010; Vejahati ve ark., 2010). Kömür çıkarıldığı bölgenin jeolojik yapısına bağlı olarak neredeyse periyodik cetvelde ki bütün elementleri ihtiva eder (Xu ve ark., 2004; Vejahati ve ark., 2010). Muhteviyatındaki elementlerin yoğunluklarına göre kömür üç gruba ayrılır; i) yoğunluğu 1000 ppm'den fazla olan birincil elementler (C, H, O, N ve S), ii) yoğunluğu 100-1000 ppm arasında olan ikincil elementler (Si, Al, Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn ve Ti) ve iii) yoğunluğu 100 ppm'den küçük olan iz elementlerdir. Bu iz elementlerde kendi içerisinde 50 ppm ve üzeri, 10-50 ppm arası, 1-10 ppm arası ve 1 ppm'den düşük olacak şekilde dört gruba ayrılmaktadır (Vejahati ve ark., 2010). Ninomiya ve ark. (2004) kömürün yanmasıyla atmosfere atılan partikül maddeler ve kimyasal içerikleri üzerine yürüttükleri çalışmada yanma sırasında bacadan atılan 125 - <63 µm büyüklüklerindeki parçacıklarda Cu, Cr, Co, Mn, Ni, Zn ve Cd'unda aralarında bulunduğu 18 iz elemente rastlamışlardır. Querol ve ark. (1995) ise İspanya'da yaptıkları araştırmalarında kömür, kömür cürufu ve uçucu küllerden elde ettikleri örneklerde benzer şekilde As, Cd, Co, Cr, Mn, Ni ve Zn'unda aralarında olduğu 32 iz element bulmuşlardır. Bu bilgilerin ışığında İnebolu ve Bartın limanlarında ki As, Cd, Cr, Cu, Ni ve Zn kirliliğinin önemli bir kaynağı kömür gibi yüklerin limanda elleçlenmesi sırasında oluşabilecek dökülme ve tozuma gibi olaylar olabilir.

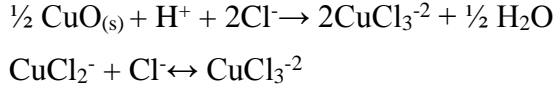
Arsenik, Cd, Cr, Cu, Ni ve Zn açısından her iki limanda kirliliğe neden olabilecek bir diğer yük çeşidi ise gübrelerdir. Bartın limanından farklı olarak İnebolu limanında

elleçlenen ve tarımda verimliliği artırmak amacıyla kullanılan gübreler kaynakları ve üretim tekniklerine bağlı olarak bir çok ağır metali içermektedir (Modaihsh ve ark., 2004). Özellikle fosfatlı gübreler fosfat kayaçlarından üretildiğinden fosfat kayaçlarının elde edildiği coğrafyanın kimyasal yapısına bağlı olarak önemli miktarlarda As, Cd, Cu, Cr, Mo, Ni, Pb, Se, V, U ve Zn ihtiva etmektedir (Charter ve ark., 1993; Carnelo ve ark., 1997; Mcbride ve Spiers, 2001). Örneğin, Mortvedt (1995) inorganik ve organik gübrelerde As, Cd, Cr, Pb, Hg, Ni ve V bulunduğunu, Atafar ve ark., (2010) İran'da Kirmanşah bölgesinde buğday tarlalarından aldıkları toprak numunelerinin As, Cd ve Pb içeriklerinin sırasıyla 12.66, 1.57 ve 7.07 mg/kg olduğunu belirlemişler ve bu metallerin eskiye göre artış gösterdiğini, Huang ve ark. (2007) Çin'in en büyük ikinci alüvyon deltasının bulunduğu Jiangsu bölgesinde yürüttükleri çalışmada tarımsal amaçlı kullanılan gübreler ve atmosferden kaynaklı olarak tarım alanlarındaki topraklarda As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb ve Zn'nun miktarında artış olduğunu ve son olarak Modaihsh ve ark. (2004) Suudi Arabistan Krallığında yaygın şekilde kullanılan 31 farklı gübrede Pb, Cd, Ni, Co ve Cr bulunduğu belirtmişlerdir. Bu bilgilerden de anlaşılacağı üzere kömürde olduğu gibi gübrenin elleçlenmesi sırasında da oluşabilecek dökülme ve tozuma gibi etmenlerde limandaki As, Cd, Cr, Cu, Ni ve Zn kirliliğinin görülmesinde etkili bir gerekçe olarak gösterilebilir.

Yük çeşitliliği çevre üzerindeki kirlilik yükünün artmasında önemli bir etmen olmasının yanı sıra yükleri taşıyan gemilerde ayrıca kirlilik kaynakları olarak çevrenin kirlenmesine neden olabilir. Örneğin, gemilerin deniz suyu ile temas eden kısımlarını korozyondan korumak ve bu kısımlara canlıların tutunmasını önlemek için kullanılan zehirli boyalar bunlardan bir tanesidir. Eğer geminin denizle temas eden alt kısmına herhangi bir yüzey uygulaması yapılmadan gemi suya indirilirse su ortamında bulunan protein, polisakkarit ve glikoproteinli organik moleküller bu kısma yapışır. Bunu takip eden ilk 24 saat içerisinde bakteri ve tek hücreli algler yüzeye bağlanır ve yüzeyde yeterli miktarda yiyecek olduğunda mikroalgler ve bazı sporlar yüzeye tutunur. Tutunma için adezyon kuvvetinden yararlanılır. Böylece gemi yüzeyinde bir biyofilm tabakası oluşur. Daha sonra makroorganizmaların larvaları biyofilm tabakasına yerleşerek flora ve faunanın gelişmesine neden olurlar. Bu işlem yaklaşık 2 veya 3 hafta içerisinde tamamlanır (Chambers ve ark., 2006; Almeida ve ark., 2007; Dafforn ve ark., 2011). Böylelikle gemiye kaya midyesi, algler, diatomlar, protozoalar, hidroidler, tüp solucanı, yumuşakçalar ve süngerler gibi 4000'den fazla canlı tutunur (Omae, 2003; Almeida ve ark., 2007). Bu sıkıntılarla karşılaşmamak için gemilere korozyon ve canlı tutunması engelleyici yüzey kaplamaları ve çeşitli zehirli maddeler içeren boyalar uygulanır. Ancak bu uygulamalarda

fiziksel, kimyasal ve biyolojik olayların etkisiyle zamanla işlevini yitirir. Örneğin, bakteriler gemi yüzeyine tutunmak için hücrelerinin dışına polimerik maddeler salgılayarak enzimatik işlemleri destekleyen, besin değişimini sağlayan, çevresel strese karşı dayanıklılığı ve biyositlere karşı dayanımı artıran bir jel tabakası salarlar (Chambers ve ark., 2006). Bu da uygulanan boyanın kimyasını değiştirerek, işlevinin yavaş yavaş bozulmasına neden olur. Böylelikle gemi ile su arasındaki sürtünme kuvveti artarak geminin yavaşlamasına, manevra kabiliyetinin azalmasına ve yakıt tüketiminin artmasına sebep olmaktadır (Parks ve ark., 2010; Turner, 2010; Dafforn ve ark., 2011). Bu tip sıkıntılarla karşılaşmamak için ağırlıklı olarak İrgarol 1051, Sea-nine 211, diuron, klorotalonil ve çinko ve bakır pritiyonları gibi birkaç farklı biyosit, organotin, Cu, Zn ve boyanın etkisini artırmak için bazı yardımcı bileşikler içeren boyalar kullanılır (Champ, 2003; Konstantinou ve Albanis, 2004; Srinivasan ve Swain, 2007; Parks ve ark., 2010; Anonim, 2015g). Bu bileşikler de canlılara ciddi anlamda zarar vermektedir. Örneğin, tribütülin (TBT) tabanlı boyalar gastropodlarda imposekse, larvalarda yerleşme ve yüzme gibi özelliklerin bozulmasına ve metamorfozun engellenmesi gibi çeşitli sıkıntılara neden olurken (Negri ve ark., 2002), organotin içeren boyalar ise kabuklularda deformasyonlara yol açar (Chambers ve ark., 2006). Bu ve bu gibi nedenlerden özellikle TBT tabanlı boyalar tüm dünyada yasaklanmıştır. Özellikle limanlar, marinalar, koy ve körfezler gibi nispeten küçük bölgelerde bu boyaların etkisi ciddi anlamda görülmektedir (Almeida ve ark., 2007; Srinivasan ve Swain, 2007). Örneğin, Srinivasan ve Swain, (2007)'in hesaplamalarına göre yelkenli ve sürat teknelerinden oluşan 876 deniz araçlı bir marinateda toplamda yıllık 3.8 ton Cu salınmakta ve benzer şekilde dünya genelinde bu tip boyalardan yıllık ortalama  $15 \times 10^6$  kg Cu deniz suyuna karışmakta olduğunu belirtmişlerdir. Bu nedenle ticari gemilere nazaran bu alanlarda daha uzun süre bekleyen 25 metrenin altındaki küçük deniz araçlarında TBT bazlı boyaların kullanımı 1987 yılında İngiltere'de, bunu takiben 1988 yılında Amerika'da ve 1989 yılında ise Avustralya ile Avrupa'da yasaklanmıştır (Dafforn ve ark., 2011). Taşımacılıkta tercih edilen daha büyük gemilerde kullanımı ise Uluslararası Denizcilik Örgütü (IMO) önderliğinde 2003 yılında tüm dünyada yasaklanmış (Champ, 2003) olmasına rağmen hala yaygın şekilde tercih edilmektedirler (Dafforn ve ark., 2011). TBT ve türevleri hidrofobik olmaları nedeniyle boya içerisindeki pigmentlerin deniz suyu içerisinde çözünmeleri durumunda oluşacak küçük porlara suyun girmesi engellenerek, deniz suyunun çeliğe kadar nüfuz edip korozyona neden olmasının önüne geçilmiş olmasına karşın deniz suyunda olduğu gibi alkali şartlar altında TBT bağları yavaşça bozunmaya başlar. Böylelikle deniz suyu daha fazla Cu gibi pigmentleri çözerek kaplamada boşluklar oluşturur (Almeida ve ark., 2007).

Bakır; deniz suyu ile aşağıda gösterildiği şekilde reaksiyona girerek çözünür (Almeida ve ark., 2007).



Aynı zamanda bu iyonların sudaki çözünürlüğünü tuzluluk, sıcaklık, pH, boyanın içerdiği Cu miktarı, boyanın formülasyonu (çünkü boyaların etkisini artırmak amacıyla Ag, Ba, Cd, Cr, Ni, Pb ve Sn gibi ağır metaller katkı olarak kullanılmaktadır; Singh ve Turner, 2009; Turner, 2010) ve boyanın ne zaman uygulandığı gibi faktörlerde etkilemektedir (Srinivasan ve Swain, 2007). Bu şekilde ciddi miktarda Cu ve çeşitli ağır metaller deniz ortamına geçmektedir. Örneğin, yapılan incelemelerde 2363 küçük deniz aracından yıllık 3019 kg Cu'nun denize salındığı tahmin edilmektedir (Srinivasan ve Swain, 2007). Gemi trafiğinin yanında İnebolu limanında Bartın limanından farklı olarak uzun süre liman içerisinde bekleme yapan 85 adet balıkçı teknesi bulunmaktadır. Bu bilgilerden yola çıkarak İnebolu ve Bartın limanlarında görülen As, Cd, Cr, Cu, Ni ve Zn kirliliğinin önemli bir nedeni de gemi ve teknelerde kullanılan bu boyalar olabileceği düşünülebilir.

Her iki limanda da As, Cd, Cr, Cu, Ni ve Zn kirliliği için gemilerde kullanılan yakıtlarda bir başka gerekçe olarak gösterilebilir. Çünkü gemilerde seyir esnasında çok fazla miktarda petrol tüketilir. Örneğin, 2001 yılında askeri ve sivil gemilerin yıl içerisinde kullandığı yakıt miktarı 289 milyon tondur (Eyring ve ark., 2005). Ağır yakıt olarak adlandırılan az arıtılmış bu petrolün yanması sonucu atmosfere salınan gazlarda önemli kirleticilerdir. Örneğin, bu yakıtın yanmasıyla gemiler tek başlarına dünya genelinde NO<sub>x</sub> emisyonunun % 10 - 15'inden sorumludur (Braathen, 2011). Benzer şekilde, Isakson ve ark. (2001) sülfür emisyonunda gemilerin ilk sırada yer aldığını, 1996 yılında bütün İsveç limanlarında işlem görmüş gemilerden 20.000 ton sülfür dioksitin atmosfere atıldığını, NO<sub>x</sub> gazlarının ise dünya genelinde % 10'undan fazlasının gemilerden kaynaklandığını, yine aynı yıl İsveç'te 350.000 ton NO<sub>x</sub> gazının 60.000 tonunun gemilerden salındığını belirtmişlerdir. Gemilerde kullanılan ağır yakıt esasen hidrokarbonları içermesine rağmen, oksijen, sülfür, azot ve metalleri de içermektedir (Pereira ve ark., 2010). Metal bileşikleri ham petrolde doğal olarak bulunabileceği gibi petrolün üretimi, taşınması ve depolanması gibi aşamalarda da eklenmiş olabilir. Metaller ham petrol içerisinde ya inorganik tuzlar (K, Mg, Na ve Ca) ya da organometalik bileşikler (Ca, Cu, Cr, Mg, Fe, Ni, Ti, V ve Zn) şeklinde bulunurlar. Organometalik bileşikler genelde su ve petrol arasında emülsiyon dengeleyici olarak rol oynarlar (Duyck ve ark., 2007; Ntziachristos ve ark., 2007; Moldanova ve ark., 2009; Pereira ve ark., 2010). Gemilerde ana ve yardımcı olarak iki tip



motor kullanılmaktadır. Ana motorlarda ağır yakıtlar (toplam yakıtın % 70'lik kısmı) ve yardımcı motorlarda (toplam yakıtın % 30'luk kısmı) ise rafine yakıtlar tüketilmektedir (Braathen, 2011). Gemilerde ağır yakıtlar yoğun olarak ilk önce seyir sonra liman içi ve dışında yaptığı manevralar esnasında (Corbett ve Koehler, 2003) ve limanda yükleme-boşaltma işlemleri sırasında yardımcı motorlar kullanılmaktadır. Gemiler, bu faaliyetleri sırasında gazların yanında yoğun şekilde 2.5-0.018 µm çaplarında partikül maddeleri (PM) de bacalarından atarlar (Ntziachriostos ve ark., 2007). Tahminlere göre gemilerden yıllık 0.9 ile 1.7 milyon ton arasında PM atmosfere ulaşmaktadır (Moldanova ve ark., 2009). Bu PM'ler ise ağır metallerce zengindir. Örneğin, 2.5-0.18 µm çapındaki zerreciklerde S, Na, Fe, Ca, K, Al ve Mg, daha büyüklerinde ise Ba, Cu, Zn, Pb ve Ti bolca bulunur (Ntziachriostos ve ark., 2007). Bu zerrecikler içerisinde petrolün bileşiği olan V, Ni, Co, Cr ve Mo'de bulunmaktadır (Duyck ve ark., 2007). Bu bilgiler ışığında gemilerin limana giriş ve çıkışları ile yüklerin elleçlenmesi sırasında önemli miktarlarda Cu ve Ni deniz suyu ve atmosfere ulaşmaktadır. Bunlarda zamanla çökerek sedimentte birikip sedimentin kirlilik yükünü artırabilirler. Her iki limanda da görülen As, Cd, Cr, Cu, Ni ve Zn kirliliğinin önemli bir kaynağı da gemilerde kullanılan bu ağır yakıtlar olabilir.

Gemilerden kaynaklı bir diğer kirlenici unsur ise sintine suları olarak gösterilebilir. Çünkü bu sular, geminin tabanında bulunan gemi içinden sızan sular ile makine ve kazan dairelerinden sızan yağ ve petrolerin toplandığı sintine kısmında toplanır (Anonim, 2014). Yağ ve petrolerin yanında sintinede temizleme sıvıları, metal parça ve tozları, boyalar ve bir dizi kimyasal madde bulunur (Andrade, 2009). Büyük kısmının makine dairesinden kaynaklandığı sintine suları geminin büyüklüğüne göre bağlı olarak günlük 0.5 – 50 m<sup>3</sup> arasında üretilir ve bu şekilde yılda milyonlarca ton atık su meydana gelir (Tomaszewska ve ark., 2005). Bu suyun bir kısmı petroldür ve daha öncede belirtildiği gibi petrol birçok ağır metal ihtiva etmektedir. Diğer taraftan motor ve türbinlerde aşınmayı asgariye indirmek için kullanılan motor yağları esas itibariyle parafinik, naftenik ve aromatik hidrokarbonları, katkı maddeleri ve fiziksel ve kimyasal aşınmadan sonra ortaya çıkan parçacık ve bileşikler ile ağır metalleri içermektedir (Aucelio ve ark., 2007). Örneğin, Aucelio ve ark. (2007) düşük miktarlarda da olsa motor yağlarının Ag, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mo, Ni, P, Sb, Se, Sn, Ti ve Zn içerdiklerini belirtmişlerdir. Kısaca sintine suları genel anlamda birçok kirleniciyi barındırmaktadır. Normal şartlar altında bu suların denize deşarj edilmesi yasaklanmıştır. Fakat birçok gemi kaçak şekilde bu suları deşarj etmeye devam etmekte olduğu düşünülmektedir. Bu durumda her iki limanda görülen As, Cd, Cr, Cu, Ni ve Zn kirliliğinin bir başka nedeni olarak gösterilebilir.

İnebolu ve Bartın limanlarında görülen As, Cd, Cr, Cu, Ni ve Zn kirliliğinin bir başka gerekçesi olarak İnebolu limanında bulunan tersane ve Bartın limanında bulunan denizaltı bakım tesisi gösterilebilir. Bartın limanında askeriye ait denizaltı bakım ve onarım tesisi bulunmaktadır. Tesiste inşa ve kızağa alınıp büyük bakımlar yapılmayıp yalnızca motor bakımı ve diğer onarım faaliyetleri yürütülmektedir. İnebolu limanı içerisinde 1916 yılından beri İnebolu Tersanesi faaliyetine devam etmektedir. Gemilerin inşa edildiği, söküldüğü, onarım ve bakımlarının yapıldığı tersaneler önemli ağır metal kaynaklarıdır (Tewari ve ark., 2001; Reddy ve ark., 2005; Basha ve ark., 2007; Hasan ve ark., 2013). Tersanelerde sintine ve balast suları, koruyucu boyalar, raspalama, söküm ve tamirat gibi işlemler (Song ve ark., 2005; Fajkovic ve ark., 2013; Buruiana, 2015) sonrası ortaya çıkan atıklar ise en ciddi kirleticiler arasında yer almaktadır (Chiu ve ark., 2006). Tersanelerde yukarıda da belirtildiği gibi özellikle gemilerin deniz suyu ile temas eden alt bölümlerine hem çelik blokların korozyona uğramaması hem de canlıların tutunmamasını engellemek amacıyla çeşitli zehirli boyalar ve kaplamalar uygulanmaktadır. Gemi yüzeyine canlıların tutunması engellenerek ciddi anlamda üstünlük elde edilmektedir. Örneğin, gemilerde tribütilin (TBT) içeren koruyucu boyalar kullanılarak elde edilen yakıt tasarrufu ile sera etkisine neden olan CO<sub>2</sub> emisyonu yıllık 23 milyon ton azaltılabilmektedir (Dafforn ve ark., 2011). Bu kadar üstünlüklere sahip olmalarına rağmen limanlar, marinalar ve körfezler gibi yarı kapalı ve küçük alanlarda canlı yaşamını çok ciddi boyutlarda olumsuz etkilemektedir (Singh ve Turner, 2009; Turner, 2010). Örneğin, Fransa'da 1980'li yıllarda istiridyeye çiftliklerindeki istiridyelerin % 80 - 100 gibi büyük kısmında TBT'li boyalar nedeniyle larval gelişimin bozulduğu, kabuk deformasyonlarının olduğu ve istiridyelerin sert yüzeylere tutunma özelliklerinin olumsuz etkilendiği tespit edilmiştir (Dafforn ve ark., 2011). Bu olayın ardından liman ve marina gibi alanlarda ticari gemilere nazaran bekleme süresi çok daha fazla olan 25 m'nin altındaki tekne ve yat gibi nispeten daha küçük deniz araçlarında TBT içeren boyaların kullanımı yasaklanmıştır. Tribütilin ile birlikte gemilerde biyosit olarak kullanılan bu tür zehirli boyaların bileşiminde en çok kullanılan zehir etkiye sahip madde Cu ve takiben Zn'dur (Negri ve ark., 2002; Almeida ve ark., 2007; Srinivasan ve Swain, 2007; Parks ve ark., 2010). Ancak Cu iyonları tek başına gemi altına yapışan bütün organizmaları engelleyemez. Çünkü bazı canlılar yüksek Cu miktarına tolerans gösterirler (özellikle bazı makrofit türleri; Chambers ve ark., 2006) ve bu durumda Cu'nun işlevinin bozulmasına neden olmaktadır (Almeida ve ark., 2007). Boyaların etkisini artırmak amacıyla Ag, Ba, Cd, Cr, Ni, Pb ve Sn gibi ağır metaller katkı olarak kullanılmaktadır (Singh ve Turner, 2009; Turner, 2010). İnebolu Tersanesi'nde gemilerin karaya alındığı kızak sistemi olmadığından gelen gemilerin yüzey

bakımını yapmak amacıyla yüzer havuz sistemi kullanılmaktadır ve yüzeyler su jetleri kullanılarak temizlenmektedir. Temizleme aşamasında ortaya çıkan boya parçacıkları/kalıntıları ise doğrudan denize atılmaktadır. Bu parçacıkların içeriğindeki As, Cd, Cr, Cu, Ni ve Zn, İnebolu limanı içerisindeki kirliliğin ortaya çıkmasında güçlü bir neden olabilir. Diğer taraftan yüzey temizlendikten sonra korozyona karşı kaplanması ve canlıların tutunmasına karşı boyalar spreyleme yöntemiyle uygulanmaktadır. Bu aşamada boya zerrecikleri havaya karışarak denize ulaşabilir ve böylelikle denizdeki kirlilik yükünün artmasına neden olabilir. Arsenik, Cd, Cr, Cu, Ni ve Zn açısından liman bölgesinin kirli olmasının nedenlerinden önemli bir sebebi de boyama işlemi olarak düşünülebilir. Tersane yetkililerinden edindiğimiz bilgiler ışığında tersanede kaplama ve boyamada kullanılan boyalar Hempadur Mastic 45880, 45881 ve 45889, Hempel's Thinner 08450 ve Jotun Hardtop XP'dir. Boyalara ait "Malzeme Güvenlik Bilgi Formları" istenildiği takdirde sanal ağ üzerinden temin edilebilir.

İnebolu Tersanesi'nde kirliliğe neden olabilecek bir başka neden, ciddi hava kirliliğine sebebiyet verebilen çelik bloklar veya parçaların birleştirildiği kaynak işlemidir (OECD, 2010; Anonim, 2015b). Seçilen kaynak işleminin türüne göre ozon, karbon monoksit, azot oksitler, sülfür dioksit, Co, Cr, Mn ve Ni zararlı maddeler üretilmektedir (Papaioannou, 2004; OECD, 2010). Castner ve Null (1998) Amerika'da askeri ve sivil tersanelerde kaynak işlemi sırasında ortaya çıkan dumanın kimyasal içeriğini incelemişler ve Cr, Al, Ti, Si, Fe, Ca, Mn, K, Ba, Ni ve Zn elementlerine rastlamışlardır. Zukauskaite ve ark. (2013) ise Western Tersanesinde yapılan kaynak işleminden atmosfere Cr, Co, Mn, Ni ve Pb yayıldığını, benzer şekilde Ny ve Lee (2011)'de Kore'nin sanayi şehri olan Ulsan'da sanayi ve evsel alanlardan havaya salınan parçacık maddelerdeki Ni, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Al, Zn, K, Na, Mg ve Ca miktarlarını tespit ettikleri çalışmalarında Mn ve Fe'in kaynak işlemlerinden kaynaklandığını belirtmişlerdir. Kaynak işlemi sırasında yayılan bu elementlerde insanlar tarafından doğrudan solunum, sindirim ve deri yoluyla alınarak, ciddi anlamda sağlık problemine yol açmaktadır (Wei ve Yang, 2010). Örneğin, Tayvan'da gemi söküm tesisi çalışanları üzerinde yapılan bir çalışmada kesme ve kaynak yapan işçilerin kan ve ürelerinde limanlarda çalışan işçilere göre daha yüksek miktarlarda Pb'a rastlanmıştır (Basha ve ark., 2007).

Bartın limanından farklı olarak İnebolu limanında As, Cd, Cr, Cu, Ni ve Zn kirliliğine neden olabileceği düşünülen bir başka faktör ise tersanede gemi ambarlarının zaman zaman geminin yıkanması olarak gösterilebilir. Çünkü yıkama esnasında büyük miktarlarda su kullanılmaktadır ve bu sular yıkama sonunda doğrudan denize deşarj

edilmektedir. Geminin taşıdığı yükün mahiyetine (örneğin cevher taşıyan bir gemi olabilir) göre ambar yıkama işleminde ağır metal içerebilen atıksular üretilebilmektedir. Diğer taraftan geminin motor bakımı sırasında oluşabilecek motor yağı ve petrol gibi döküntülerde yıkanmaktadır. Daha öncede belirtildiği şekilde bu kaynaklardan da çeşitli ağır metaller alıcı deniz ortamına ulaşır liman içerisinde As, Cd, Cr, Cu, Ni ve Zn kirliliğine sebebiyet verebilir.

Bartın limanından farklı olarak İnebolu limanı içerisinde As, Cd, Cr, Cu, Ni ve Zn kirliliğine yol açan bir diğer önemli etmen balıkçı tekneleri olarak gösterilebilir. Çünkü İnebolu Liman Başkanlığı yetkililerinden edindiğimiz bilgilere göre liman içerisinde 85 adet balıkçı teknesi bulunmaktadır. Bunlara ek olarak av mevsimlerinde zaman zaman başka şehirlerden gelen nispeten daha büyük balıkçı tekneleri de bir süreliğine liman içerisinde demirlemektedirler. Balıkçı teknelerinin limanda beklemesi sırasında teknenin su altında kalan kısmına canlıların tutunmasını engellemek için uygulanan boyalar daha önce gemilerdeki boyaların zaman içerisinde aşınarak suya çeşitli ağır metalleri (Ag, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn ve Zn) saldırganı belirtildiği gibi ağır metaller denize karışır. Örneğin, Warnken ve Byrnes (2008) bu şekilde bir tekneden teknenin boyutuna göre günlük 3.8 – 65 µg Cu yayıldığını ve liman içerisinde suyun durgun olması nedeniyle Cu ve Zn gibi ağır metallerin kolaylıkla çökelerek sedimentte biriktiğini belirtmişlerdir. Ayrıca bu teknelerin yıllık bakımları yine liman içerisinde yapılmaktadır. Bu amaçla kızağa alınan teknelerin alt kısımlarındaki eski boyalar temizlenmektedir. Bu şekilde tekne büyüklüğüne göre yaklaşık 4 kg boya ihtiva eden 100 - 150 L atıksu oluşmaktadır (Orescanin ve ark., 2011) ve bunlarda doğrudan denize atılarak denizdeki kirlilik yükünü artırmaktadır. Kamaruzzaman ve ark. (2006) Malezya, Dungun Bölgesi, Paka nehri deltasında yürüttükleri çalışmalarında sedimentte ki Zn miktarında görülen artışın balıkçı teknelerinin boyanması ve paslanmaya karşı korunması uygulamalarından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Daha öncede gemilerdeki sintine sularının muhteviyatı ve çevreye olan etkilerinden söz edilmişti. Benzer durum balıkçı tekneleri içinde geçerlidir. Çünkü 8 – 10 m arasında boyutlara sahip teknelerin çoğunda sintine pompası vardır ve bu pompalar motor çalıştıktan hemen sonra ya da çok kısa bir süre sonra çalışmaya başlamaktadır (Warnken ve Byrnes, 2008). Böylelikle sintine sularından kaynaklı ağır metaller doğrudan denize atılmaktadır. Bunların yanında teknelerde kullanılan yakıtlar gemilerde olduğu gibi hava kirliliğine ve bölgedeki kirlilik yüküne katkı sağlamaktadır. Diğer taraftan balıkçı teknelerinin güverte kısımları çoğunlukla deniz suyu ile zaman zamanda tatlı su ile yıkanmaktadır ve oluşan atıksular tahliye borularından denize deşarj edilmektedir. Benzer şekilde motorun bakımı esnasında oluşan yağ ve petrol döküntüleri yıkanarak denize

atılmaktadır (Warnken ve Byrnes, 2008). Yukarıda da belirtildiği gibi balıkçı teknelerinde görülen bu faaliyetler İnebolu limanında As, Cd, Cr, Cu, Ni ve Zn kirliliğine neden olan etmenlerden bir tanesi olarak gösterilebilir.

İnebolu ve Bartın limanlarında görülen As, Cd, Cr, Cu, Ni ve Zn kirliliğinin bir başka önemli gerekçesi olarak yağmur sularıyla oluşan yüzey suları gösterilebilir. Çünkü kentsel ve sanayi bölgelerinin yağmur sularıyla yıkanmasıyla oluşan yüzey suları barındırdıkları çeşitli ağır metaller, polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve mineral hidrokarbonlar gibi zehirli maddeleri kanalizasyon veya nehirler yoluyla ekosistemlere taşıyarak, çevrenin kirlenmesinde önemli rol oynarlar (Göbel ve ark., 2007). Bir yerleşim alanında motorlu taşıtlardan kaynaklı emisyonlar, motorlardan sızan yağlar, tekerlerin aşınması, asfalt gibi yol kaplama malzemeleri (Brown ve Peake, 2006), binalarda kullanılan tuğla, ağaç ve çelik gibi malzeme ve boyalar (Davis ve ark., 2001), yol yapımı, seyrüsefer yoğunluğu, kış aylarında yolların donmaması için kullanılan maddeler, kazalar (Legret ve Pagotto, 1999) ve yol çizgileri, bariyerler ve yollar için kullanılan kaplama ve boyalar (Ozaki ve ark., 2004) gibi sayısız kaynak çok farklı tipte zararlı madde barındırmaktadır. Bu zararlı maddeler de yağmur suları ile yıkanarak deniz ve nehir gibi alıcı ortamlara ulaşmaktadır. Yüzey sularıyla genel olarak As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb ve Zn taşınmaktadır. Demir ise suda çözünürlüğü azdır ve araçların fren yapmaları sırasında demir tozlarının oluşması ile ortaya çıkmaktadır (Göbel ve ark., 2007). Aynı zamanda Fe, sanayi bölgelerinden de kaynaklanmaktadır. İnebolu İlçe merkezinin nüfusu 9653'tür ve ilçede küçük bir tekstil fabrikası ile ağırlıklı olarak araç tamir ve bakımları ile galvanizleme gibi çeşitli kaplama işlerinin yapıldığı küçük bir sanayi bulunmaktadır. İlçe Orta Karadeniz bölümünde yer alıp yıllık ortalama 1019.77 mm yağış almaktadır (Anonim 2015d). Bartın il merkezinin nüfusu ise 145230'dur. Karadeniz Bölgesi'ndeki illerin sanayi sıralamasında % 2.87 ile 15inci sırada yer almaktadır (Anonim, 2015c). İlde sanayi gelişmemiş olsa da tuğla fabrikası, kömür fabrikası, konserve fabrikası, madencilik işletmeleri, tersane, hazır beton tesisleri ve çimento fabrikası bulunmaktadır. İl, Orta Karadeniz Bölümü'nde yer alıp yıllık ortalama 1066.9 mm yağış almaktadır. Yağış miktarının fazla olması il ve ilçe merkezinden gelen yüzey sularıyla limanlardaki kirlilik yükünün artmasına neden olduğu düşünülebilir.

İnebolu ve Bartın limanlarında görülen As, Cd, Cr, Cu, Ni ve Zn kirliliğine katkı yapabilecek başka bir neden ise atmosferdeki kirlilik olabilir. Çünkü atmosferden kaynaklı kirlilikte denizlerdeki ağır metal kirliliğine katkı yapan bir diğer önemli etmendir (Valavanidis ve Vlachogianni, 2010). Hatta okyanuslarda bu kirlilik türünün tek

kaynağının atmosfer olduğu düşünölmektedir (Zhang ve ark., 1993; Jickells, 1995; Guieu ve ark., 1997). Ağır metaller atmosfere demir-çelik fabrikaları, çimento üretimi, yüksek ısıda metalsiz üretim yapan sanayi kuruluşları, çeşitli yakıt tipleri ile çalışan termik santraller, kentsel bölgelerde kullanılan yakıtlar, egzoz gazı emisyonları, atık yakma tesisleri, tarım ilaçları ve inşaat çalışmaları gibi insan faaliyetlerinden ve topraktan, kayalardan ve deniz tuzu gibi doğal olaylardan ulaşır (Guieu ve ark., 1997; Stigter ve ark., 2000). Örneğın, toprak ve tozlardan; Ca, Mg, Al, Si, Fe ve Mn, egzoz gazlarından; Cr, Pb, Cu, Zn, Cd, Sb, Br, Fe ve Ba, sanayi faaliyetlerinden; Mn, Zn ve K, yakma tesislerinden; K, Zn ve Pb, petrolün yanmasından; Ni ve V ve son olarak inşaat faaliyetlerinden; Al, Fe, Si, Mn ve Ti atmosfere salınmaktadır (Basha ve ark., 2010).

Her iki liman bölgesindeki jeolojik yapı (toprağın kimyasal yapısı) As, Cd, Cr, Cu, Ni ve Zn kirliliğine doğal yollardan katkı sağlamış olabilir. Çünkü yer kabuğunun % 99'undan fazlasını O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, P ve Ti elementleri oluşturur ve kalan diğer elementler % 1'lik kısmı kapsamaları nedeniyle bunlara iz element adı verilmiştir (Alloway, 2012). Bu elementlerin yer yüzüne dağılımında kayaç türleri çok önemlidir. Siyah renkli killi yapraktaşı (yüksek miktarda organik madde ve kil minerali içerirler), kireçtaşları (çoğunlukla mikroskobik deniz organizmalarından kaynaklanan kalsitten oluşur), doğal kalsiyum fosfatlı kayaçlar (yüksek miktarda fosfat minerali içerir), ultramafik kayaçlar (serpentinitler, peridotitler gibi farklı yapıları içerir) ve tortul demir kayaçları (demir oksitlerce zengindirler ve genelde demir madeni bunlardan elde edilir) gibi bazı kayaç tipleri ağır metallerce zengindirler (Alloway, 2012). Kayaçların yanında toprak da diğer bir doğal kaynaktır. Rüzgârların etkisiyle kayaçların aşınması, topraktaki küçük partiküller ile atmosfere ağır metallerin karışmasına neden olmakta ve kirlilik yükünü artırabilir ve böylece deniz ortamlarına daha fazla kirletici maddenin ulaşması sağlanabilir. Örneğın, Wong ve ark. (2003) Pearl Irmağı deltasında belirledikleri 14 istasyondan birisinde buldukları Ca, Fe, Mg, Mn, Co ve V'un rüzgârlarla taşınan toz zerreciklerinden, Zhang ve ark. (1993) Çin'de Sarı Deniz'de bahar aylarında Fe ve Mn gibi sudaki çözünürlüğü düşük olan metallerin yoğunluklarından görölen artışın Sibiryaya ve Moğolistan'daki çöllerden, Baker ve ark. (2006) Atlantik Okyanusu'nda belirlenen Fe, Al ve Mn gibi metallerin Sahra Çölü'nden gelen toz parçacıklarından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Diğer taraftan, atmosfere kirleticiler ulaştıklarında yoğunlaşır (özellikle bulutlarda) ve daha geniş alanlara ulaşarak doğrudan veya dolaylı olarak canlıların yaşamlarını tehdit eder (Wong ve ark., 2003). Özellikle bu konuda doğrudan etki altında olan insanlar için hava kirliliğinin yol açtığı etkilerin araştırılıp incelendiği bir çok çalışma bulunmaktadır (Pope ve Dockery, 1992; Künzli ve ark., 2000; Braga ve ark., 2001; Pope

ve ark., 2002). Örneğin, Amerika'da toplamda 50 milyon insanın yaşadığı 20 büyük şehirde ulusal ölüm, hastalık ve hava kirliliği üzerine 1987 ile 1994 yılları arasında yapılan çalışmalarda hava kirliliğinin ölüm oranını % 0 ile 5 arasında artırdığı belirlenmiştir (Brunekreef ve Holgate, 2002). Atmosferdeki küçük partiküllerin miktarının artması insanlardaki ölüm oranının artmasına sebep olmaktadır (Seaton ve ark., 1995). Kampa ve Castanas (2008), ozon ve bazı ağır metallere uzun süre maruz kalındığında akciğerlerin işlevinin zayıflamakta ve astım veya kansere neden olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca, uluslararası gemiciliğin neden olduğu hava kirliliğinden dolayı dünya genelinde yıllık 80 binden fazla prematüre ölüm gerçekleştiği de belirtilmektedir (Braathen, 2011).

Bartın limanından farklı olarak İnebolu limanında As, Cd, Cr, Cu, Ni ve Zn'dan kaynaklanan kirliliğe katkı sağlayan başka etmen ise İnebolu limanına 5 km mesafede ve tam olarak deniz kıyısında konumlandırılmış ve İnebolu, Abana ve Bozkurt ilçeleri tarafından uzun yıllar boyunca kullanılmış ve 2014 yılında terk edilmiş olan çöp sahası olarak gösterilebilir. Çöp depo alanlarına boyalar, motor parçaları, araba lastikleri, atık yağlar, piller, tıbbi atıklar ve evsel atıklar gibi sayısız tipte çöp atılmaktadır (Slack ve ark., 2005). Katı atıklar çöp sahalarına atıldıklarında biyolojik, kimyasal ve fiziksel olarak bozunmaya başlar ve sonuçta zehirli gazlar ve atıksular ortaya çıkar (Reinhart, 1993). Çöp sahaları eğer yeterli miktarda nem ihtiva ediyorsa yoğun mikrobiyal faaliyetler görülür ve bu alanlar büyük çaplı anaerobik reaktörlermiş gibi hareket ederler (Kulikowska ve Klimiuk, 2008). Katı atıklar çöp depo alanlarına ilk atıldıklarında atıklar arasındaki boşluklarda oksijen bulunduğundan organik maddeler aerobik mikroorganizmalar tarafından bozunmaya başlar. Oksijenin tamamen tükenmesiyle birlikte anaerobik ortam oluşur. Her ne kadar çöplerin bozunma işlemi aerobik olarak başlasa da anaerobik olaylar baskındır. Özetle organik atıklar ilk önce mikroorganizmalar tarafından hidrolize edilerek daha küçük monomerik bileşikler üretilir. Sonra sırasıyla bu bileşikler indirgenerek ilk önce alkol, karboksilik asit, uçucu yağ asitleri ve hidrojene (bu şekilde asit üretimine asidojenez denmektedir), bunlar asetik asit, hidrojen ve karbon dioksit (bu şekilde asetat oluşumuna asetojenez denmektedir) ve metanojenez diye adlandırılan bozunmanın son aşamasında da metan ve karbon dioksit gazları oluşturulur (El-Fadel ve ark., 1997). Bu aşamada % 50 – 60 metan, % 40 civarında CO<sub>2</sub> ve iz miktarda uçucu organik bileşikler ile parçacık maddeler gaz halinde atmosfere salınır (Slack ve ark., 2005; El-Fadel ve ark., 1997). Ayrıca, Parker ve ark. (2002) çöp sahalarından yayılan gazların arsenik, cıva gibi uçucu ağır metalleri içerdiklerini de tespit etmişlerdir. Ancak katı atık depo alanlarında oluşan sızıntı suları çevre için en tehlikeli kirleticilerden birisidir (Kjeldsen ve ark., 2002; Kulikowska ve Klimiuk, 2008). Çünkü bu atıksular ksenobiyotik organik bileşikler

(XOCs), ağır metaller, organik ve inorganik maddeler, alifatikler, terpenler ve aromatikler (El-Fadel ve ark., 1997; Slack ve ark., 2005) gibi zehirli, kanserojen, teratojenik, mutajenik, ekotoksik ve korozif özelliklere sahip çeşitli kimyasalları içerirler. Sızıntı suyunun içeriği çöp sahasındaki bozunmanın hangi aşamada olduğuna, atık kompozisyonuna (El-Fadel ve ark., 1997), nem içeriğine, çöp sahasının tasarımına ve çöp sahasının yaşına (Reinhart, 1993) göre değişkenlik gösterir. Örneğin, atıkların bozunmaya başladıkları ilk dönemlerde yoğun şekilde CO<sub>2</sub> ve çözünebilir organik asitler üretilmektedir. Bu durumda pH'ın düşmesine sebep olur. Böylelikle ortam asidik hale gelerek, ağır metaller çözünür ve taşınırlar (Yanful ve ark., 1988). Atık çeşitliliği dikkate alındığında, çöp alanlarında Pb'un kaynakları; piller, fotoğrafçılıkta kullanılan kimyasallar ve kurşun bazlı boyalar, Fe'in kaynakları; demir ve çelik parçaları, hurda atıklar (Mor ve ark., 2006), Cu'ın kaynakları; kablolar, mutfak eşyaları, gübreler (Bradl, 2005), ahşabın korunmasında kullanıldığı için mobilya ve benzeri atıklar, borular ve Ni'in kaynakları; piller, elektrik ve elektronik eşyalar ve metal parçalarıdır (Kasassi ve ark., 2008). Ayrıca galvaniz gibi çeşitli yüzey kaplama işlemine tabi tutulmuş eşyalardan da Ag, Cr, Pb, Sn ve Zn gibi ağır metaller kaynaklanmaktadır. Bitki dokuları da silikon, Al, Fe, Ca, K, Na, Mg, N, P, S ve Cl gibi inorganik iyonlar için önemli kaynaklardır (Reinhart, 1993). Özetle, katı atıklar ve atıksular ağır metaller üzerinde önemli etkilere sahiptir (Machado ve ark., 2002). Esasen ağır metaller sızıntı sularında serbest katyonlar, çözülmüş organik bileşikler, partikül maddeler ve inorganik ve organik kolloidler olarak dört farklı şekilde bulunur (Jensen ve ark., 1999; Ogundiran ve Afolabi, 2008). Bu metallerin dönüşüm ve taşınma mekanizmalarını çökeltme, indirgeme, oksidasyon ve hidroliz gibi kimyasal reaksiyonlar ile biyodönüşüm, buharlaşma, çözünme, adveksiyon ve emilim gibi biyolojik, kimyasal ve fiziksel olaylar etkilemektedir (Reinhart, 1993). Bu olayların etkisi altında ağır metaller en çok organik maddeler ve kolloidlere tutunarak taşınırlar (Jensen ve Christensen, 1999; Slack ve ark., 2005). Örneğin, Baumann ve ark. (2006) Danimarka'da bulunan dört çöp sahasından elde ettikleri sızıntı suları içerisinde tespit ettikleri ağır metallerin % 60'dan fazlasının kolloidlerle ilişkili olduğunu belirlemiştir. Ağır metallerin her iki maddeye bağlanması ise pH ve redoks reaksiyonları ile sağlanır (Yanful ve ark., 1988). Genel anlamda sızıntı suları Cd (2 – 20 µg/L), Ni (100 – 400 µg/L), Zn (500 – 2000 µg/L), Cu (20 – 100 µg/L), Cr (100 – 500 µg/L) ve Pb (50 – 200 µg/L) gibi ağır metalleri içerir (Jensen ve Christensen, 1999). Yukarıda belirtilen mekanizmalarla ağır metaller zamanla yeraltı ve yüzey sularına taşınarak ciddi anlamda kirliliğe yol açmakta (Mor ve ark., 2006) ve canlı yaşamını tehdit etmektedir. Örneğin, Atwater ve ark. (1983) dafnia (*Daphnia pulex*), gökkuşacağı alabalığı (*Salmo gairdneri*) ve kızıl somon (*Oncorhynchus nerka*)



üzerinde sızıntı sularını kullanarak yaptıkları LC<sub>50</sub> çalışmasında, bu tip atıksuların önemli zehir etkiye sahip olduklarını, Sanchez-Chardi ve ark. (2007) ise bir çöp alanı etrafından elde ettikleri küçük bir memeli türü olan ağaç faresi (*Apodemus sylvaticus*) örnekleri üzerinde Pb, Hg, Cd, Fe, Mg, Zn, Cu, Mn, Mo ve Cr etkilerini incelemişler ve sonuçta bu alanlarda yaşayan farelerin böbreklerinin diğerlerine nazaran daha büyük olduklarını bunun ise metal birikimlerinden kaynaklanmış olabileceğini belirtmişlerdir. Bu gibi etkiler göz önünde bulundurulduğunda ve İnebolu ilçesi sınırlarında yer alan ve 2014 yılında terk edilmiş çöp sahasının deniz kıyısında olduğu düşünüldüğünde ağır metallerin sızıntı suları ile denize taşındığı ve zayıf bir ihtimal olsa da akıntılarla liman bölgesine taşınarak buradaki kirlilik yükünü artırabileceği söylenebilir.

İnebolu ilçesinin nüfusu 9653'tür. Kuzey Anadolu Kalkınma Ajansı (KUZKA) nın hazırladığı "*İnebolu İlçe Analizi*"ne göre, ilçede ciddi bir sanayi yoktur (Anonim, 2015e). Oto tamiri, bakımı, boyaması ve marangozluk gibi işlemler yapılmaktadır. İlçede en önemli sanayi kuruluşu ise beton ve harç karıştırıcıları imalatıdır. Bunların yanında ağaç sanayi, balık ve kabukluların işlenmesi ve bir de küçük çaplı tekstil fabrikası ile küçük balıkçı teknelerin inşa edildiği tesis bulunmaktadır. Daha öncede belirtildiği gibi Bartın il merkezinin nüfusu ise 145230'dur. Karadeniz Bölgesi'ndeki illerin sanayi sıralamasında % 2.87 ile 15inci sırada yer almaktadır. İlde sanayi gelişmemiş olsa da tuğla fabrikası, kömür fabrikası, konserve fabrikası, madencilik işletmeleri, tersane, hazır beton tesisleri ve çimento fabrikası bulunmaktadır. Diğer taraftan İnebolu'da ilçe merkezinde ev ve iş yerlerinde ısınma amaçlı olarak doğal gaz yerine yoğun şekilde kömür ve Bartın ilinde ise hem doğal gaz hem de kömür kullanılmaktadır. Kömürün herhangi bir amaçla yanması sonucunda atmosfere Pb, Cu, Zn, Cd, Mn, Fe, As, Ni, Co ve Sb gibi ağır metaller salınmaktadır (Zhao ve Sun, 1986; Fernandez-Turiel ve ark., 1994; Junninen ve ark., 2009). Kömüre ek olarak motorlu araçlardan kaynaklanan egzoz gazı emisyonları (bu tip emisyonlar Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sr, Ti, V, Zn, Al, Ca, Mg ve Si gibi ağır metalleri içerir: Wang ve ark., 2003; Lough ve ark., 2005) da hava kirliliğine katkıda bulunmaktadır. Bunların yanında Bartın ilinden farklı olarak İnebolu'da ilçe merkezine 30 km uzaklıkta Türkiye'nin en büyük bakır madeni çalışmasına devam etmektedir. Bu madenden çıkarılan ham bakır tırlarla İnebolu limanına taşınarak buradan nakliyesi yapılmaktadır. Tırların taşınması esnasında rüzgârın etkisiyle hem dorseden hem de gemilere yükleme esnasında bakır tozları havaya karışarak atmosferdeki kirlilik yükünü artırmaktadır. İnebolu limanında 2012 yılında 453,688 ton yük elleçlenmiş ve 60 gemi işlem görmüştür. Bartın limanında ise 1.317.819 ton yük elleçlenmiş ve 476 gemi işleme tabi tutulmuştur. Bu gemilerde kullanılan ağır yakıtların yanmasıyla atmosfere atılan ağır

metallerde deniz suyu, sediment ve midye örneklerinde bulunan ağır metal miktarlarına katkı sağlamış olabilir. Diğer taraftan İnebolu ve Bartın'ın kayaç yapısının ortaya konulduğu bir çalışmaya rastlanılamamıştır. Dolayısıyla doğal yollardan ne kadar bir kirliliğin atmosfere ulaştığı tam olarak tahmin edilememektedir. Ancak yer kabuğu içeriğinde bulunan ağır metallerin rüzgârın etkisiyle atmosfere karışması ile denizlere ulaşan kirlilik artmış olabilir. Fakat Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü'nün Kastamonu İli için hazırladığı raporda İnebolu ilçesinde Mn, Cu, Pb ve Zn ve Bartın'da ise mermer, kireçtaşı ve çimento hammaddesi yatakları bulunduğu belirtilmektedir (Anonim, 2015f). Bu yataklardan rüzgârında etkisiyle çeşitli metallerin atmosfere karışıp liman bölgelerine ulaşarak burada ki kirlilik yükünü artırmış olabileceği düşünülmektedir. Yukarıda bahsi geçen faktörlerde her iki limanda As, Cd, Cr, Cu, Ni ve Zn kirliliğine katkı sağlamış olabileceği düşünülmektedir.

Diğer taraftan İnebolu ve Bartın limanları için elde edilen bulgular dünyanın çeşitli bölgelerinde yürütülmüş diğer çalışmalarla kıyaslandı ve sonuçta bulguların diğer çalışmaların bir kısmından yüksek, bir kısmından düşük ve bazıları ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Böyle sonuçların elde edilmesindeki en önemli etmenin ise bölgelerde görülen faaliyetler arasındaki farklardan kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Çünkü örneğin, Fethiye Limanı; Türkiye'nin Akdeniz Bölgesi'nde yarı kapalı bir denize sahip olan Fethiye Körfezi'nde yer almaktadır ve bu nedenle su akımı zayıftır. Buna karşın körfeze dere ve ırmak gibi birçok tatlısu girişi vardır. Bu sular ise özellikle civardaki Cr madeni gibi faaliyette olan maden alanları ve ilçe merkezindeki evsel nitelikli atıkları körfeze taşımaktadır. Aynı zamanda bölgede yoğun şekilde yat ve benzeri küçük deniz taşıtları ile kurvaziyer turizm görülmektedir (Yılğör ve Avcı, 2015)

Topçuoğlu ve ark. (2002) Karadeniz'e 13 büyük nehrin döküldüğünü ve bu nehirlerin Avrupa, Rusya, Gürcistan, Türkiye ve Ukrayna'nın evsel, endüstriyel ve maden alanlarından kaynaklı kirliliklerini Karadeniz'e taşıdığını belirtmişlerdir. Bunların yanında petrol ve hava kirliliği ile İstanbul Boğazı'nın da neden olduğu kirliliğinde Karadeniz'de önemli olduğunu vurgulamışlardır.

Ergül ve ark. (2008) sahil uzunluğu 510 km olan ve yaklaşık 10 milyon insanın yaşadığı Doğu Karadeniz'de, Batı Karadeniz'e nazaran sanayinin gelişmediğini fakat tarımsal faaliyetlerin daha yoğun olduğunu ve bu faaliyetlerde kullanılan kimyasalların yanında petrol ve hava kirliliğinin bölgede etkili olduğunu belirtmişlerdir. Bunlara ek olarak, 2000 yılında yapımına başlanan Karadeniz Sahil Yolu'nun da sahil şeridini ciddi anlamda etkilemekte olduğunu vurgulamışlardır.

Vulkanik bir yapıya sahip olan Napoli Körfezi'nde küçük bir yer kaplayan Napoli Limanı'nda volkanik yapının etkisinin yanında bölgedeki yoğun nüfus ve petrol rafinerisi, metalürji, çimento ve yiyecek üretiminin yapıldığı çok sayıda sanayi kuruluşu ile tersane, ticari gemilerin ve yolcu gemilerinin yanaştığı rıhtımlarda liman ve çevresini ciddi anlamda etkilemektedir (Adamo ve ark., 2005).

Shantou Körfezi, Guangdong Bölgesi'nin en büyük sanayi sahasıdır ve bölgeye 1980 yılında "Shantou Özel Ekonomik Alanı" kurulmuştur. Bölgede 500 milyondan fazla insan yaşamaktadır ve yoğun nüfus ile sanayi faaliyetleri sonucunda körfezin ekolojik yapısı ciddi anlamda zarar görmüştür. Tahminlere göre 1988 yılında 30 milyon ton ve 2008 yılında yaklaşık 260 milyon ton atıksu üretilmiş ve bunların büyük kısmı arıtılmadan doğrudan körfeze deşarj edilmiştir (Qiao ve Huang, 2009).

Singapur Sahilleri'nde çalışma Singapur ve Malezya'yı birbirine bağlayan Johor Boğazı ve Singapur'un en büyük adasında yürütülmüştür. Bölge için mangrov ağaçları, balık üretme çiftlikleri, nehir girdileri ve yoğun gemi trafiğinin bölge ekosistemini en çok etkileyen faktörler olduğu bildirilmiştir (Cuong ve ark., 2008).

Kaohsiung Limanı; Tayvan'ın güneybatısında Tayvan Boğazı ile Bashi Kanalı arasında ana ticaret yolunun geçtiği stratejik bir yere sahiptir ve Tayvan'ın en büyük uluslararası limanıdır. Liman bölgesine aynı zamanda dört büyük nehir ulaşmaktadır. Bunların yanında Kaohsiung 1.5 milyon nüfusu ile Tayvan'ın en büyük şehridir. Bölgede kimyasal üretim fabrikaları, boya üretim tesisleri, metal işleme fabrikaları, elektronik sanayi, kâğıt üretimi, motor üretim tesisleri bulunmaktadır. 1987 yılına kadar atıksu arıtma tesisi olmayan bölgede evsel ve sanayi atıksuları doğrudan nehirlere deşarj edilerek liman içine ulaşmakta olduğu, bu yıldan sonra arıtma tesisi yapılmasına rağmen tesisin kapasitesinin ancak üretilen atıksuyun % 30'unu arıtabildiğini ve dolayısıyla atıksuların % 70'inin hala arıtılmadan deşarj edildiği bildirilmiştir (Chen ve ark., 2007).

Kaliforniya Körfezi; dünyada biyolojik çeşitliliğin en fazla olduğu bölgelerden biridir. Körfezde 4852 omurgasız, 891 balık türü, 222 tetrapod türü ve körfeze has tehlike altında iki tür yaşamaktadır. Kirliliğin nispeten az olduğu körfezde nüfusun yoğun yaşadığı alanların, altı maden ocağının olduğu bölgenin, çöp depo alanının ve Santa Rosalia Limanı'nın etkileri incelenmiştir (Munoz-Barbosa ve Huerta-Diaz, 2013).

Sydney Limanı; Avustralya'nın en büyük şehrinde yer almaktadır. Nüfusu 4 milyon olan şehirde birçok sanayi kuruluşu ile bazı maden izabe tesisleri bulunmaktadır. Okyanusun kara içine girerek birçok koy ve körfez oluşturduğu yaklaşık 30 km'lik

mesafede yürütülen çalışmada insan faaliyetlerinin etkisi altında olan Sydney Limanı, Cooks Nehri ve Illawarra Gölü incelenmiştir (McCready ve ark., 2006).

Gibraltar Boğazı'ndaki önemli limanlardan biri olan Ceuta Liman bölgesinin etrafında herhangi bir yerleşim olmaması nedeniyle en önemli kirlenici kaynağı gemi ve liman faaliyetleridir. Liman içerisinde görülen yükleme-boşaltma ve gemi trafiği sonucu üretilen atıklar ile iki farklı kentsel alandan gelip liman bölgesine dökülen iki nehrin bölge ekosistemini bozan en önemli faktörler olduğu belirtilmiştir (Guerra-Garcia ve Garcia-Gomez, 2005).

Çin ve Kore yarımadalarıyla çevrelenmiş kapalı bir deniz görünümünde olan Güney Sarı Denizi'ne birçok tatlı su girişi bulunmaktadır. Bölgede sanayinin gelişmesiyle birlikte nüfus hızla artmış ve paralelinde otomobil kullanımı da yoğunlaşmıştır. Bu tür faaliyetler sonucu üretilen kirleniciler ise milyarlarca ton parçacık maddeyi taşıyan nehirlerle Güney Sarı Denizi'ne ulaşarak ekosistemi tahrip etmektedir (Yuan ve ark., 2012).

Ambarlı Limanı; Türkiye'nin sanayisinin ve nüfusunun en fazla olduğu İstanbul şehrinde bulunmaktadır. Kentte yaklaşık 18 milyon insan yaşamaktadır. İstanbul Boğazı'nın batısında yer alan liman 1,15 km<sup>2</sup> alana sahiptir ve bölgeye herhangi bir tatlısu girişi yoktur. Liman Türkiye'nin en işlek limanlarından biridir ve 1999-2009 yılları arasında toplamda 43083 gemiye hizmet vermiştir. Limanda dökme ve kuru yüklerden konteyner yüklerine kadar çok çeşitli yüklerin yükleme-boşaltma ve depolanması yapılmaktadır (Sarı ve ark., 2014).

Her türlü yükün elleçlendiği ve Hindistan'ın ana limanı konumunda olan Visakhapatnam Limanı Hindistan'ın doğusunda ve Mormugao Limanı ise Hindistan'ın batısında yer alan en büyük liman konumundadır. Visakhapatnam Liman bölgesine evsel ve sanayi alanlarında üretilen atıksular arıtılmadan ulaşmaktayken, Mormugao Limanı'na yalnızca evsel nitelikli atıksular deşarj edilmektedir. Ayrıca Mormugao Limanı'nda tozuma müsait demir gibi madenlerin elleçlenmesi yapılmaktadır. Bunlara ek olarak her iki limanında işlerliğini bozmamak için zaman zaman yapılan tarama işleminde çıkarılan sediment açık denize atılmakta ve böylelikle daha geniş alanlar kirlilikten etkilenmektedir (Rao ve Rao, 1997).

Karadeniz her yıl kendisini çevreleyen ülkelerden ortalama 12000 ton Zn, 6700 ton Mn, 4500 ton Pb, 2800 ton Cu, 1700 ton As, 1500 ton Cr, 900 ton Cd ve 80 ton Hg almaktadır (Tüzen, 2009). Bu kirlenicilerde ekosistemde yaşayan canlılar tarafından

alınarak metabolizmalarında birikmekte ve zarar görmelerine neden olmaktadır (Güven ve ark., 1998; Uluözlu ve ark., 2007; Tüzen 2009). Doğu Karadeniz Bölgesi, maden yataklarıyla zengindir ve nehir gibi tatlısu girişleri ile Rusya ve Türkiye'den yoğun şekilde kirleticileri almaktadır (Çevik ve ark., 2008). Orta Karadeniz'de bulunan Sinop'un nüfus yoğunluğu azdır ve sanayisi gelişmemiştir. Dolayısıyla bu bölgede ki kirlilik nispeten düşük olmaktadır (Bat ve ark., 2012).

Parangipettai Sahili'nden 25 km uzakta bulunan Uppanar Estuary'de Tamil Nadu'nun önemli balıkçılık limanlarından biri olan Cuddalore balıkçılık limanı ile States Industries Promotion Council of Tamil Nadu Sanayi Parkı (SIPCOT) bulunmaktadır. 520 hektarlık bir alanda hizmet vermekte olan SIPCOT Sanayi Parkı'nda petrokimya, ilaç, pesitisit, gübre ve metal işleme gibi 44 sanayi kuruluşu faaliyet göstermektedir (Kesavan ve Ravi, 2013).

Orta Adriyatik Denizi'nde Orescanin ve ark. (2006) tarafından yürütülen çalışmada 1982 yılında özelleşen ve fosfat ve gübre yüklerinin elleçlendiği Sibenik Limanı, demir fabrikası, elektrokaplama sanayi, çimento üretimi ve kimya fabrikasının yer aldığı Marina ve Kastela Körfezi ve sanayinin çok fazla olmadığı Stobrec bölgesinden örnekler alınmıştır. Böylelikle yukarıda bahsi geçen faaliyetlerin etkisi değerlendirilmiştir.

Thermaikos Körfezi, Ege Denizi'nin kuzeyinde Yunanistan sınırları içerisinde bulunmaktadır. Körfez; evsel ve sanayi atıkları ve liman gibi insan kökenli faaliyetlerin etkisi altındadır. Bunların yanında körfeze, 93500 ha'lık tarım alanından gelen 3 ırmak dökülmektedir. Bu ırmaklardan bir tanesi aynı zamanda sanayi bölgelerinden geçmekte ve beraberinde sanayi kökenli kirleticileri körfeze taşımaktadır (Catsiki ve Florou, 2006).

Bohai Denizi, Çin'in kuzeydoğusunda yer almaktadır. Bölgede sanayi ciddi anlamda gelişmiştir. Aynı zamanda kültür balıkçılığı da yapılan bölgede nüfusta yoğundur. İnsan ve sanayi yoğunluğu ile balık çiftlikleri gibi insan faaliyetleri nedeniyle kirleticiler denize karışmaktadır (Liang ve ark., 2004). Bu ve bu gibi bölgeler arasındaki insan faaliyetlerindeki değişimler bölgelerin kirletici yapısını ve ekosistemini farklı şekilde etkilemektedir.

Proje dönemi boyunca limanlardan elde edilen midye örneklerinde her iki liman için en yüksek metal birikimine Fe ve en düşük miktara Co elementlerinde rastlanmıştır. İnebolu limanında As, Cd, Cu ve Zn ile Bartın limanında As, Cd ve Zn değerlerinin 15.07.1991 tarihinde Avrupa Komisyonu tarafından midyeler için belirlenen sınır değerleri aştığı belirlenmiştir. Dolayısıyla bu açıdan İnebolu limanı için As, Cd, Cu ve Zn

ve Bartın limanı için As, Cd ve Zn bakımından midyeler için kirlilik söz konusudur. Her iki liman için verilerin karşılaştırılmasında ise İnebolu limanı midye örneklerindeki Al, Co, Cr, Cu, Fe ve Ni miktarları Bartın limanından, Bartın limanında bulunan As, Mn ve Zn değerlerinin ise İnebolu limanından yüksek olduğu tespit edilmiştir. Kadmiyum ve Pb yoğunlukları ise benzer olmuştur. Midyeler sert yüzeylere tutunarak yaşadıkları, değişken çevresel şartlara (sıcaklık, tuzluluk, oksijen yoğunluğu, kirlilik vb.) karşı yüksek dayanımları, uzun yaşamaları, metal bağlayıcı proteinler üretmeleri, suyu süzerek beslenmeleri ve yüksek miktarda kirletici madde biriktirebilme kapasiteleri nedeniyle çevredeki kirliliğin değerlendirilmesi için çalışmaların birçoğunda gösterge canlı olarak kullanılmışlardır (Bat ve ark., 1999; Sakellari ve ark., 2013; Andersen ve ark., 1996; Birch ve Apostolatos, 2013; Regoli ve Pricipato, 1995; Belabed ve ark., 2013). Yapılan bu çalışmalarda ortamdaki kirletici yoğunlukları ile midyede tespit edilen birikim arasında doğru orantılı bir durum olduğu belirlenmiştir. Örneğin, Lionetto ve ark. (2001) İtalya'nın Salento sahilinde insan faaliyetlerinin yoğun olduğu yerlerden elde ettikleri *Mytilus galloprovincialis* ve *Mullus barbatus* örneklerinin temiz bölgeden elde ettikleri örneklerle göre 3 kat daha fazla ağır metal içerdiklerini belirtmişlerdir. Aynı şekilde Birch ve Apostolatos (2013) Avustralya Sydney'de yürüttükleri çalışmalarında *Mytilus galloprovincialis* örneklerindeki ağır metal içerikleriyle insan faaliyetleri arasında doğru orantılı bir durumun söz konusu olduğunu vurgulamışlardır. Andersen ve ark. (1996) Norveç'teki Bergen Liman Bölgesinden elde ettikleri *Mytilus edulis* örnekleri için ağır metal miktarlarının bölgenin kirlilik durumuna göre değişmekte olduğunu belirtmişlerdir. Bu sonuçlar bizim çalışmamızla da uyum göstermektedir. Sediment ve deniz suyunda yoğunluğu yüksek olan metallerin İnebolu ve Bartın limanlarından elde edilen *Mytilus galloprovincialis* örneklerinde de yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu gibi durumlar aynı zamanda limanlar arasındaki farkların önemli olmasına da sebep olmuş olabilir.

İnebolu limanı için As, Cd, Cu ve Zn ve Bartın limanı için As, Cd ve Zn kirliliğine katkı sağlayan bir başka nedenin ise metallerin canlı metabolizmalarında sergilemiş oldukları davranışları olarak düşünülebilir. Çünkü ağır metaller canlılar için zehir etkiye sahip olduğu kadar Ti, As, Se, Cu, Zn, Fe, Mn, Mo, Ni, Co, Se, Cr ve V gibi metaller ise iz miktarlarda metabolizma için gereklidir ve mikro besin elementleri olarak adlandırılmaktadır (Wood, 2012; Banfalvi, 2011; Rainbow, 1997; White ve Rainbow, 1985; Bryan, 1971). Metaller, imidazol, silfidril, karboksil, amino ve peptid grupları gibi proteinlerin ve diğer moleküllerin işlevsel grupları ile bağ oluştururlar (Rainbow, 1997; Viarengo, 1985). Örneğin, Cu birçok enzimin bileşenidir ve en çok stiyokrom oksidaz, hemosiyenin ve elektron taşıyan plastosiyenin enzimlerinde (Sakellari ve ark., 2013),

benzer şekilde Zn karbonik anhidrazda ve amidazda, Fe, hemoglobinde (Rainbow, 1997) ve Mo, ksantin oksidazda (Banfalvi, 2011) bulunmaktadır. Öyle ki, işlevlerini normal şekilde yerine getirebilmeleri için proteinlerin üçte birinin metallere ihtiyaç duyduğuna inanılmaktadır (Wood, 2012). Canlıların kullanmak için metalleri metabolizmalarına almaları veya daha sonra kullanmaları amacıyla depolamaları nedeniyle İnebolu ve Bartın limanlarında elde edilen midye örneklerinde As, Cd, Cu ve Zn kirliliğine yol açmış olabilir. Benzer şekilde metabolizmalarda görülen bu faaliyetler limanlar arasındaki farklılıklarda neden olabileceği düşünülebilir.

#### **4.4. Korelasyonlar**

İnebolu limanı için sonuçlar Çizelge 4.17’de özetlenmiştir. Buna göre, genel anlamda en yüksek sonuçlar sediment örneklerinde, sonra midye ve deniz suyunda bulunmuştur. Sediment örneklerinde en yüksek miktar ( $35608.71 \pm 112.16$  mg/kg kuru ağırlık) Fe için ve en az ( $5.90 \pm 0.51$  µg/kg kuru ağırlık) Pb için elde edilmiştir. Ağır metaller Fe > Al > Cu > Mn > Cr > Ni > Co > As > Cd > Zn > Pb şeklinde sıralanmıştır.

Deniz suyu örneklerinde Cd, Co, Cr, Cu, Ni ve Pb bulunamamıştır. Bu örneklerde en fazla miktar ( $67.78 \pm 5.07$  µg/l) Fe için ve en az ( $2.36 \pm 0.20$  µg/l) Mn için elde edilmiştir. Ağır metal değerleri Fe > Al > Zn > As > Mn şeklinde sıralanmıştır.

Midye örneklerinde ise en yüksek içerik ( $457.23 \pm 44.54$  mg/kg kuru ağırlık) Fe için ve en düşük ( $0,64 \pm 0.09$  mg/kg kuru ağırlık) Co için tespit edilmiştir. Metal ölçümlerinin Fe > Al > Zn > Cu > Cr > Mn > Ni > As > Cd > Pb > Co şeklinde dağıldığı görülmüştür.

**Çizelge 4.17.** İnebolu Limanında bulunan ortalama ağır metal miktarları

	<b>İnebolu</b>		
	<b>Deniz Suyu (<math>\mu\text{g/l}</math>) (n = 66)</b>	<b>Sediment (mg/kg) (n = 66)</b>	<b>Midye (mg/kg) (n = 79)</b>
<b>Al</b>	32.44 $\pm$ 2.47	12782.61 $\pm$ 3449	214.17 $\pm$ 16.13
<b>As</b>	4.17 $\pm$ 0.42	10.83 $\pm$ 0.68	6.34 $\pm$ 0.39
<b>Cd</b>	Nd	0.72 $\pm$ 0.07	1.03 $\pm$ 0.08
<b>Co</b>	Nd	34.32 $\pm$ 1.87	0.64 $\pm$ 0.09
<b>Cr</b>	Nd	53.36 $\pm$ 13.58	20.81 $\pm$ 7.83
<b>Cu</b>	Nd	452.04 $\pm$ 20.88	39.83 $\pm$ 4.73
<b>Fe</b>	67.78 $\pm$ 5.07	35608.71 $\pm$ 112.16	457.23 $\pm$ 44.54
<b>Mn</b>	2.36 $\pm$ 0.20	248.73 $\pm$ 32.79	16.30 $\pm$ 1.22
<b>Ni</b>	Nd	44.92 $\pm$ 9.94	11.11 $\pm$ 3.85
<b>Pb</b>	Nd	5.90 $\pm$ 0.51	0.83 $\pm$ 0.11
<b>Zn</b>	5.14 $\pm$ 0.60	104.34 $\pm$ 6.44	197.46 $\pm$ 12.90

**Not:** Sediment ve Midye örnekleri kuru ağırlık esasına göre ölçülmüştür. Sediment örneklerinde Pb ve Zn miktarları  $\mu\text{g/kg}$  kuru ağırlık olarak bulunmuştur

Bartın limanı için elde edilen sonuçlar Çizelge 4.18’de gösterilmiştir. İnebolu limanında olduğu gibi Bartın limanında da en yüksek sonuçlar sediment, ardından midye deniz suyu örneklerinde belirlenmiştir. Sediment örneklerinde en yüksek miktar (28083.15  $\pm$  1031.9 mg/kg kuru ağırlık) Fe için ve en düşük (6.49  $\pm$  0.65  $\mu\text{g/kg}$  kuru ağırlık) ise Pb için elde edilmiştir. Ağır metaller Fe > Al > Ni > Mn > Cu > Cr > Co > As > Cd > Zn > Pb şeklinde sıralanmıştır.

Deniz suyu örneklerinde Cd, Co, Cr, Cu, Ni ve Pb bulunamamıştır. Bu örneklerde en fazla miktar (214.69  $\pm$  29.49  $\mu\text{g/l}$ ) Fe için ve en az (4.47  $\pm$  0.72  $\mu\text{g/l}$ ) Zn için elde edilmiştir. Ağır metal değerleri Fe > Al > Mn > As > Zn şeklinde sıralanmıştır.

Midye örneklerinde ise en yüksek içerik (410.72  $\pm$  25.45 mg/kg kuru ağırlık) Fe için ve en düşük (0.16  $\pm$  0.04 mg/kg kuru ağırlık) Co için tespit edilmiştir. Metal ölçümlerinin Fe > Zn > Al > Mn > Cr > As > Ni > Cu > Cd > Pb > Co şeklinde sıralandığı görülmüştür.



**Çizelge 4.18.** Bartın Limanında bulunan ortalama ağır metal miktarları

	<b>Bartın</b>		
	<b>Deniz Suyu (<math>\mu\text{g/l}</math>) (n = 66)</b>	<b>Sediment (mg/kg) (n = 66)</b>	<b>Midye (mg/kg) (n = 79)</b>
<b>Al</b>	116.12 $\pm$ 15.90	10604.12 $\pm$ 286.7	210.23 $\pm$ 12.54
<b>As</b>	5.06 $\pm$ 0.46	6.64 $\pm$ 0.50	9.90 $\pm$ 2.57
<b>Cd</b>	Nd	0.86 $\pm$ 0.08	1.04 $\pm$ 0.09
<b>Co</b>	Nd	8.25 $\pm$ 1.92	0.16 $\pm$ 0.04
<b>Cr</b>	Nd	32.56 $\pm$ 6.59	14.15 $\pm$ 3.99
<b>Cu</b>	Nd	49.04 $\pm$ 8.82	7.08 $\pm$ 0.36
<b>Fe</b>	214.69 $\pm$ 29.49	28083.15 $\pm$ 1031.9	410.72 $\pm$ 25.45
<b>Mn</b>	6.50 $\pm$ 0.79	279.87 $\pm$ 23.02	17.98 $\pm$ 1.39
<b>Ni</b>	Nd	488.45 $\pm$ 39.28	8.44 $\pm$ 2.33
<b>Pb</b>	Nd	6.49 $\pm$ 0.65	0.88 $\pm$ 0.07
<b>Zn</b>	4.47 $\pm$ 0.72	63.60 $\pm$ 4.23	235.05 $\pm$ 11.66

**Not:** Sediment ve Midye örnekleri için analizler kuru ağırlık esasına göre yapılmıştır. Sediment örneklerinde Pb ve Zn miktarları  $\mu\text{g/kg}$  kuru ağırlık seviyesinde ölçülebilmştir

#### **4.4.1. Ağır metaller arasındaki korelasyonlar**

Bartın limanında Ağustos 2013 tarihinden başlayarak bir yıl boyunca alınan midye örneklerinde bulunan ağır metaller arasında ilişkiler Çizelge 4.19'da sunulmuştur. Buna göre, Al ile Fe ve Mn arasında, As ile Cd, Pb ve Zn arasında, Cd ile Co, Cu, Pb ve Zn arasında, Co ile Cr, Cu, Fe, Mn ve Ni arasında, Cr ile Cu, Fe, Mn ve Ni arasında, Cu ile Fe, Ni ve Pb arasında, Fe ile Mn ve Ni arasında, Mn ve Ni arasında ve Pb ve Zn arasındaki ilişkilerin aynı yönde ve Mn ve Pb arasındaki ilişkinin ise ters yönde çok önemli ( $p<0.01$ ) olduğu tespit edilmiştir. Bunlara ek olarak, As ile Cu arasındaki ilişkinin benzer şekilde aynı yönlü Al ile Pb arasında ve As ile Cr ve Ni arasındaki ilişkilerin ters yönde önemli ( $p<0.05$ ) oldukları görülmüştür.

**Çizelge 4.19.** Bartın limanından alınan midye örneklerinde bulunan ağır metaller arasındaki ilişkiler

BM	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Al ( $\tau$ )	0.011	-0.078	-0.079	-0.080	-0.064	0.547**	0.450**	-0.075	-0.284*	-0.010
P	0.9196	0.4899	0.4855	0.4777	0.5726	<.0001	<.0001	0.5054	0.0105	0.9232
As ( $\tau$ )		0.490**	0.009	-0.257*	0.65*	-0.113	-0.212	-0.236*	0.392**	0.352**
P		<.0001	0.9325	0.0210	0.0173	0.3143	0.0583	0.0351	0.0003	0.0014
Cd ( $\tau$ )			0.431**	0.094	0.417**	0.0004	-0.086	0.108	0.442**	0.485**
P			<.0001	0.4055	0.0001	0.9972	0.583	0.3390	<.0001	<.0001
Co ( $\tau$ )				0.896**	0.571**	0.528**	0.348**	0.902**	0.081	0.152
P				<.0001	<.0001	<.0001	0.0016	<.0001	0.4729	0.1765
Cr ( $\tau$ )					0.455**	0.593**	0.401**	0.992**	-0.137	-0.047
P					<.0001	<.0001	0.0002	<.0001	0.2247	0.6783
Cu ( $\tau$ )						0.352**	0.036	0.468**	0.303**	0.225
P						0.0013	0.7502	<.0001	0.0062	0.0441
Fe ( $\tau$ )							0.476**	0.596**	-0.183	0.002
P							<.0001	<.0001	0.1031	0.9845
Mn ( $\tau$ )								0.378**	-	0.366**
P								0.0005	0.0008	0.3048
Ni ( $\tau$ )									-0.130	-0.067
P									0.2473	0.5492
Pb ( $\tau$ )										0.539**
P										<.0001

**Not:** \*, p<0.05 seviyesinde (önemli), \*\*, p<0.01 seviyesinde (çok önemli) ifade edilmiştir

Araştırma sırasında Bartın limanından elde edilen deniz suyu örneklerinde bulunmuş olan ağır metaller arasındaki ilişkiler Çizelge 4.20’de verilmiştir. Bu numunelerde yalnızca Al, As, Cu, Fe, Mn ve Zn’ya rastlanmıştır ve ilişkiler bu metaller arasında değerlendirilmiştir. Buna göre, Al ile Fe, Mn ve Zn arasında, Fe ile Mn ve Zn arasında ve Mn ve Zn arasındaki ilişkilerin aynı yönde ve çok önemli (p<0.01) olduğu görülmüştür. Bu numunelerde önemli veya ters yönlü ilişki tespit edilmemiştir.

**Çizelge 4.20.** Bartın limanından alınan deniz suyu örneklerinde bulunan ağır metaller arasındaki ilişkiler

B.D.S.	As	Fe	Mn	Zn
Al ( $\tau$ )	-0.056	0.995**	0.802**	0.573**
P	0.6524	<.0001	<.0001	<.0001
As ( $\tau$ )		-0.065	-0.146	-0.118
P		0.6005	0.2417	0.3434
Fe ( $\tau$ )			0.801**	0.598**
P			<.0001	<.0001
Mn ( $\tau$ )				0.431**
P				0.0003

**Not:** \*\*;  $p < 0.01$  seviyesinde (çok önemli) ifade edilmiştir

Bartın limanından alınan sediment örneklerindeki ağır metaller arasındaki ilişkiler Çizelge 4.21’de verilmiştir. Buna göre, Al ile Co, As ile sırasıyla Cd, Cu, Fe ve Mn; Cd ile sırasıyla Co, Cu, Fe, Mn, Pb ve Zn; Co ile sırasıyla Cr, Cu, Ni ve Zn; Cr ile Ni; Cu ile sırasıyla Fe ve Mn; Fe ile Mn ve Pb ile Zn arasındaki ilişkilerin istatistiksel olarak aynı yönde çok önemli ( $p < 0.01$ ), Co ile Fe arasındaki ilişkinin ise aynı yönlü ve önemli ( $p < 0.05$ ) olduğu belirlenmiştir. Bu numunelerde de ters yönlü ilişkiye rastlanılmamıştır.

**Çizelge 4.21.** Bartın limanından alınan sediment örneklerinde bulunan ağır metaller arasındaki ilişkiler

B.S.	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Al ( $\tau$ )	-0.124	-0.195	0.521**	0.125	0.242	0.012	-0.121	0.174	0.050	0.114
P	0.3178	0.1153	<.0001	0.3143	0.0502	0.9189	0.3327	0.1620	0.6891	0.3593
As ( $\tau$ )		0.548**	0.136	-0.024	0.555**	0.563**	0.626**	-0.017	0.106	0.132
P		<.0001	0.2729	0.8423	<.0001	<.0001	<.0001	0.8922	0.3957	0.2877
Cd ( $\tau$ )			0.440**	0.043	0.570**	0.685**	0.232	0.061	0.449**	0.496**
P			0.0002	0.7266	<.0001	<.0001	0.0608	0.6246	0.0002	<.0001
Co ( $\tau$ )				0.557**	0.402**	0.313*	-0.115	0.614**	0.248*	0.348**
P				<.0001	0.0008	0.0105	0.3568	<.0001	0.0445	0.0041
Cr ( $\tau$ )					0.066	-0.017	-0.128	0.988**	0.005	0.028
P					0.5936	0.8917	0.3053	<.0001	0.9625	0.8216
Cu ( $\tau$ )						0.778**	0.357**	0.101	0.094	0.090
P						<.0001	0.0032	0.4186	0.4497	0.4696
Fe ( $\tau$ )							0.363**	0.0003	0.099	0.128
P							0.0027	0.9979	0.4273	0.3051
Mn ( $\tau$ )								-0.139	0.106	0.132
P								0.9979	0.4273	0.2889
Ni ( $\tau$ )									0.020	0.049
P									0.4273	0.6926
Pb ( $\tau$ )										0.946**
P										<.0001

**Not:** \*, p<0.05 seviyesinde (önemli), \*\*, p<0.01 seviyesinde (çok önemli) ifade edilmiştir

İnebolu limanından araştırma süresince elde edilen midye örneklerindeki ağır metaller arasında birçok ilişkiye rastlanmıştır (Çizelge 4.22). Alüminyum ile sırasıyla As, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Pb ve Zn; As ile sırasıyla Cd, Co, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn; Co ile sırasıyla Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn; Cr ile sırasıyla Fe, Mn ve Ni; Cu ile sırasıyla Fe, Mn, Pb ve Zn; Fe ile sırasıyla Mn, Ni, Pb ve Zn; Mn ile sırasıyla Ni, Pb ve Zn ve Pb ile Zn arasındaki ilişkilerin aynı yönde çok önemli (p<0.01) olurken, yalnızca As ve Cr arasındaki ilişki ters yönlü ve önemli (p<0.05) bulunmuştur.

**Çizelge 4.22.** İnebolu limanından alınan midye örneklerinde bulunan ağır metaller arasındaki ilişkiler

İ.M.	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Al ( $\tau$ )	0.661**	0.519**	0.567**	0.063	0.658**	0.698**	0.691**	0.120	0.570**	0.729**
P	<.0001	<.0001	<.0001	0.5779	<.0001	<.0001	<.0001	0.2852	<.0001	<.0001
As ( $\tau$ )		0.848**	0.532**	0.278*	0.252	0.619**	0.650**	0.120**	0.437**	0.668**
P		<.0001	<.0001	0.0124	0.0237	<.0001	<.0001	0.0024	<.0001	<.0001
Cd ( $\tau$ )			0.551**	0.299**	0.110	0.552**	0.526**	0.413**	0.411**	0.636**
P			<.0001	0.0070	0.3286	<.0001	<.0001	0.0001	0.0002	<.0001
Co ( $\tau$ )				0.740**	0.443**	0.945**	0.851**	0.750**	0.506**	0.567**
P				<.0001	<.0001	<.0001	<.0001	<.0001	<.0001	<.0001
Cr ( $\tau$ )					-0.045	0.731**	0.683**	0.968**	0.089	0.088
P					0.6868	<.0001	<.0001	<.0001	0.4295	0.4341
Cu ( $\tau$ )						0.461**	0.445**	-0.055	0.660**	0.661**
P						<.0001	<.0001	0.6237	<.0001	<.0001
Fe ( $\tau$ )							0.946**	0.744**	0.463**	0.607**
P							<.0001	<.0001	<.0001	<.0001
Mn ( $\tau$ )								0.683**	0.432**	0.665**
P								<.0001	<.0001	<.0001
Ni ( $\tau$ )									0.159	0.174
P									0.1564	0.1224
Pb ( $\tau$ )										0.669**
P										<.0001

**Not:** \*, p<0.05 seviyesinde (önemli), \*\*, p<0.01 seviyesinde (çok önemli) ifade edilmiştir

İnebolu limanından elde edilen deniz suyu numunelerindeki ağır metaller arasındaki ilişkiler Çizelge 4.23'te verilmiştir. Buna göre, Al ile Fe ve Mn, Fe ile Mn arasındaki ilişkiler aynı yönlü ve çok önemli (p<0.01) olmuştur.

**Çizelge 4.23.** İnebolu limanından alınan deniz suyu örneklerinde bulunan ağır metaller arasındaki ilişkiler

İ.D.S.	As	Fe	Mn	Zn
Al ( $\tau$ )	0.226	0.895**	0.583**	0.097
P	0.0681	<.0001	<.0001	0.4349
As ( $\tau$ )		0.170	0.049	0.035
P		0.1712	0.6944	0.7783
Fe ( $\tau$ )			0.767**	0.147
P			<.0001	0.2357
Mn ( $\tau$ )				-0.083
P				0.5051

**Not:** \*, p<0.05 seviyesinde (önemli), \*\*, p<0.01 seviyesinde (çok önemli) ifade edilmiştir

İnebolu limanından temin edilen sediment numunelerindeki ağır metaller için birçok ilişki tespit edilmiştir (Çizelge 4.24). Bu ilişkilerin 4 tanesi hariç hepsi için ilişkileri aynı yönlü olduğu belirlenmiştir. Alüminyum ile sırasıyla As, Cu, Fe ve Ni; As ile sırasıyla Cd, Co, Cu, Fe, Pb ve Zn; Cd ile sırasıyla Co, Cu, Fe, Pb ve Zn; Co ile sırasıyla Cu, Fe, Pb ve Zn; Cr ile Ni; Cu ile sırasıyla Fe, Pb ve Zn; Fe ile sırasıyla Pb ve Zn ve son olarak Pb ile Zn arasındaki ilişkilerin istatistiksel açıdan çok önemli ( $p<0.01$ ) ve aynı yönlü, Al ile Co ve Co ile Ni arasındaki ilişkilerin ise aynı yönde ve önemli ( $p<0.05$ ) olduğu bulunmuştur. Diğer taraftan Co ile Mn ve Cu ile Mn arasında ters yönde çok önemli ( $p<0.01$ ) ve As ile Mn ve Mn ile Zn arasında da önemli ( $p<0.05$ ) ve ters yönlü ilişkinin var olduğu görülmüştür.

**Çizelge 4.24.** İnebolu limanından alınan sediment örneklerinde bulunan ağır metaller arasındaki ilişkiler

I.S.	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Al ( $\tau$ )	0.320**	0.255	0.293*	0.223	0.317**	0.463**	0.145	0.322**	0.160	0.131
P	0.0087	0.384	0.0168	0.0706	0.0093	0.0002	0.2446	0.0083	0.1988	0.2925
As ( $\tau$ )		0.936**	0.557**	-0.009	0.444**	0.926**	-0.270*	-0.002	0.667**	0.513**
P		<.0001	<.0001	0.9412	0.0002	<.0001	0.0281	0.9810	<.0001	<.0001
Cd ( $\tau$ )			0.465**	0.009	0.409**	0.918**	-0.236	-0.037	0.739**	0.500**
P			<.0001	0.9374	0.0006	<.0001	0.0555	0.7665	<.0001	<.0001
Co ( $\tau$ )				-0.047	0.758**	0.629**	-0.419**	0.273*	0.432**	0.636**
P				0.7024	<.0001	<.0001	0.0005	0.0260	0.0003	<.0001
Cr ( $\tau$ )					-0.091	0.013	0.008	0.586**	-0.094	-0.138
P					0.4654	0.9162	0.9449	<.0001	0.4496	0.2674
Cu ( $\tau$ )						0.538**	-0.330**	0.160	0.525**	0.720**
P						<.0001	0.0067	0.1994	<.0001	<.0001
Fe ( $\tau$ )							-0.141	0.115	0.651**	0.571**
P							0.2565	0.3574	<.0001	0.0001
Mn ( $\tau$ )								0.029	-0.238	-0.283*
P								0.8148	0.0541	0.0212
Ni ( $\tau$ )									0.029	0.096
P									0.8154	0.4397
Pb ( $\tau$ )										0.548**
P										<.0001

**Not:** \*,  $p<0.05$  seviyesinde (önemli), \*\*,  $p<0.01$  seviyesinde (çok önemli) ifade edilmiştir

#### 4.4.2. Sediment, deniz suyu ve *Mytilus galloprovincialis* arasındaki korelasyonlar

Ağustos 2013 ve Temmuz 2014 tarihleri arasında İnebolu ve Bartın limanlarından elde edilen sediment, deniz suyu ve *Mytilus galloprovincialis* örnekleri arasındaki ilişkilerde incelenmiştir.

##### 4.4.2.1. Sediment ve deniz suyu arasındaki korelasyonlar

Her iki limandan Ağustos 2013 tarihinden başlayarak bir yıl boyunca alınan sediment ve deniz suyu örneklerinde bulunan ağır metaller arasında ilişkiler Çizelge 4.25'te sunulmuştur. Buna göre her iki limanda da her bir metal için sediment ve deniz

suyu örnekleri arasında aynı ve/veya ters yönlü birçok ilişki edilmiş olmasına rağmen hiçbiri önemli olmamıştır ( $p>0.05$ ).

**Çizelge 4.25.** İnebolu ve Bartın limanlarındaki sediment ve deniz suyu örnekleri arasındaki ilişkiler

<b>Sediment – Deniz Suyu</b>		
	<b>İnebolu Limanı (n = 66)</b>	<b>Bartın Limanı (n = 66)</b>
<b>Al</b> ( $\tau$ )	-0.107	0.112
<b>P</b>	0.205	0.370
<b>As</b> ( $\tau$ )	-0.130	-0.195
<b>P</b>	0.138	0.116
<b>Fe</b> ( $\tau$ )	-0.097	-0.029
<b>P</b>	0.437	0.820
<b>Mn</b> ( $\tau$ )	-0.047	-0.450
<b>P</b>	0.710	0.717
<b>Zn</b> ( $\tau$ )	0.193	-0.160
<b>P</b>	0.120	0.896

**Not:** \*,  $p<0.05$  seviyesinde (önemli), \*\*,  $p<0.01$  seviyesinde (çok önemli) ifade edilmiştir

#### **4.4.2.2. Sediment ve *Mytilus galloprovincialis* arasındaki korelasyonlar**

Her iki limandan Ağustos 2013 tarihinden başlayarak bir yıl boyunca alınan sediment ve *Mytilus galloprovincialis* örneklerinde bulunan ağır metaller arasında ilişkiler Çizelge 4.26’da sunulmuştur. Buna göre her iki limanda da her bir metal için sediment ve *Mytilus galloprovincialis* örnekleri arasında aynı ve/veya ters yönlü birçok ilişki edilmiş olmasına rağmen yalnızca Bartın limanı için Zn açısından ilişki önemli olmuştur ( $p<0.05$ ).

**Çizelge 4.26.** İnebolu ve Bartın limanlarındaki sediment ve *Mytilus galloprovincialis* örnekleri arasındaki ilişkiler

<b>Sediment – <i>Mytilus galloprovincialis</i></b>		
	<b>İnebolu Limanı</b>	<b>Bartın Limanı</b>
<b>Al</b> ( $\tau$ )	0.055	0.143
<b>P</b>	0.510	0.253
<b>As</b> ( $\tau$ )	0.013	-0.750
<b>P</b>	0.881	0.551
<b>Cd</b> ( $\tau$ )	-0.078	0.037
<b>P</b>	0.352	0.661
<b>Co</b> ( $\tau$ )	0.063	0.013
<b>P</b>	0.455	0.886
<b>Cr</b> ( $\tau$ )	-0.051	-0.014
<b>P</b>	0.546	0.864
<b>Cu</b> ( $\tau$ )	-0.031	-0.157
<b>P</b>	0.715	0.064
<b>Fe</b> ( $\tau$ )	-0.064	0.198
<b>P</b>	0.608	0.110
<b>Mn</b> ( $\tau$ )	0.098	0.008
<b>P</b>	0.435	0.948
<b>Ni</b> ( $\tau$ )	0.013	-0.011
<b>P</b>	0.877	0.894
<b>Pb</b> ( $\tau$ )	-0.091	0.131
<b>P</b>	0.297	0.122
<b>Zn</b> ( $\tau$ )	-0.062	0.282*
<b>P</b>	0.624	0.022

**Not:** \*, p<0.05 seviyesinde (önemli), \*\*, p<0.01 seviyesinde (çok önemli) ifade edilmiştir

#### 4.4.2.3. Deniz suyu ve *Mytilus galloprovincialis* arasındaki korelasyonlar

Her iki limandan Ağustos 2013 tarihinden başlayarak bir yıl boyunca alınan deniz suyu ve *Mytilus galloprovincialis* örneklerinde bulunan ağır metaller arasında ilişkiler Çizelge 4.27’de sunulmuştur. Buna göre her iki limanda da her bir metal için deniz suyu ve *Mytilus galloprovincialis* örnekleri arasında aynı ve/veya ters yönlü birçok ilişki edilmiş olmasına rağmen yalnızca İnebolu limanı için Al ve Fe açısından elde edilen ilişkiler çok önemli olmuştur (p<0.01).



**Çizelge 4.27.** İnebolu ve Bartın limanlarındaki deniz suyu ve *Mytilus galloprovincialis* örnekleri arasındaki ilişkiler

<b>Deniz Suyu – <i>Mytilus galloprovincialis</i></b>		
	<b>İnebolu Limanı</b>	<b>Bartın Limanı</b>
<b>Al</b> ( $\tau$ )	0.219**	0.045
<b>P</b>	0.009	0.721
<b>As</b> ( $\tau$ )	-0.260	-0.185
<b>P</b>	0.763	0.136
<b>Fe</b> ( $\tau$ )	0.443**	0.153
<b>P</b>	0.000	0.222
<b>Mn</b> ( $\tau$ )	0.162	-0.014
<b>P</b>	0.192	0.910
<b>Zn</b> ( $\tau$ )	-0.059	-0.083
<b>P</b>	0.638	0.507

**Not:** \*, p<0.05 seviyesinde (önemli), \*\*, p<0.01 seviyesinde (çok önemli) ifade edilmiştir

İnebolu ve Bartın limanlarından Ağustos 2013-2014 tarihleri arasında yürütülen çalışmada sediment, denizsuyu ve midye örneklerinde elde edilen ağır metal yoğunlukları arasındaki ilişkiler incelenmiş ve sonuçta yukarıda da bahsedildiği gibi metaller arasında önemli ve çok önemli birçok ilişkiye rastlanmıştır. Bu ilişkilerin ortaya çıkmasında ortama giren metal girdileri kadar metallerin kimyasal yapılarında etkili olabileceği düşünülebilir. Çünkü ekosistemlerde metallerin kimyasal yapıları büyük oranda taşınma kabiliyetleri ve biyolojik uygunluklarını etkiler (Calmano ve ark., 1993). Litosferde ağır metal taşınımını etkileyen temel faktör sudur. Toprak, sediment ve su kütlesinde bulunan katılar önemli miktarda ağır metali tutarak hidrolojik döngü içerisinde depo görevi yaparlar (Bourg ve Loch, 1995). Öyle ki, Foster ve Charlesworth (1996) nehir sistemlerinde akıntıyla hareket eden ince taneli parçacıkların taşıdığı metallerin çözülmüş haldeki metallerden 100 bin kat daha fazla olduğunu belirtmişlerdir. Bu durumda metallerin uygun bir katı yüzey bulduklarında hemen o yüzeylere bağlanma eğiliminde olduklarını göstermektedir.

Diğer taraftan sucul ortamlarda birçok farklı metal bulunduğundan bu metallerin hangisinin daha hızlı bağ yapacağı her metalin ayrı ayrı aktifliğine bağlı olmasında metaller arasında ilişkilere neden olabileceği düşünülebilir. Çünkü örneğin, +2 değerliğe sahip metallerin organik maddelerle bağ yapma hızları veya öncelikleri Cu > Zn > Ni > Co > Fe > Mn > Mg > Ca şeklindedir (Rainbow, 1997). Bunların yanında ağır metal tutulumunu kontrol eden jeokimyasal olaylar adsorpsiyon ve çökeltme, çözülmüş haldeki metalleri ise adveksiyon ve dispersiyon taşınımında (Bourgh ve Loch, 1995) metaller arasındaki ilişkilerin ortaya çıkmasında sebep olabileceği düşünülebilir. Çünkü kil mineralleri,

organik maddeler, adsorpsiyon işlemi için Fe, Mn ve Al oksit ve hidroksitleri, düşük çözünürlüğe sahip sülfidler, çöktürme işlemi için karbonat ve fosfat mineralleri gibi bazı katılarda ağır metallerin katı yüzeylere tutunmasını kontrol etmektedir (Bourgh ve Loch, 1995; Foster ve Charlesworth, 1996; Rainbow, 1997; Yu ve ark., 2001; Miao ve ark., 2006). Örneğin, Zn, Ni, Co, Cu ve Pb kolayca organik maddelere tutunurken, Cr ise Fe oksitlere kolayca bağlanır (Yu ve ark., 2001).

Ayrıca metaller arasında ortaya çıkan bu ilişkilerin elde edilmesinde sedimentin bulunduğu bölgedeki hidrodinamikler, biyojeokimyasal olaylar, redoks, pH, tuzluluk ve sıcaklık gibi çevresel koşulların metal birikim ve dağılımlarını etkilediği (Guo ve ark., 1997; Eggleton ve Thomas, 2004) ve bu durumda metaller arasında birçok ilişkinin bulunmasına katkı sağlamış olabileceği düşünülebilir. Diğer taraftan toprak ve sedimentlerin pH ve redoks değişimleri üç ana etmene bağlıdır. İlk olarak, toprağın veya sedimentin pH ve redoks değişimlerine gösterdiği direnci, ikinci olarak, kirleticiler, elektron ve protonlar gibi ekosisteme giren kimyasal maddeler ve son olarak insan faaliyetleri sonucu ortaya çıkan değişimlerdir (Bourgh ve Loch, 1995). Sucul sistemlerde pH düştükçe ağır metaller çözünme ve pH yükseldikçe çökme eğilimindedirler. Diğer taraftan sedimentlerin killi ve siltli kısımları negatif yüklü kil mineralleri, Fe ve Mn hidroksitleri ve organik maddelerce zengin olduğundan burada artı yüklü metaller ve eksi yüklü katı yüzeyler arasında iyon/elektron değişimi meydana gelir (Foster ve Charlesworth, 1996) ve bu multielektron değişimlerini kontrol eden faktör ise sucul sistemlerde bulunan redoks çiftleridir (Bourgh ve Loch, 1995). Bu şekilde olan iyon değişimleri ile yükseltgen ve indirgen yapılar arasında faz değişimi olur. Yükseltgen ve hafif indirgen şartlar altında ağır metallerin çözünürlüğü oksitler, hidroksitler veya karbonatların çöktürülmesi nedeniyle azalırken, indirgen şartlar altında eğer ortamda yeterince sülfür varsa ağır metaller ve metalloidler sülfid mineralleri şeklinde çözünürler (Bourgh ve Loch, 1995; Miao ve ark., 2006). Yeterince sülfür içeren sistemlerde düşük pH ve yüksek redoks koşulları çoğu ağır metalin çözünebildiği en uygun ortamı sağlarken (Chen ve Lin, 2001), düşük S içeriğine sahip sistemlerde ise anaerobik koşullar yüksek çözünürlüğe neden olur ve böylece ağır metallerin taşınırılığı ve biyolojik uygunluğu artar (Caplat ve ark., 2005; Miao ve ark., 2006). Burada metallerin ayrı ayrı karakterleride önemlidir. Çünkü örneğin, indirgeyici koşullar altında Mn, Fe'e göre daha aktiftir ve dolayısıyla böyle ortamlarda Mn daha hızlı elektron kazanır (Foster ve Charlesworth, 1996). Kısaca genel olarak yükseltgenme şartları metallerin çökmesiyle, indirgenme koşulları ise metallerin çözünürlüğüyle ilgilidir (Miao ve ark., 2006). Redoks ve pH gibi etkiler ile her bir metalin kimyasal özelliğinin farklı olması sonucu yükseltgen veya

indirgen şartlar altında sergilemiş oldukları farklı davranışlar ve sedimentin içeriğinde bulunan organik madde, kil, silt ve Fe ve Mn oksitler gibi yapıların özellikleri İnebolu ve Bartın limanlarından elde edilen sediment ve deniz suyu örneklerindeki metaller arasında çeşitli ilişkilerin ortaya çıkmasına neden olmuş olabilir.

Her iki limandan proje dönemi boyunca elde edilen *Mytilus galloprovincialis* içeriklerindeki metal birikimleri içinde metaller arasında birçok aynı veya ters yönlü ilişkiye rastlanılmıştır. Bu ilişkilerin ortaya çıkmasında ortamdaki metal yoğunluklarının etkili olabileceği gibi metallerin metabolizma içerisinde sergilemiş oldukları davranışlarında önemli rol oynamış olabileceği düşünülebilir. Çünkü metaller metabolizma için hayati öneme sahiptirler ve bağışıklık sistemi ve fizyolojik faaliyetlerde önemli rol oynamalarının yanı sıra glutasyon peroksidaz, süperoksit dismutaz ve katalaz gibi enzimlerin yapısında bulunurlar (Arinola ve ark., 2010). Benzer şekilde imidazol, sülfidril, karboksil, amino ve peptid grupları gibi proteinlerin ve bazı moleküllerin işlevsel grupları ile bağ oluştururlar (Viarengo, 1985; Rainbow, 1997). Bu şekilde enzimlerin çalışmalarını iki farklı yolla etkileyebilirler; ilk olarak, enzim için yararlı olan metalin yerine zehir etkiye sahip başka bir metalin geçmesi ve ikinci olarak zehir etkiye sahip metalin molekülün işlevini durduran kısma bağlanmasıdır (Viarengo, 1985). Diğer taraftan hücre içi metal seviyelerinin düzenlenmesi metalleri plazma zarından geçiren taşıyıcılar ve metallothionein (MT) gibi metal bağlayıcı proteinler tarafından sağlanır ve MT'nin temel görevi metalleri bağlamaktır. Böylece MT, serbest iyonların bağlanması yoluyla metallerin zararlı etkilerini ve hassas biyomoleküllerle olan etkileşimini azaltarak vücuttan atılmalarını sağlar (Olsson ve ark., 1998). Çünkü metaller kendi başlarına metabolize olamazlar ve sadece boşaltım yoluyla vücuttan atılabilirler. Taşıyıcılar ve metal bağlayıcı proteinlerin metabolizma içerisindeki bu gibi görevleri metaller arasında korelasyonların oluşmasına sebep olabilirken, canlılar için gerekli olmayan bazı metaller ise difüzyon, aktif taşıma ve endositoz yoluyla vücuda alınırlar (Simkiss, 1998) ve oradan da vücut içi sıvılarla dokulara taşınarak birikebilirler. Bu şekilde her bir metalin vücut içerisindeki membran sistemlerini aşabilme kabiliyetlerinin farklı olması da metaller arasında farklı ilişkilerin ortaya çıkmasına neden olmuş olabilir.

## BÖLÜM 5

### SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışma, Ağustos 2013 ve Temmuz 2014 tarihleri arasında Karadeniz Bölgesi'nin batı bölümünde yer alan İnebolu ve Bartın limanlarında yürütülmüştür. Bu süre boyunca sediment ve deniz suyu için 11 ay örnekleme yapılmış olup, olumsuz hava koşulları nedeniyle her iki limandan da birer ay örnek alınamamıştır. Benzer şekilde liman içinde dalış yapmaya yeterli dalgıcın olmaması ve hava koşullarının kış döneminde dalışa müsaade etmemesi nedeniyle midye için yalnızca Ağustos ve Kasım 2013 tarihlerinde örnekleme yapılabilmektedir. Sonuç olarak her limandan 66 şar adet sediment ve deniz suyu ile 80 er adet midye örneği ile toplam 424 adet numune alınmıştır. Her bir numunede 11 farklı ağır metalin (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn) yoğunlukları tespit edilmiştir.

Analizler sonucunda sediment ve midye örneklerinde bütün metallerin yoğunlukları belirlenirken, deniz suyu için her iki limanda da Al, As, Fe, Mn ve Zn elementlerine rastlanabilmektedir. İnebolu limanı sediment örneklerindeki ağır metal yoğunluklarının istasyonlar arasında yapılan karşılaştırılmasında Cd ve Cr için bulunan değerler arasında farkların istatistiksel açıdan önemli olmadıkları, diğer metaller için farkların ise önemli oldukları gözlenmiştir. Aylara göre karşılaştırmada ise yalnızca Cr, Mn ve Zn için elde edilen farklar istatistiksel açıdan önemli olurken, diğer aylar için farklar göz ardı edilmiştir.

İnebolu limanı deniz suyunda yalnızca Al, As, Fe, Mn ve Zn'ya rastlanmıştır. İstasyonlar arasında yapılan karşılaştırılmaya göre As haricinde diğer metaller arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli olmuştur. Bütün metaller açısından aylar arası farkların önemli olduğu tespit edilmiştir.

Bartın limanı sediment örneklerindeki ağır metal yoğunluklarının istasyonlar arasında yapılan karşılaştırılmasında ise Al, As, Cd, Cu, Fe ve Mn içerikleri arasındaki farkların istatistiksel açıdan önemli oldukları ve Cd, Co, Cr, Ni, Pb ve Zn için önemli olmadığı görülmüştür. Aylara göre karşılaştırmada ise Al, As, Cu ve Fe içerikleri arasındaki farkların önemli olmadıkları tespit edilmiştir. Diğer metaller için aylar arasındaki farklar önemli bulunmuştur.

Bartın limanı deniz suyunda yalnızca Al, As, Fe, Mn ve Zn'ya rastlanmıştır. Buna göre istasyonlar açısından elde edilen farklar yalnızca Zn için önemli bulunurken, diğer

metaller için fark önemli olmamıştır. Aylar bakımından ise As haricinde bütün metaller için tespit edilen farkların önemli olduğu görülmüştür.

Sediment ve deniz suyu örnekleri için her iki limanda genel olarak bazı istasyonların diğer istasyonlardan yüksek çıkmasında istasyonların konumlarının etkili olduğu düşünülebilir. Çünkü her iki limanda da yüksek sonuçlar elde edilen istasyonların yükleme-boşaltma ve liman trafiği gibi insan faaliyetlerinin yoğun olduğu yerlerde konumlandığı gözlenmiştir. Her metal için aylar arasında farkların oluşmasında ise nehirler, rüzgârlar, gel git hızı, kentsel, endüstriyel ve tarımsal alanlarından olan deşarjlar, organik madde içeriği, tuzluluk, fitoplankton yoğunluğu, sıcaklık, dalgalar, biyolojik döngüler, hidrodinamik güçler, yağışlı ve kurak dönemler, yağmurların yol açtığı yüzey akışları gibi faktörlerin etkili olduğu düşünülebilir. Bunların yanında bazı ağır metallerin metabolizma için gerekli olması ve sıcak dönemlerde canlı faaliyetlerindeki artış ile bu metallerin canlılar tarafından tutulması ve liman içerisinde farklı zamanlarda farklı yüklerin elleçlemesi de aylık değişimleri etkileyen diğer etmenler olarak değerlendirilebilir.

Her iki limandan elde edilen sediment, deniz suyu ve *Mytilus galloprovincialis* örnekleri karşılaştırıldığında en yüksek metal miktarlarına sediment, sonra *Mytilus galloprovincialis* ve deniz suyu örneklerinde rastlanmıştır. Böyle bir durumun ortaya çıkmasındaki en önemli etmenin ağır metallerin sucül ortamlara girdiklerin hızlı bir şekilde çökelebilen katı partiküllerle bağ yapmaları ve bunun sonucunda kısa sürede çökerek sedimentte birikmeleri gösterilebilir. Bir diğer gerekçe ise su kolonu içerisindeki biyolojik hareketlilik olduğu düşünülebilir. Çünkü ağır metallerin bir kısmı metabolizma için gerekli olduğundan özellikle su sıcaklığının arttığı dönemlerde görülen fitoplankton ve alg patlamaları ile ağır metaller bu canlılar tarafından alınarak uzaklaştırılmaktadır.

İnebolu limanında sediment için elde edilen değerler US EPA tarafından belirlenen sınır değerlerle karşılaştırıldığında Cu açısından limanın çok kirli Cr ve Ni bakımından ise orta derecede kirlilik olduğu tespit edilmiştir. Kadmiyum, Mn ve Pb açısından ise limanda kirlilik söz konusu olmadığı görülmüştür. Bartın limanında ise limanın Ni açısından çok kirli, Cr ve Cu açısından orta derecede kirli ve Cd, Mn ve Pb bakımından kirli olmadığı belirlenmiştir. Deniz suyu için her iki limanında kirli olmadığı görülmüştür. *Mytilus galloprovincialis* örnekleri için İnebolu limanının As, Cd, Cu ve Zn ve Bartın limanının As, Cd ve Zn açısından kirli olduğu tespit edilmiştir. Sediment ve *Mytilus galloprovincialis* örneklerinde görülen As, Cd, Cr, Cu, Ni ve Zn kirliliğinin oluşmasında limanlarda elleçlenen farklı tipte yüklerin (İnebolu limanı için Cu cevheri, kömür ve gübre;

Bartın limanı için kütük demir, kömür, profil demir vb.), gemilerde kullanılan koruyucu boya ların, gemilerin kullandığı ağır yakıtın, gemilerdeki sintine sularının, tersane ve denizaltı bakım ve onarım tesisinin, tersanede uygulanan kaynak işleminin, tersanede gemi ambarlarının yıkanmasının, balıkçı teknelerinin, kentsel ve sanayi bölgeleri ile liman içerisinde yağmurlarla oluşan yüzey sularının, havadaki mevcut kirliliğin, yer kabuğunun doğal olarak yapısında bulunan elementlerin ve İnebolu limanına 5 km mesafede uzaklıktaki çöp sahasından oluşan sızıntı sularının akıntıyla taşınarak liman bölgesine ulaşabilmesinin etkili olduğu düşünülebilir.

İnebolu ve Bartın limanlarından bir yıl boyunca aylık olarak elde edilen sediment örneklerindeki ağır metallerin karşılaştırılması sonucunda Al, As, Co, Cu, Fe ve Zn bakımında İnebolu limanının Bartın limanından önemli derecede yüksek olduğu belirlenmiştir. Kadmiyum, Cr, Mn, Ni ve Pb açısından limanlar arasında farklar ise önemli olmamıştır.

İnebolu ve Bartın limanlarının deniz suyu bakımında karşılaştırılması sonucunda ise Al, Fe ve Mn açısından Bartın limanının İnebolu limanından önemli ölçüde yüksek çıkmıştır. Buna karşın, As ve Zn için limanlar arasında herhangi bir farktan bahsedilememiştir.

*Mytilus galloprovincialis* örnekleri açısından Bartın limanında bulunan As ve Pb'un, İnebolu limanından, İnebolu limanı için elde edilen Co, Cu ve Fe'inde Bartın limanında bulunan içeriklerden istatistiksel açıdan önemli derecede yüksek olduğu belirlenmiştir. Diğer metaller (Al, Cd, Cr, Mn, Ni ve Zn) için limanlar arası farklılık önemli olmamıştır.

Benzer şekilde bulduğumuz metal yoğunluklarını dünyadaki diğer çalışmalarda elde edilen sonuçlarla karşılaştırdığımızda değerlerimizin bazı çalışmalardan yüksek, bazılarında düşük ve bir kısmı ilede uyumlu oldukları tespit edilmiştir. Gerek İnebolu ve Bartın limanlarının gerekse de her iki limanın diğer çalışmalarla arasında görülen farkların ortaya çıkmasındaki en büyük etmenin her bölge için insan faaliyetlerinde görülen değişimler olduğu gösterilebilir.

Ayrıca her iki limandan da elde edilen sediment, deniz suyu ve *Mytilus galloprovincialis* örneklerindeki ağır metaller arasında aynı ve ters yönlü birçok önemli ve çok önemli ilişkiler elde edilmiştir. Sediment ve deniz suyu için bu ilişkilerin ortaya çıkmasında ortama giren metal girdileri, metallerin kimyasal yapıları, sucul ortamlarda birçok farklı metal bulunduğundan bu metallerin hangisinin daha hızlı bağ yapacağı her metalin ayrı ayrı aktifliğine bağlı olması, sedimentin bulunduğu bölgedeki hidrodinamikler, biyojeokimyasal olaylar, redoks, pH, tuzluluk ve sıcaklık gibi çevresel

koşulların metal birikim ve dağılımlarını etkilediği ve bu durumun da metaller arasında birçok ilişkinin bulunmasına katkı sağlamış olabileceği düşünülebilir. . *Mytilus galloprovincialis* örneklerinde ortaya çıkan ilişkilerde ise ortamdaki metal yoğunluklarının etkili olabileceği gibi metallerin metabolizma içerisindeki sergilemiş oldukları davranışlar ve her bir metalin vücut içerisindeki membran sistemlerini aşabilme kabiliyetlerinin farklı olması gibi etmenlerin belirleyici olduğu düşünülebilir.

Bunların dışında elde edilen bulgular ışığında İnebolu limanında faaliyetine devam etmekte olan tersane ile yaklaşık 80 yıldır limanda yükleme-boşaltması yapılan Cu madeninin belirleyici rol oynadığı görülebilmektedir. Çünkü bu limanın sediment ve midye örneklerinde aşırı miktarlarda Cu tespit edilmiştir. Benzer şekilde tersanelerin karakteristik kirleticileri olan Fe, Cu, Mn ve Cr'da sedimentte yüksek çıkmıştır. Bartın limanında ise İnebolu limanından farklı olarak Ni'e daha fazla rastlanmıştır. Bu durumda Bartın limanında elleçlemesi yapılan yüklerin farklılığı gösterilebilir. Çünkü Bartın limanında özellikle Ni içeren çelik bloklar ve inşaat malzemeleri işlem görmektedir. Ayrıca limanda rıhtımların gemi limandan çıkış yaptıktan sonra tazyikli su ile yıkanmasında bunda ki önemli faktörlerden biri olarak düşünülebilir.

Son olarak sediment ve deniz suyu örneklerinde ağır metal miktarlarının her iki liman açısından karşılaştırılmasında İnebolu limanı sedimentlerinde daha yüksek metal birikimine rastlanırken, Bartın limanında aynı durum deniz suyu için görülmüştür. Böyle bir farkın oluşmasında ki en büyük etmenin limanlar arasındaki iş yoğunluğu olabileceği gösterilebilir. Çünkü Bartın limanına her gün gemiler giriş-çıkış yaparken, İnebolu limanı için böyle bir durum söz konusu değildir. Gemiler, limana giriş-çıkışları esnasında pervanelerinin etkisiyle sedimentin su kolonuna karışmasına neden olarak, metallerin tutulduğu katı partiküllerin su kütlesine yayılmasına neden olmaktadır. Bu nedenin Bartın limanı deniz suyunda elde edilen metal yoğunluklarının İnebolu limanından yüksek olması için belirleyici rol oynamış olabilir.

Elde edilen sonuçların ışığında; İnebolu limanında yüklerden kaynaklanacak kirliliği azaltmak için çevreye daha az zarar veren daha modern ekipmanların kullanılması gerekmektedir. Özellikle bant sistemiyle yüklemesi yapılan Cu madeninin tozuyarak çevreye yayılmasının önüne geçilmesi için bant sisteminin kapatılarak tozuma önlenmelidir. İnebolu Tersanesi, gemilerin karaya alınmasını sağlayan kızak sistemine sahip değildir. Mevcut işler tersanede bulunan yüzer havuzda yürütülmektedir. Havuzda gemilerin yüzey uygulamaları sonucu üretilen atık zehirli boyalar, solventler, zehirli boyalar, pas ve ambar yıkama suları ile motor bakım ve onarım esnasında ortaya çıkan

atıklar doğrudan denize atılmaktadır. Bu durumda ciddi anlamda liman bölgesine zarar vermektedir. Bunun önüne geçilmesi için tersaneye kızaklar yapılmalıdır. Gemiler karaya alınarak bakım sırasında üretilen atıkların bir yerde toplanması ve uygun şekilde bertaraf edilmesi gerekmektedir. Aynı şekilde liman içerisinde demirli 85 balıkçı teknesinin bakımlarının yapıldığı alan içinde uygulanmalıdır.

Bartın limanı İnebolu limanına nazaran daha gelişmiş bir limandır. Burada kullanılan yükleme-boşaltma ekipmanları daha gelişmiş olmasına rağmen özellikle kuru dökme yüklerin elleçlenmesi esnasında rüzgârında etkisiyle tozular olmaktadır. Ayrıca yükleme bittikten ve gemi limandan ayrıldıktan sonra rıhtımlar ara sıra yıkanmaktadır. Bunların önüne geçilmesi amacıyla tozumayı asgariye indirecek portatif bant sistemi, vakum pompalar gibi farklı elleçleme araçları kullanılmalıdır. Bunların yanında liman içerisine yağmur ve yıkama suyu toplama sistemi inşa edilerek rıhtımlar yıkansa bile bölgeye verilen zarar en aza indirilmelidir.

Son olarak İnebolu ve Bartın limanlarında yürütülen bu çalışmanın Türkiye'nin diğer limanlarında yapılması önerilir. Yapıldığı takdirde Türkiye'deki limanların mevcut kirlilik durumu ve potansiyel kirletici kaynakları ortaya konacaktır. Böylelikle Türkiye genelinde limanlar gibi özel ve dar alanların korunması için çeşitli tedbirlerin standartlaştırılması daha kolay olacaktır.



## KAYNAKLAR

- Abdollahi S., Raoufi Z., Faghiri I., Savari A., Nikpour Y., Mansouri A., 2013. Contamination Levels and Spatial Distributions of Heavy Metals and PAHs in Surface Sediment of Imam Khomeini Port, Persian Gulf, Iran. *Marine Pollution Bulletin*, 71 (1): 336-345.
- Adamo P., Arienzo M., Imperato M., Naimo D., Nardi G., Stanzione D., 2005. Distribution and Partition of Heavy Metals in Surface and Sub-surface Sediments of Naples City Port. *Chemosphere*, 61 (6): 800-809.
- Agah H., Leermakers M., Elskens M., Fatemi S. M. R., Baeyens W., 2009. Accumulation of Trace Metals in the Muscle and Liver Tissues of Five Fish Species from the Persian Gulf. *Environmental Monitoring and Assessment*, 157 (1-4): 499-514.
- Alloway B.J., 2012. Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils. In: Alloway, B.J. Ed. *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and Their Bioavailability* (3rd ed., Vol. 2). Springer, New York, London. 11-47.
- Almeida E., Diamantino T. C., de Sousa O., 2007. Marine Paints: The Particular Case Of Antifouling Paints. *Progress in Organic Coatings*, 59 (1): 2-20.
- Andersen V., Maage A., Johannessen P. J., 1996. Heavy Metals in Blue Mussels (*Mytilus Edulis*) in the Bergen Harbor Area, Western Norway. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 57 (4): 589-596.
- Andrade M., 2009. Heavy Metal Removal from Bilge Water by Electrocoagulation Treatment. PhD Dissertation (Doktora Tezi). University of New Orleans, USA.
- Anonim, 2012. İller Bazında Denizyolu Taşıma İstatistikleri, *T.C. Ulaştırma Denizcilik ve Haberleşme Bakanlığı Deniz Ticareti Genel Müdürlüğü*, Ankara. S 1-151.
- Anonim, 2014. [www.en.wikipedia.org/wiki/Bilge](http://www.en.wikipedia.org/wiki/Bilge)
- Anonim, 2015a. <http://www.bartınliman.gov.tr/?liman=lhakkında>
- Anonim, 2015b. [http://www.pprc.org/pubs/shipyard/wash/rt\\_rept.html](http://www.pprc.org/pubs/shipyard/wash/rt_rept.html)
- Anonim, 2015c. [http://www.rize.gov.tr/default\\_b0.aspx?content=1003](http://www.rize.gov.tr/default_b0.aspx?content=1003)
- Anonim, 2015d. <http://www.inebolu.bel.tr/inebolu.asp?Id=13&inebolu=ilcemizi-taniyalim>
- Anonim, 2015e. [https://www.kuzka.gov.tr/Icerik/Dosya/www.kuzka.gov.tr\\_16\\_LH3G90 MR\\_inebolu\\_ilce\\_analizi.pdf](https://www.kuzka.gov.tr/Icerik/Dosya/www.kuzka.gov.tr_16_LH3G90_MR_inebolu_ilce_analizi.pdf)
- Anonim, 2015f. [http://www.mta.gov.tr/v2.0/default.php?id=il\\_maden\\_haritalari](http://www.mta.gov.tr/v2.0/default.php?id=il_maden_haritalari)
- Anonim, 2015g. [https://en.wikipedia.org/wiki/Anti-fouling\\_paint](https://en.wikipedia.org/wiki/Anti-fouling_paint)
- Anonim, 2015h. <http://www3.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>
- Anonim, 2015i. <http://www3.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3052.pdf>

- Arinola G., Idonije B., Akinlade K., Ihenyen O., 2010. Essential Trace Metals and Heavy Metals in Newly Diagnosed Schizophrenic Patients and Those on Anti-Psychotic Medication. *Journal of Research in Medical Sciences: The Official Journal of Isfahan University of Medical Sciences*, 15(5): 245.
- Atafar Z., Mesdaghinia A., Nouri J., Homae M., Yunesian M., Ahmadimoghaddam M., Mahvi A. H., 2010. Effect of Fertilizer Application on Soil Heavy Metal Concentration. *Environmental Monitoring and Assessment*, 160 (1-4): 83-89.
- Atwater J. W., Jasper S., Mavinic D. S., Koch F. A., 1983. Experiments Using Daphnia to Measure Landfill Leachate Toxicity. *Water Research*, 17 (12): 1855-1861.
- Aucelio R. Q., de Souza R. M., de Campos R. C., Miekeley N., da Silveira C. L. P., 2007. The Determination of Trace Metals in Lubricating Oils by Atomic Spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62 (9): 952-961.
- Avila-Pérez P., Balcázar M., Zarazúa-Ortega G., Barceló-Quintal I., Díaz-Delgado C., 1999. Heavy Metal Concentrations in Water and Bottom Sediments of a Mexican Reservoir. *Science of The Total Environment*, 234 (1): 185-196.
- Baker A. R., Jickells, T. D., Witt, M., Linge, K. L., 2006. Trends in the Solubility of Iron, Aluminium, Manganese and Phosphorus in Aerosol Collected Over the Atlantic Ocean. *Marine Chemistry*, 98 (1): 43-58.
- Banfalvi G., 2011. Heavy Metals, Trace Elements and Their Cellular Effects. In: Banfalvi, G. Ed. *Cellular Effects of Heavy Metals*. Springer, London, New York. 3-29.
- Basha S., Gaur P. M., Thorat R. B., Trivedi R. H., Mukhopadhyay S. K., Anand N., Desai S. H., Mody K. H., Jha B., 2007. Heavy Metal Content of Suspended Particulate Matter at World's Largest Ship-Breaking Yard, Alang-Sosiya, India. *Water, Air, and Soil Pollution*, 178 (1-4): 373-384.
- Basha S., Jhala J., Thorat R., Goel S., Trivedi R., Shah K., Menon G., Gaur P., Mody K. H., Jha B., 2010. Assessment of Heavy Metal Content in Suspended Particulate Matter of Coastal Industrial Town, Mithapur, Gujarat, India. *Atmospheric Research*, 97 (1): 257-265.
- Bat L., Gündoğdu A., Öztürk M., Öztürk M., 1999. Copper, Zinc, Lead and Cadmium Concentrations in the Mediterranean Mussel *Mytilus Galloprovincialis* Lamarck, 1819 from The Sinop Coast of The Black Sea. *Turkish Journal of Zoology*, 23: 321-326.
- Bat L., Üstün F., Baki O. G., 2012a. Trace Element Concentrations in The Mediterranean Mussel *Mytilus Galloprovincialis* Lamarck. 1819 Caught from Sinop Coast of the Black Sea, Turkey.

- Bat L., Sezgin M., Üstün F., Şahin F., 2012b. Heavy Metal Concentrations in Ten Species of Fishes Caught in Sinop Coastel Waters of the Black Sea, Turkey. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 12: 371-376.
- Baumann T., Fruhstorfer P., Klein T., Niessner R., 2006. Colloid and Heavy Metal Transport at Landfill Sites in Direct Contact with Groundwater. *Water Research*, 40 (14): 2776-2786.
- Belabed B. E., Laffray X., Dhib A., Fertouna-Belakhal M., Turki S., Aleya L., 2013. Factors Contributing to Heavy Metal Accumulation in Sediments and in the Intertidal Mussel *Perna Perna* in the Gulf Of Annaba (Algeria). *Marine Pollution Bulletin*, 74 (1): 477-489.
- Berry K. L., Seemann J., Dellwig O., Struck U., Wild C., Leinfelder R. R., 2013. Sources and Spatial Distribution of Heavy Metals in Scleractinian Coral Tissues and Sediments from the Bocas del Toro Archipelago, Panama. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185 (11): 9089-9099.
- Bhuiyan M. A., Parvez L., Islam M. A., Dampare S. B., Suzuki S., 2010. Heavy Metal Pollution of Coal Mine-Affected Agricultural Soils in the Northern Part of Bangladesh. *Journal of Hazardous Materials*, 173 (1): 384-392.
- Bining K., Baird D., 2001. Survey of Heavy Metals in the Sediments of the Swartkops River Estuary, Port Elizabeth South Africa. *Water SA*, 27 (4): 461-466.
- Birch G. F., Apostolatos C., 2013. Use of Sedimentary Metals to Predict Metal Concentrations in Black Mussel (*Mytilus galloprovincialis*) Tissue and Risk to Human Health (Sydney Estuary, Australia). *Environmental Science and Pollution Research*, 20(8): 5481-5491.
- Birch G., Taylor S., 1999. Source of Heavy Metals in Sediments of the Port Jackson Estuary, Australia. *The Science of the Total Environment*, 227: 123-138.
- Boran M., Altınok I., 2010. A Review of Heavy Metals in Water, Sediment and Living Organisms in the Black Sea. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 10 (4).
- Bourg A.C.M., Loch, J.P.G., 1995. Mobilization of Heavy Metals as Affected by pH and Redox Conditions. In: Salomons, W. ve Stigliani, W., Eds. *Biogeodynamics Of Pollutants in Soils and Sediments*. Springer, Berlin Heidelberg. 87-102.
- Braathen N.A., 2011. Environmental Impacts of International Shipping, *OECD*, Washington. 1-141.
- Bradl, H., 2005. Sources and Origins of Heavy Metals. In: Salomons, W., Ed. *Heavy Metals in the Environment*. Academic Press, Berlin Heidelberg. 87-102.

- Braga A. L., Saldiva P. H., Pereira L. A., Menezes J. J., Conceição G. M., Lin C. A., Zanobetti A., Schwartz J., Dockery D. W., 2001. Health Effects of Air Pollution Exposure on Children and Adolescents in São Paulo, Brazil. *Pediatric Pulmonology*, 31 (2): 106-113.
- Brown J. N., Peake B. M., 2006. Sources of Heavy Metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Stormwater Runoff. *Science of the Total Environment*, 359 (1): 145-155.
- Brunekreef B., Holgate S. T., 2002. Air Pollution and Health. *The Lancet*, 360 (9341): 1233-1242.
- Bryan G. W., 1971. The Effects of Heavy Metals (Other Than Mercury) on Marine and Estuarine Organisms. *Proceedings of the Royal Society of London B: Biological Sciences*, 177 (1048): 389-410.
- Buruaem L. M., Hortellani M. A., Sarkis J. E., Costa-Lotufó L. V., Abessa D. M., 2012. Contamination of Port Zone Sediments by Metals from Large Marine Ecosystems of Brazil. *Marine pollution bulletin*, 64 (3): 479-488.
- Buruiana D., (2015). *Development of Waste Management Systems in an Integrated Shipyard*. [http://www.fim.usv.ro/conf\\_1/tehnomusjournal/pagini/journal2011/files/23.pdf](http://www.fim.usv.ro/conf_1/tehnomusjournal/pagini/journal2011/files/23.pdf)
- Calmano W., Hong J., Förstner, U., 1993. Binding and Mobilization of Heavy Metals in Contaminated Sediments Affected by pH and Redox Potential. *Wat. Sci. Tech.* 28(8-9): 223-235.
- Caplat C., Texier H., Barillier D., Lelievre C., 2005. Heavy Metals Mobility in Harbour Contaminated Sediments: The Case of Port-en-Bessin. *Marine Pollution Bulletin*, 50(5): 504-511.
- Carnelo L. G. L., de Miguez S. R., Marbán L., 1997. Heavy Metals Input with Phosphate Fertilizers Used in Argentina. *Science of the Total Environment*, 204 (3): 245-250.
- Castner H. R., Null C. L., 1998. Chromium, Nickel and Manganese in Shipyard Welding Fumes. *Welding Journal-New York*, 77: 223.
- Catsiki V. A., Florou H., 2006. Study on the Behavior of the Heavy Metals Cu, Cr, Ni, Zn, Fe, Mn and 137 Cs in an Estuarine Ecosystem Using *Mytilus Galloprovincialis* as a Bioindicator Species: the Case of Thermaikos Gulf, Greece. *Journal of Environmental Radioactivity*, 86 (1): 31-44.
- Censi P., Spoto S. E., Saiano F., Sprovieri M., Mazzola S., Nardone G., Di Geronimo S.I., Punturo R., Ottonello D., 2006. Heavy Metals in Coastal Water Systems. A Case Study From the Northwestern Gulf of Thailand. *Chemosphere*, 64 (7): 1167-1176.

- Chakraborty R., Zaman S., Mukhopadhyay N., Banerjee K., Mitra A., 2009. Seasonal Variation of Zn, Cu and Pb in the Estuarine Stretch of West Bengal. *Indian Journal of Marine Sciences*, 38 (1): 104.
- Chambers L. D., Stokes K. R., Walsh F. C., Wood R. J., 2006. Modern Approaches to Marine Antifouling Coatings. *Surface and Coatings Technology*, 201 (6): 3642-3652.
- Champ M. A., 2003. Economic and Environmental Impacts on Ports and Harbors from the Convention to Ban Harmful Marine Anti-Fouling Systems. *Marine Pollution Bulletin*, 46 (8): 935-940.
- Charter R. A., Tabatabai M. A., Schafer J. W., 1993. Metal Contents of Fertilizers Marketed in Iowa 1. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 24 (9-10): 961-972.
- Chen Y. C., Chen M. H., 2001. Heavy Metal Concentrations in Nine Species of Fishes Caught in Coastal Waters off Ann-Ping, SW Taiwan. *Journal of Food and Drug Analysis*, 9 (2): 107-114.
- Chen C., Kao C., Chen C., Dong C., 2007. Distribution and Accumulation of Heavy Metals in the Sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Chemosphere*, 66: 1431-1440.
- Chen S. Y., Lin J. G., 2001. Bioleaching of heavy metals from sediment: significance of pH. *Chemosphere*, 44(5): 1093-1102.
- 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.
- Corbett J. J., Koehler H. W., 2003. Updated Emissions from Ocean Shipping. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012), 108(D20).
- Csuros M., Csuros C., 2002. Sample Preparation for Metal Analysis, Environmental Sampling and Analysis for Metals, *CRC Press*, London. 227-248.
- Cuong D. T., Karuppiah S., Obbard J. P., 2008. Distribution of Heavy Metals in the Dissolved and Suspended Phase of the Sea-Surface Microlayer, Seawater Column and in Sediments of Singapore's Coastal Environment. *Environmental Monitoring and Assessment*, 138 (1): 255-272.
- Çevik U., Damla N., Kobya A. I., Bulut V. N., Duran C., Dalgic G., Bozacı R., 2008. Assessment of Metal Element Concentrations in Mussel (*M. Galloprovincialis*) in Eastern Black Sea, Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 160 (2): 396-401.

- Dafforn K. A., Lewis J. A., Johnston E. L., 2011. Antifouling Strategies: History and Regulation, Ecological Impacts and Mitigation. *Marine Pollution Bulletin*, 62 (3): 453-465.
- Das K., Holsbeek L., Browning J., Siebert U., Birkun A., Bouquegneau J. M., 2004. Trace Metal and Stable Isotope Measurements ( $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$ ) in the Harbour Porpoise *Phocoena Phocoena Relicta* from the Black Sea. *Environmental Pollution*, 131 (2): 197-204.
- Daş Y.K., Aksoy A., Baskaya R., Duyar H.A., Guvenc D., Boz V., 2009. Heavy Metal Levels of Some Marine Organisms Collected in Samsun and Sinop Coasts of Black Sea, in Turkey. *Journal of Animal and Veterinary Advances*, 8 (3): 496-499.
- Davis A. P., Shokouhian M., Ni S., 2001. Loading Estimates of Lead, Copper, Cadmium, and Zinc in Urban Runoff from Specific Sources. *Chemosphere*, 44 (5): 997-1009.
- Doğaner S., 1991. İstanbul Limanı: Kuruluş, Gelişim ve İşlevleri. *İstanbul Üniversitesi Deniz Bilimleri ve Coğrafya Enstitüsü Bülten*, 8:115-144.
- Duyck, C., Miekeley, N., da Silveira, C. L. P., Aucelio, R. Q., Campos, R. C., Grinberg, P., Brandao, G. P., 2007. The Determination of Trace Elements in Crude Oil and Its Heavy Fractions by Atomic Spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62 (9): 939-951.
- Efe E., Bek Y., Şahin M., 2000. SPSS'te Çözümleri ile İstatistik Yöntemler II, Kahramanmaraş Sütçüimam Üniversitesi Rektörlüğü, BAUM, Kahramanmaraş, 4-57.
- Eggleton J., Thomas K. V., 2004. A Review of Factors Affecting the Release and Bioavailability of Contaminants During Sediment Disturbance Events. *Environment International*, 30(7): 973-980.
- El-Fadel M., Findikakis A. N., ve Leckie J. O., 1997. Environmental Impacts of Solid Waste Landfilling. *Journal of Environmental Management*, 50 (1): 1-25.
- Ergül H. A., Topcuoğlu S., Ölmez E., Kırbaşoğlu Ç., 2008. Heavy Metals in Sinking Particles and Bottom Sediments from the Eastern Turkish Coast of the Black Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 78 (2): 396-402.
- Ergül H. A., Varol T., Ay Ü., 2013. Investigation of Heavy Metal Pollutants at Various Depths in the Gulf of İzmit. *Marine Pollution Bulletin*, 73 (1): 389-393.
- Eyring V., Köhler H. W., Van Aardenne J., Lauer A., 2005. Emissions from International Shipping: 1. The Last 50 years. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012), 110 (D17).
- Fajković H., Prohić E., Abramović D., 2013. Contamination of Seabed Sediments Around a Shipyard in the Adriatic Sea (Ugljan Island). *Geologia Croatica*, 66 (1): 77-82.

- Fernandez-Turiel J. L., De Carvalho W., Cabañas M., Querol X., Lopez-Soler A., 1994. Mobility of Heavy Metals from Coal Fly Ash. *Environmental Geology*, 23 (4): 264-270.
- Foster I. D. L., Charlesworth S. M., 1996. Heavy Metals in the Hydrological Cycle: Trends and Explanation. *Hydrological Processes*, 10(2): 227-261.
- Goh B. P. L., Chou L. M., 1997. Heavy Metal Levels in Marine Sediments of Singapore. *Environmental Monitoring and Assessment*, 44 (1-3): 67-80.
- Govindasamy C., Azariah J., 1999. Seasonal Variation of Heavy Metals in Coastal Water of the Coromandel Coast, Bay of Bengal, India. *Indian Journal of Marine Sciences*, 28 (3): 249-256.
- Göbel P., Dierkes C., Coldewey W. G., 2007. Storm Water Runoff Concentration Matrix for Urban Areas. *Journal of Contaminant Hydrology*, 91 (1): 26-42.
- Guerra-García J. M., García-Gómez J. C., 2005. Assessing Pollution Levels in Sediments of a Harbour with Two Opposing Entrances. Environmental Implications. *Journal of Environmental Management*, 77 (1): 1-11.
- Guevara-Riba A., Sahuquillo A., Rubio R., Rauret G., 2004. Assessment of Metal Mobility in Dredged Harbour Sediments from Barcelona, Spain. *Science of the Total Environment*, 321: 241-255.
- Guieu C., Chester R., Nimmo M., Martin J. M., Guerzoni S., Nicolas E., Mateu J., Keyse S., 1997. Atmospheric Input of Dissolved and Particulate Metals to the Northwestern Mediterranean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 44 (3): 655-674
- Guo T., DeLaune R. D., Patrick W. H., 1997. The Influence of Sediment Redox Chemistry on Chemically Active Forms of Arsenic, Cadmium, Chromium, and Zinc in Estuarine Sediment. *Environment International*, 23(3): 305-316.
- Güven K. C., Okuş E., Topcuoğlu S., Esen N., Küçükcezzar R., Seddigh E., Kut D., 1998. Heavy Metal Accumulation in Algae and Sediments of the Black Sea Coast of Turkey. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 67 (3-4): 435-440.
- Hamed M. A., Emara A. M., 2006. Marine Molluscs as Biomonitors for Heavy Metal Levels in the Gulf of Suez, Red Sea. *Journal of Marine Systems*, 60 (3): 220-234.
- Hasan A. B., Kabir S., Reza A. S., Zaman M. N., Ahsan M. A., Akbor M. A., Rashid M. M., 2013. Trace Metals Pollution in Seawater and Groundwater in the Ship Breaking Area of Sitakund Upazilla, Chittagong, Bangladesh. *Marine Pollution Bulletin*, 71 (1): 317-324.

- Harada M., 1995. Minamata Disease: Methylmercury Poisoning in Japan Caused by Environmental Pollution. *Critical Reviews in Toxicology*, 25 (1): 1-24.
- Huang S. S., Liao Q. L., Hua M., Wu X. M., Bi K. S., Yan C. Y., Chen B., Zhang X. Y., 2007. Survey of Heavy Metal Pollution and Assessment of Agricultural Soil in Yangzhong District, Jiangsu Province, China. *Chemosphere*, 67 (11): 2148-2155.
- Irvine I., Birch G. F., 1998. Distribution of Heavy Metals in Surficial Sediments of Port Jackson, Sydney, New South Wales. *Australian Journal of Earth Sciences*, 45 (2): 297-304.
- Isakson J., Persson T. A., Lindgren E. S., 2001. Identification and Assessment of Ship Emissions and Their Effects in the Harbour of Göteborg, Sweden. *Atmospheric Environment*, 35 (21): 3659-3666.
- Ito S., Yokoyama T., Asakura K., 2006. Emissions of Mercury and Other Trace Elements from Coal-Fired Power Plants in Japan. *Science of the Total Environment*, 368 (1): 397-402.
- Jensen D. L., Christensen T. H., 1999. Colloidal and Dissolved Metals in Leachates from four Danish Landfills. *Water Research*, 33 (9): 2139-2147.
- Jensen D. L., Ledin A., ve Christensen T. H., 1999. Speciation of Heavy Metals in Landfill-Leachate Polluted Groundwater. *Water Research*, 33 (11): 2642-2650.
- Jickells T., 1995. Atmospheric Inputs of Metals and Nutrients to the Oceans: Their Magnitude and Effects. *Marine Chemistry*, 48 (3): 199-214.
- Jorgensen B.B., Böttcher M.E., Lüschen H., Neretin L.N., Volkov I.I., 2004. Anaerobic Methane Oxidation and a Deep H<sub>2</sub>S Sink Generate Isotopically Heavy Sulfides in Black Sea Sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68 (9): 2095-2118.
- Junninen H., Mønster J., Rey M., Cancelinha J., Douglas K., Duane M., Forcina V., Müller A., Lagler F., Marelli L., Borowiak A., Niedzialek J., Paradiz B., Mira-Salama D., Jimenez J., Hansen U., Astorga C., Stanczyk K., Viana M., Querol X., Duvall R. M., Norris G. A., Tsakovski S., Wahlin P., Horak J., Larsen B. R., 2009. Quantifying the Impact of Residential Heating on the Urban Air Quality in a Typical European Coal Combustion Region. *Environmental Science and Technology*, 43 (20): 7964-7970.
- Järup L., 2003. Hazards of Heavy Metal Contamination. *British Medical Bulletin*, 68 (1): 167-182.
- Kamaruzzaman B.Y., Willison K. Y. S., Ong M. C., 2006. The Concentration of Manganese, Copper, Zinc, Lead and Thorium in Sediments of Paka Estuary, Terengganu, Malaysia. *Pertanika Journal of Science ve Technology*, 14 (1-2): 53-61.



- Kampa M., Castanas E., 2008. Human Health Effects of Air Pollution. *Environmental Pollution*, 151 (2): 362-367.
- Kar D., Sur P., Mandai S. K., Saha T., Kole R. K., 2008. Assessment of Heavy Metal Pollution in Surface Water. *International Journal of Environmental Science ve Technology*, 5 (1): 119-124.
- Karadeniz V., 2010. Mansap Limanlarına Bir Örnek: Bartın Limanı. *Journal of International Social Research*, 3 (12).
- Kasassi A., Rakimbei P., Karagiannidis A., Zabaniotou A., Tsiouvaras K., Nastis A., Tzafeiropoulou K., 2008. Soil Contamination by Heavy Metals: Measurements from a Closed Unlined Landfill. *Bioresource Technology*, 99 (18): 8578-8584.
- Kesavan K., Murugan A., Venkatesan V., Kumar V., 2013. Heavy Metal Accumulation in Molluscs and Sediment from Uppanar Estuary, Southeast Coast of India. *Thalassas*, 29 (2): 15-21.
- Kjeldsen P., Barlaz M. A., Rooker A. P., Baun A., Ledin A., Christensen T. H., 2002. Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: a Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 32 (4): 297-336.
- Konstantinou I. K., Albanis T. A., 2004. Worldwide Occurrence and Effects of Antifouling Paint Booster Biocides in the Aquatic Environment: a Review. *Environment International*, 30 (2): 235-248.
- Kulikowska D., Klimiuk E., 2008. The Effect of Landfill Age on Municipal Leachate Composition. *Bioresource Technology*, 99 (13): 5981-5985.
- Küçük O., 2012. Uluslararası Lojistik. *Detay Yayıncılık No: 477*, Ankara. 26-28.
- Küçüksezgin F., Uluturhan E., Batkı H., 2008. Distribution of Heavy Metals in Water, Particulate Matter and Sediments of Gediz River (Eastern Aegean). *Environmental Monitoring and Assessment*, 141 (1-3): 213-225.
- Künzli N., Kaiser R., Medina S., Studnicka M., Chanel O., Filliger P., Herry M., Horak Jr F., Puybonnieux-Textier V., Quenel P., Schneider J., Seethaler R., Vergnaud J-C., Sommer H., 2000. Public-Health Impact of Outdoor and Traffic-Related Air Pollution: a European Assessment. *The Lancet*, 356 (9232): 795-801.
- Leal M. F., Vasconcelos M. T., Sousa-Pinto I., Cabral J. P., 1997. Biomonitoring with Benthic Macroalgae and Direct Assay of Heavy Metals in Seawater of the Oporto Coast (Northwest Portugal). *Marine Pollution Bulletin*, 34 (12): 1006-1015.
- Legret M., Pagotto C., 1999. Evaluation of Pollutant Loadings in the Runoff Waters from a Major Rural Highway. *Science of the Total Environment*, 235 (1): 143-150.

- Li S., Zhang Q., 2010. Risk Assessment and Seasonal Variations of Dissolved Trace Elements and Heavy Metals in the Upper Han River, China. *Journal of Hazardous Materials*, 181 (1): 1051-1058.
- Liang L. N., He B., Jiang G. B., Chen D. Y., Yao Z. W., 2004. Evaluation of Mollusks as Biomonitoring to Investigate Heavy Metal Contaminations Along the Chinese Bohai Sea. *Science of the Total Environment*, 324 (1): 105-113.
- Lionetto M. G., Giordano M. E., Caricato R., Pascariello M. F., Marinosci L., Schettino T., 2001. Biomonitoring of Heavy Metal Contamination Along the Salento Coast (Italy) by Metallothionein Evaluation in *Mytilus Galloprovincialis* and *Mullus Barbatulus*. *Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems*, 11 (4): 305-310.
- Lough G. C., Schauer J. J., Park J. S., Shafer M. M., DeMinter J. T., Weinstein J. P., 2005. Emissions of Metals Associated With Motor Vehicle Roadways. *Environmental Science ve Technology*, 39 (3): 826-836.
- Machado W., Moscatelli M., Rezende L. G., Lacerda L. D., 2002. Mercury, Zinc, and Copper Accumulation in Mangrove Sediments Surrounding a Large Landfill in Southeast Brazil. *Environmental Pollution*, 120 (2): 455-461.
- McBride M. B., Spiers G., 2001. Trace Element Content of Selected Fertilizers and Dairy Manures as Determined by ICP-MS. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 32 (1-2): 139-156.
- McCready S., Birch G. F., Long E. R., 2006. Metallic and Organic Contaminants in Sediments of Sydney Harbour, Australia and Vicinity-a Chemical Dataset for Evaluating Sediment Quality Guidelines. *Environment International*, 32 (4): 455-465.
- Mendil D., Demirci Z., Tuzen M., Soylak M., 2010. Seasonal Investigation of Trace Element Contents in Commercially Valuable Fish Species from the Black sea, Turkey. *Food and Chemical Toxicology*, 48 (3): 865-870.
- Miao S., DeLaune R. D., Jugsujinda A., 2006. Influence of Sediment Redox Conditions on Release/Solubility of Metals and Nutrients in a Louisiana Mississippi River Deltaic Plain Freshwater Lake. *Science of the Total Environment*, 371(1): 334-343.
- Micó C., Recatalá L., Peris M., Sánchez J., 2006. Assessing Heavy Metal Sources in Agricultural Soils of an European Mediterranean Area by Multivariate Analysis. *Chemosphere*, 65 (5): 863-872.
- Modaihsh A. S., Al-Swailem M. S., Mahjoub M. O., 2004. Heavy Metal Contents of Commercial Inorganic Fertilizer Used in the Kingdom of Saudi Arabia. *Agricultural and Marine Sciences*. 9(1): 21-25.

- Moldanová J., Fridell E., Popovicheva O., Demirdjian B., Tishkova V., Faccinnetto A., Focsa C., 2009. Characterisation of Particulate Matter and Gaseous Emissions from a Large Ship Diesel Engine. *Atmospheric Environment*, 43 (16): 2632-2641.
- Mor S., Ravindra K., Dahiya R. P., Chandra A., 2006. Leachate Characterization and Assessment of Groundwater Pollution Near Municipal Solid Waste Landfill Site. *Environmental Monitoring and Assessment*, 118 (1-3): 435-456.
- Morris A. W., 1974. Seasonal Variation of Dissolved Metals in Inshore Waters of the Menai Straits. *Marine Pollution Bulletin*, 5 (4): 54-59.
- Morrisey D. J., Underwood A. J., Stark J. S., Howitt L., 1994. Temporal Variation in Concentrations of Heavy Metals in Marine Sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 38 (3): 271-282.
- Mortvedt J. J., 1995. Heavy Metal Contaminants in Inorganic and Organic Fertilizers. *Fertilizer Research*, 43 (1-3): 55-61.
- Muniz P., Danulat E., Yannicelli B., Garcia-Alonso J., Medina G., Bicego M.C., 2004. Assessment of Contamination by Heavy Metals and Petroleum Hydrocarbons in Sediments of Montevideo Harbor (Uruguay). *Environment International*, 29: 1019-1028.
- Muñoz-Barbosa A., Huerta-Diaz M. A., 2013. Trace Metal Enrichments in Nearshore Sediments and Accumulation in Mussels (*Modiolus Capax*) Along the Eastern Coast of Baja California, Mexico: Environmental Status in 1995. *Marine Pollution Bulletin*, 77 (1): 71-81.
- Negri, A. P., Smith, L. D., Webster, N. S., Heyward, A. J. 2002. Understanding Ship-Grounding Impacts on a Coral Reef: Potential Effects of Anti-Foulant Paint Contamination on Coral Recruitment. *Marine Pollution Bulletin*, 44 (2): 111-117.
- Nguyen H. L., Leermakers M., Osán J., Török S., Baeyens W., 2005. Heavy Metals in Lake Balaton: Water Column, Suspended Matter, Sediment and Biota. *Science of the Total Environment*, 340(1): 213-230.
- Ninomiya, Y., Zhang, L., Sato, A., Dong, Z. 2004. Influence of Coal Particle Size on Particulate Matter Emission and Its Chemical Species Produced During Coal Combustion. *Fuel Processing Technology*, 85 (8): 1065-1088.
- Nisbet, C., Terzi, G., Pilgir, O., Sarac, N. 2010. Determination of Heavy Metal Levels in Fish Samples Collected from the Middle Black Sea. *Kafkas Univ Vet Fak Derg*, 16 (1): 119-125.
- Ntziachristos, L., Ning, Z., Geller, M. D., Sheesley, R. J., Schauer, J. J., Sioutas, C. 2007. Fine, Ultrafine and Nanoparticle Trace Element Compositions Near a Major Freeway

- with a High Heavy-Duty Diesel Fraction. *Atmospheric Environment*, 41(27): 5684-5696.
- Ny, M. T., Lee, B. K. 2011. Size Distribution of Airborne Particulate Matter and Associated Metallic Elements in an Urban Area of an Industrial City in Korea. *Aerosol and Air Quality Research*, 11(6): 643-653.
- OECD, 2010. *Environmental and Climate Change Issues in the Shipbuilding Industry*. From <http://www.oecd.org/sti/ind/46370308.pdf>
- Ogundiran O. O., Afolabi T. A., 2008. Assessment of the Physicochemical Parameters and Heavy Metals Toxicity of Leachates from Municipal Solid Waste Open Dumpsite. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 5 (2): 243-250.
- Olsson P., Kling P., Hogstrand C., 1998. Mechanisms of Heavy Metal Accumulation and Toxicity in Fish. In: Metal Metabolism in Aquatic Environments (Eds: Langston, W.J., Bebianno, M.J.), *Chapman ve Hall*, London. 321-339.
- Omae I., 2003. Organotin Antifouling Paints and Their Alternatives. *Applied Organometallic Chemistry*, 17 (2): 81-105.
- Orescanin V., Lovrencic I., Mikelic L., Barisic D., Matasin Z., Lulic S., Pezelj D., 2006. Biomonitoring of Heavy Metals and Arsenic on the East Coast of the Middle Adriatic Sea Using *Mytilus galloprovincialis*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 245 (2): 495-500.
- Orescanin V., Kollar R., Nad K., 2011. The Application of the Ozonation/ Electrocoagulation Treatment Process of the Boat Pressure Washing Wastewater. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 46 (12): 1338-1345.
- Owen R. B., Sandhu N., 2000. Heavy Metal Accumulation and Anthropogenic Impacts on Tolo Harbour, Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin*, 40 (2): 174-180.
- Ozaki H., Watanabe I., Kuno K., 2004. Investigation of the Heavy Metal Sources in Relation to Automobiles. *Water, Air, and Soil Pollution*, 157 (1-4): 209-223.
- Özmen H., Külahçı F., Çukurovalı A., Doğru M., 2004. Concentrations of Heavy Metal and Radioactivity in Surface Water and Sediment of Hazar Lake (Elazig, Turkey). *Chemosphere*, 55 (3): 401-408.
- Paetzel M., Nes G., Leifsen L., Schrader H., 2003. Sediment Pollution in the Vågen, Bergen Harbour, Norway. *Environmental Geology*, 43 (4): 476-483.
- Papaioannou D., 2003. Environmental Implications, Related to the Shipbuilding and Ship Repairing Activity in Greece. *Pomorski Zbornik*, 41 (1): 241-252.

- Parker T., Dottridge J., Kelly S., 2002. Investigation of the Composition and Emissions of Trace Components in Landfill Gas. *Environment Agency, RveD Technical Report*, 1-438.
- Parks R., Donnier-Marechal M., Frickers P. E., Turner A., ve Readman J. W., 2010. Antifouling Biocides in Discarded Marine Paint Particles. *Marine Pollution Bulletin*, 60 (8): 1226-1230.
- Pereira J. S., Moraes D. P., Antes F. G., Diehl L. O., Santos M. F., Guimarães R. C., Fonseca T. C., Dressler V. L., Flores É. M., 2010. Determination of Metals and Metalloids in Light and Heavy Crude Oil by ICP-MS After Digestion by Microwave-Induced Combustion. *Microchemical Journal*, 96 (1): 4-11.
- Pertsemli E. Voutsas D., 2007. Distribution of Heavy Metals in Lakes Doirani and Kerkini, Northern Greece. *Journal of Hazardous Materials*, 148 (3): 529-537.
- Pope III C. A., Burnett R. T., Thun M. J., Calle E. E., Krewski D., Ito K., Thurston G. D., 2002. Lung Cancer, Cardiopulmonary Mortality, and Long-Term Exposure to Fine Particulate Air Pollution. *Jama*, 287 (9): 1132-1141.
- Pope III C. A., Dockery, D. W., 1992. Acute Health Effects of PM10 Pollution on Symptomatic and Asymptomatic Children. *American Review of Respiratory Disease*, 145 (5): 1123-1128.
- Puente X., Villares R., Carral E., Carballeira A., 1996. Nacreous Shell of *Mytilus Galloprovincialis* as a Biomonitor of Heavy Metal Pollution in Galiza (NW Spain). *Science of the Total Environment*, 183 (3): 205-211.
- Qiao Y. M., Huang C. J., 2009. A Study on Concentration and Distribution Characteristics of Heavy Metals in Surface Sediment of the Shantou Estuary in China [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 1: 014.
- Qiao Y., Pan H., Yang Y., Gu J., Zhao J., 2013. Distribution and Accumulation of Heavy Metals in Surface Sediments from a Subtropical Bay Affected by the Special Economic Zone, China. *Water Science and Technology*, 67 (9): 2009-2016.
- Querol X., Fernández-Turiel J., Lopez-Soler A., 1995. Trace Elements in Coal and Their Behaviour During Combustion in a Large Power Station. *Fuel*, 74 (3): 331-343.
- Rainbow P.S., 1995. Biomonitoring of Heavy Metal Availability in the Marine Environment. *Marine Pollution Bulletin*, 4: 183-192.
- Rainbow P. S., 1997. Trace Metal Accumulation in Marine Invertebrates: Marine Biology Or Marine Chemistry?. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 77(01): 195-210.

- Rao K. V., Rao N. S., 1997. Composition of Dredged Spoils of Indian Harbours: Part I— Heavy Metals. *Science of the Total Environment*, 207 (1): 13-19.
- Reddy M. S., Basha S., Kumar V. S., Joshi H. V., Ramachandraiah G., 2004. Distribution, Enrichment and Accumulation of Heavy Metals in Coastal Sediments of Alang–Sosiya Ship Scrapping Yard, India. *Marine Pollution Bulletin*, 48 (11): 1055-1059.
- Reddy M. S., Basha S., Joshi H. V., Ramachandraiah G., 2005. Seasonal Distribution and Contamination Levels of Total PHCs, PAHs and Heavy Metals in Coastal Waters of the Alang–Sosiya Ship Scrapping Yard, Gulf of Cambay, India. *Chemosphere*, 61 (11): 1587-1593.
- Regoli F., Principato G., 1995. Glutathione, Glutathione-Dependent and Antioxidant Enzymes in Mussel, *Mytilus Galloprovincialis*, Exposed to Metals Under Field and Laboratory Conditions: Implications for the Use of Biochemical Biomarkers. *Aquatic Toxicology*, 31 (2): 143-164.
- Regoli F., 1998. Trace Metals and Antioxidant Enzymes in Gills and Digestive Gland of the Mediterranean Mussel *Mytilus Galloprovincialis*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 34 (1): 48-63.
- Reinhart D. R., 1993. A Review of Recent Studies on the Sources of Hazardous Compounds Emitted from Solid Waste Landfills: a US Experience. *Waste Management ve Research*, 11 (3): 257-268.
- Rios-Arana J. V., Walsh E. J., Gardea-Torresdey J. L., 2004. Assessment of Arsenic and Heavy Metal Concentrations in Water and Sediments of the Rio Grande at El Paso–Juarez Metroplex Region. *Environment International*, 29 (7): 957-971.
- Romeo M., Siau Y., Sidoumou Z., Gnassia-Barelli M., 2009. Heavy Metal Distribution in Different Fish Species from the Mauritania Coast. *The Science of the Total Environment*, 232: 169-175.
- Roth I., Hornung H., 1977. Heavy Metal Concentrations in Water, Sediments, and Fish from Mediterranean Coastal Area, Israel. *Environmental Science and Technology*, 11 (3): 265-269.
- Ruilian Y. U., Xing Y. U. A. N., Yuanhui Z. H. A. O., Gongren H. U., Xianglin T. U., 2008. Heavy Metal Pollution in Intertidal Sediments from Quanzhou Bay, China. *Journal of Environmental Sciences*, 20 (6): 664-669.
- Sakellari A., Karavoltsos S., Theodorou D., Dassenakis M., Scoullou M., 2013. Bioaccumulation of Metals (Cd, Cu, Zn) by the Marine Bivalves *M. Galloprovincialis*, *P. Radiata*, *V. Verrucosa* and *C. Chione* in Mediterranean Coastal

- Microenvironments: Association with Metal Bioavailability. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185 (4): 3383-3395.
- Sankar R., Ramkumar L., Rajkumar M., Sun J., Ananthan G., 2010. Seasonal Variations in Physico-Chemical Parameters and Heavy Metals in Water and Sediments of Uppanar Estuary, Nagapattinam, India. *Journal of Environmental Biology*, 31(5): 681-686.
- Sanudo-Wilhelmy S. A., Olsen K. A., Scelfo J. M., Foster T. D., Flegal A. R., 2002. Trace Metal Distributions off the Antarctic Peninsula in the Weddell Sea. *Marine Chemistry*, 77 (2): 157-170.
- Sarı E., Unlu S., Apak R., Balci, N., Koldemir B., 2014. Distribution and Contamination of Heavy Metals in the Surface Sediments of Ambarlı Port Area (Istanbul, Turkey). *Ekoloji*, 23 (90): 1-9.
- Sánchez-Chardi A., Peñarroja-Matutano C., Ribeiro C. A. O., Nadal J., 2007. Bioaccumulation of Metals and Effects of a Landfill in Small Mammals. Part II. The Wood Mouse. *Apodemus Sylvaticus*. *Chemosphere*, 70 (1): 101-109.
- Secieru D., Secieru A., 2002. Heavy Metal Enrichment of Man-made Origin of Superficial Sediment on the Continental Shelf of the North-western Black Sea, Estuarine. *Coastal and Shelf Science*, 54: 513-526.
- Seaton A., Godden D., MacNee W., Donaldson K., 1995. Particulate Air Pollution and Acute Health Effects. *The Lancet*, 345 (8943): 176-178.
- Shulkin V.M., Kavun V.I.A., 1995. The Use of Marine Bivalves in Heavy Metal Monitoring Near Vladivostok, Russia. *Marine Pollution Bulletin*, 31: 330-333, (1995).
- Simkiss K., 1998. Mechanisms of Metal Uptake. In: Metal Metabolism in Aquatic Environments (Eds: Langston, W.J., Bebianno, M.J.). *Chapman ve Hall*, London. 1-18.
- Singh N., Turner, A., 2009. Trace Metals in Antifouling Paint Particles and Their Heterogeneous Contamination of Coastal Sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 58 (4): 559-564.
- Srinivasan M., Swain G. W., 2007. Managing the Use of Copper-Based Antifouling Paints. *Environmental Management*, 39 (3): 423-441.
- Sivaperumal P., Sankar T. V., Nair P. V., 2007. Heavy Metal Concentrations in Fish, Shellfish and Fish Products from Internal Markets Of India vis-a-vis International Standards. *Food chemistry*, 102(3): 612-620.

- Sivaperumal P., Sankar T.V., Viswanathan Nair P.G., 2009. Heavy Metal Concentrations in Fish, Shellfish and Fish Products from Internal Markets of India vis-a-vis International Standards. *Food Chemistry*, 102: 612-620.
- Slack R. J., Gronow J. R., Voulvoulis N., 2005. Household Hazardous Waste in Municipal Landfills: Contaminants in Leachate. *Science of the Total Environment*, 337 (1): 119-137.
- Soliman Z.I., 2006. A Study of Heavy Metals Pollution in Some Aquatic Organisms in Suez Canal in Port-Said Harbour. *Journal of Applied Sciences Research*, 2 (10): 657-663.
- Song Y. C., Woo J. H., Park S. H., Kim I. S., 2005. A Study on the Treatment of Antifouling Paint Waste from Shipyard. *Marine Pollution Bulletin*, 51 (8): 1048-1053.
- Soto-Jimenez M.F., Peaz-Osuna F., 2001. Distribution and Normalization of Heavy Metal Concentrations in Mangrove and Lagoonal Sediments from Mazatlan Harbor (SE Gulf of California), Estuarine. *Coastal and Shelf Science*, 53: 259-274.
- Stigter J. B., De Haan H. P. M., Guicherit R., Dekkers C. P. A., Daane M. L., 2000. Determination of Cadmium, Zinc, Copper, Chromium and Arsenic in Crude Oil Cargoes. *Environmental Pollution*, 107 (3): 451-464.
- Stopford M., 2009. *Maritime Economics* (3rd ed.). Routledge Taylor & Francis Group, London. 815p.
- Storelli M. M., Marcotrigiano G.O., 2001. Heavy Metal Monitoring in Fish, Bivalve Molluscs, Water, and Sediments from Varano Lagoon, Italy. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 66: 365-370.
- Sur M., Sur H.İ., Apak R., Erçağ E., 2012. The Pollution Status of Bottom Surface Sediments Along the Turkish Coast of the Black Sea. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 12: 453-460.
- Şengel S., 2012. Lojistik İşletmelerde Performans Değerlemede Lojistik Raşyoların Önemi ve Bir Araştırma, *Detay Yayıncılık No: 473*, Ankara. 34-35.
- Tanner P. A., Leong L. S., Pan S. M., 2000. Contamination of Heavy Metals in Marine Sediment Cores from Victoria Harbour, Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin*, 40 (9): 769-779.
- Tewari A., Joshi H. V., Trivedi R. H., Sravankumar V. G., Raghunathan C., Khambhaty Y., Kotiwar O. S., Mandal S. K., 2001. The Effect of Ship Scrapping Industry and Its Associated Wastes on the Biomass Production and Biodiversity of Biota in situ Condition at Alang. *Marine Pollution Bulletin*, 42 (6): 461-468.



- Tomaszewska M., Orecki A., Karakulski K. 2005. Treatment of Bilge Water Using a Combination of Ultrafiltration and Reverse Osmosis. *Desalination*, 185(1): 203-212.
- Topçuoğlu S., Kırbaçoğlu Ç., Güngör N., 2002. Heavy Metals in Organisms and Sediments from Turkish Coast of the Black Sea, 1997–1998. *Environment International*, 27 (7): 521-526.
- Turan İ., 2012. *SPSS Analiz Menüsü*. <http://www.doguc.com/spssmenu.pdf>
- Turner A., 2010. Marine Pollution from Antifouling Paint Particles. *Marine Pollution Bulletin*, 60 (2): 159-171.
- Türkmen M., Türkmen A., Tepe Y., 2008a. Metal Contaminations in Five Fish Species from Black, Marmara, Aegean and Mediterranean Seas, Turkey. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 53 (1): 1424-1428.
- Türkmen M., Türkmen A., Tepe Y., Ateş A., Gökkuş K., 2008b. Determination of Metal Contaminations in Sea Foods from Marmara, Aegean and Mediterranean Seas: Twelve Fish Species. *Food Chemistry*, 108: 794-800.
- Tüzen M., 2003. Determination of Heavy Metals in Fish Samples of the Middle Black Sea (Turkey) by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Food Chemistry*, 80 (1): 119-123.
- Tüzen M., Verep B., Ogretmen A. O., Soylak M., 2009. Trace Element Content in Marine Algae Species from the Black Sea, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 151 (1-4): 363-368.
- Uluözlü O.D., Tüzen M., Mendil D., Soylak M., 2007. Trace Metals Content in Nine Species of Fish from the Black and Aegean Seas, Turkey. *Food Chemistry*, 104: 835-840.
- Ünsal M., 2001. Lead Pollution and Its Sources Along the Turkish Coast of the Black Sea. *Mediterranean Marine Science*, 2 (2): 33-44.
- Valavanidis A., Vlachogianni T., 2010. Metal Pollution in Ecosystems. Ecotoxicology Studies and Risk Assessment in the Marine Environment. Science Advances on Environment. *Toxicology and Ecotoxicology Issues*, 14.
- Vejahati F., Xu Z., Gupta R., 2010. Trace Elements in Coal: Associations with Coal and Minerals and Their Behavior During Coal Utilization—A Review. *Fuel*, 89 (4): 904-911.
- Viarengo A., 1985. Biochemical Effects of Trace Metals. *Marine Pollution Bulletin*, 16 (4): 153-158.
- Villares R., Puente X., Carballeira A., 2002. Seasonal Variation and Background Levels of Heavy Metals in Two Green Seaweeds. *Environmental Pollution*, 119 (1): 79-90.

- Wan L., Wang N., Li Q., Sun B., Zhou Z., Xue K., Ma Z., Tian J., Song L., 2008. Distribution of Dissolved Metals in Seawater Of Jinzhou Bay, China. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27 (1): 43-48.
- Wang Y. F., Huang K. L., Li C. T., Mi H. H., Luo J. H., Tsai P. J., 2003. Emissions of Fuel Metals Content from a Diesel Vehicle Engine. *Atmospheric Environment*, 37 (33): 4637-4643.
- Wang Z. H., Feng J., Jiang T., Gu Y. G., 2013. Assessment of Metal Contamination in Surface Sediments from Zhelin Bay, the South China Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 76 (1): 383-388.
- Warnken J., Byrnes T., 2008. Impacts of Tourboats in Marine Environments. In: Buckley, R. Ed. *Environmental Impacts of Ecotourism*. CABI Publishing, Australia. 99-125.
- Wei B., Yang L., 2010. A Review of Heavy Metal Contaminations in Urban Soils, Urban Road Dusts and Agricultural Soils from China. *Microchemical Journal*, 94 (2): 99-107.
- White S. L., Rainbow P. S., 1985. On the Metabolic Requirements for Copper and Zinc in Molluscs and Crustaceans. *Marine Environmental Research*, 16 (3): 215-229.
- Woitke P., Wellnitz J., Helm D., Kube P., Lepom P., Litheraty P., 2003. Analysis and Assessment of Heavy Metal Pollution in Suspended Solids and Sediments of the River Danube, *Chemosphere*, 51: 633-642.
- Wong C. S. C., Li X. D., Zhang G., Qi S. H., Peng X. Z., 2003. Atmospheric Deposition of Heavy Metals in the Pearl River Delta, China. *Atmospheric Environment*, 37 (6): 767-776.
- Wood C.M., 2012. An Introduction to Metals in Fish Physiology and Toxicology: Basic Principles. In: Farrel, A.P. ve Brauer, C.J., Eds. *Homeostasis and Toxicology of Essential Metals*. Academic Press, New York, London. 2-54.
- Wu S.M., Jong K., Lee Y.J., 2006. Relationships Among Metallothionein, Cadmium Accumulation, and Cadmium Tolerance in Three Species of Fish, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 76: 595-600.
- Xu M., Yan R., Zheng C., Qiao Y., Han J., Sheng C., 2004. Status of Trace Element Emission in a Coal Combustion Process: a Review. *Fuel Processing Technology*, 85 (2): 215-237.
- Yanful E. K., Quigley R. M., Nesbitt H. W., 1988. Heavy Metal Migration at a Landfill Site, Sarnia, Ontario, Canada-2: Metal Partitioning and Geotechnical Implications. *Applied Geochemistry*, 3 (6): 623-629.

- Yılğör S., Avcı M., 2015. *Fethiye Limanı Sedimentlerinde Ağır Metal Birikimleri*.  
[www.akuademi.net/USG/USG2004/SKCK/skck29.pdf](http://www.akuademi.net/USG/USG2004/SKCK/skck29.pdf)
- Yu K. C., Tsai L. J., Chen S. H., Ho S. T., 2001. Correlation Analyses on Binding Behavior of Heavy Metals with Sediment Matrices. *Water Research*, 35(10): 2417-2428.
- Yuan H., Song J., Li X., Li N., Duan L., 2012. Distribution and Contamination of Heavy Metals in Surface Sediments of the South Yellow Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 64 (10): 2151-2159.
- Zhang J., Liu S. M., Huang W. W., 1993. Atmospheric Input of Particulate Heavy Metals to the Yellow Sea. *Ambio*, 196-199.
- Zhang L., Ye X., Feng H., Jing Y., Ouyang T., Yu X., Liang R., Gao C., Chen W., 2007. Heavy Metal Contamination in Western Xiamen Bay Sediments and Its Vicinity, China. *Marine Pollution Bulletin*, 54 (7): 974-982.
- Zhao D., Sun B., 1986. Atmospheric Pollution from Coal Combustion in China. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 36 (4): 371-374.
- Zukauskaitė A., Mickeviciene R., Karnauskaitė D., Turkina L., 2013. Environmental and Human Health Issue of Welding in the Shipyard. In *Proceedings of 17th International Conference. Transport Means*.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Kutalmış GÖKKUŞ  
Doğum Yeri: Erzurum  
Doğum Tarihi: 20/06/1980

### EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Selçuk Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi  
Çevre Mühendisliği Bölümü (2004)  
Yüksek Lisans Öğrenimi: Mustafa Kemal Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi  
Temel Bilimler Bölümü  
Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

### BİLİMSEL FAALİYETLERİ

#### a) SCI

- Türkmen M., Türkmen A., Tepe Y., Ateş A., Gökkuş K., 2008. Determination of metal contaminations in sea foods from Marmara, Aegean and Mediterranean seas: Twelve fish species. *Food Chemistry*, 108(2), 794-800.
- Gultepe N., Kesbic O. S., Acar U., Gokkus K., Gultepe M. I., Sonmez A. Y., Bilen S., Aydin S., 2015. Effects of Prebiotic Mannanoligosaccharides (MOS) on Histology and Biochemical Blood Parameters of Gilthead Seabream, *Sparus aurata*. *Israeli Journal Of Aquaculture-Bamidgeh*, 67.

#### b) Bildiriler

- Türkmen A., Tepe Y., Türkmen M., Ateş A., Gökkuş K., 2007. Comparison of the Metals Concentrations in Atlantic Horse Mackerel, *Trachurus trachurus*, from Coastal Waters of Turkey. ESS2007 International Conference on Environment: Survival and Sustainability. *Nicosia-Northern Cyprus*. (Sözlü sunum)

#### c) Katıldığı Projeler

- Önemli Balık Türleri Kullanılarak Hatay'ın Su Kaynaklarındaki Ağır Metal Kirliliğinin Değerlendirilmesi, MKÜ. **Araştırma Fonu**, 06E0302, 2006.
- Ekonomik Öneme Sahip Deniz Balıkları Kullanılarak Türkiye Denizlerindeki Ağır Metal Kirliliğinin Değerlendirilmesi, **TÜBİTAK**, 105Y018, 2005.
- İskenderun, Mersin ve Antalya Körfezleri'ndeki Vatoz Türlerinde Ağır Metal Birikimlerinin Değerlendirilmesi, **TÜBİTAK**, 106Y210, 2006.

## **İŞ DENEYİMİ**

- Çalıştığı Kurum ve Yıl:
- Gülen Mühendislik (2010, 2012)
  - Kastamonu Üniversitesi İnebolu Meslek Yüksekokulu Ulaştırma Hizmetleri Bölümü Deniz ve Liman İşletmeciliği Programı (Öğretim Görevlisi, 2012, -)

## **İLETİŞİM**

E-posta adresi: kutalmis.gokkus@gmail.com  
kgokkus@kastamonu.edu.tr