

MARMARA DENİZİN'DE ALKİL-KALAY BİLEŞİKLERİNİN DAĞILIMI

N. N. KUBİLAY, S. TUĞRUL, S. YEMENİCİOĞLU

O.D.T.U. Deniz Bilimleri Enstitüsü, Erdemli, İZEL

ve

I. SALİHOĞLU*

Doğu Akdeniz Üniversitesi, Kimya Bölümü, G. Mağusa, KKTC

ÖZET

Endüstriyel ve zirai kullanım amacı ile üretilen n-bütilkalay ve çeşitli nedenlerle doğada oluşan metilkalay bileşikleri potansiyel toksik maddelerdir. Bu bileşiklerin Marmara Denizindeki yerel ve mevsimsel dağılımları ilk kez bu çalışmada incelenmiştir. İstanbul Boğazı-Marmara Denizi-Çanakkale Boğazı sisteminde alkilkalay bileşiklerinin derinlik ve yerle olan değişimleri tuzluluk, sıcaklık, çözünlmiş oksijen, temel besin tuzu, hüznik maddesi, klorofil-a, çözünlmiş organik maddesi ve Hg gibi fiziksel, kimyasal ve biyolojik parametreler ile birlikte incelenmiştir. Birincil üretimin yüksek olduğu ilkbahar ve yaz döneminde alkilkalay en yüksek konsantrasyonlara çıkmaktadır. İstanbul Boğazı-Marmara Denizi-Çanakkale Boğazı sistemi yıllık su bütçesi dikkate alınarak yapılan hesaplamalardan, Çanakkale Boğazından yılda 4 ton metilkalayın (monometil, dimetil ve trimetil) Ege Denizine ve yaklaşık aynı mikardaki bileşigin de İstanbul Boğazı yoluya Karadenize aktığı anlaşılmıştır.

GİRİŞ

Deniz ortamında miktarları ölçülebilen organik kalay bileşikleri arasında tribütilkalay (TBT) toksisitesi yüksek olduğundan üzerinde en çok durulan maddedir. Gemilerin deniz suyu ile temasta olan kısımları ile denizde kullanılan her türlü metal aksam, yosun bağlanması ve böcek birikimine karşı, ortalama %20 TBT içeren ve zehirli olarak tabir edilen boyalar ile korunmaktadır. TBT içeren boyalar düzenli olarak suya TBT vermekte ve böylece yakın çevresindeki birçok organizmanın ölümüne neden olmaktadır. Zehirliboyaların su altındaki ömrü, deniz suyu sıcaklığına bağlı olarak, ortalama 1-2 yıl olduğundan kısa sürede yenilenmesi gerekmektedir. Bu nedenle son yıllarda yerlerini polimerik maddelere bağlı TBT içeren daha uzun ömürlü boyalara bırakmıştır. Ancak bu tür boyalar da deniz ortamına TBT verdiğiinden deniz kirlenmesinde önemli bir sorun oluşturmaktadır. Metilkalay bileşikleri, endüstriyel ve tarımsal atıkların neden olduğu kalay kirlenmesi sonucu ortaya çıkan, daha doğru bir deyimle su sistemlerinde oluşan maddelerdir ve su kirlenmesine neden olan ve suyun kalitesini bozan toksik maddelerdir. Genellikle kullanım amacı ile üretilmezler ancak anorganik ve organik kalay girdilerinin yüksek olduğu yerlerde transalkillenme ve/veya biyotransformasyon reaksiyonları sonucu oluşurlar. Analitik yöntemlerde son yıllarda olan gelişmeler çeşitli organikkalay bileşiklerinin birbirinden ayrılarak nanogram ve daha düşük düzeylerde ölçülebilmelerine olanak vermiştir. Yapılan araştırmalarda 1 ng/L ve daha yüksek konsantrasyondaki TBTO bileşiklerinin ortam için toksik olduğunu ortaya koymustur (Smith, 1981; Alzieu, 1982; Bryan ve dig., 1986; Gibbs ve Brian 1986). Sonuçta bazı ülkeler TBT kullanımına karşı önlem almışlardır. Akdeniz ülkeleri arasında bir tek Fransa TBT içeren boyaların 25 metreden daha küçük teknelerde kullanımını yasaklamıştır (UNEP/FAO/WHO/IAEA, 1989).

Ülkemizde organik kalay bileşiklerine ilişkin araştırmalar Akdenizin bir kesimini kapsamaktadır (Tuğrul ve *dig.*, 1983; Yemenicioğlu ve *dig.*, 1987; Gabrielides ve *dig.*, 1990; Tuğrul ve *dig.*, 1991). İstanbul Boğazı-Marmara Denizi-Çanakkale Boğazı sistemine ilişkin ve geniş kapsamlı ilk çalışmalar arasında olan bu çalışmada bütikkalay ve metikkalay bileşiklerinin mevsimsel ve yerel dağılımları bir yıldan uzun bir süre izlenmiştir. İstanbul Boğazı-Marmara Denizi-Çanakkale Boğazı sistemi yüzeyden Karadeniz ve daha derinden Akdeniz sularının oluşturduğu bir sistemdir. İstanbul Boğazı yüzey suları hemen hemen tam anlamıyla Karadeniz yüzey sularının fizikokimyasal özelliklerini taşımaktadır. Aynı şekilde Çanakkale boğazı alt suları da Akdeniz suyu özelliği taşımaktadır. Marmara Denizi, Akdeniz ve Karadeniz sularının karıştığı bir bölgedir ve iki tabakalı bir sistemden oluşmaktadır. Sistemin her iki tabakası organik kalay miktarları ve kimyasal yapıları ve tabakaların birbiri ile ve etkileşimde oldukları komşu denizlerle olan ilişkileri incelenmiştir.

MATERIAL VE METOD

Alkil kalay bileşikleri analizi amacı ile deniz suyu örnekleri araştırma gemisinin (ODTÜ Deniz Bilimleri Enstitüsü R/V BİLİM Gemisi) etki alanı dışındaki yerlerden 2 litrelük cam şişelere alınmış ve 2 mL asetik asit eklenerek analiz anına kadar 4°C'de korunmuştur. Örnekler en geç Uç haftada analiz edilmiştir. Örnekler Haziran 1988, Eylül 1988, Aralık 1988 ve Şubat 1989 da Şekil 1'de gösterilen konumlardan alınmıştır. Deniz suyunda metikkalay analizinde uygulanan analitik yöntem, Braman ve Thompkins (1979) ve Hodge ve *dig.*, (1979) tarafından geliştirilip Tuğrul ve *dig.*, (1983) tarafından metikkalay bileşikleri analizi için adapte edilen hidrokarbonlu atomik absorpsiyon yöntemidir. Büttikkalay analizinde ise metikkalay yöntemi Kubilay (1989) tarafından yeniden adapte edilmiştir.

Yöntemin ayrıntıları daha önce yayınlanmıştır (Kubilay ve dig., (1990)). Yöntemin uygulanabilirliği, Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı (IAEA) Monaco Laboratuvarları tarafından düzenlenen 'interkalibrasyon' deneyleriyle tarafımızdan kanıtlanmıştır (UNEP/FAO/WHO/IAEA (1989)). Yöntemin duyarlılığına ve gözlenebilir en düşük miktarlar Çizelge 1'de verilmiştir. Çizelgeden görülebileceği üzere yöntemin bütikkalay bileşiklerine olan duyarlılığı oldukça düşüktür (%17 ile %26 arasında değişen relatif standart sapma). Öte yandan metikkalay bileşikleri için tekrarlanabilirliği iyi bir yöntem yaklaşık 1 ng metikkalay bileşiklerine de duyarlıdır.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada ölçülen en düşük ve en yüksek alkil kalay bileşigi değerleri Çizelge 2'de verilmiştir. Tribütil (TBT) ve dibütil (DBT) kalay Marmara Denizinde ölçülemediğinden Çizelgeye konmamıştır. TBT ve DBT nin sudaki yarılanma süreleri kısa olduğundan bu iki madde ya kaybedilmişdir veya miktarları her zaman ölçülebilir limitleri altındadır. Örnekler 4°C de korunduğundan bütün örneklerdeki TBT ve DBT nin bozunma sonucu kayıp edilmiş olması zayıf bir olasılıktır. Endüstri, tarım ve evsel atıklarla kalay gidilerinin fazla olduğu yerlerde oldukça yüksek miktarlarda oluşan trimetil (TMT), dimetil (DMT) ve bunların bozunma ürünü olan monometil (MMT) kalay bileşiklerine, yüzey deniz suyu (0-30m) sıcaklığının düşük olduğu Aralık 88 dışında hemen hemen her yörede rastlanmıştır. Marmara Denizi bazeninde tuzluluk dolayısı ile yoğunluk farkının neden olduğu deniz suyu tabakalaşması vardır (Unluata ve Özsoy, 1986). Yoğunluk farkının belirgin olduğu arayüzey (haloklin) üst ve alt tabakaların etkin karışmasını ve madde değişimini engellemektedir. Birincil Üretime (otosentez) ilişkin olayların tamama yakını ilk 0-25m lik tabakada yer almaktır ancak biyokimyasal olaylar her derinlikte devam etmektedir. Alkilkalay ve özellikle metikkalay oluşum ve bozunmaları

biyolojik aktiviteye bağlı olduğundan (Chau, 1980; Tuğrul ve diş., 1983; Olson ve Brinckman 1986), kalay bileşikleri ile birlikte bazı kimyasal, fiziksel ve biyolojik parametreler de ölçümüş ve derinlikle olan değişimlerine ait örnekler Şekil 2'de gösterilmiştir. Şekilde dikkati çeken hususlardan birisi 25 metre derinlikten sonra oksijen miktarlarında olan hızlı azalmadır. Haloklin altına geçebilen organik maddeler burada parçalandıklarından oksijen azamasına neden olmaktadır. Hertürk kirlilikçi girdisi de buna katkıda bulunmakta ve oksijen azamasını hızlandırmaktadır.

Bu çalışmada elde edilen bulgularla alkilikalay bileşikleri ile diğer kimyasal, fiziksel ve kimyasal parametreler arasında her derinlik ver yere ait genel bir ilişki kurulamamıştır. Metilkalay bileşikleri birincil Üretimin daha fazla olduğu Şubat ve Temmuz aylarında diğer aylara oranla daha yüksek miktarlarda ölçümüştür, örneğin 50-100m derinliğinde MMT, DMT, TMT ve MBT miktarları Temmuz 1988 de sırası ile 8-90, 2-27, 70-410 ve 19-32 ng/L olarak ölçülürken diğer derinliklerdeki miktarları ya ölçüm limitlerinin altında veya çok az miktardadır. Aralık 1988 ve Şubat 1989 da yapılan ölçümlerde ise alkilikalay bileşigi miktarları çok düşük miktarlardadır (Çizelge 2). İstanbul Boğazı-Marmara Denizi-Çanakkale Boğazı sisteminin her kesimine ait kalay bileşikleri düşey dağılımları Şekil 3'te verilmiştir. TMT miktarlarının en yüksek olduğu derinlik 30-80m aralığıdır. Öte yandan MMT en yüksek olduğu derinlikler ise 100-150m aralığıdır. Halokline yakını TMT büyük olasılıkla biyolojik aktivite sonucu olmuştur. Daha derindeki MMT ise yüzeyden gelen biyolojik askı madde ile taşınan TMT nin bozunması sonucu oluşmaktadır. Nitekim Donard ve Weber (1986), canlı artığı organik maddelerin bozunması sonucu oluşan hüük maddelerin alkilikalay bileşiklerini etkin bir şekilde bağladığını göstermişlerdir. Marmara Denizi, İstanbul Boğazı ve Çanakkale Boğazı üst ve alt tabakalarında ölçülen MMT, DMT ve TMT toplamlarından elde

edilen toplam metilkalay miktarları Çizelge 3'te verilmiştir. Marmara Denizi yıllık su bütçesi yakın zamanda Özsoy ve dig., (1988) tarafından hesaplanmıştır ve Şekil 4-a'da gösterilmiştir. Şekil 4-b'de ise su bütçesi ve Çizelge 3'te verilen toplam metilkalay miktarları dikkate alınarak hesaplanan yaklaşık metilkalay akısı verilmiştir. Şekil 4'te dikkati çeken husus İstanbul Boğazı ve Çanakkale Boğazında kalay girdisinin oldukça yüksek olduğunu göstermektedir. Bu da deniz trafiğinin yoğun olduğu yerlerde kalay bileşigi girdilerinin önemine hizmet ettiğini göstermektedir. Şekil 4'teki verilerden yılda yaklaşık 4 ton metilkalay bileşiklerinin Marmara bateninden Karadeniz ve Akdenize verildiği hesaplanmıştır. Ancak bu hususun daha ayrıntılı incelenmesi gerekmektedir.

TEŞSEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde katkıları bulunan ODTÜ Deniz Bilimleri Enstitüsü personeli ile R/V BİLİM gemisi personeline teşekkürü bir borç biliriz.

REFERANSLAR

- Alzieu,C. (1982), "TBT Detrimental effects on oyster culture in France-Evolution science antifouling paint regulation" In: EEE Oceans Conference Proceedings, s.1130-1140
- Braman,R.S. and Tompkins,M.A. (1979), "Separation and determination of nanograms amounts of inorganic tin and methyltin compounds in the environment", Anal.Chem., 51, s. 12-19
- Bryan,G.W. , Gibbs,P.E. , Hummerstone,L.G. and Burt,G.R. (1986) "The decline of gastropod *Nucella lapillus* around southwest England", In: UNEP Assesment of organotin compounds as marine pollutants proposed measure in Mediterranean, Athens 1988

- Chau, Y. K. (1980), "Biological methylation of tin in the aquatic environment", Third International Conference Organometal. Coordinat. Chem. Germanium, Tin, Lead." University of Dortmund, W. Germany
- Donard, O. F. X. and Weber, J. H. (1988), "Volatilization of tin as stannane in anoxic environments", Nature, 332 (6162), s. 339-341
- Gabrielides, G. P., Alzieu, C., Readman, J. W., Bacci, E., AboulDahab, O. and Salihoğlu, I. (1990), "MED POL Survey of organotins in the Mediterranean", Mar. Poll. Bull., 21 (5), s. 233-237
- Gibbs, P. E. and Bryan, G. W. (1986), "Reproductive failure in populations of dogwhelk, *Nucella lapillus* caused by imposex induced by tributyltin from antifouling paints", J. Mar. Biol. Assoc. U. K., 66, s. 767-777
- Hodge, V. F., Seidel, S. L. and Goldberg, E. D. (1979), "Determination of tin(IV) and organotin compounds in natural waters, coastal sediments and macroalgae by atomic absorption spectrometry", Anal. Chem., 51, s. 1256-1259
- Kubilay, N. N. (1989), "Organotin compounds in the marine environment", M.Sc. Thesis, METU Institute of Marine Sciences, Erdemli, İçel, Turkey
- Kubilay, N. N., Tuğru, S., Salihoğlu, I., Yemenicioğlu, S. and Saydam, A. C. (1990), "Organotin compounds in the southern coast of Turkey (Northeastern Mediterranean)", 3rd International Organotin Symposium, Monaco, 17-20 April, 1990
- Olson, G. J. and Brinckman, F. E., (1986), "Biodegradation of tributyltin by Chesapeake Bay microorganisms", In: Proceedings

of the organotin symposium, Ocean 86: marine technology
Society, Washington D.C., 4, s.1196-1201T

- Özsoy, E., Oğuz, T., Latif, M.A., Ünlüata, Ü., Sur, H., and Beşiktepe, Ş. (1988), "Physical oceanography of the Turkish Straits: I-II, Erdemli, İçel
- Tuğrul, S., Balkaş, T., and Goldberg, E.D. (1983), "Methyltins in the environment", Mar. Poll. Bull., 14(8), s.297-303
- Tuğrul, S. Kabilay, N.N., Yemenicioğlu, S., Salihoglu, İ. and Saydam, C. (1991) "Occurrence and fate of methyltin species in aquatic environment", Yayımlanmamış bulgu.
- Smith, B.S. (1981), "Tributyltin compounds induce male characteristics on female mud snails", J. Appl. Toxic., 1(3), s.141-144
- UNEP/FAO/WHO/IAEA (1989), "Assesment of organotin compounds as marine pollutants in the Mediterranean", MAP technical series No.33
- Ünlüata, Ü. and Özsoy, E. (1986) "Oceanography of Turkish Straits" Vol.II, Tech. Report, METU Institute of Marine Sciences publ., Erdemli, İçel, Turkey
- Yemenicioğlu, S., Saydam, C. and Salihoglu, İ. (1987), "Distribution of tin in the Northeastern Mediterranean", Chemosphere, 16(2-3), s.429-443

**Çizelge 1: Alkilkalay bileşiklerinin kalibrasyon değerleri,
tekrarlanabilirlik ve ölçülebilir en düşük miktarlar
(ng alkilikalayklörür bileşiği)**

Bileşik	Lineer kalibrasyon aralığı	Ölçülebilir en düşük miktar	RSS% = $(\sigma/X)100$
MeSnCl ₃	1.2-20	1.2	12
Me ₂ SnCl ₂	0.9-10	0.9	9
Me ₃ SnCl	1.4-15	1.4	13
BuSnCl ₃	0.4-20	0.4	17
Bu ₂ SnCl ₂	0.8-75	0.8	17
Bu ₃ SnCl	8-90	8	26

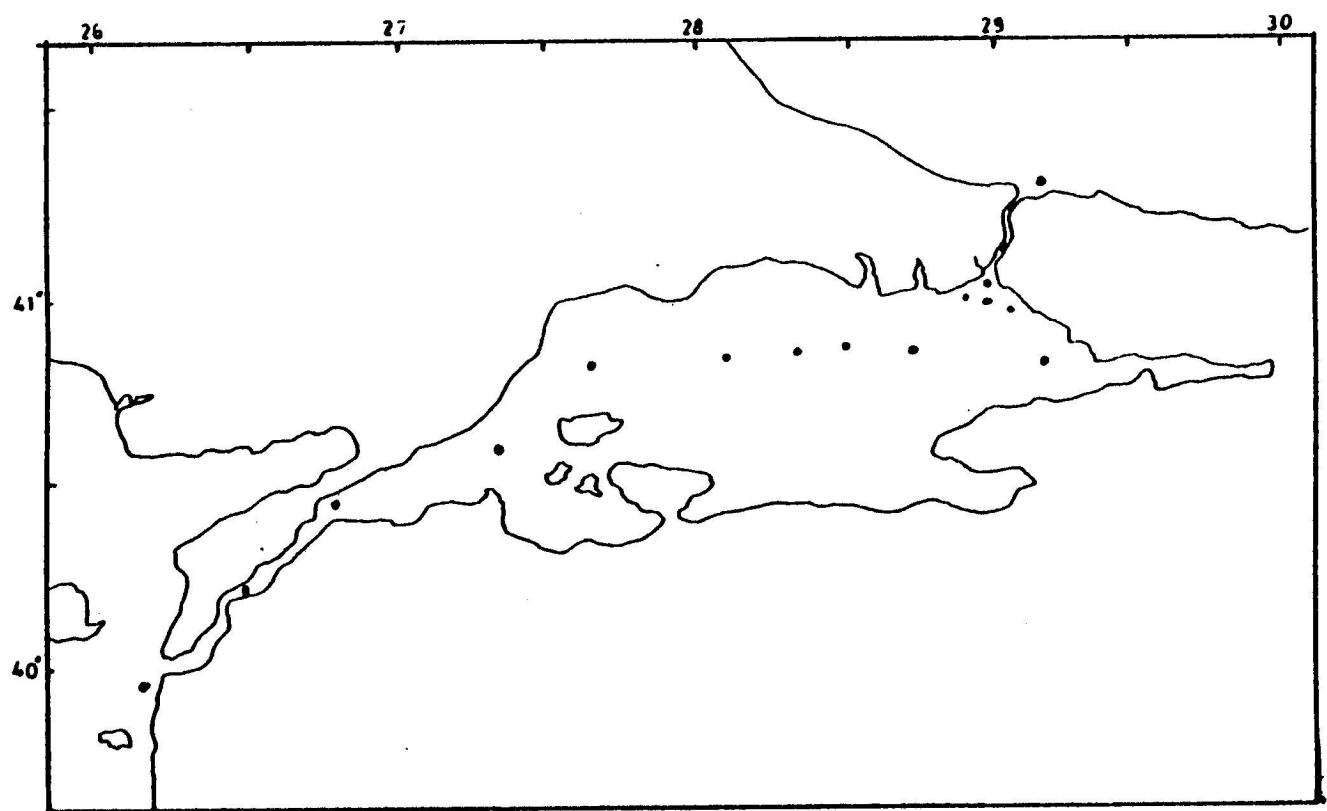
**Çizelge 2: Marmara Denizinde ölçülen ortalama alkilikalay miktarları
(ng/L alkilikalayklörür)**

Yer	Tarih	Örnek sayısı	Örnek			
			BuSnCl ₃	MeSnCl ₃	Me ₂ SnCl ₂	Me ₃ SnCl
Marmara Denizi	Temmuz 1988	57	1a*-37	1a-48	1a-14	1a-50
	Eylül 1988	21	1a-17	1a-28	1a-55	1a-16
	Aralık 1988	37	1a	1a	1a	1a
	Şubat 1989	41	1a	1a	1a-1.2	1a-10
Çanakkale Boğazı	Temmuz 1988	13	1a	17-63	1a	1a
İstanbul Boğazı	Temmuz 1988	6	2.7-7	1a-1.1	1a-2.2	1a-15

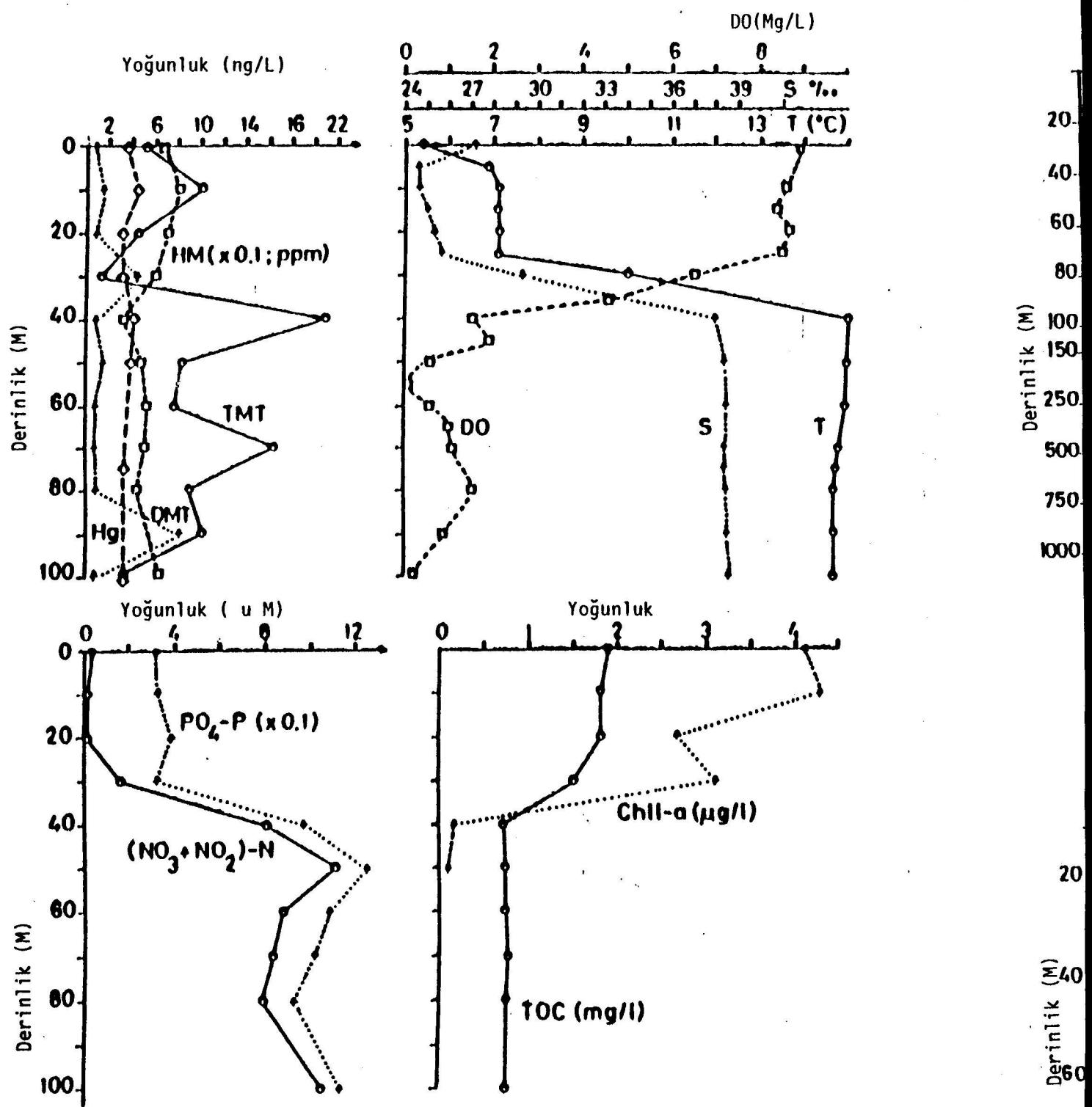
* Uygulanan yöntemle ölçülebilir limitlerin altında

**Çizelge 3: Marmara Denizi, İstanbul Boğazı ve Çanakkale Boğazı
Üst ve alt tabakalarında ölçülen ortalama toplam
metilikalay bileşikleri (ng/L)**

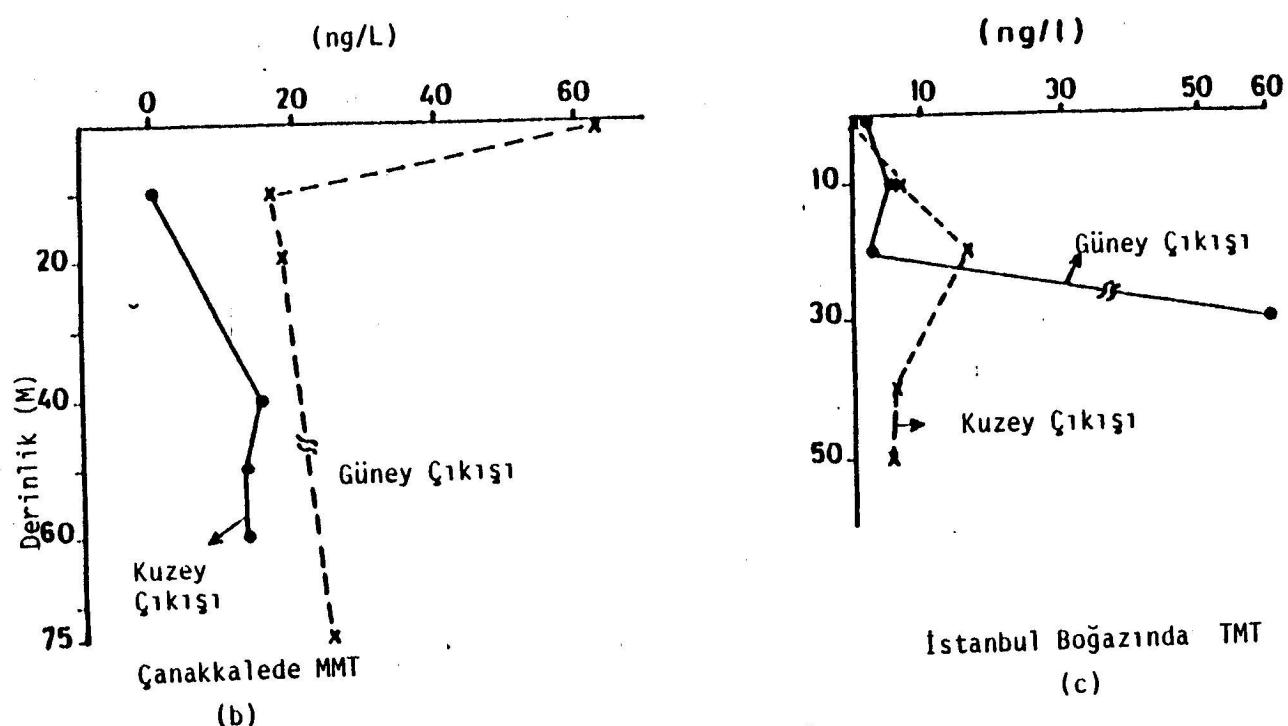
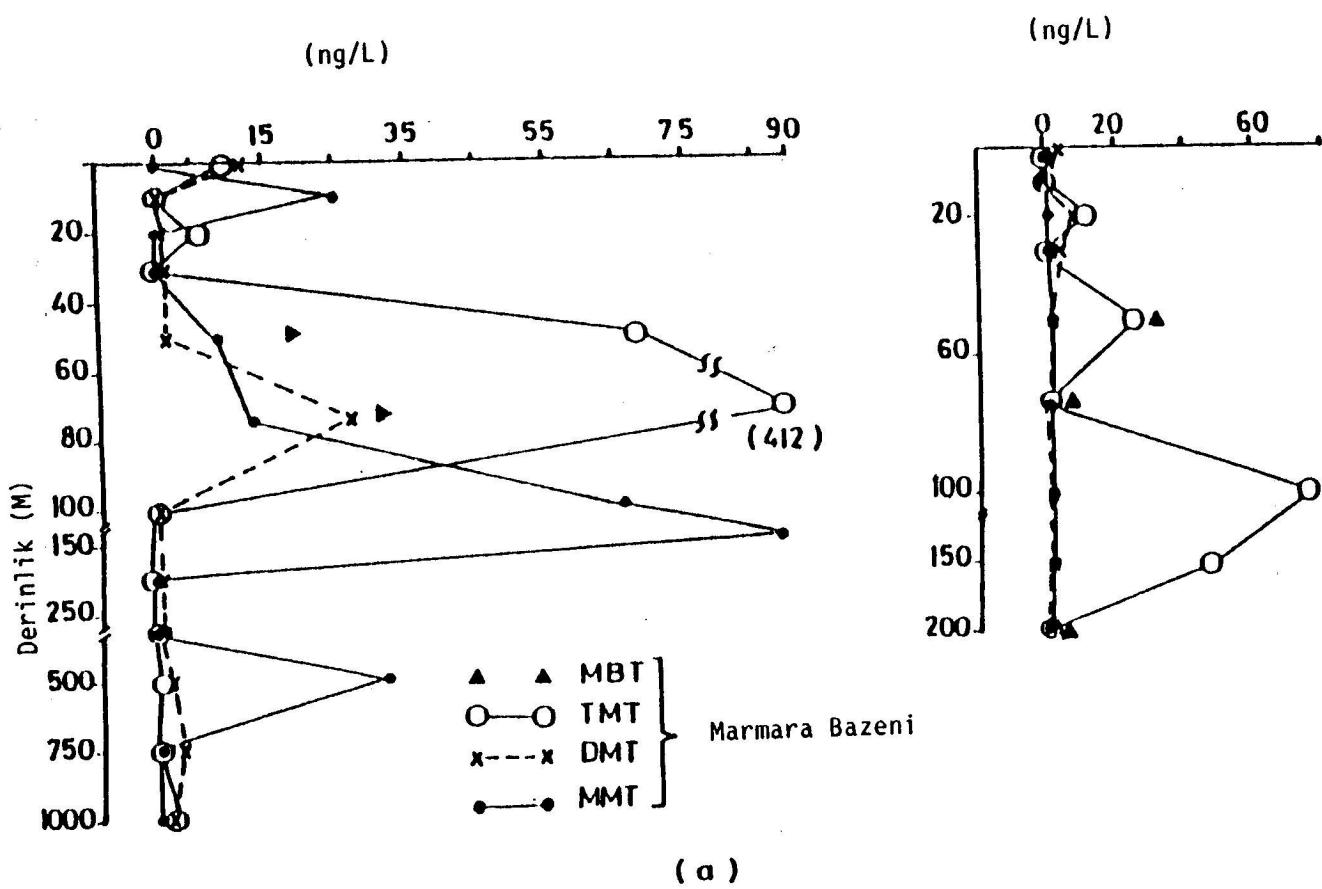
Ölçüm yeri	Tabakası	Toplam metilikalay bileşiği
Marmara Denizi	Haloklin Üstü	11.9
	Haloklin altı	28.6
İstanbul Boğazı (Güney kesimi)	Haloklin Üstü	18.2
	Haloklin altı	11.8
İstanbul boğazı (Kuzey kesimi)	Haloklin Üstü	8.1
	Haloklin altı	3.2
Çanakkale Boğazı (Kuzey kesimi)	Haloklin Üstü	4.8
	Haloklin altı	17
Çanakkale Boğazı (Güney kesimi)	Haloklin Üstü	22.1
	Haloklin altı	18.1



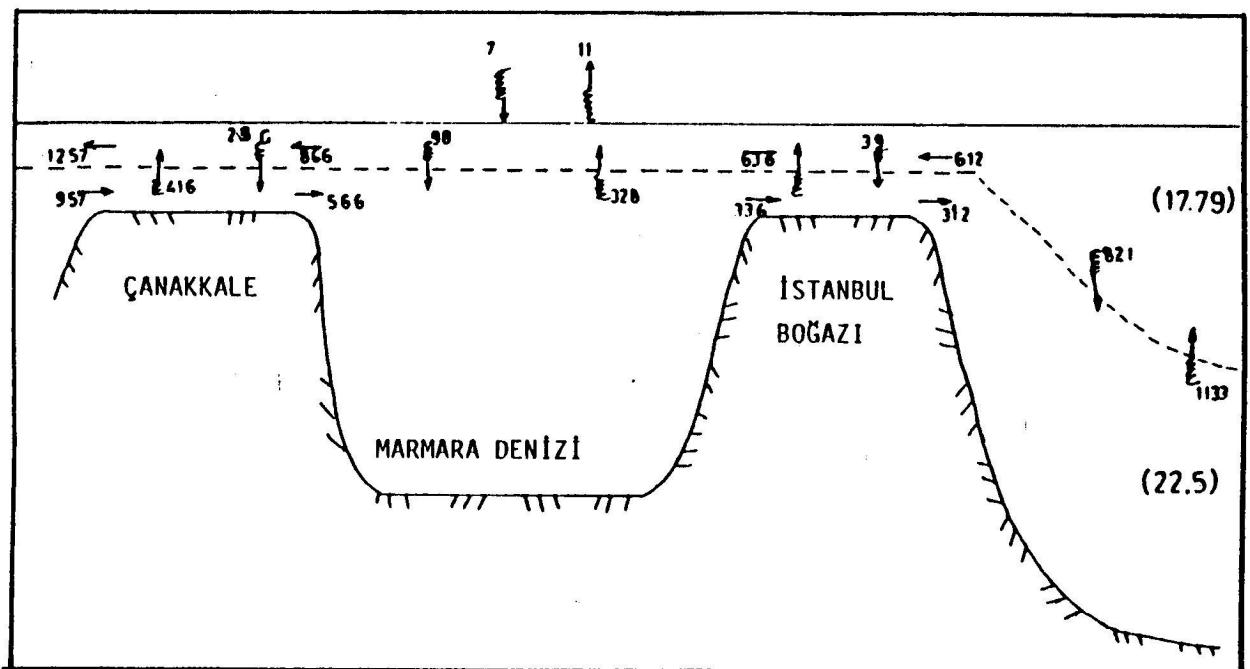
Şekil 1: Marmara Denizinde deniz suyu örneklerinin alındığı istasyonlar.



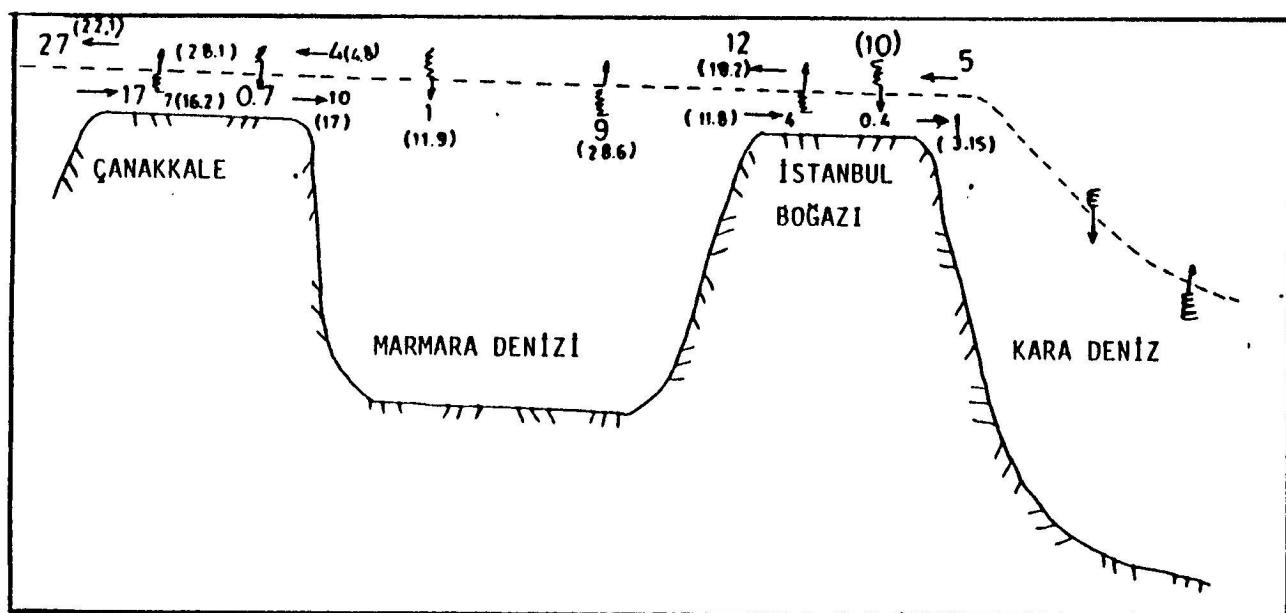
Şekil 2: TMT, DMT, toplam cıva, (hümik madde (HM)), çözünmüş Oksijen (DO) tuzluluk (%), temel besin tuzları, çözünmüş organik karbon (TOC) ve klorotil-a'nın Marmara buzeninde derinlikle değişimi (Şubat, 1991).



Şekil 3: Çanakkale Boğazı, Marmara Denizi ve İstanbul Boğazı deniz sularında Metilkalayın derinlikle değişimi (Temmuz, 1988)

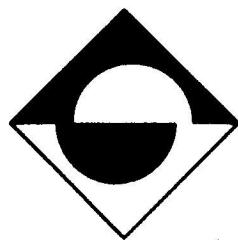


Şekil 4a : Marmara Denizi yıllık su bütçesi
(Özsoy ve diğ., 1988)



Şekil 4b : Toplam metikalay bileşiklerinin yatay ve düşey akıları
(Parantez içindeki değerler ortalama toplam metikalay yoğunluğuudur, ng/L)

BOĞAZİÇİ ÜNİVERSİTESİ
ÇEVRE BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TÜRKİYE'DE
ÇEVRE KİRLENMESİ
ÖNCELİKLERİ SEMPOZYUMU

I
BİLDİRİLER

II. CİLT

21-22 MAYIS 1991
BOĞAZİÇİ ÜNİVERSİTESİ
BEBEK, İSTANBUL