

628.394 (262.21) : 546.811/814

K 14 K

**TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU  
ÇEVRE ARAŞTIRMA GURUBU**

PROJE NO. ÇAĞ - 59

1981 - Y

**KALAYIN KUZEYDOĞU AKDENİZ'DEKİ  
BİYOLOJİK VE KİMYASAL DAĞILIMI**

DOÇ. DR. İLKAY SALİHOĞLU

Y. DOÇ. DR. CEMAL SAYDAM

DR. SÜLEYMAN TUĞRUL

ARŞ. GÖRV. SEMAL YEMENİCİOĞLU

**ORTA DOĞU TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**

DENİZ BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ERDEMLİ - İÇEL

ARALIK. 1984

**TÜRKİYE  
BİLİMSEL VE TEKNİK  
ARAŞTIRMA KURUMU  
KÜTÜPHANESİ**

628.394(262.27) 576.00 / 514

K 14k

98293

TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU  
CEVRE ARAŞTIRMA GURUBU

PROJE NO: CAG-59

KALAYIN KUZEYDOĞU AKDENİZ'DEKİ  
BİYOLOJİK VE KİMYASAL DAĞILIMI

Doç.Dr. İLKAY SALİHOĞLU  
Y.Doç.Dr. CEMAL SAYDAM  
Dr. SÜLEYMAN TUĞRUL  
ARS.GÖRV. SEMAL YEMENİCİOĞLU

ORTA DOĞU TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
DENİZ BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
ERDEMLİ-İCEL

ARALIK, 1984

14967

**TÜRKİYE**  
BİLİMSEL VE TEKNİK  
ARAŞTIRMA KURUMU  
KÜTÜPHANEŞİ

## Ö N S K Z

Endüstriyel alanda gün geçtikçe önem kazaran kalay, ve organik kalay bileşiklerinin geniş kullanım alanları vardır (Zirai, Kimyasal, Cemicilik ve Elektrik-Elektronik sanayi). Bu kullanımlar sonucu yüksek miktarlarda kalay ve organik kalay çevremize yayılmakta, sel ve nehir suları ve rüzgarlar tarafından denize taşınmaktadır. Son yıllarda, kalayın deniz ortamında biyolojik olarak metillenmesi ve oluşan metil kalay bileşiklerinin canlılar üzerinde toksik etkilerinin bulunması, dolayısı ile bu metalle ilgili araştırmalar yoğunluk kazanmıştır.

Cerek insan sağlığı ve gerekse bilimsel açıdan son derece önemli olan kalayın deniz ortamında metillenmesi ve biojeo-kimyasal dolaşımının anlaşılmasına katkıda bulunabilecek olan bu çalışmayı destekledikleri için Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu Çevre Araştırma Gurubuna teşekkür ederiz.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
Ünsöz .....	i
İçindekiler .....	ii
Cizelgelerin Listesi .....	iv
Sekillerin Listesi .....	v
Abstrakt.....	vii
GİRİŞ	
Kalayın Endüstriyel Kullanımı.....	1
Anorganik Kalayın Mikroorganizma Tarafından Metillenmesi.....	2
Kalayın Analizinde Kullanılan Analitik Yöntemler...	3
YÖNTEM	
Reaktifler.....	4
Sodyum Borohidrat Çözeltilisinin Hazırlanışı.....	4
Standart Hazırlanması.....	4
Reaksiyon Kapları.....	5
Kromatografik Kulon.....	5
Temizleme İşlemleri.....	5
Cihaz.....	6
Örneklerin Toplanması ve Korunması	
Su Örnekleri.....	6
Organizma Örnekleri.....	7
Sediman Örnekleri.....	
Analiz YÖNTEMİ	
Su Analizi	
1 L Kapasiteli Reaksiyon Kabi ile Su Analizi.....	7
250 ml Kapasiteli Reaksiyon Kabi ile Su Analizi.....	8
100 ml Kapasiteli Reaksiyon Kabi ile Su Analizi.....	8
Sediman Analizi	
Organik Kalay.....	8
Toplam Kalay .....	9

Organizma Analizi.....	9
Toplam Kalay.....	9
Kas Dokuda Metil Kalay Analizi.....	9
Organizma Kabuklarında Metil Kalay Analizi.....	10
<b>SONUCLAR VE TARTISMA</b>	
Yöntem.....	10
Analitik Hesaplamalar.....	11
Gaz Akış Hızı.....	11
Ortamın pH'sı.....	12
Örneklerin Korunması.....	12
Su Analizi.....	12
Lamas Nehri.....	12
Lamas Limanı ve Lamas Nehri Deltası.....	13
İskenderun Körfezi.....	14
Sediman Analizi .....	16
Organizma Analizi.....	17
Limpet ( <u>Patella caerulea</u> ).....	17
Balık Analizi.....	19
<b>SONUC</b> .....	20
<b>PEFERANSLAR</b> .....	64

## CİZELGELERİN LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Değişik Maddelerdeki Kalay Miktarları.....	21
Reaksiyon Kabının Hacmine göre Standartların Geri Kazanılması.....	21
Lamas Nehrinde Ölçülen Sn <sub>4</sub> Miktarları.....	22
Lamas Nehrinde ve Lamas Nehri Deltasında Ölçülen Sn <sub>4</sub> ve Metil Kalay Miktarları.....	23
Taşucu Körfezi ve Göksu Nehri Deltasında Ölçülen Sn <sub>4</sub> ve Metil Kalay Miktarları.....	25
İskenderun Körfezinde Ölçülen Sn <sub>4</sub> ve Metil Kalay Miktarı .....	27
Fabrika Atık Sularında Ölçülen Sn <sub>4</sub> Miktarları.....	29
Sedimanda Toplam Kalay ve Metil Kalay Miktarları...	30
Limnet Örneklerinde Ölçülen Toplam Kalay ve Organik Kalay Miktarları.....	32
Balık Örneklerinde Ortalama Anorganik ve Organik Kalay Sonuçları.....	35

## SFKİLLERİN LİSTESİ

	<u>Savfa</u>
Organik Kalay Bileşiklerinin Kullanım alanları....	38
Reaksiyon Kabının Hacmine Göre Standartların Geri Kazanılması.....	39
Kalay Analiz Sistemi.....	40
Damitik Deiyonize Sudaki Kalibrasyon Eşrileri....	41
Deniz Suyudaki Kalibrasyon Eşrileri.....	42
Hava Akış Hızının Optimize Edilmesi.....	43
Helyum Akış Hızının Optimize Edilmesi.....	44
Ortamin pH'sının Standartların Geri Kazanımıma Etkisi.....	45
Lamas Nehri Sularında Ölçülen Anorganik Kalayın Yıllık Değişimi.....	46
Lamas Limanı ve Lamas Nehri Deltasındaki İstasyonlar.....	47
Lamas Limanından Alınan Deniz Suyu Örneklerinde Anorganik Kalayın Yıllık Değişimi.....	48
Taşucu Körfezi ve Göksu Deltasındaki İstasyonlar..	49
Taşucu Bölgesinde Çevre Parametrelerinin Yıllık Değişimi.....	50
Taşucu-Göksu Deltası Bölgesinden Alınan Deniz Suyu Örneklerindeki Anorganik Kalayın Yıllık Değişimi..	51
İskenderun Körfezindeki İstasyonlar.....	52
İskenderun Körfezinden Alınan Deniz Suyu Örneklerinde Yıllık Kalay Değişimi.....	53
Sediman Örneklerinin Alındığı İstasyonlar.....	54
Taşucu Bölgesinden Alınan Seđimanlarda Organik Kalay ve Toplam Kalayın Yıllık Değişimi.....	55
Organizma Örneklerinin Alındığı İstasyonlar.....	56
Lamas Liman Dışından Alınan Limpetlerde Yıllık Kalay Değişimi.....	57
Lamas Liman Dışından Toplanan Limpetlerde Yıllık Toplam Kalay Değişimi.....	58

## SFKİLLERİN LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Lamas	
Kalay	
Organik Kalay Bileşiklerinin Kullanım alanları....	38
Reaksiyon Kabının Hacmine Göre Standartların Geri Kazanılması.....	39
Kalay Analiz Sistemi.....	40
Damitik Deiyonize Sudaki Kalibrasyon Eşrileri....	41
Deniz Suyudaki Kalibrasyon Eşrileri.....	42
Hava Akış Hızının Optimize Edilmesi.....	43
Helyum Akış Hızının Optimize Edilmesi.....	44
Ortamın pH'sının Standartların Geri Kazanımıma Etkisi.....	45
Lamas Nehri Sularında Ölçülen Anorganik Kalayın Yıllık Değişimi.....	46
Lamas Limanı ve Lamas Nehri Deltasındaki İstasyonlar.....	47
Lamas Limanından Alınan Deniz Suyu Örneklerinde Anorganik Kalayın Yıllık Değişimi.....	48
Taşucu Körfezi ve Göksu Deltasındaki İstasyonlar..	49
Taşucu Bölgesinde Çevre Parametrelerinin Yıllık Değişimi.....	50
Taşucu-Göksu Deltası Bölgesinden Alınan Deniz Suyu Örneklerindeki Anorganik Kalayın Yıllık Değişimi..	51
İskenderun Körfezindeki İstasyonlar.....	52
İskenderun Körfezinden Alınan Deniz Suyu Örneklerinde Yıllık Kalay Değişimi.....	53
Sediman Örneklerinin Alındığı İstasyonlar.....	54
Taşucu Bölgesinden Alınan Sedimanlarda Organik Kalay ve Toplam Kalayın Yıllık Değişimi.....	55
Organizma Örneklerinin Alındığı İstasyonlar.....	56
Lamas Liman Dışından Alınan Limpetlerde Yıllık Kalay Değişimi.....	57
Lamas Liman Dışından Toplanan Limpetlerde Yıllık Toplam Kalay Değişimi.....	58

Sayfa

Lamas Liman İçinden Toplanan Limpetlerde Yıllık Kalay Değişimi.....	59
İskenderun Körfezinden Toplanan Limpetlerde Toplam Kalayın Yıllık Değişimi.....	60
Lamas Liman Dışında Sıcaklık ve Tuzluluk Değişimi..	61
İskenderun Bölgesinden Yakalanan Balıklarda Toplam Kalayın Yıllık Değişimi.....	62
Analizler Sonucu Elde Edilen Kromatogram Örnekleri.	63

ix contre

kromatogram

ürküt bilgi

çalışış ve

Önleme

Toplanan

ve limpet

edilen

Kalay örnekler

ve Deniz

nettil ka da

trimetil /

kalay miktarı

limpet örnek

kalay 0,1-6%

yalanan örnek

kalayda da

kalay 0,5-11%

kalay ise 0%

## ABSTRACT

### Kalay

Türkiye'nin Güney-doğu sahil şeridinden değişik zamanlarda toplanan sediman, deniz suyu, ve organizma örneklerinde anorganik ve organik kalay analizleri yapılmıştır. Bu analizler için hidrür metodu kullanılmıştır. Bu metodla anorganik ve organik kalay bileşikleri hidrür bileşiklerine ( $\text{SnH}_4 \cdot \text{CH}_3$ ,  $\text{SnH}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SNH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SnH}$ ) dönüştürülmüş, OV ile doldurulmuş hidrür tutucu kolonda ve sıvı azot sıcaklığında toplanmıştır. Daha sonra hidrür tutucu kolon ısıtılarak hidrür bileşikleri kromatografik olarak birbirinden ayrılmışlardır. Son olarak, hidrür bileşikleri Hidrojen/Hava alevi ile yakılıp atomize edilmiş ve atomik absorbsiyon spektrofotometresi ile analitik ölçümleri yapılmıştır.

Toplanan örneklerin hepsinde de metil kalay bileşiklerinin mevsimsel ve bölgesel değişimler gösterdiği görülmüştür. Sediman örneklerinde dominant kalay bileşiği olarak dimetil kalay gözlenmiş ve 0.3-4.5 ng/g arasında değiştiği görülmüşdür. Deniz suyu örneklerinde dominant kalay bileşiği olarak dimetil kalay gözlenmesine rağmen bunun yanında monometil ve trimetil kalay da gözlenmiştir. Deniz suyundaki metil kalay miktarı 2.0-88.8 ng/l arasında değişim göstermektedir. Limpet örneklerinde monometil kalay 0.3-14.1 ng/g ve dimetil kalay 0.1-6.4 ng/g arasında değişmektedir. Lamas bölgesinden toplanan örneklerde trimetil kalay da gözlenmiş ve 0.5-9.5 ng/g arasında değiştiği görülmüştür. Balık örneklerinde monometil kalay 0.5-11.6 ng/g, dimetil kalay 0.3-12.5 ng/g, trimetil kalay ise 0.2-3.5 ng/g arasında bir değişim göstermektedir.

## GİRİŞ

Anorganik kalayın kullanımı hakkında biraz bilgi vermek istedim. Kalay doğal olarak oksit ( $\text{SnO}_2$ ) ve organik bileşikler halinde bulunur. Topraktaki konsantrasyonu, toprağın meydana geldiği kaya cinsine göre değişmektedir. Değişik maddelerdeki kalay oranları Çizelge I'de verilmiştir.

### 1. Kalayın Endüstriyel Kullanımı.

Anorganik kalay, yiyeceklerin ambalajında kullanılan teneke ambalajların kaplamasında ve elektronik sanayiinde fazla miktarda kullanılmaktadır. Ayrıca kimya sanayiinde indirgeyici madde olarak, lehim işlerinde ve değişik metallerle ( $\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}$ )合金 işlerinde kullanılmaktadır. Bu gün anorganik kalay üretimi 240000 ton/yıl ulaşmıştır (Byrd ve Andreae, 1982).

Organik kalay bileşikleri birçok endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır. Bu sebeple çevredeki kalay miktarı her geçen gün büyük bir hızla artmaktadır. Endüstrileşmiş ülkelerdeki organik kalay üretimi 1940'lardan itibaren devamlı artarak günümüzde 25000 ton/yıl ulaşmıştır (Price, 1977).

Organik kalayın kullanım alanları şematik olarak Şekil 1'de gösterilmiştir. Endüstriyel alanlarda kullanılan organik kalay bileşiklerinin kara ve deniz canlıları üzerinde toksik etkisi Hallas ve Cooney'in (1981) çalışmalarında gösterilmiştir. Organik kalay bileşiklerinin toksik etkileri, taşıdığı organik gurubuna bağımlı olarak değişmektedir (Thayer, 1974), örneğin; Diorganokalay (dimetikkalay), organik cıva bileşikleri gibi, enzimlerin sulfhidril gurubu ile reaksiyona girip onları iş göremez hale getirebilmektedir, öte yandan triorganokalay bileşikleri oksidative fotofosforilasyon'u önlemektedir. (Hallas ve Cooney, 1981). Genel olarak kalay bileşiklerinin zararlı etkileri organik gurup sayısına göre şöyle artış göstermektedir: mono-< di-<tri-<tetra-, alkil zincirinin uzunluğuna göre ise: oktil-<butil-<etil-<metil. Organik kalay bileşikleri organizmanın yağ dokusunda birikme özelliği göstermektedir. (CEC, 1976).

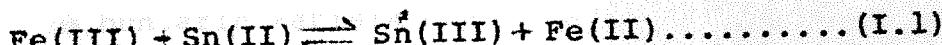
## 2. Anorganik Kalayın Mikroorganizma Tarafından Metillenmesi:

Deniz suyu ve diğer tabii sularda (nehir, göl, yağmur suyu vs.) çeşitli metil kalay bileşiklerinin bulunduğu literatürde belirtilmiştir. (Braman ve Tompkins, 1979; Hodge et al., 1979; Byrd et al., 1982).

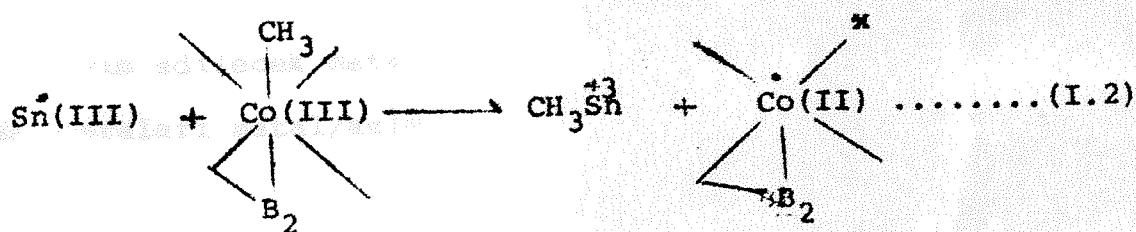
Guard et al., (1981) ve Hallas et al., (1982) yaptıkları laboratuvar çalışmaları sonucunda anorganik kalayın biyolojik aktivite sonucu deniz sedimanındaki mikroorganizmalar tarafından metil kalaya dönüştürüldüğünü saptamışlardır.

Ridley et al., (1977) anorganik kalayın biyolojik aktivite sonucu metil kalaya dönüşmesini aşağıdaki mekanizma ile açıklamıştır:

Sn(II), Fe(III) tarafından oksitlenerek Sn(III)'e (stanyl kökü) dönüştürülmemekte,



daha sonra Sn(III) metil kobalamin (vitamin B<sub>12</sub>) ile reaksiyona girip monometil kalayı oluşturur.



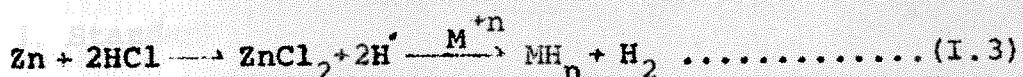
B<sub>2</sub>: 5,6-dimetil-benzimidazol.

### 3. Kalay Analizinde Kullanılan Analitik Yöntemler:

Kalay, spektrofotometrik ve kolorimetrik yöntemlerle tayin edilebilir. Thomson ve Mc'clellan, (1962), kolorimetrik yöntemle 0.067 ppm'lik bir ölçüm limitine ulaşmışlardır. Kahn, (1968), ilk defa hava hidrojen alevi ile atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanarak deniz suyunda kalay analizi yapmış ve 0.02 ppm'lik gözleme limitine ulaşmıştır.

En yaygın yöntem olarak gaz kromatografik (GC) yöntem kullanılmaktadır. Fakat organik kalay bileşiklerinin pek çoğu uçucu olmadığı için bu bileşiklerin önce metillendirilip daha sonra GC ile analizi mümkündür.

Bütün bu yöntemlerle çok iyi duyarlılık elde edilmesine karşın, hiç birisi doğadaki anorganik ve organik kalay analizleri için uygun değildir. Ayrıca değişik metil kalay bileşiklerinin bulunduğu karışımlara (örnekler) uygulanamazlar. Hidrür teknığının geliştirilmesinden sonra doğada bulunan nanogram (ng) seviyesindeki organik ve anorganik kalay miktarlarını ve bunların karışık olarak bulunduğu örnekleri analiz etmek (tayin etmek) mümkün olmuştur. Hidrür yöntemi ilk defa arsenik tayininde kullanılmıştır. 1969'da Holak hidrür elde etmek için Zn/HCl çözeltisi kullanmıştır.



$\text{M}^{+n}$ : tayin edilecek metal iyonu

Daha sonraları metal/asid karışımının yerini  $\text{NaBH}_4$  almıştır.

## II. YÖNTEM

### 1. Reaktifler

Kullanılan reaktiflerden HCl (Analar 35%, Merck 37%),  
HNO<sub>3</sub> (Merck 65%), HClO<sub>4</sub> (Aristar, 62%) CH<sub>3</sub>COOH (Aristar, 99.9%)  
ve TRIS-HCl tamponu hiçbir işlem uygulanmadan kullanıldı.

### 2. Sodyum Borohidrat Çözeltisinin Hazırlanışı

4 g Sodyum borohidrat (NaBH<sub>4</sub>) 25 ml damıtık deiyonize edilmiş (d.d.) suda çözünüp, çözeltiye kalay içermeyen saflik'ta 1 ml 2N NaOH (Baker Analyzed Reagents) eklendi ve elle birkaç dakika çalkalandı. Daha sonra, çözeltiye Whatman No.2 tipindeki filtreden süzülüp hacmi d.d. su ile 100 ml'ye tamamlandı. İstenilen saflikta NaOH olmaması halinde d.d. su yerine deniz suyu kullanıldı ve 10-15 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra süzme işlemi uygulandı. Çözeltiye katılan NaOH'din iki işlevi vardır birincisi, saf NaBH<sub>4</sub> çözeltisi elde etmek ikincisi ise çözeltinin bozunmasını indirgeyici gücünün azalmasını yavaşlatmaktadır.

Yukarıda anlatılan işlem sonucu elde edilen NaBH<sub>4</sub> %4'lüktür ve buzdolabında korunması halinde 7-10 gün indirgeme gücünden bir şey kaybetmez.

### 3. Standart Hazırlanması

1000 ppm'lik Sn(IV) çözeltisi analitik safliktaki SnCl<sub>4</sub>'den (Ventron Danv. Mass.) 2N HCl içerisinde hazırlanmıştır. 0.1 ppm'lik Sn(IV) çözeltisi yine 2N HCl içerisinde ve 1000 ppm'lik çözeltinin kademeli olarak seyreltilmesi ile hazırlanmıştır.

1000 ppm'lik metil kalay çözeltileri %98-99'luk safliktaki CH<sub>3</sub>SnCl<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> ve (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnCl'ün (Ventron Danv. Mass) d.d. su içerisinde çözülmesi ile hazırlanmıştır. Çeşitli konsantrasyondaki standart çözeltiler ise 1000 ppm'lik çözeltinin d.d. su ile seyreltilmesinden hazırlandı.

Hazırlanan metil kalay standartları AAS ile kuruhava-  
asetilen alevi kullanılarak Sn(IV) standartına karşılık  
duyarlı olarak konsantrasyonları hesaplanmıştır.

#### 4. Reaksiyon Kapları

Çalışmanın ilk aşamalarında deniz suyunda metil kalay ölçümü için 1 l'lik kapasiteli reaksiyon kabı kullanıldı. Daha sonra 250 ml'lik reaksiyon kabı kullanıldığında duyarlılığın arttığı ve geri kazanmanın tam olduğu görülmüştür (Şekil 2, Çizelge 2). Bu nedenle ilerki aşamalarda 250 ml'lik reaksiyon kabı kullanılmıştır. 250 ml'lik reaksiyon kabı kullanmanın duyarlılığın artmasının yanı sıra daha birçok avantajları vardır. 1 l'lik reaksiyon kabı kullanıldığı zaman 10 dakikalık reaksiyon süresi gerekmektedir, halbuki 250 ml'lik kap, için bu süre 7 dakikadır. Ayrıca 250 ml'lik kap kullanıldığında her analiz için 2 ml %4'lük  $\text{NaBH}_4$ , 2 ml 2N'lik  $\text{CH}_3\text{COOH}$  veya TRIS-HCl ve 200 ml su örneği harcanmaktadır, 1 l'lik kap için ise bu miktarlar 4 ml  $\text{NaBH}_4$ , 4 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$  veya TRIS-HCl ve 750 ml su örneğidir.

#### 5. Kromatografik Kulon

Kromatografik kulon hem oluşan hidrür bileşiklerini tutmak hemde değişik kalay bileşiklerini birbirinden ayırip tanımlamak için kullanılmaktadır. Bu çalışmada 14x0.4 cm (uç çap) kulon kullanılmıştır. Bulgu maddesi olarak %3'lük OV-1 ile kaplanmış Chromosorb W-AWDMCS kullanılmıştır.

#### 6. Temizleme İşlemleri

Çalışma süresince kullanılan malzeme (plastik şişe, Teflon ve Tygon borular reaksiyon kapları, kuvars fırın, su tutucu ve hidrür tutucu) önce deterjan ile yıkandıktan sonra, seyreltilmiş (%10'luk) sıcak  $\text{HNO}_3$  içerisinde 10-12 saat bekletildi. Daha sonra her bir kap ayrı ayrı 4-5 kez damıtık su ile ve 4-5 kez d.d. su ile yıkandı. Daha sonra plastik

şişeler d.d. su doldurularak 10-15 dakika müddetle çalkalandı, ve içerdiği kalay miktarı ölçüldü. Kalay miktarı yüksek olan kaplara yıkama işlemi yeniden uygulandı.

## 7. Cihaz

Bu çalışmada analizleri yapmak için Varian-Techtron Model AA-6 Atomik Absorbsiyon spektrofotometresi kullanıldı. Pikleri kayıt etmek için ise Varian Model A-25 kayıt edici kullanıldı.

Cihazın çalışma koşulları ise şöyledir:

Dalga boyu : 286,3 nm.

Bant genişliği: 0,5 nm

Lamba akımı : 3,0 mA.

Hava akışı : 150 ml/dk.

Hidrojen akışı: 250 ml/dk.

Helyum akışı : 80 ml/dk.

Deneylerde kullanılan kalay analiz sistemi şematik olarak Şekil 3'de gösterilmiştir.

## 8. Örneklerin Toplanması ve Korunması.

### i. Su Örnekleri.

Su örneklerinin toplanması esnasında, vinç teli, Nansen ve Ninskin şişeleri gibi örnek toplama sistemlerinden gelebilecek kirlenme olasılığını ortadan kaldırmak için, deniz suyu örnekleri naylon ip kullanılarak yüzeyden doğrudan polietilen şişeler içersine alındı. Toplanan örnekler laboratuvara uzak mesafelerde ise, örnek alınır alınmaz her litresine 1 ml 12N HCl ilave edilip buz içinde saklandı. Laboratuvara getirilen örnekler analiz anına kadar buzdolabında saklandı.

## ii. Organizma Örnekleri.

Balık örnekleri ağı-göz genişliği (düğümden düğüme) 14 mm olan dıp trolu ile yakalandı. Limpet (taş midyesi) ise kıyıdaki kayalardan elle toplandı. Örnekleri d.d. su ile yıkandı ve yine d.d. su ile çalkalanan plastik torbalara yerleştirildi ve -20°C ta (derin dondurucuda) saklandı.

## iii. Sedimen Örnekleri.

Sediman örnekleri, en üst tabakadan itibaren 10 cm derinliğe kadar olan sediman tabakalarını alabilen "Vaan-Veen" tipi sediman alicisi ve oşinografik vinç yardımı ile toplandı. Sediman örnekleri önceden temizlenmiş (seyretilik HCl ile) plastik torbalara yerleştirilip derin dondurucuda -20°C'ta analiz anına kadar saklandı.

## 9. Analiz Yöntemi.

### i. Su analizi.

#### a) 1 l kapasiteli reaksiyon kabı ile su analizi:

Polietilen şişelere alınan deniz suyu veya nehir suyu örnekleri eğer günlük analiz edileceklerse 1-2 saat içerisinde laboratuvara getirilip 750 ml'lik miktarı reaksiyon kabına alınır ve 4 ml 2N HAC (asetik asid) veya 4 ml 2N TRIS-HCl eklenir. Bir dakika helyum ile havalandırılıp hidrür bileşiği tutucu kolon su ve azot içerisinde yerleştirilip. 4 ml %4'lük NaBH<sub>4</sub> çözeltisi yavaş yavaş (90 saniyelik bir zaman dilimi içerisinde) ve düzgün bir oranda reaksiyon kabına enjekte edilir. 10 dakika müddetle manyetik bir karıştırıcı ile karıştırılır. Bu süre sonunda hidrür tutucu kolon sıvı azot içerisindeinden çıkarılır ve belli bir sıcaklıkta (190-210°C) ısınan porselen bir kap içerisinde konur. Kaynama noktalarına ve kolonda tutulma sürelerine bağımlı olarak sırası ile kuvars fırına gelen SnH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>SnH<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnH<sub>2</sub> ve (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnH pikleri kayıt edici üzerine geçirilir.

b) 250 ml kapasiteli reaksiyon kabı ile su analizi:

Laboratuvara getirilen su örneklerinin 200 ml'lik kısmı reaksiyon kabına alınır. 2 ml 2N HAC, veya 2 ml 2N. TRIS-HCl ilave edilip bir dakika havalandırılır (eğer örnekleme koruma amacı ile asid ilave edilmişse analiz sırasında ilave edilmez). Hidrür tutucu kulon sıvı azot içeresine yerleştirilir 2 ml %4 NaBH<sub>4</sub> çözeltisi 30 saniye içerisinde düzgün bir oranda reaksiyon kabına enjekte edilir. 7 dakika sonra hidrür tutucu kulon sıvı azottan çıkarılıp belli bir sıcaklıkta isınan porselen bir kap içeresine konur ve hidrür pikleri kayıt edici üzerine geçirilir.

c) 100 ml kapasiteli reaksiyon kabı ile su analizi:

100 ml'lik reaksiyon kabı yalnız anorganik kalay analizi için kullanılmıştır. Laboratuvara getirilen su örneklerinden 100 ml'lik miktar reaksiyon kabına alınır. Eğer anorganik kalay konsantrasyonu çok yüksek ise 100 ml'den daha az miktarda örnek alınıp hacmi d.d. su ile 100 ml'ye tamamlanır. 1 ml 2N HAC ve 1 ml %4 NaBH<sub>4</sub> ekleyerek ve hidrür tutucu kulonu 5 dakika sıvı azot içeresinde bırakarak analiz edilir.

ii. Sediman Analizi

a. Organik Kalay

1-5 g arasında alınan öğütülmüş ve elenmiş kuru sediman örnekleri pyrex beher içeresine konulup üzerine 40 ml d.d. su ilave edilir. Beherlerin üzeri saat camı ile kapatıldıktan sonra 15 dakika ultrasonik çalkayıcıkta tutular. Çalkalanmış sediman çözeltileri süzülmeden 100 ml kapasiteli reaksiyon kabına alınıp hacmi 100 ml'ye tamamlanır ve 1 ml 2N TRIS-HCl tampon çözeltisi eklenir. Su analizinde yapılan işlemlerin aynısı izlenerek 1 ml %4'lük NaBH<sub>4</sub> ilave edilmesi ile analiz edilir.

### b. Toplam Kalay:

6N HCl'de çözünebilir toplam kalay sediman içerisinde mikroorganizma tarafından biyosentezleme reaksiyonuna giren anorganik kalay miktarını belirlemek için Seidel et al., (1980) tarafından kullanılan yöntem kullanıldı. Bunun için 1 g kurutulmuş sediman behere alınarak 10 ml 6N HCl ilave edilir ve üzeri saat camı ile kapatılır. 24 saatte bir çalkalayarak oda sıcaklığında iki hafta bekletilir. Toplam hacim 20 ml olacak şekilde d.d. su ile seyreltilip, 50-100  $\mu$ l (mikrolitre) alınarak 100 ml'lik reaksiyon kabına konur. 1 ml 2N asetik asit ilave edilir ve toplam hacim d.d. su ile 100 ml'ye tamamlanır. Su analizinde yapılan işlemler takip edilerek 1 ml %4'lük NaBH<sub>4</sub> ilavesi ile analiz yapılır.

### iii. Organizma Analizi: 3 g

Toplam hacim 20 ml 0,02M

#### a) Toplam Kalay:

2-5 g arası kas doku veya öğütülmüş 1 g kabuk doku 100 ml'lik pyrex beher içeresine alınıp, üzerine 20 ml derişik (%65) nitrik asit eklenir. Beherlerin üzeri saat camı ile kapatıldıktan sonra 150°C'te ısıtılan plaka üzerinde 8 saat ısıtılır. 10 ml derişik perklorik asit (%62) ilave edilip tekrar 48 saat 200°C'de ısıtılır. Bu işlemlen sonra ağızları açılıp asit uçurulur. Asit tamamen buharlaştıktan sonra örmege 1 ml derişik nitrik asit ve 10 ml d.d. su ilave edilir ve 150°C'te 30 dakika ısıtılır. Saat camı beher içeresine yikanarak toplam hacim 40 ml'ye tamamlanır. Bu çözeltiden 0,5-1 ml çekilerek reaksiyon kabına aktarılır ve toplam hacim 100 ml'ye tamamlanır. Su analizindeki işlemler izlenerek 1 ml %4'lük NaBH<sub>4</sub> ilavesiyle analiz edilir.

#### b) Kas Dokuda Metil Kalay Analizi:

Organizma kas dokusunda metil kalay analizi iki yöntem uygulanarak yapılmıştır. Birinci yöntemle 3-4 g arası kas doku 100 ml'lik pyrex cam beher içeresine alınıp üzeri saat camı ile kapatılır. 60°C'ta ısıtılan havalandırmalı fırında 72 saat kurutulur.

Kurutulan kas doku analiz edileceği zaman Agat havanda öğütülür. 100 ml'lik Pyrex beher içeresine konur ve üzerine 1 ml 2N HAC ve 20 ml d.d. su ilave edildikten sonra üzeri saat camı ile kapatılır. Ultrasonik çalkalayıcıya konup 15 dakika çalkalanır. Çalkallanmış kas doku çözeltileri süzülmeden 100 ml'lik reaksiyon kabına aktarılır ve toplam hacim 100 ml'ye tamamlanır. Su analizinde uygulanan işlemler izlenerek 1,5 ml %4'lük NaBH<sub>4</sub> ilavesi ile analizleri yapılır.

Köpüklenmeyi önlemek için helyum gazi giriş borusu kısaltılıp, reaksiyon kabı helyum girişinin hemen altına kadar doldurulur. Reaksiyon devam ettiği müddetçe çözelti magnetik karıştırıcı ile karıştırılır.

İkinci yöntemle ise 2-5 g arası yaş kas doku özel Pyrex kaba alınır üzerine 20 ml 0.02N HAC ilave edildi. "Bühler Homogenizer" ile homojenize edilip yukarıda yöntem birdeki gibi analiz edidi

#### c) Organizma Kabuklarında Metil Kalay Analizi:

60°C'ta ısıtılan havalandırmalı fırında 48 saat müddetle kurutulan organizma kabukları, analiz edilecekleri zaman agat havanda öğütülüp homojenize edildi. Sedimandaki metil kalay analiz yöntemi izlenerek analizleri yapılmıştır.

### III. SONUÇLAR VE TARTIŞMASI

#### 1. Yöntem

Bu çalışmada uygulanan "Hidrür yönteminde" daha önce Hodge et al., (1979), Braman ve Tompkins, (1979) ve Tuğrul, (1982) tarafından yapılan çalışmalar esas alınmıştır. Yöntemin ayrıntıları "yöntem" bölümünde ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

Uygulanan yöntemle Sn(II) ve Sn(IV) arasında bir ayırım yapmak mümkün değildir. Çalışılan şartlarda Sn(II) ve Sn(IV) bileşikleri eşit miktarlarda tekrar elde edilmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda Braman ve Tompkins, (1979) ölçülen kalay miktarının tamamen Sn(IV) olduğunu kabul ederken Hodge et al., (1979), bu miktarı Sn(II) ve Sn(IV)'ün toplamı olarak kabul etmişlerdir. Bu çalışmada ölçülen miktarların Sn(IV) olduğu kabul edilmiştir. Deniz ortamında ve oksik şartlarda kalay termodinamik olarak +4 değerlikte bulunmaktadır. (Birnckman et al., 1981).

### 5. İnceleme

#### 2. Analitik Hesaplamalar.

##### 1.0 Analiz

Bu çalışmada, kantitatif ve kalitatif hesaplar için standart katma yöntemi uygulanmıştır. Elde edilen kalibrasyon eğrileri d.d. su için Şekil 4 ve deniz suyu için Şekil 5'de verilmiştir. Şekil 4 ve Şekil 5'den de görüleceği gibi kalibrasyon eğrilerinin değişik ortamlardaki eğrileri farklıdır. Bunun için, bu yöntelle analiz yapılırken kantitatif hesaplar için standart katma yönteminin uygulanması tavsiye edilir.

### ay boyunca

#### 3. Gaz Akış Hızı

##### elabunda

Helyum, hidrojen ve havanın akış hızları en yüksek hassasiyeti ve en iyi pik ayırmını elde edecek şekilde optimize edilmiştir. 10 mg standart kullanılarak değişik akış hızlarındaki absorbans değerleri elde edilmiş ve elde edilen grafikler Şekil 6 (Hava için) ve Şekil 7'de (Helyum için) gösterilmiştir. Şekil 6 ve 7'den görüleceği gibi hava akış hızı en ideal 150 ml/dak. ve helyum akış hızı ise 80 ml/dak'dır. Bu akış hızlarında %3 OV-1 kullanarak elde edilen gözlenehilebilirlik limitleri; anorganik kalay ve dimetil kalay için 0,15 ng., trimetil kalay için 0,25 ng ve monometil kalay için 0,30 ng olarak tespit edilmiştir.

#### 4. Ortamın pH'sı

Metil stannen bileşiklerinin ortamdan geri kazanılması çözeltinin ilk pH'sına sıkı sıkıya bağımlıdır. Çözeltinin ilk pH'sı 2'nin altında ise metil stannen bileşiklerinin tekrar eldesi büyük ölçüde düşmektedir. Bu çalışmada, çözeltilerin pH'sını ayarlamak için 2N TRIS-HCl veya 2N HAC kullanılmıştır. Şekil 8 elde edilen pik boyalarının çözeltinin pH'sına göre değişimini göstermektedir.

#### 5. Örneklerin Korunması

1,0 l kapasiteli polietilen şişelere deniz suyu doldurularak üzerine anorganik ve metil kalay standartları eklendi. Şişelerden bir tanesine 1 ml %35-37 HCl ilave edildi. Şişeler buzdolabında 3 ay müddetle saklandı. Değişik zamanlarda şişelerden alınan örnekler analiz edildi.

Elde edilen analiz sonuçlarına göre 1 ml %35-37 HCl ilave edilen şişede 3 ay boyunca herhangi bir değişim olmadı. Bu çalışmaya göre asitlendirilip buzdolabında saklanan örnekler üç ay bozulmadan korunabilmektedir. Bunun için toplanan örnekler 1 ml %35-37'lik HCl ilave edilip analiz zamanına kadar buzdolabında saklanmışlardır.

#### 6. Su Analizi

##### i. Lamas Nehri:

Lamas nehrinden alınan su örneklerinde anorganik ve metil kalay analizleri yapılmıştır. Elde edilen verilere göre Lamas nehrindeki anorganik kalay miktarı 2.7-7.8 ng/l arası bir değişim göstermiştir. Metil kalay bileşikleri ise gözlenememiştir. Elde edilen kalay sonuçları Çizelge 3'de verilmiştir; senelik değişim grafiği ise Şekil 9'da gösterilmiştir.

Lamas nehrinde ölçülen ortalama kalay miktarı ( $4,3 \text{ ng/l}$ ) Avrupa ve Amerikadaki nehirlerin kalay miktarlarının çok altındadır. Bu sonuçlara göre Lamas nehrindeki kalay kirlenmesi, eğer varsa, çok düşük boyutlardadır.

İzleyen üç bölgede:

İzleyen üç bölgede:

### ii. Lamas Limanı ve Lamas Nehri Deltası

Lamas limanı ve Lamas nehri deltasından alınan deniz suyu örneklerinin analizinden elde edilen veriler Çizelge 4'de verilmiştir. Örnekleme istasyonları ise Şekil 10'da gösterilmiştir. Çizelge 4'den de görüleceği gibi metil kalay bileşikleri örnekleme periodları arasında bazı değişiklikler göstermektedir. Temmuz, 1983'de alınan örnekler hariç, bu bölgeden toplanan örneklerde ya metil kalay gözlenmemiştir veya sadece dimetil kalay gözlenmiştir. Temmuz, 1983'te alınan örneklerde ise dimetil kalayın ( $\text{Me}_2\text{-Sn}$ ) yanında monometil kálay ( $\text{Me-Sn}$ ) ve trimetil kalay ( $\text{Me}_3\text{-Sn}$ ) da yüksek miktarlarda gözlenmiştir. Bu bölgeden alınan örneklerde ölçülen ortalama anorganik kalay ( $\text{Sn}_i$ )  $13,7 \text{ ng/l}$  dir ve  $1,2-48,0 \text{ ng/l}$  arasında değişmektedir. Örnekleme zamanına göre  $\text{Sn}_i$  değişimi Şekil 11'de gösterilmiştir.

İzleyen üç bölgede:

### iii. Taşucu Körfezi ve Göksu Nehri Deltası

İzleyen üç bölgede:

Taşucu körfezi ve Göksu nehri deltasında ölçülen ortalama  $\text{Sn}_i$  miktarı  $48,5 \text{ ng/l}$  olup  $3,2-100 \text{ ng/l}$  arasında bir değişim gözlenmiştir. Bu bölgeden toplanan sularda yapılan analiz sonuçları Çizelge 5'de, örnekleme istasyonları ise Şekil 12'de verilmiştir.

İzleyen üç bölgede:

Bu bölgede gözlenen metil kalay bileşiklerinin davranışları Lamas bölgesindekilerle aynıdır. Burada da Temmuz 1983'te alınan örnekler dışındaki örneklerde ya sadece dimetilkalay gözlenmiş veya metilkalay bileşikleri gözlenmemiştir. Temmuz, 1983'te alınan örneklerde ise  $\text{Me}_2\text{-Sn}$  yanında  $\text{Me-Sn}$  ve  $\text{Me}_3\text{-Sn}$ 'de gözlenmiştir.

Bütün bölgelerden Temmuz, 1983'te alınan örneklerde Me-Sn,  $Me_2$ -Sn ve  $Me_3$ -Sn bileşiklerine rastlanması biyolojik aktiviteden başka faktörlerin de kalayın metilenmesinde etkili olduğu izlenimi ortaya çıkmaktadır. Bu sebeple bazı hidrografik parametrelerin de ölçülmesi ve metil kalay oluşumu ile bu parametreler arasında bağlantı kurulması düşünülmüştür. Ölçümleri yapılan diğer hidrografik parametreler şunlardır: Deniz suyu sıcaklığı, tuzluluk, çözünmüş oksijen, hümik madde ve toplam askı yük. Bu parametrelerin yıllık dağılımları Şekil 13'de gösterilmiştir. Şekil 13'den görüleceği gibi Mart ayında deniz suyu sıcaklığı ( $T^{\circ}C$ ), ve tuzluluk ( $S\%$ ) ölçülen en düşük düzeyde, diğer parametreler (toplam askı yük (TSS) çözünmüş oksijen (DO) ve hümik madde (HM)) ise en yüksek düzeyde bulunmaktadır. Bu parametrelerin incelenmesinden birincil üretimin en yüksek olduğu dönemin Mart ayı olduğu görülür. Mart ayında sadece  $Me_2$ -Sn'ın gözlenmesi, bu örnekleme döneminde çevre faktörlerinin dimetil kalay'ın biyolojik sentezlenmesi için uygun olduğunu düşündürmektedir. Öte yandan Temmuz ayında dimetil kalay yanında monometil kalay ve trimetil kalay'da yüksek oranda gözlenmiştir. Bu örnekleme döneminde birincil üretimin en düşük seviyede olduğu Şekil 13'deki parametrelerin incelenmesinden görülmektedir. Bu dönemde var olan biyolojik aktivite, birincil üretim döneminde oluşan organik maddeleri parçalayan bakteri faaliyetleridir.

#### iv. İskenderun Körfezi:

İskenderun körfezinden alınan örneklerin analizinden elde edilen veriler Çizelge 6'da verilmiştir. Örnekleme istasyonları ile Şekil 15'de gösterilmiştir. İskenderun körfezinde ölçülen ortalama kalay miktarı 91.6 ng/l olup 2.5-236 ng/l arasında değişmektedir. Bu rakamlara Ağustos, 1982'de İsdemir önünden alınan örneklerde ölçülen çok yüksek kalay miktarları dahil değildir.

İskenderun körfezinde elde edilen metil kalay dağılımı Taşucu ve Lamas bölgelerinden daha farklıdır. İskenderun körfezinden toplanan su örneklerinde, Nisanda toplanan örnekler hariç, hepsinde metil kalay bileşikleri ölçülebilir düzeydedir. İskenderun körfezini kabaca iki bölgede incelemek mümkündür. Yapılan karasal çalışmalar sonucu iç bölgenin kıyıda bulunan fabrikaların (Sariseki suni gübre ve fosforik asid fabrikası, Toros gübre fabrikası, İsdemir Demir-Çelik fabrikası ve Botaş) atık sularını hiçbir ön işlemden geçirmeksızın, doğrudan aldığı göstermektedir. Ayrıca bu bölgenin deniz trafiği çok yoğundur. Fabrika atıklarında ölçülen kalay miktarları Çizelge 7'de verilmiştir. Ağustos, 1982'de bu bölgeden alınan deniz suyu örneğinde 7711,5 ng/l anorganik kalay ölçülmüştür. ikinci bölge olan dış bölgede metil kalay bileşikleri yalnız Temmuz/Ağustos aylarında gözlenirken, iç bölgeden alınan bütün örneklerde metil kalay gözlenmiştir. Buda gösteriyorki endüstriyel atıklar metil kayal oluşumunu büyük ölçüde etkilemektedir. Çizelge 6'dan da görüleceği gibi en yüksek Sn<sub>i</sub> ve metil kalay, toplam askı yükün de en yüksek olduğu Ağustos ayında gözlenmiştir. Açıkça görülüyüorki, Sn<sub>i</sub> girdisi yaz aylarında en yüksek seviyededir. Bu mevsimde denizde güçlü bir termal tabakalaşma oluşup, organik artıkların uzun müddet deniz suyunda asılı olarak kalmasını sağlamaktadır. Ayrıca körfeze akıtılan fabrika atıkları ve şehir kanalizasyon atıkları biyolojik aktivitenin bu bölgede uzun süre devam etmesine neden olmaktadır. Tablo 6'dan da görüleceği gibi Ağustos döneminde iç körfezde ölçülen anorganik kalay ortalaması çok yüksektir (2034 ng/l), aynı dönemde dış bölgede ölçülen anorganik kalay miktarı ise 123 ng/l'dir. Bu da dış bölgenin fabrika ve şehir kanalizasyon atıklarından daha az etkilendiğini göstermektedir.

## 7. Sediman Analizi:

İskenderun körfezi, Lamas nehri açıkları, ve Taşucu bölgesinde alınan sediman örnekleri analiz edilip elde edilen veriler Çizelge 8'de verilmiştir. Örnekleme istasyonları ise Şekil 17'de gösterilmiştir. Sedimandaki ortalama toplam kalay miktarı  $0.74 \mu\text{g/g}$  (kuru ağırlık) olup  $0.52$ - $1.0 \mu\text{g/g}$  (kuru ağırlık) arasında değiştiği gözlenmiştir.

Taşucu bölgesinden alınan sediman örneklerindeki metil kalay dağılımı ile aynı bölgeden alınan su örneklerindeki metil kalay dağılımı arasında bazı farklılıklar gözlenmiştir. Her ne kadar, su örneklerinde olduğu gibi sediman örneklerinde de dominant kalay bileşiği  $\text{Me}_2\text{-Sn}$  ise de, sediman örneklerinde bütün örnekleme dönemlerinde metil kalay bileşiği gözlenmiştir. En yüksek organik kalay miktarı ise Nisan döneminde gözlenmiştir. Bu dönemde deniz suyu sıcaklığı en düşük, çözünmüş oksijen miktarı ise en yüksek değerine ulaşmıştır. Deniz suyunda ise en yüksek organik kalay Temmuz ayında gözlemlenmiştir. Aynı şekilde sedimanda Ocak döneminde, suda ise Mart ayında sadece  $\text{Me}_2\text{-Sn}$  gözlenmiştir. Bu bulgular ışığında, metil kalay bileşiklerinin sedimanda sentezlenip, daha sonra suya geçtiğini söyleyebiliriz. Aradaki iki aylık zaman farkı ise, metil kalayın sedimandan suya geçmesi için gerekli zaman payıdır. Bu bulgu  $\text{Me}_2\text{-Sn}$  bileşinin oluşumu için soğuk mevsimlerin daha uygun olduğu fikrinin desteklemektedir.

İskenderun körfezinden alınan sediman örneklerindeki metil kalay ve toplam kalay oranlarına bakıldığında iç ve dış bölge arasında büyük farklılıklar olmadığını görüruz. Bunun için İskenderun körfezi bir bütün olarak ele alınmıştır.

İskenderun körfezinden toplanan sediman örneklerinde en yüksek metil kalay Temmuz ayında gözlenmiştir. Halbuki deniz suyundaki en yüksek metil kalay miktarı Ağustos ayında gözlenmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi bu bölgeye sanayi kuruluşları tarafından yüksek oranlarda anorganik kalay ve organik

yük atılmaktadır, bu da körfezin doğal dengesini ve bu bölge-deki biyolojik aktiviteyi etkilemektedir. Sudaki ortalama kalay miktarının, sedimandaki ortalama toplam kalay miktarına olan oranına bakılacak olursa, bu oran

Taşucu için:  $5.5 \times 10^{-2}$

İskenderun için: 0.386

olur. Eğer Taşucundan elde edilen bu rakam 100 olarak kabul edilirse İskenderun körfezinin Taşucuna oranla 1700 defa daha çok kirliliğe maruz kaldığı söylenebilir.

### 8. Organizma Analizi:

#### i-Limpet (Patella caerulea):

Limpet analizinden elde edilen sonuçlar Çizelge 9'da örnekleme istasyonları ise Şekil 19'da verilmiştir.

Lamas limanından toplanan limpet örneklerindeki toplam anorganik ve metil kalay miktarlarının yıllık değişimi Şekil 20, 21 ve 22'de gösterilmiştir. Şekil 21'den de görüleceği gibi en yüksek toplam kalay miktarı Mart ayında ölçülmüştür. Bu örnekleme döneminde Lamas nehri suyunda da en yüksek anorganik kalay değeri ölçülmüştür. Limpet örneklerinin toplandığı istasyonlar Lamas Nehrine yakın olup (Bakınız Şekil 19) nehrin suları bu bölgeyi etkilemektedir. Aynı dönemde deniz suyu örneklerinde sadece dimetil kalay gözlenmiştir, limpetlerde ise  $Me_2-Sn$  yanında  $Me-Sn$  ve  $Me_3-Sn$ 'in da gözlenmesi, metillenme olayının organizmanın kendi içinde veya organizmaya yapışık yaşayan mikroorganizmalar kanalıyla yürüdüğünü göstermektedir. Haziran örnekleme döneminde limpetlerde yüksek organik kalay gözlenmiştir. Bilindiği gibi Doğu Akdenizde birincil üretim Mart ayında başlayıp Nisan sonuna kadar devam etmektedir. Bunun sonucu olarak kalayın biyolojik metillenmesi olayı Mayıs ayının başlangıcına kadar devam edebilmektedir. Limpetler,

beslenme özelliklerinden (filter feeder) dolayı, suda bulunan organik kalayı almaktadır. Liman içi ve liman dışından alınan örneklerde  $Me-Sn$  ve  $Me_2-Sn$  aynı değişimi gösterirken,  $Me_3-Sn$  farklıdır. Liman içinden alınan örneklerde  $Me_3-Sn$  ya hiç gözlenmemiş veya çok düşük miktarlarda gözlenmiştir. Bu örneklerde dominant olan dimetil kalaydır. Liman dışından toplanan örneklerde ise dominant kalay bileşiği olarak trimetil kalay gözlenmiştir. Yukarıda da belirtildiği gibi bu bölge (İst.3) Lamas nehrinin taşıdığı serin ve tatlı suyun etkisi altındadır. Limanın iç kısmı (İst.2) nehir suyundan daha az etkilenmektedir.

Taşucundan toplanan limpet örneklerindeki toplam kalay ve aynı bölgeden alınan deniz suyu örneklerindeki anorganik kalayın mevsimsel değişimlerinin aynı paralelde olduğu gözlenmiştir. Bu bölgeden alınan örneklerde trimetil kalay gözlenmemiştir. Dominant kalay bileşisinin monometil kalay olduğu görülmüştür. İskenderun körfezinden alınan limpet örneklerinde ise dominant olarak monometil kalay gözlenmiştir. Analiz edilen limpet örnekleri içerdikleri toplam kalaya göre sıralanacak olursa:

#### Ortalama Kalay (ng/g)

	<u>Ortalama Kalay</u>	<u>Kabul Edilen</u>
Lamas Limanı	2.92	Baz olarak kabul edildi
Taşucu Limanı	149	§36
Yumurtalık Limanı	166	§53
İskenderun Limanı	276	§155

Lamas limanından toplanan örneklerin içeriği kalay oranını baz olarak kabul edersek; buna göre Taşucu limanından toplanan örnekler §36, Yumurtalık limanından toplanan örnekler §53 İskenderun limanından toplanan örnekler ise §155 daha fazla kalay içermektedir. Bu rakamlar İskenderun körfezindeki kirliliği açıkça ortaya koymaktadır.

## ii. Balık analizi:

Balık analizinden elde edilen sonuçlar Çizelge 10'da verilmiştir. Çizelge 10 dan da görüleceği gibi en düşük değerler Tırtar bölgesinden toplanan örneklerde gözlenmiştir. Bu bölge kirliliğin en az olduğu bölge olarak bilinmektedir. Balık analizinin diğer ilgi çekici bir sonucu Nil Barbunya'sının (Upeneus moluccensis) cıvada olduğu gibi (Balkaş et al 1982) diğer NULLIDAE familyası üyelerine oranla vücutunda daha fazla kalay biriktirme özelliği göstermesidir. Yine analizler neticesi ortaya çıkan bir başka özellik İskenderun bölgesinden avlanan balıkların Tırtar bölgesinden avlananlara oranla vücutunda daha fazla kalay biriktirmiştir.

Balık örneklerinde ölçülen kalay miktarını, aynı bölgeden alınan su örneklerinde ölçülen kalay miktarına bölersek bir konsantrasyon faktörü (C.F.) elde edilmiş olur.

Örneklemeye bölgesi	Balıklarda ölçülen Ortalama kalay (ng/g)	Deniz suyunda ölçülen ortalama kalay (ng/l)	C.F
İskenderun	2.92	276	1
Tırtar	149	29	5

Bu rakamlardan anlaşılabileceği gibi belirli bir birikim limitinden sonra organizmada bir korunma mekanizması harekete geçip, daha fazla kalay birikimini önlemektedir, dolayısıyle İskenderun bölgesi balıklarında hesaplanan C.F.'ü 1.0'e düşmüştür. Burada birikimi sınırlayıcı (belirleyici) faktör deniz suyundaki kalay miktarıdır. Görüldüğü gibi Tırtar için C.F.'ü 5 iken İskenderun için 1'dir., fakat buna rağmen İskenderundan avlanan balıklar Tırtardan avlananlara oranla 1,6 defa daha çok kalay biriktirmiştir.

## 9. SONUÇ

Çevremizde bulunan toksik elementlerin bir ortamdan diğer bir ortama taşınma yolları hakkında ne kadar çok bilgi edinebilirsek, bu maddelerin biogeokimyasal dolaşımı için gerekli olan ve oluşan çevre şartlarını anlamamız kolaylaşır. Kalayın, deniz ortamında mikroorganizmalar tarafından metillendirildiği bu çalışma ile kesinlik kazanmıştır. Metil kalay bileşikleri, inorganik kalayın mikroorganizmalar tarafından metillendirilmesinin bir ürünü olabileceği gibi organik kalay (fenil-kalay, butil-kalay) bileşiklerinin mikroorganizmalar tarafından parçalanmasının ürünüde olabilir.

Kalayın, deniz ortamında metil kalay bileşiklerine dönüştürülmesi çeşitli nedenlerden dolayı önemlidir.

1- Wood ve Goldberg (1977) doğada metilenme özelliğinden dolayı kalayı, tehlikeli toksik elementler gurubuna dahil etmişlerdir.

2- Trimetil kalay anorganik civa ile reaksiyona girip toksitesi yüksek metil civanın ( $\text{CH}_3\text{Hg}$ ) oluşumuna neden olmaktadır. (Brinckman, 1975; Jevett et al., 1975)

3- Endüstrileşmiş ülkelerdeki kalay ve kalay bileşiklerinin kullanımı her geçen yıl büyük ölçüde artmaktadır.

4- Metil kalay bileşiklerinin insanlar tarafından akkümüle edilip edilmediğini veya ne oranda akkümüle edildiğini saptayacak aralitik metodlar henüz geliştirilmiş değildir.

Bu çalışma sırasında yapılan analizler sonucu deniz suyunda sadece dimetil kalay bileşiği olduğu dönemlerde bile, organizmalar da diğer metil kalay (mono-tri-metil) bileşiklerinin varlığı ortaya konmuştur. Bu da metilenme olayının organizmanın kendisi içinde de devam ettiğini veya diğer metil kalay bileşiklerinin önceden organizma tarafından akkümüle edildiğini (depolandığını) göstermektedir. Bundan da kalayın biogeokimyasal dolaşımında organizmaların bir geçiş reservuarı görevi gördüğü sonucuna varılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucu elde edilen veriler ışığında, kalayın biogeokimyasal dolaşımı Şekil 27'deki gibi özetlenebilir.

**ÇİZELGE I. Değişik maddelerdeki kalay miktarları (ppm)**

<u>Maddenin ismi</u>	<u>Kalay Oranı</u>	<u>Kaynak</u>
Toprak	10	Lantzy ve Mackenzie, (1979)
Andezit	1.6	Lantzy ve Mackenzie, (1979)
Nam petrol	0.01	Lantzy ve Mackenzie, (1979)
Maden kömürü	1.0	Lantzy ve Mackenzie, (1979)
Vulkanik gaz, kaplıca ve fumarol	0.006	Lantzy ve Mackenzie, (1979)
Atmosferik örneklerde	20 ng/m <sup>3</sup>	Lantzy ve Mackenzie, (1979)
Magmatik (iç püskürük) kayalar	40	Rankama ve Sahama, (1968)
Tortulu Sist (Avrupa kitasından alınan 36 adet paleozoik örnek)	5	Onishi ve Sandel, (1957)

**ÇİZELGE 2 Reaksiyon kabının hacmine göre standartların  
geri kazanılması**

<u>Reaksiyon kabının Hacmi (ml)</u>	<u>PİK YÜKSEKLİĞİ</u>			
	<u>Me-Sn</u>	<u>Me<sub>2</sub>-Sn</u>	<u>Me<sub>3</sub>-Sn</u>	<u>Sn<sub>i</sub></u>
100	6.4	7.8	6.2	18.0
250	7.4	12.1	8.9	10.0
1000	4.0	5.0	4.2	7.0

**ÇİZELGE 3 Lamas Nehrinde ölçülen Sn<sub>i</sub> (Anorganik kalay)  
Miktarları (ng/g)**

Örnekleme Tarihi	Sn <sub>i</sub>
Ağustos, 1982	3.6
Eylül, 1982	5.5
Ekim, 1982	3.8
Kasım, 1982	6.5
Ocak, 1983	2.0
Şubat, 1983	2.9
Mart, 1983	7.8
Nisan, 1983	4.5
Mayıs, 1983	3.6
Temmuz, 1983	2.5
Ağustos, 1983	4.2

**ÇİZELGE 4 Lamas Limanı ve Lamas Nehri Deltasında  
Ölçülen Sn<sub>i</sub> ve Metil Kalay Miktarı (ng/l)**

<u>Istasyon No:</u>	<u>Örnekleme Tarihi</u>	<u>Sn<sub>i</sub></u>	<u>Me-Sn</u>	<u>Me<sub>2</sub>-Sn</u>	<u>Me<sub>3</sub>-Sn</u>
4	Ağustos, 1982	1.2	-	-	-
5	"	2.2	-	-	-
5	Eylül, 1982	18.4	-	-	-
1	"	8.1	-	-	-
3	Ekim, 1982	9.8	-	-	-
1	"	18.6	-	-	-
3	Aralık, 1982	11.7	-	-	-
5	"	8.7	-	-	-
4	"	15.7	-	-	-
1	Ocak, 1983	10.4	-	-	-
2	"	13.1	-	-	-
3	"	12.4	-	-	-
4	"	11.6	-	-	-
5	"	9.3	-	-	-
6	"	14.9	-	4.8	-
7	"	8.9	-	2.0	-
8	Ocak, 1983	12.7	-	-	-
9	"	10.5	-	2.0	-
10	"	11.3	-	-	-
11	"	15.9	-	-	-
12	"	20.9	-	-	-
13	"	20.9	-	-	-
4	Şubat, 1983	6.4	-	-	-
2	"	12.5	-	-	-
1	"	18.7	-	-	-
3	"	8.9	-	-	-
3	Mart, 1983	9.3	-	7.5	-
1	"	14.9	-	-	-
2	"	12.5	-	-	-
4	"	5.7	-	-	-

ÇİZELGE 4'ün devamı

6	Mart, 1983	8.7	-	-	-
7	"	7.2	-	-	-
8	"	27.5	-	-	-
9	"	5.8	-	-	-
10	"	33.6	-	-	-
1	Nisan, 1983	7.8	-	-	-
3	"	8.5	-	-	-
1	Mayıs, 1983	11.2	-	-	-
3	"	15.5	-	-	-
3	Temmuz, 1983	123.8	9.9	1.3	2.0
1	"	250.2	11.0	2.5	9.7
6	"	18.2	8.1	21.6	3.4
8	"	21.7	5.8	18.2	4.6

--: Gözlenemedi

ÇİZELGE 5 Taşucu Körfezi ve Göksu Nehri Deltasında  
Ölçülen Sn<sub>i</sub> ve Metil Kalay Miktarları (ng/l).

<u>İstasyon No</u>	<u>Örnekleme Tarihi</u>	<u>Sn<sub>i</sub></u>	<u>Me-Sn</u>	<u>Me<sub>2</sub>-Sn</u>	<u>Me<sub>3</sub>-Sn</u>
11-A	Kasım, 1982	34.8	-	-	-
4	"	45.2	-	-	-
10	"	10.4	-	-	-
9-A	"	40.0	-	-	-
11	"	35.5	-	-	-
8-A	"	52.2	-	-	-
7	"	8.0	-	-	-
5	"	13.2	-	-	-
2	"	9.4	-	-	-
3	Ocak, 1983	450.0	-	-	-
4	"	61.0	-	-	-
1	"	140.0	-	-	-
11	"	32.3	-	-	-
7	"	168.0	-	-	-
11-A	"	94.6	-	-	-
11	Şubat, 1983	28.8	-	-	-
11-A	"	12.6	-	-	-
10	"	25.5	-	-	-
3	"	37.2	-	-	-
1	"	12.7	-	-	-
11	Mart, 1983	27.7	-	3.1	-
14	"	25.5	-	2.2	-
11-A	"	3.2	-	1.3	-
7	"	5.9	-	2.2	-
8	"	3.2	-	-	-
4	"	15.7	-	-	-
5	"	76.5	-	-	-
6	"	42.9	-	-	-
1	"	17.4	-	-	-
2	"	10.9	-	-	-
3	"	42.0	-	-	-
9-A	"	42.0	-	-	-

ÇİZELGE 5'in Devamı

11	Ornekler Nisan, 1983	11.7	-	-	-
11-A	"	36.0	-	-	-
4	"	2.0	-	-	-
14	"	5.5	-	-	-
1	"	6.8	-	-	-
6-A	"	15.7	-	-	-
11	Temmuz, 1983	49.2	7.2	4.8	3.2
6	"	19.4	3.8	20.9	2.6
11-A	"	15.0	7.6	41.8	2.3
1	"	29.5	6.5	34.0	-
7	"	12.0	9.9	12.7	2.0

--- :- Gözlenemedi

**ÇİZELGE 6 İskenderun Körfezinde Ölçülen Sn<sub>i</sub> ve  
Metil Kalay Miktarı (ng/l)**

<u>İstasyon No</u>	<u>Örnekleme Tarihi</u>	<u>Sn<sub>i</sub></u>	<u>Me-Sn</u>	<u>Me<sub>2</sub>-Sn</u>	<u>Me<sub>3</sub>-Sn</u>
C-2	Temmuz, 1982	11.5	16.5	12.6	-
C-3	"	26.5	13.8	17.4	-
4	"	33.7	17.1	8.3	-
22	"	175.0	12.2	19.0	-
5-5	"	19.0	-	8.5	-
28	"	232.0	14.4	10.6	-
11	"	28	15.4	17.3	-
28	"	7711	15.4	10.9	-
S-3	"	782	20.7	12.5	-
S-6	"	125	-	-	-
27	"	23.5	13.0	15.9	-
4	"	26.4	11.7	16.9	-
C-2	"	219	-	25.9	-
4	Eylül, 1982	28.4	-	-	-
C-3	"	75.8	-	-	-
5	"	181	-	-	-
22	"	219	-	25.9	-
S-3	"	237	-	19.5	-
S-5	"	98	-	-	-
4	Kasım, 1982	110	-	-	-
C-3	"	2.5	-	-	-
24	"	94	-	3.0	-
13	"	58	-	-	-
15	"	11.3	-	-	-
22	"	207	-	2.8	-
11	"	32.0	-	2.9	-
2	"	40.3	-	-	-
S-3	"	34.0	-	1.8	-
S-6	"	13.0	-	1.6	-
26	"	11.0	-	-	-
27	"	9.3	-	1.6	-
28	"	19.6	-	1.1	-
5	"	48.0	-	-	-

ÇİZELGE 6'nın Devamı

22	Nisan, 1983	3.5	-	-	-
S-1	"	14.8	-	-	-
S-2	"	43.2	-	-	-
27	"	117	-	-	-
26	"	604	-	-	-

-: Gözlenemedi.

**ÇİZELGE 7 Fabrika Atık sularında Ölçülen Sn<sub>i</sub> Miktarları (ng/l). (Bu Örneklerde Metil Kalay gözlenmemiştir).**

<u>Örnekleme İstasyonu</u>	<u>Örnekleme Tarihi</u>	<u>Sn<sub>i</sub></u>
İsdemir (1)	Eylül, 1982	15
İsdemir (2)	"	16
İsdemir (3)	"	1115
Toros Gübre Fabrikası (1)	" w	-
Toros Gübre Fabrikası (2)	"	65
Sarıseki Gübre ve fosforik asid fabrikası	"	240

-: Gözlenemedi:

**ÇİZELGE 8 Sedimanda Toplam Kalay ( $\mu\text{g/g}$  kuru ağırlık)  
ve Metil Kalay (ng/g kuru ağırlık) Miktar-  
ları**

Tasyon	Örnekleme Tarihi	Toplam Derinlik	$\Sigma\text{Sn}$	Me-Sn	$\text{Me}_2\text{-Sn}$	$\text{Me}_3\text{-Sn}$
İskenderun 2	Ağustos, 1980	40	0.73	-	-	0.3
"	"	60	0.57	-	-	0.4
"	"	50	0.86	-	-	0.3
"	"	55	0.80	-	-	0.4
"	"	40	1.00	-	-	0.3
3-2	Temmuz, 1982	30	0.77	0.6	3.2	0.7
"	"	50	0.83	0.3	1.9	0.5
"	"	110	0.66	0.6	2.7	0.7
"	"	20	0.73	0.5	3.3	0.7
"	"	40	0.80	0.8	1.4	0.3
1	Ağustos, 1982	20	0.62	0.1	0.3	0.1
"	"	90	0.54	0.6	4.5	0.3
"	"	55	0.90	0.3	1.5	0.2
"	"	55	0.86	0.2	0.4	0.1
22	Eylül, 1982	60	0.58	0.3	1.6	0.1
"	"	30	0.38	0.2	0.7	0.1
C-2	"	30	0.85	0.1	0.2	0.1
3-6	Kasım, 1982	20	0.89	-	0.2	0.1
"	"	55	0.86	-	0.2	0.1
11	"	20	0.48	-	0.1	0.1
3-6	"	45	0.56	-	0.1	0.1
28						
Taşucu						
S-A	Nisan, 1980	50	0.41	-	0.2	1.5
"	"	30	0.85	0.2	2.1	1.5
9	"	20	0.65	0.2	0.8	3.2
10	"	40	1.40	0.7	0.3	2.1
10-A	"	10	0.25	-	0.3	1.0
11	"	40	1.32	-	0.9	2.6
13-A	"	30	0.71	0.1	1.4	9.9
7-A	"	30	1.46	0.2	1.8	7.0
6	"	20	0.82	0.1	1.9	9.7
11-A	"					

ÇİZELGE 8'in Devamı

2	Ağustos, 1982	40	0.65	0.1	0.1	0.6
5	"	40	0.95	0.2	0.2	1.3
11	Aralık, 1982	10	0.22	-	0.1	0.1
14	"	40	0.65	-	0.3	0.1
4	"	30	0.81	-	0.6	0.3
7	"	25	0.61	-	0.3	-
3	Ocak, 1983	10	0.70	-	0.2	-
11	"	15	0.62	-	0.4	-
7	"	30	0.66	-	0.5	-
1	"	40	0.75	-	-	-
5	"	40	0.81	-	-	-
14	"	45	0.65	-	0.3	-
11	Mart, 1983	10	0.67	0.2	0.7	-
12	"	60	0.17	-	1.0	-
14	"	50	0.48	0.3	0.6	-
14-A	"	40	0.72	-	0.3	-
3	"	30	0.48	-	0.2	-
6	"	20	0.58	0.3	0.3	-

-:Gözlenemedi.

1980 yılına ait örnekler belirtilen tarihlerde toplanmış olmalarına karşın analizleri bu çalışma döneminde yapıldığından çizelgeye dahil edilmişlerdir.

**ÇİZELGE 9 Limpet Örneklerinde Ölçülen Toplam Kalay  
ve Organik Kalay (ng/g kuru ağırlık)**

<u>İstasyon No</u>	<u>Örnekleme Tarihi</u>	<u>Boy (cm)</u>	<u><math>\Sigma Sn_i</math></u>	<u>Me-Sn</u>	<u>Me<sub>2</sub>-Sn</u>	<u>Me<sub>3</sub>-Sn</u>
Lamas Limanı dişi (İst.3)	Haziran, 1982	3.1(4)	230	4.2	4.6	9.5
"	"	3.6(4)	190	A.E	A.E	A.
"	Temmuz, 1982	3.2(4)	60	3.1	3.2	8.6
"	"	2.5(6)	5.7	A.E	A.E	A.E
"	"	3.6(4)	190	A.E	A.E	A.E
"	"	2.5(7)	230	A.E	A.E	A.E
"	Ağustos, 1982	4.0(3)	70	1.1	0.4	2.6
"	"	3.1(4)	12.13	A.E	A.E	A.E
"	Eylül, 1982	3.0(6)	5.92	0.3	0.1	0.7
"	"	4.2(2)	5.76	A.E	A.E	A.E
"	"	4.2(2)	39.1	A.E	A.E	A.E
"	"	3.0(5)	30.61	A.E	A.E	A.E
"	Ekim, 1982	3.5(4)	50	1.1	2.2	0.5
"	"	2.6(6)	8.23	A.E	A.E	A.E
"	Ocak, 1983	3.7(3)	34.2	1.4	0.4	0.7
"	"	3.1(4)	34.5	A.E	A.E	A.E
"	"	3.5(3)	59.7	0.4	0.1	0.5
"	"	2.8(5)	88.2	A.E	A.E	A.E
"	Mart, 1983	3.5(4)	710	2.8	3.1	7.6
"	"	2.7(5)	31.9	A.E	A.E	A.E
Lamas Limanı İçi	Haziran, 1982	3.5(4)	160	1.7	6.4	0.9
"	Temmuz, 1982	4.3(2)	155	2.3	5.4	0.6
"	"	3.2(4)	5.6	A.E	A.E	A.E
"	"	2.9(4)	16	A.E	A.E	A.E
"	Ağustos, 1982	4.8(2)	7.0	-	1.6	-
"	"	3.6(3)	31	-	0.4	-
"	"	2.7(6)	3.6	A.E	A.E	A.E
"	Eylül, 1982	4.6(2)	5.9	0.7	1.9	-
"	"	3.0(5)	6.9	A.E	A.E	A.E
"	"	3.0(4)	219	A.E	A.E	A.E
"	"	4.6(2)	76.9	A.E	A.E	A.E

ÇİZELGE 9'un Devamı

Lamas Limanı	Ekim, 1982	3.3(4)	48.9	0.8	1.8	0.5
Içi						
"	"	4.3(2)	190	A.E	A.E	A.E
"	"	4.3(2)	22.8	0.72	0.12	A.E
"	"	2.3(4)	16	A.E	A.E	A.E
"	"	5.1(2)	19	A.E	A.E	A.E
"	Ocak, 1983	3.5(4)	22.6	-	1.15	-
"	"	2.6(6)	25.4	-	0.3	-
"	Mart, 1983	4.0(3)	515	1.4	5.5	1.1
"	"	2.8(6)	23.23	A.E	A.E	A.E
Taşucu Limanı	Ocak, 1983	3.0(4)	450	13.9	3.5	-
"	"	3.2(4)	515	A.E	A.E	A.E
"	"	2.5(6)	385	A.E	A.E	A.E
"	Mayıs, 1983	3.5(4)	19.30	9.0	4.6	-
"	Haziran, 1983	3.4(6)	✓ 80	14.1	6.8	0.7
"	"	3.0(5)	77.3	A.E	A.E	A.E
"	"	3.2(6)	1190	A.E	A.E	A.E
"	"	3.5(4)	32.1	A.E	A.E	A.E
"	Temmuz, 1983	3.2(4)	32.1	13.6	6.5	1.3
"	"	3.6(5)	320	A.E	A.E	A.E
"	Ekim, 1983	3.6(4)	7.16	6.4	2.7	-
İskenderun Limanı	Ağustos, 1. 82	3.8(5)	255	3.4	0.7	-
"	"	3.3(6)	275	A.E	A.E	A.E
"	Eylül, 1982	2.7(8)	295	2.5	-	-
"	"	3.0(4)	17.3	A.E	A.E	A.E
"	Ekim, 1982	2.9(5)	280	1.6	-	-
"	"	3.5(4)	315	A.E	A.E	A.E
"	Mart, 1983	4.0(3)	260	0.9	-	-
"	"	3.5(5)	328	A.E	A.E	A.E
"	Haziran, 1983	3.2(4)	370	3.5	0.6	-
"	"	2.8(6)	757	A.E	A.E	A.E
"	Temmuz, 1983	2.9(5)	154.4	3.6	-	-
"	"	3.1(4)	122.5	A.E	A.E	A.E

ÇİZELGE 9'un Devamı

Yumurtalık Limanı		4.1(2)	547.5	4.5	-	-
"	"	3.1(4)	605	A.E	A.E	A.E
"	"	5.1(2)	490	A.E	A.E	A.E
"	"	3.8(3)	11.62	A.E	A.E	A.E
"	Ağustos, 1982	3.4(4)	342.5	-	-	-
"	"	3.2(4)	40.6	A.E	A.E	A.E
"	"	2.9(6)	350	A.E	A.E	A.E
"	"	4.0(3)	335	A.E	A.E	A.E
"	Eylül, 1982	3.9(3)	344.2	2.6	-	-
"	Kasım, 1982	3.1(10)	59.5	A.E	A.E	A.E
"	"	2.5(14)	38.4	A.E	A.E	A.E
"	Ocak, 1983	2.7(8)	42.5	0.2	-	-
"	"	3.2(7)	926	0.4	-	-
"	Haziran, 1983	3.4(5)	6.55	3.9	-	-
"	"	3.0(6)	130	A.E	A.E	A.E
"	Ekim, 1983	2.9(4)	74.8	1.58	-	-
"	"	2.0(12)	30.7	A.E	A.E	A.E

Parantez içindeki rakamlar analiz edilen birey sayısını göstermektedir.

-: Gözlenemedi

A.E: Analiz edilmemi

Organik kalay için verilen rakamlar her örnekleme dönemi için elde edilen ortalama değeri göstermektedir.

**ÇİZELGE 10** Balık Örneklerinde ortalama anorganik ve organik  
Kالay sonuçları (ng/g kuru ağırlık)

Istasyon No	Örnekleme Tarihi	BoY (a)	$\Sigma \text{Sn}_i$	$\text{Me-Sn}$	$\text{Me}_2\text{-Sn}$	$\text{Me}_3\text{-Sn}$	$\Sigma \text{Hg}$
Tırtır, N.B. (1)	Temmuz, 1982	16	19.1	1.6	0.7	-	1147.7
" (2)	"	15	160	A.E	A.E	R.E	1404.5
" (2)	"	16	405	A.E	A.E	A.E	1809.1
" (1)	Kasım, 1982	16.5	69.5	3.3	1.4	0.9	A.E
" (2)	"	11.5	90.9	A.E	A.E	A.E	A.E
Ceyhan, N.B (2)	Temmuz, 1982	18	114.5	6.1	0.9	0.4	A.E
" (2)	Haziran, 1982	14.5	282.7	5.2	0.6	0.4	884.1
" (2)	Temmuz, 1982	14.8	292.7	A.E	A.E	A.E	886.4
" (1)	Mayıs, 1982	17.5	353.2	2.7	0.3	-	2204.5
" (1)	"	16.5	265.4	A.E	A.E	A.E	1277.3
" (2)	Ekim, 1982	15.5	9010	A.E	A.E	A.E	963.6
Yumurtalık, N.B (2)	Temmuz, 1982	16.5	149.1	10.2	6.5	0.3	881.8
" (2)	"	15.5	169.1	A.E	A.E	A.E	904.5
" (1)	Mayıs, 1982	18	397.7	1.1	-	-	3040.9
" (2)	Haziran, 1982	15.5	427.3	A.E	A.E	A.E	1502.3
" (2)	Ekim, 1982	11.5	246.4	11.6	4.2	3.5	275
" (2)	Kasım, 1982	12.8	368.2	A.E	A.E	A.E	A.E

ÇİZELGE 10'un devamı

İstasyon No	Örnekleme Tarihi	Boz (a)	Sn <sub>1</sub>	Me-Sn		Me <sub>3</sub> -Sn
				Sn <sub>2</sub>	Me <sub>2</sub> -Sn	
Yumurtalık, N.B	(2)	Temmuz, 1982	12	265	A.E	A.E
"	(2)	"	13.3	323.2	A.E	A.E
Botas, N.B	(3)	Haziran, 1982	13.5	123.6	8.5	5.1
"	(2)	Temmuz, 1982	14.5	457.7	A.E	A.E
"	(3)	Mayıs, 1982	12.5	415	6.5	7.1
"	(2)	Ekim, 1982	12	515	10.8	8.5
Hurma, N.B	(2)	Kasım, 1982	13.5	89.8	A.E	A.E
Yumurtalık, B		Ekim, 1982	15.5	121.4	A.E	A.E
"	"	"	15	45.4	0.6	3.5
		Kasım, 1982	16	358.2	6.5	12.5
"	"	"	18	145.9	A.E	A.E
"	"	"	16.5	161.4	A.E	A.E
Ceyhan, B		"	15.3	3.4	-	-
Tırtar, B		"	16.5	85	A.E	A.E
"	"	"	13.2	20	0.7	2.6
Botas, B		"	11.5	44.2	A.E	A.E
Hurma, B		Ekim, 1982	17.5	186.3	A.E	A.E
"		Kasım, 1982	16	176.8	A.E	A.E
		"	17	126.9	-	8.6
		"	20	45.9	0.5	4.5
					0.2	

ÇİZELGE 1.0'un devamlı

<u>İstasyon No</u>	<u>Örnekleme Tarihi</u>	<u>Boy (a)</u>	<u>Sn_i</u>	<u>Me-Sn</u>	<u>Me<sub>2</sub>-Sn</u>	<u>Me<sub>3</sub>-Sn</u>
Hurma, B	Kasım, 1982	16	210.9	A.E	A.E	A.E
"	"	18	266.4	A.E	A.E	A.E

-: Gözlenemedi

A.E: Analiz Edilmedi

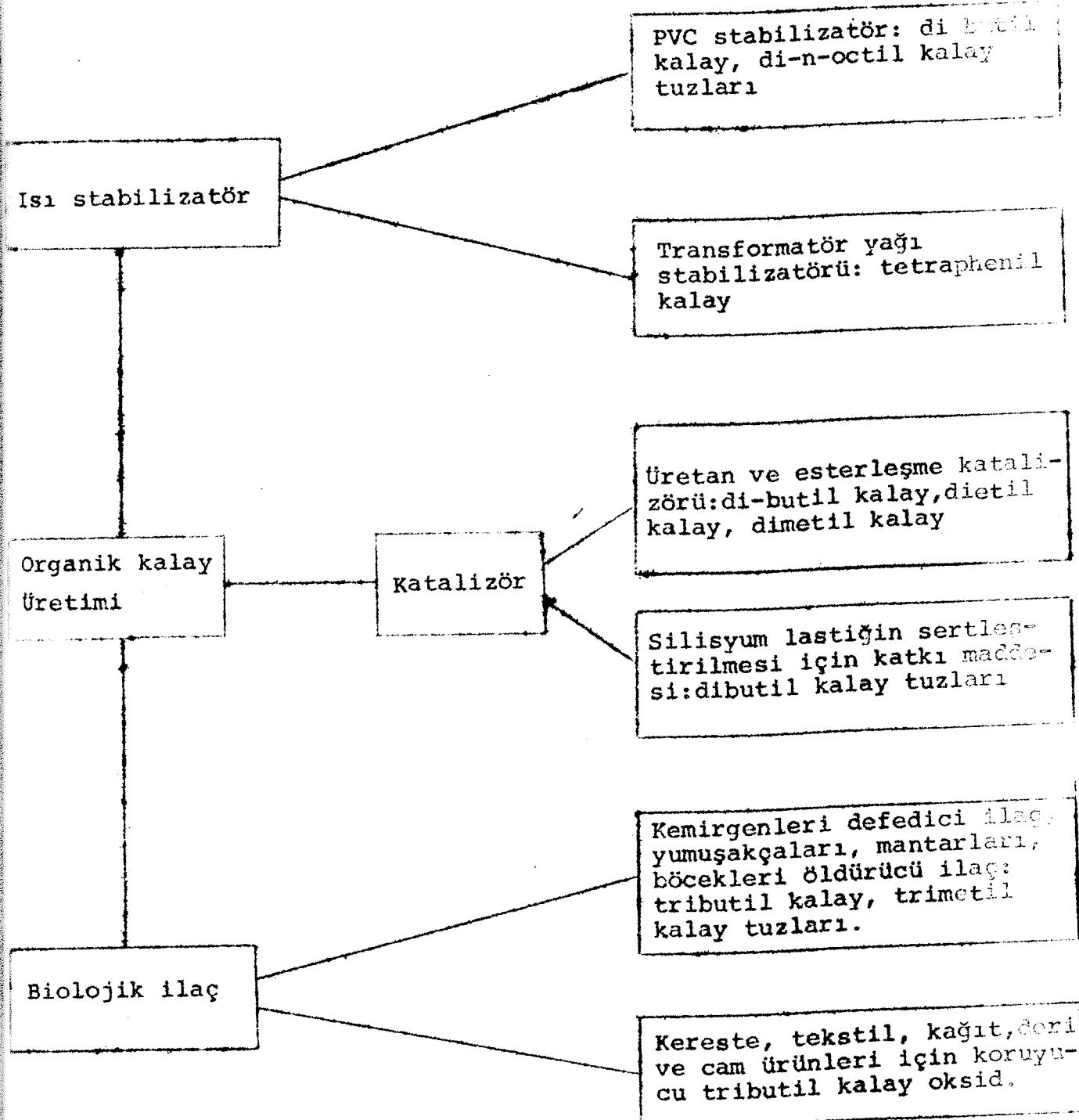
B: Barbunya

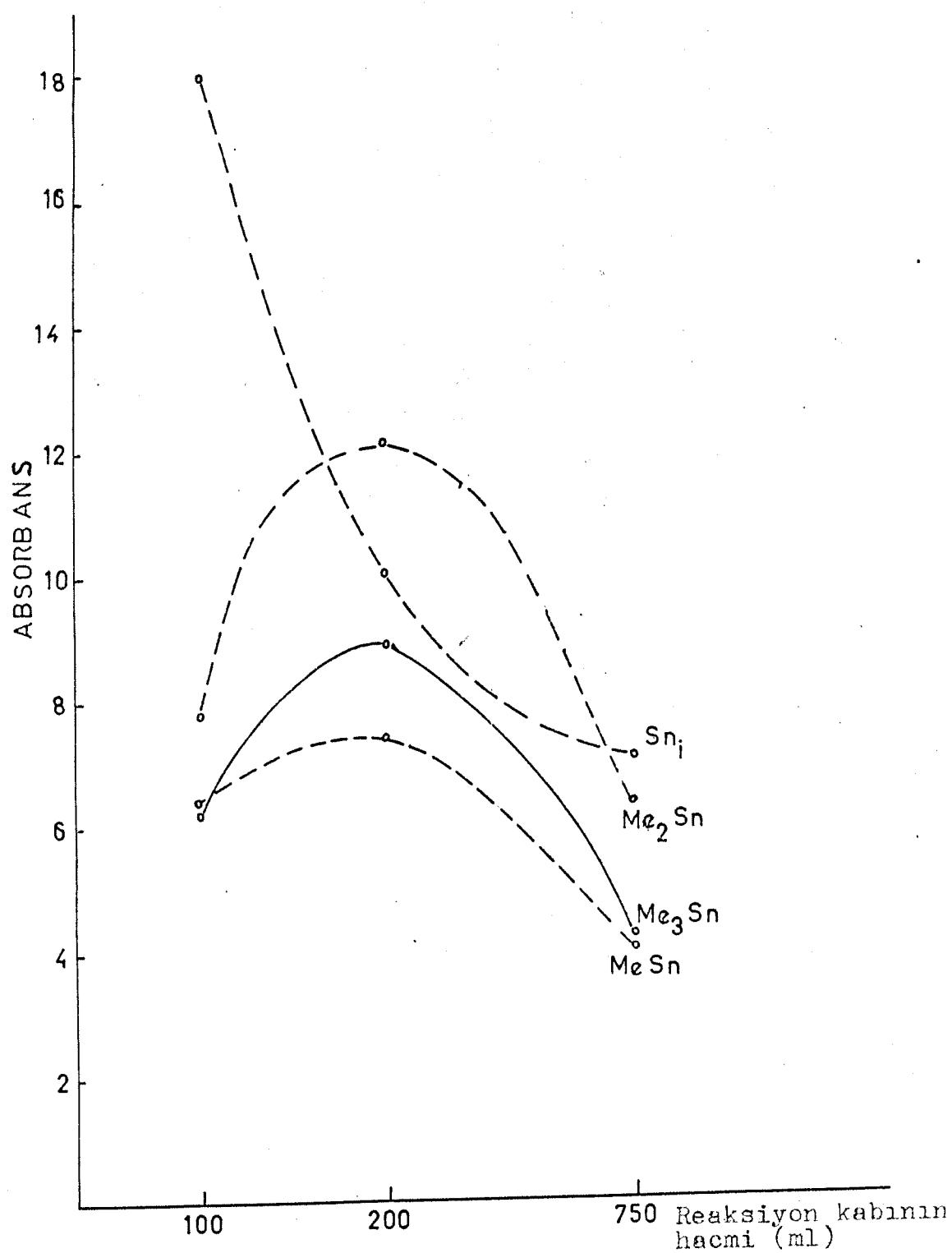
NB: Nil Barbunya

a: Analiz edilen örneklerin ortalama boy uzunluğu

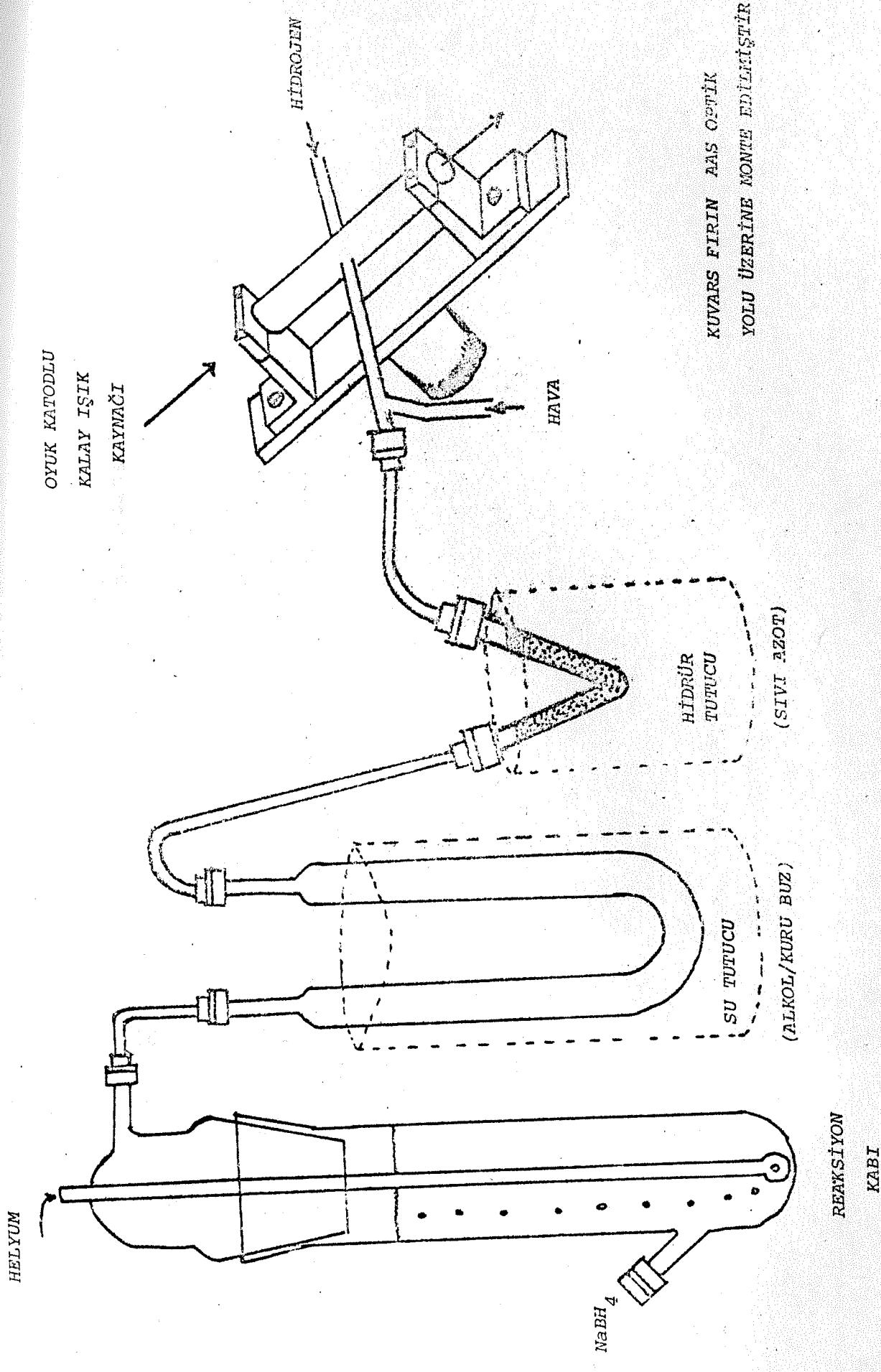
Parantez içindeki rakamlar analiz edilen birey sayısını göstermektedir.

Şekil I. Organik kalay bileşiklerinin kullanım alanları

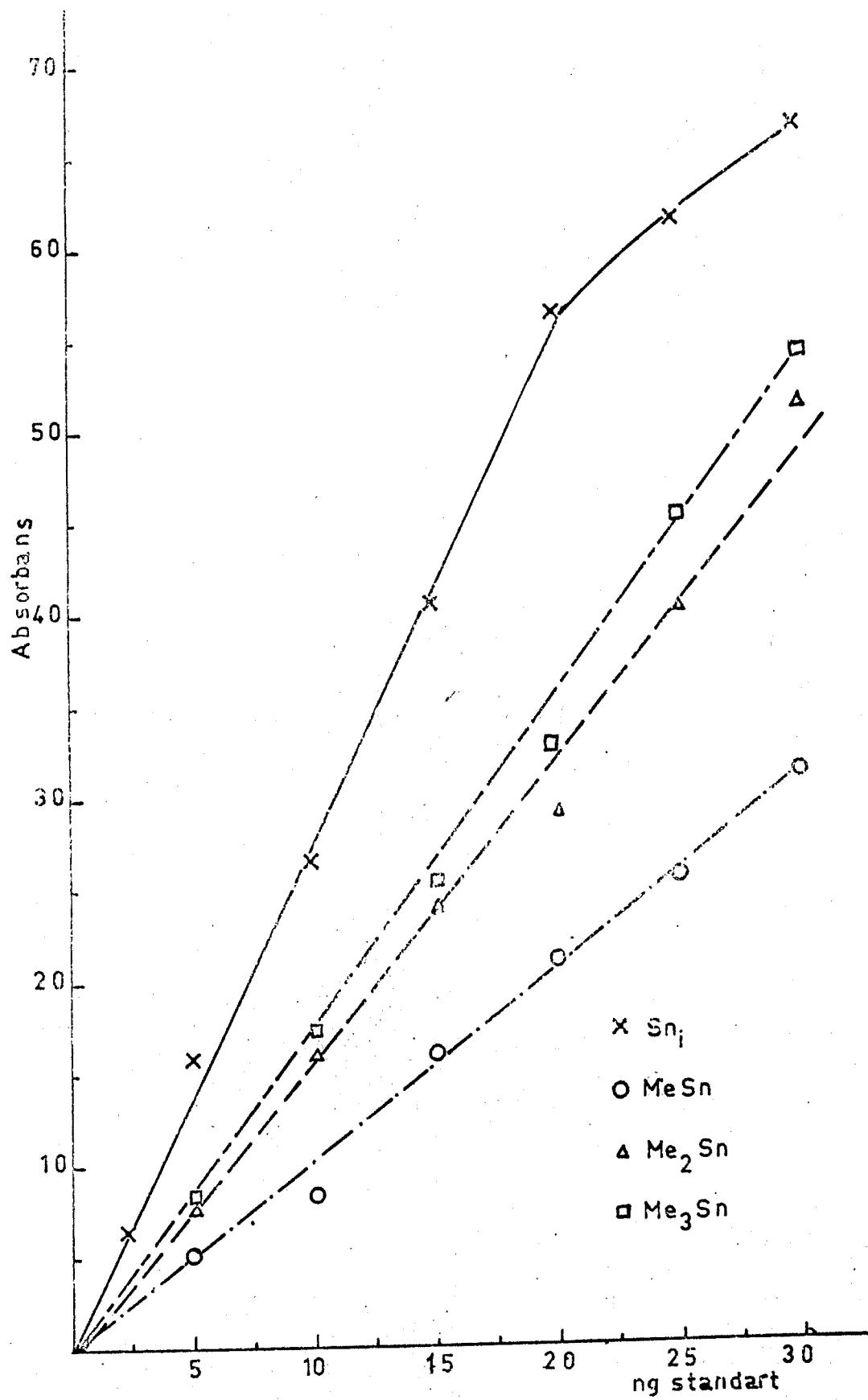




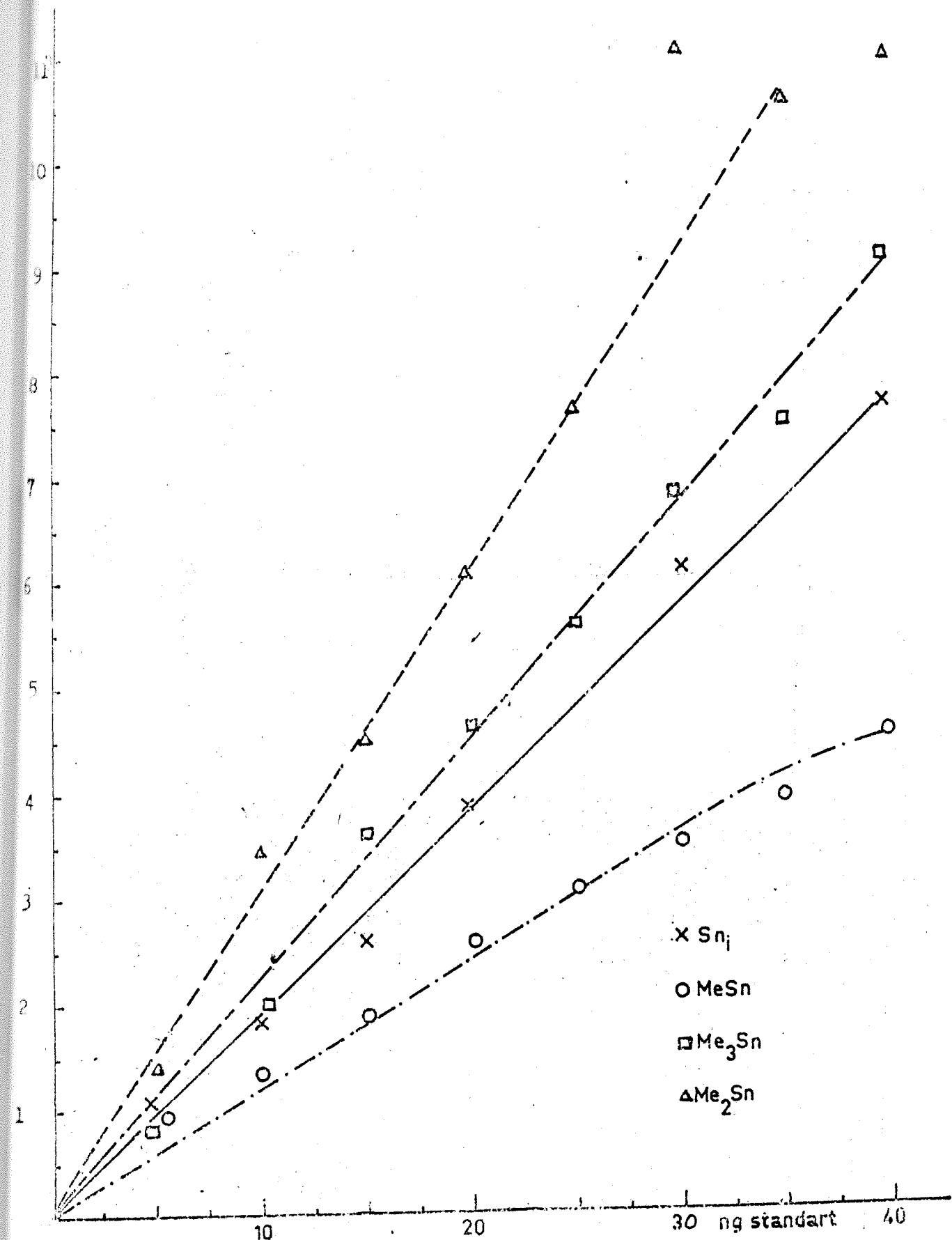
ŞEKİL 2 Reaksiyon kabının hacmine göre standartların geri kazanılması .



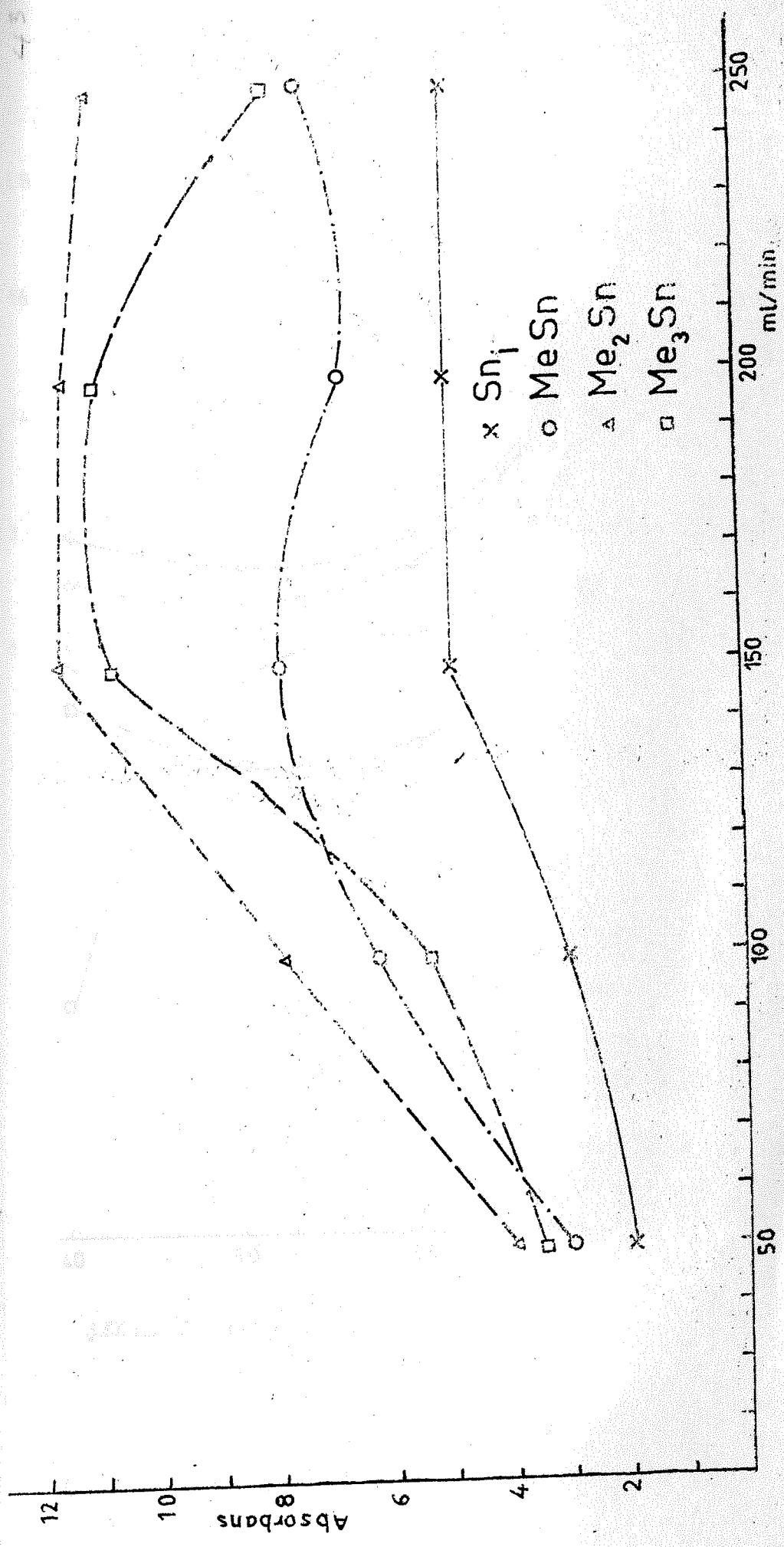
Sekil 3. Kalay Analiz Sistemi



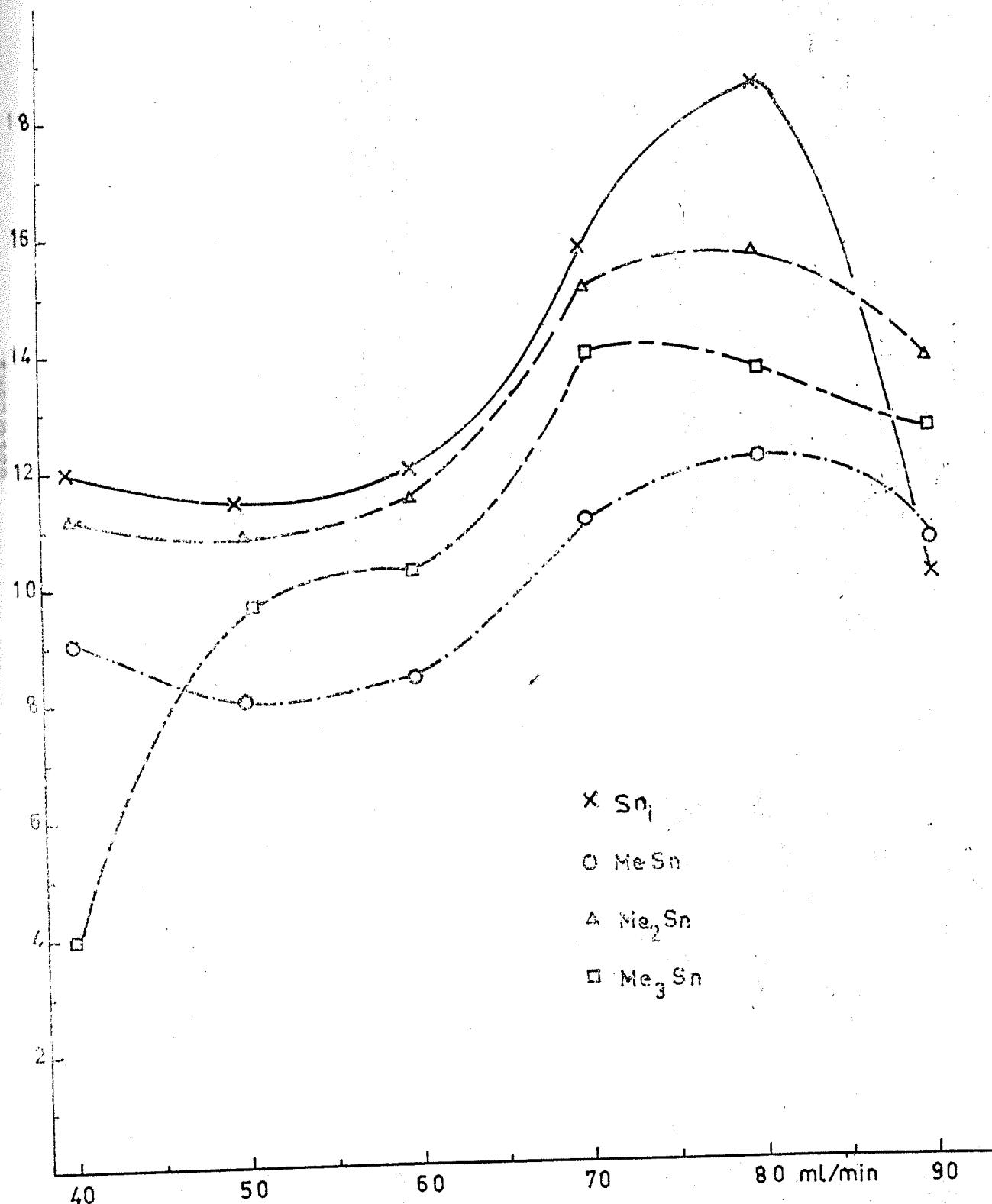
SEKIL 4 D.d.sudaki kalibrasyon eğrileri .



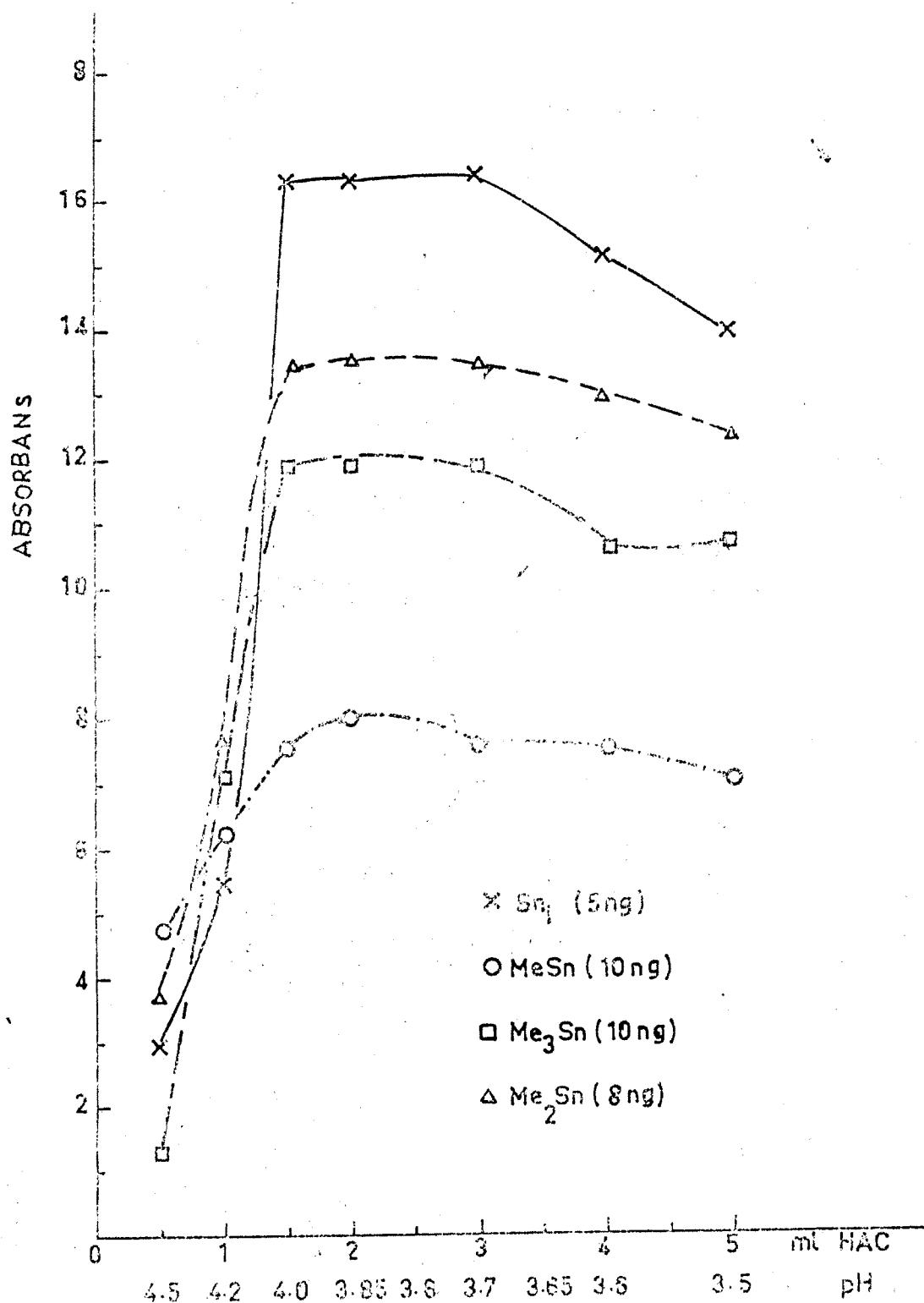
SEKİL 5 Deniz suyundaki kalibrasyon eğrileri .



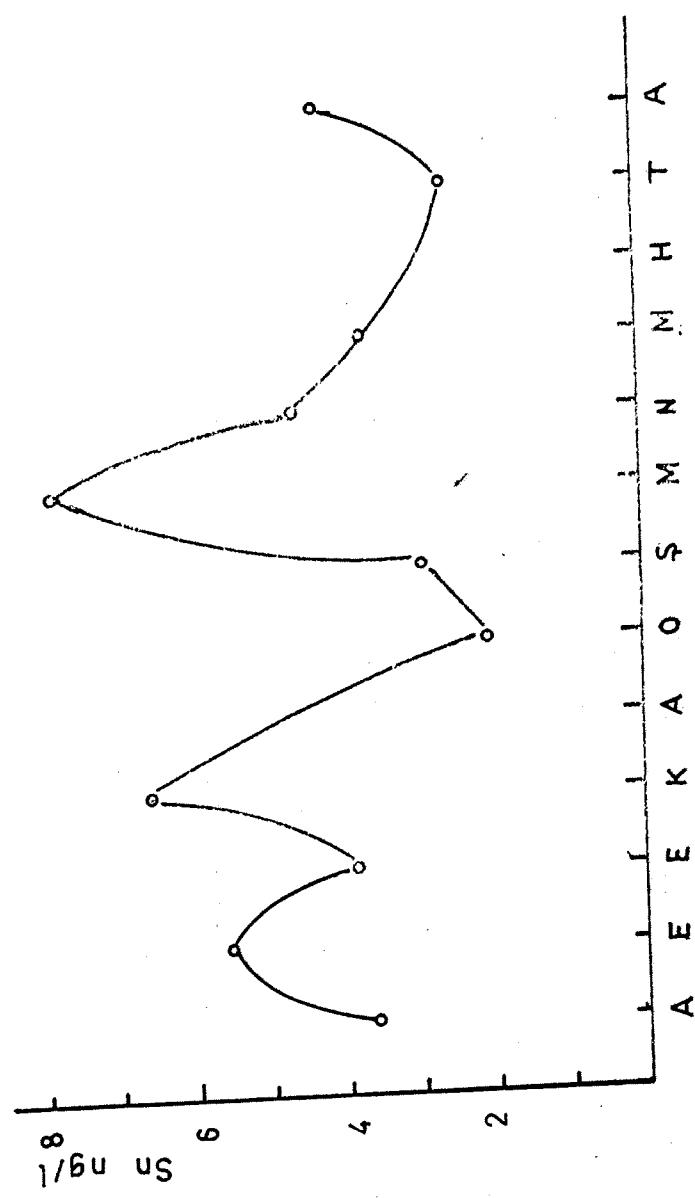
SEKIL 6 Hava akış hızının optimize edilmesi



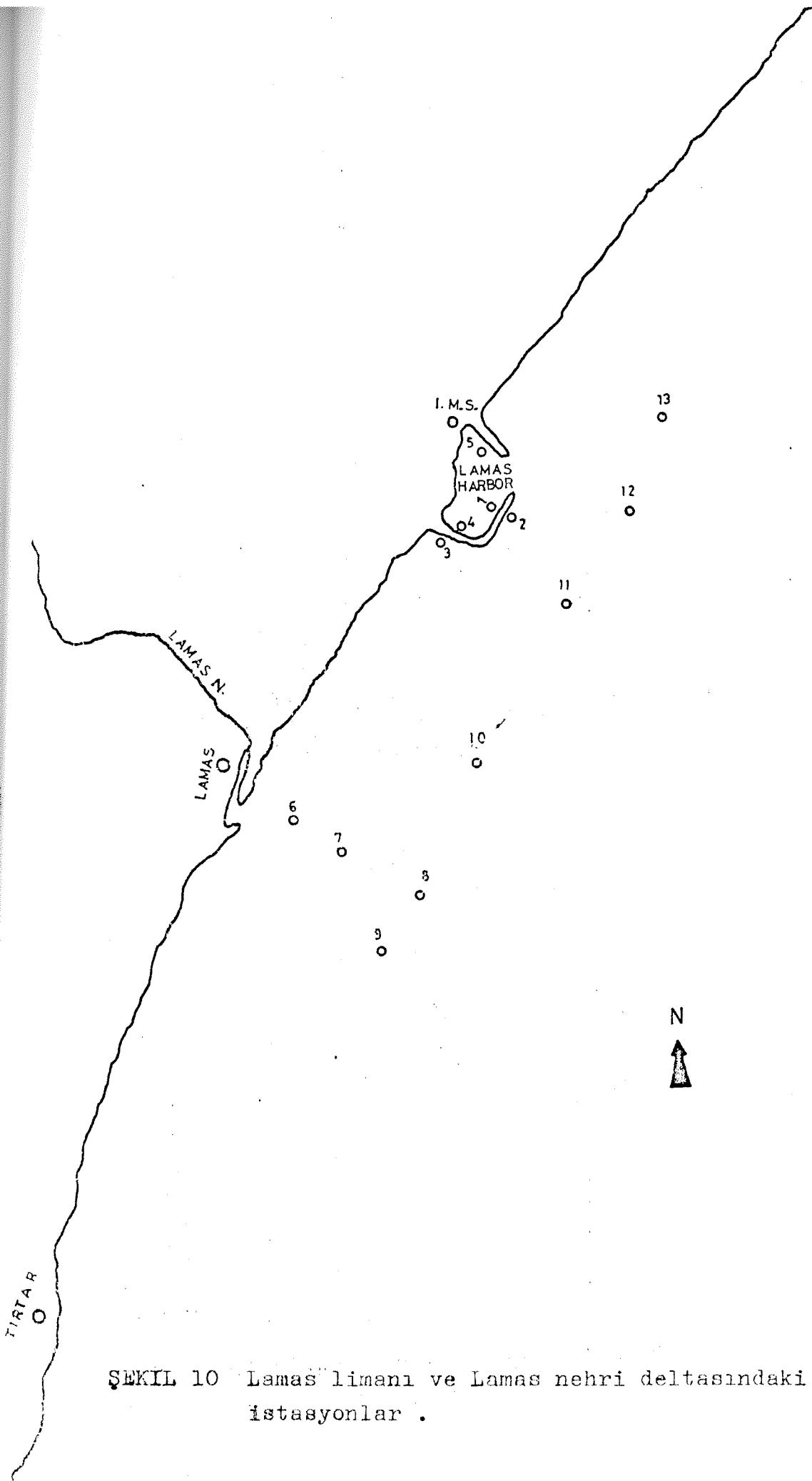
SEKIL 7: Helyum akış hızının optimize edilmesi .



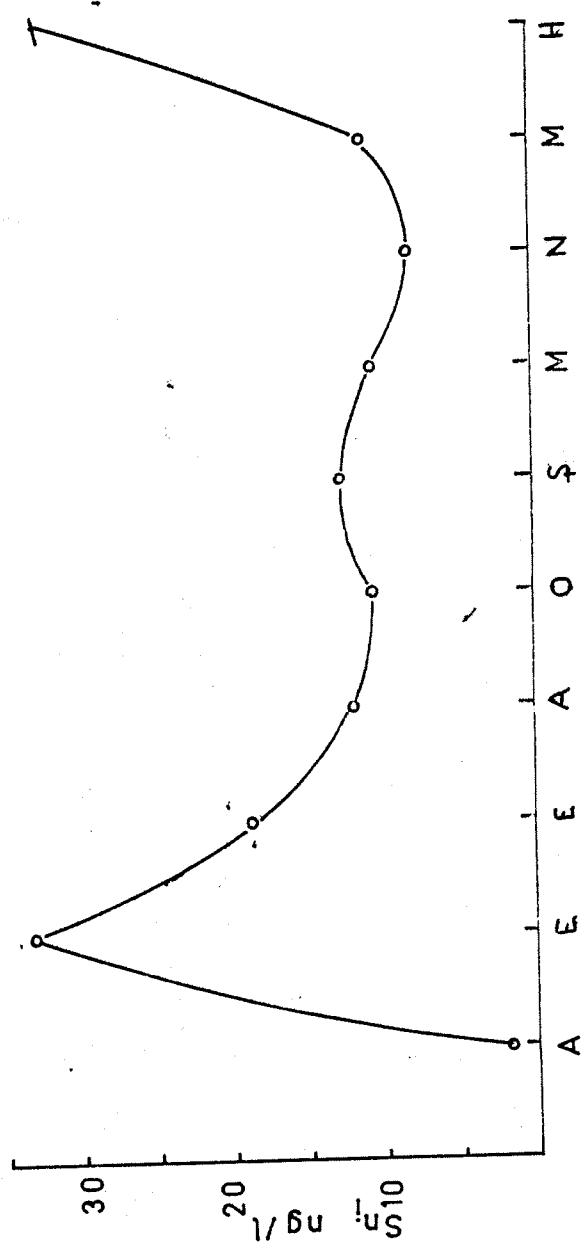
SEKIL 8 Ortaminin pH'sinin standartlarin geri kazanimina etkisi.



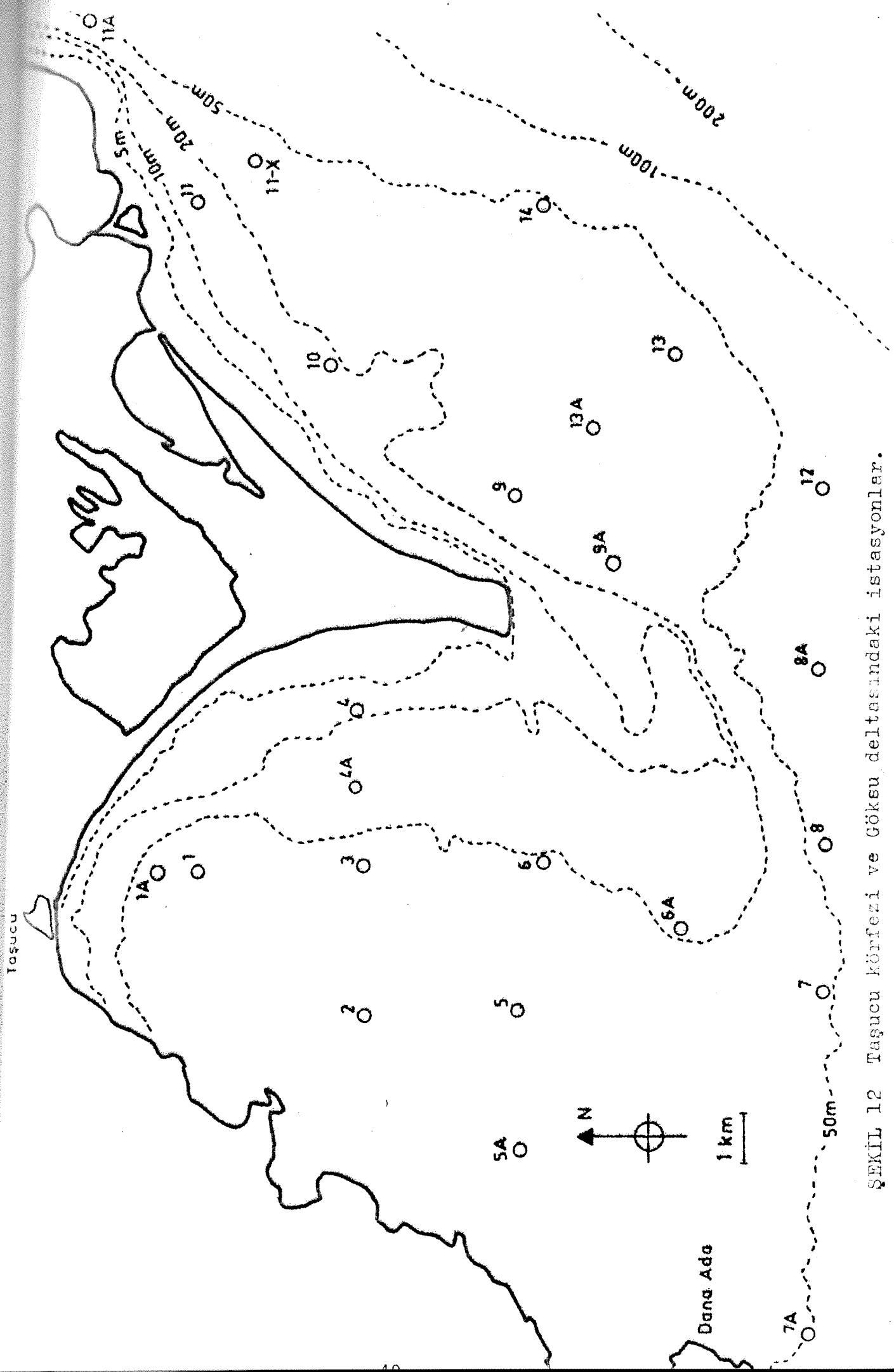
ŞEKLİ 9 Lamas nehri sularında ölçülen anorganik kalayın yıllık değişimini.



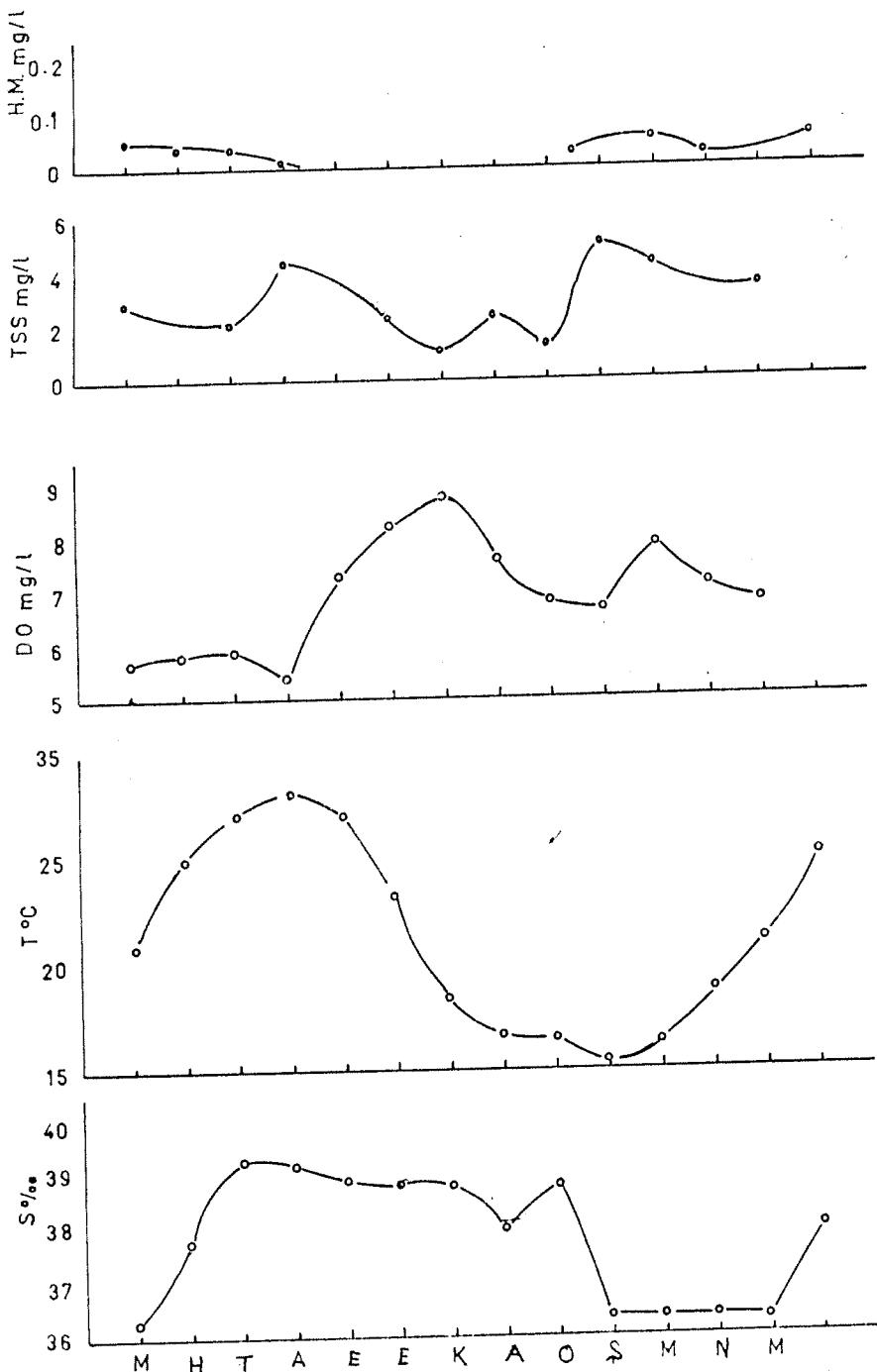
ŞEKİL 10 Lamas limanı ve Lamas nehri deltasındaki istasyonlar .



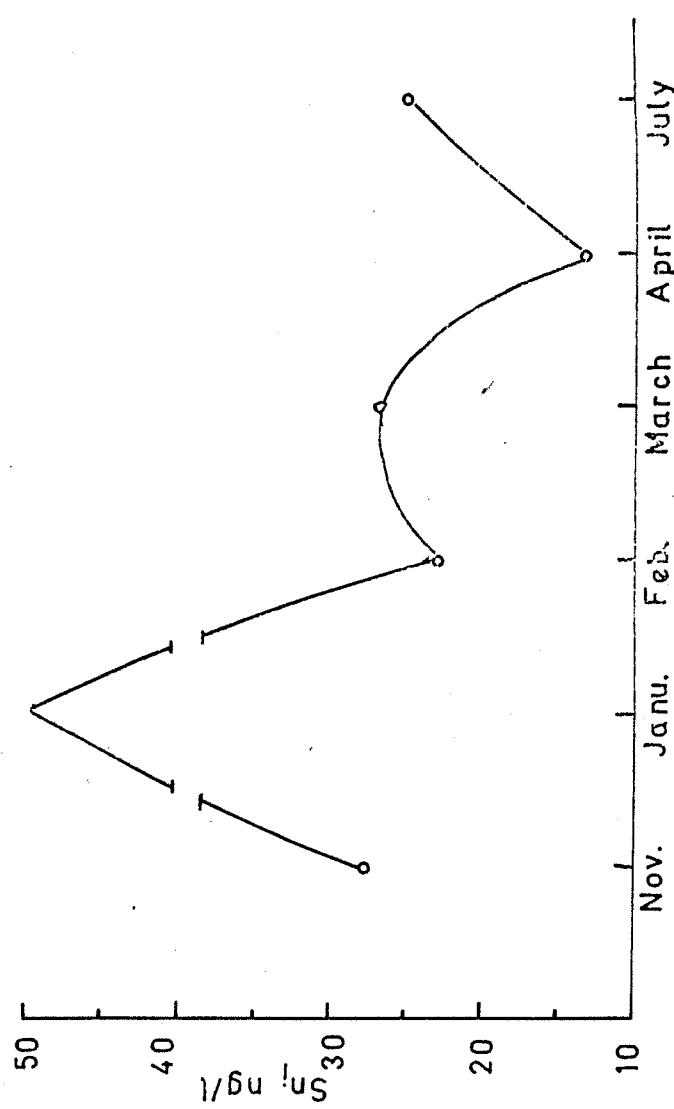
SEKİL 11 Lemas Limanından alınan deniz suyu örneklерinde  
anorganik kalayın yıllık değişimini .



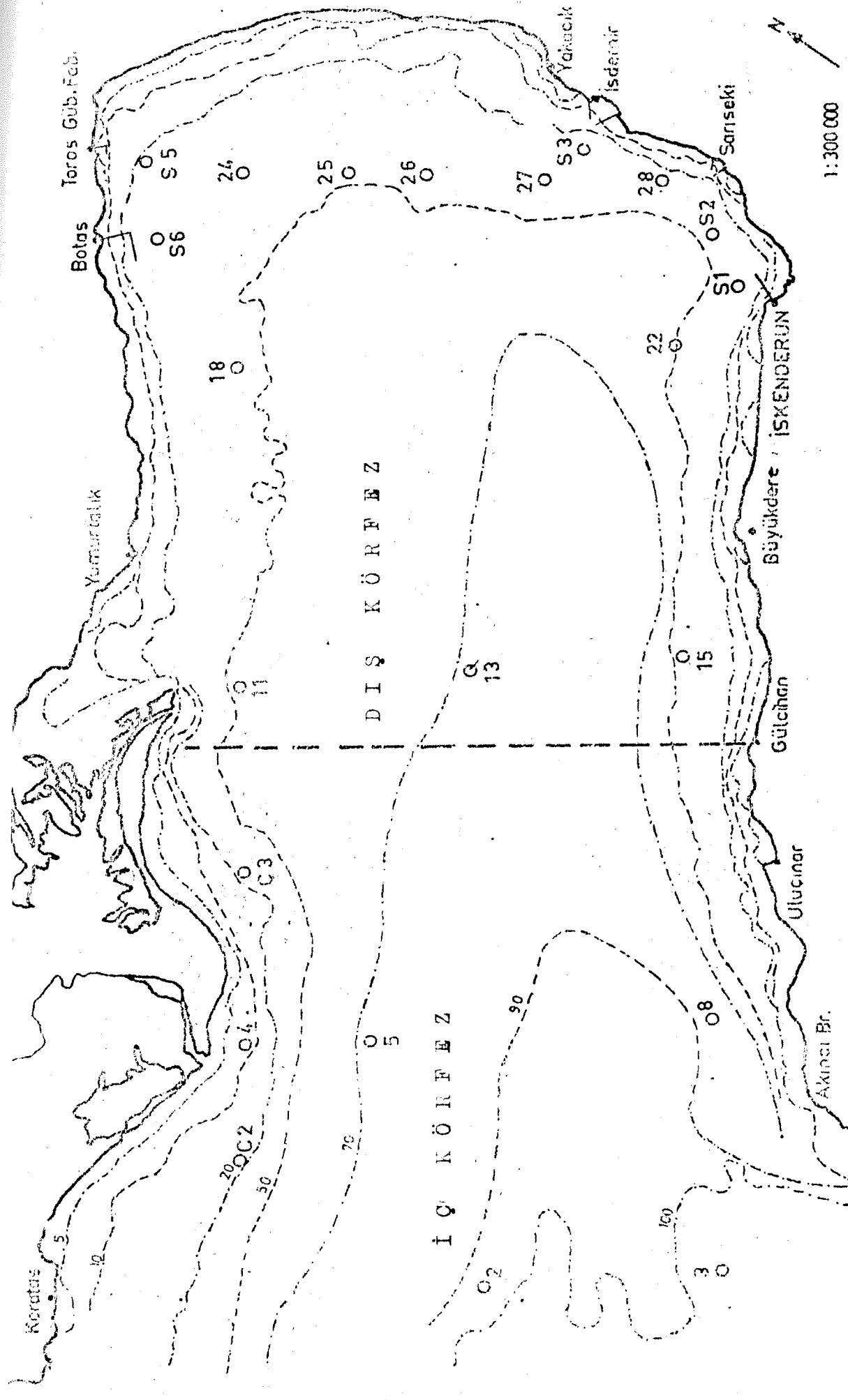
SEKİL 12 Taşucu Körfezi ve Göksu deltasındaki istasyonlar.



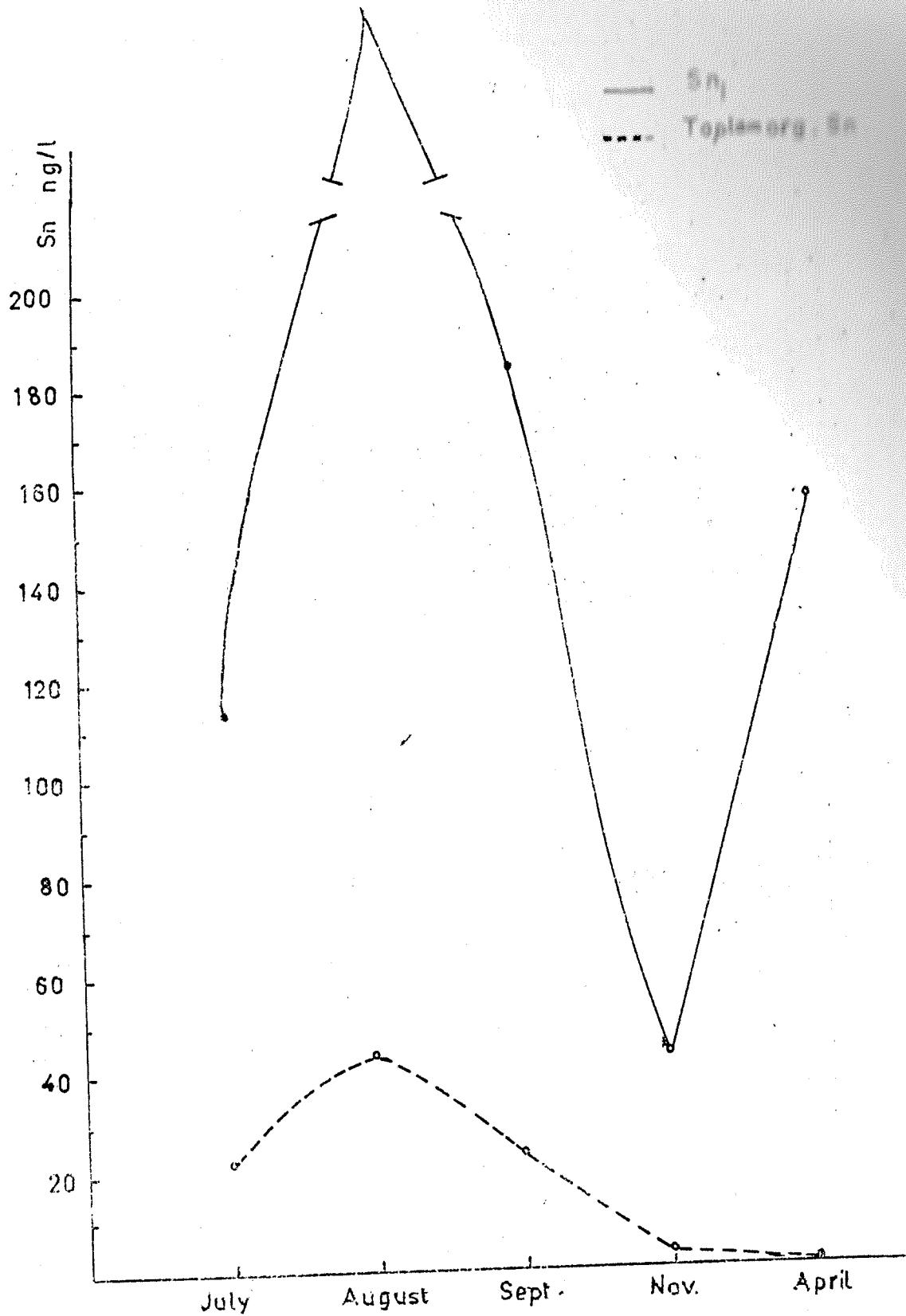
SEKİL 13 Taşucu bölgesinde çevre parametrelerinin yıllık değişimi .



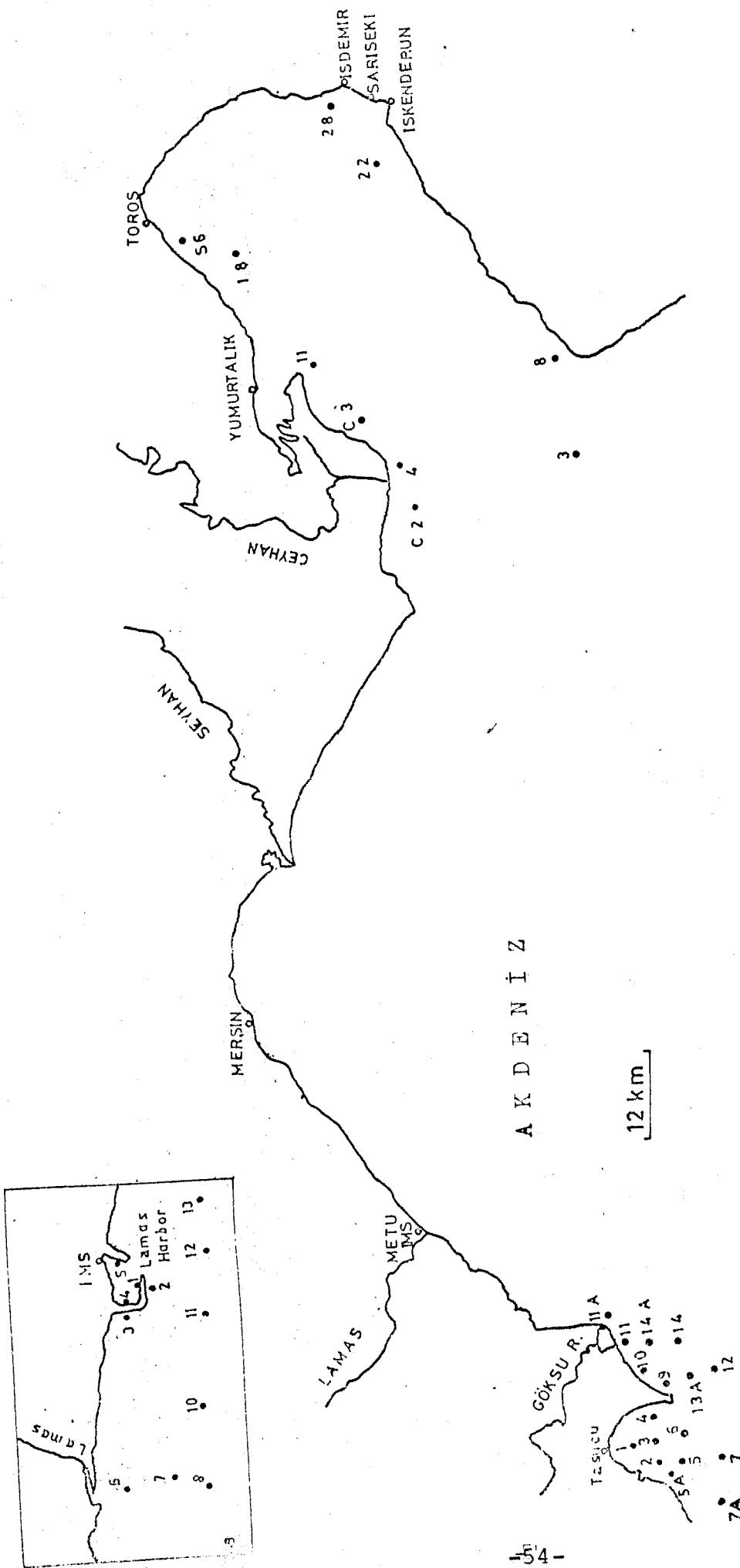
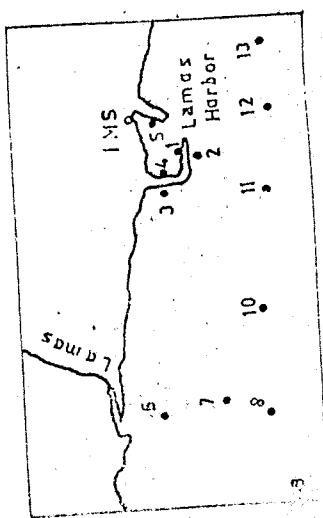
ŞEKL 14 Teşcucu - Göksu delta suyu bölgelerinden alınan deniz suyu örneklerindeki anorganik kalayın yıllık değişimini.



SEKİL 15 İskenderun körfezindeki istasyonlar.



SEKİL 16 İskenderun körfezinden alınan deniz suyu örneklerinde yıllık kalay değişimi.

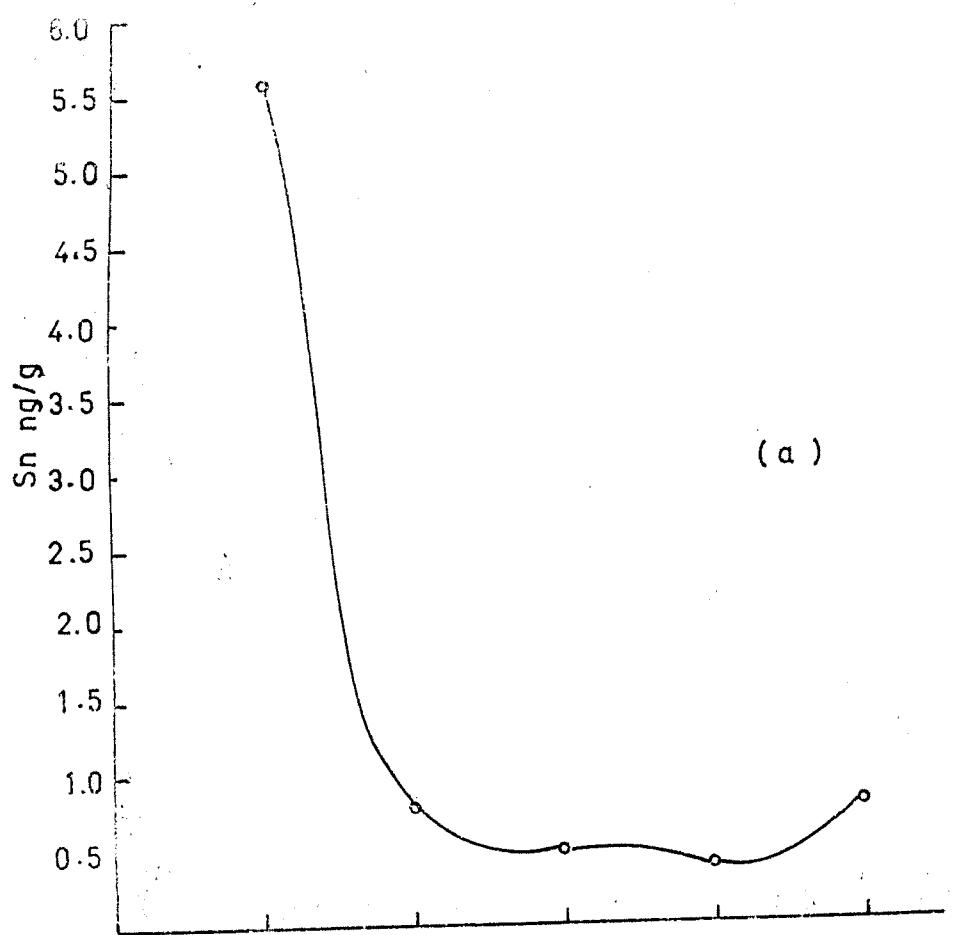


### A K D E N İ Z

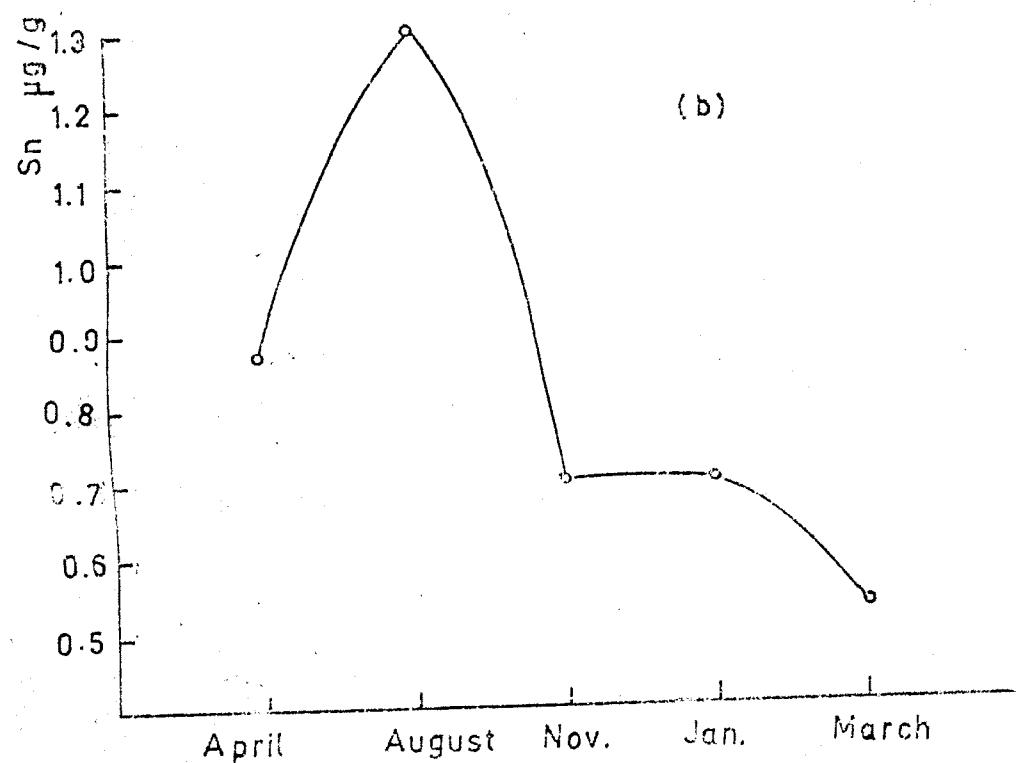
-54-

12 km

ŞEKİL 17 Sediman örneklerinin alındığı  
istasyonlar.



(a)

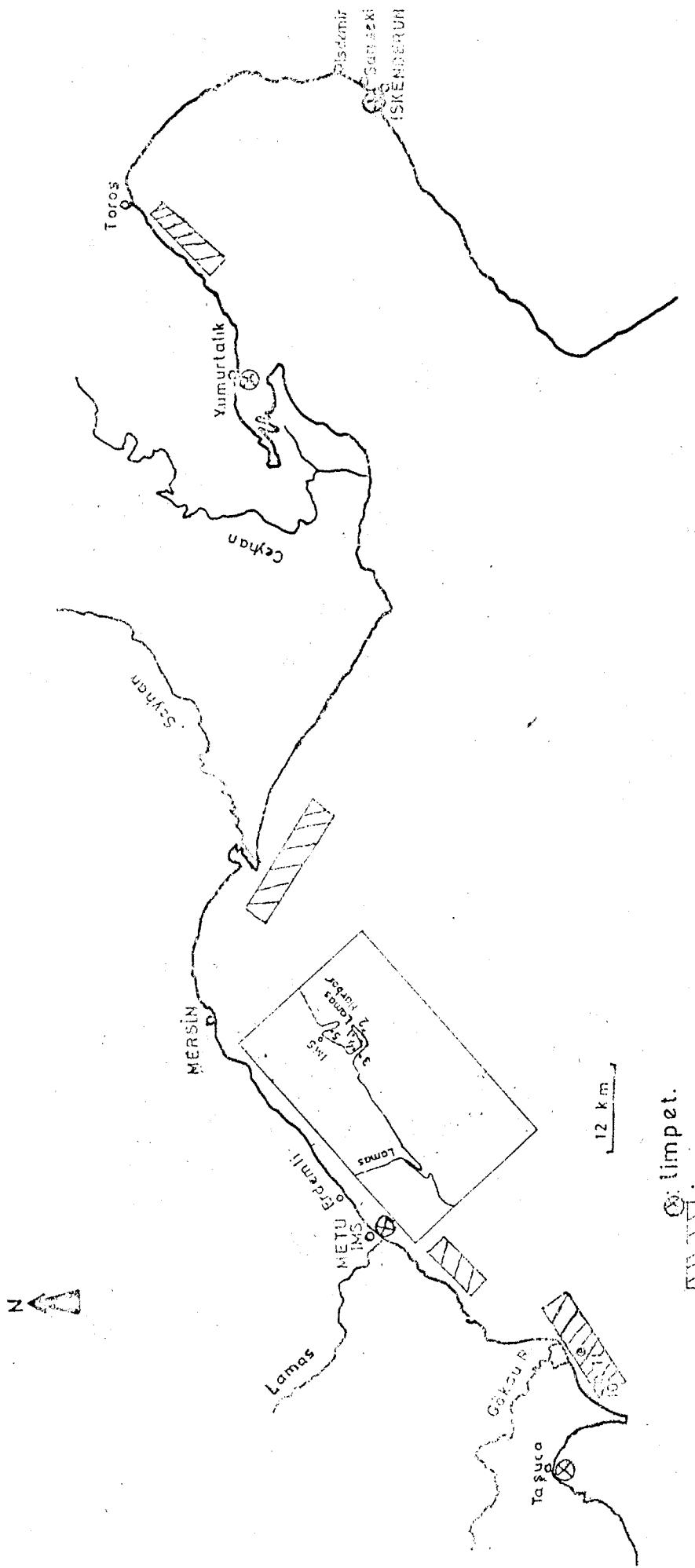


(b)

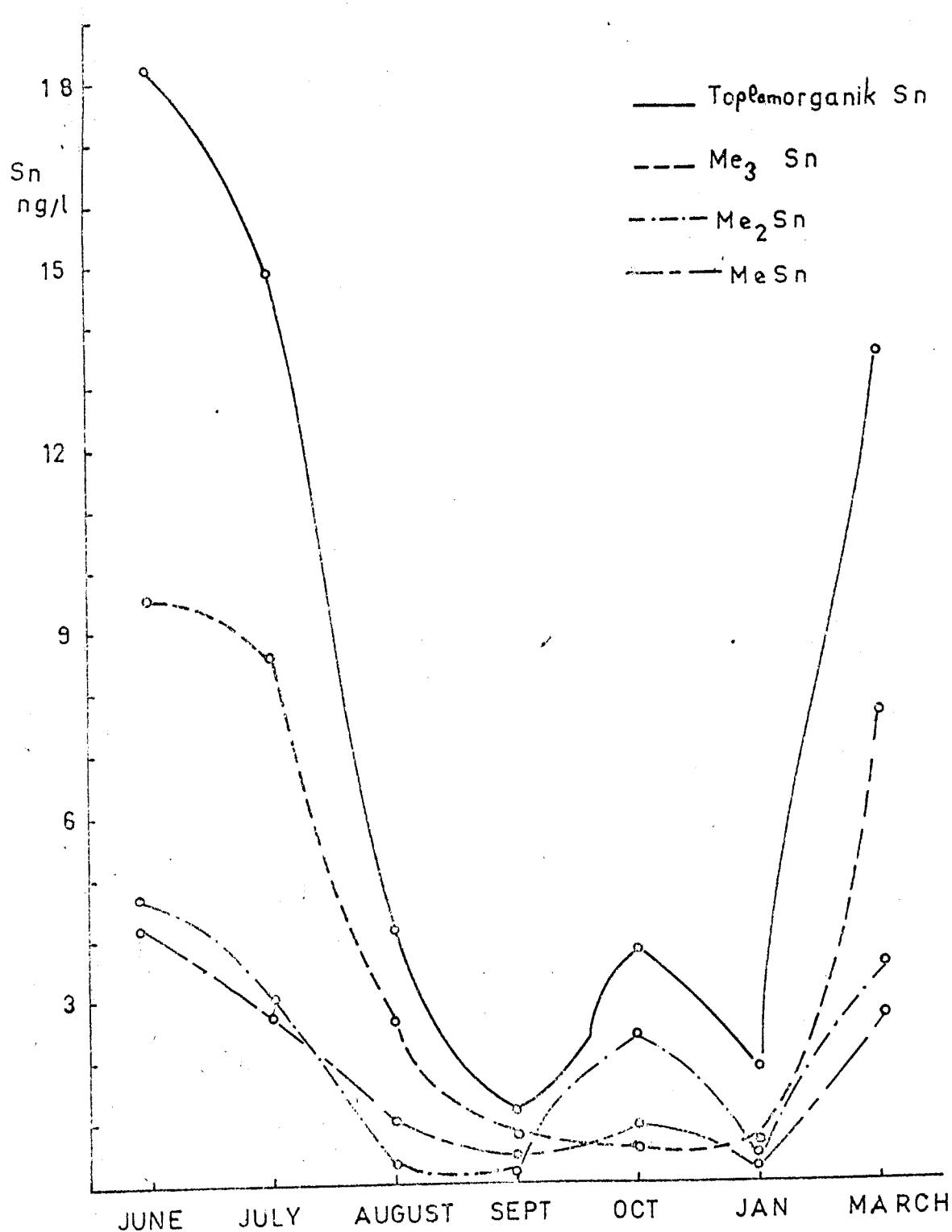
SEKİL 18 Taşucu bölgesinde alınan sedimanlarda

a) Organik kalay

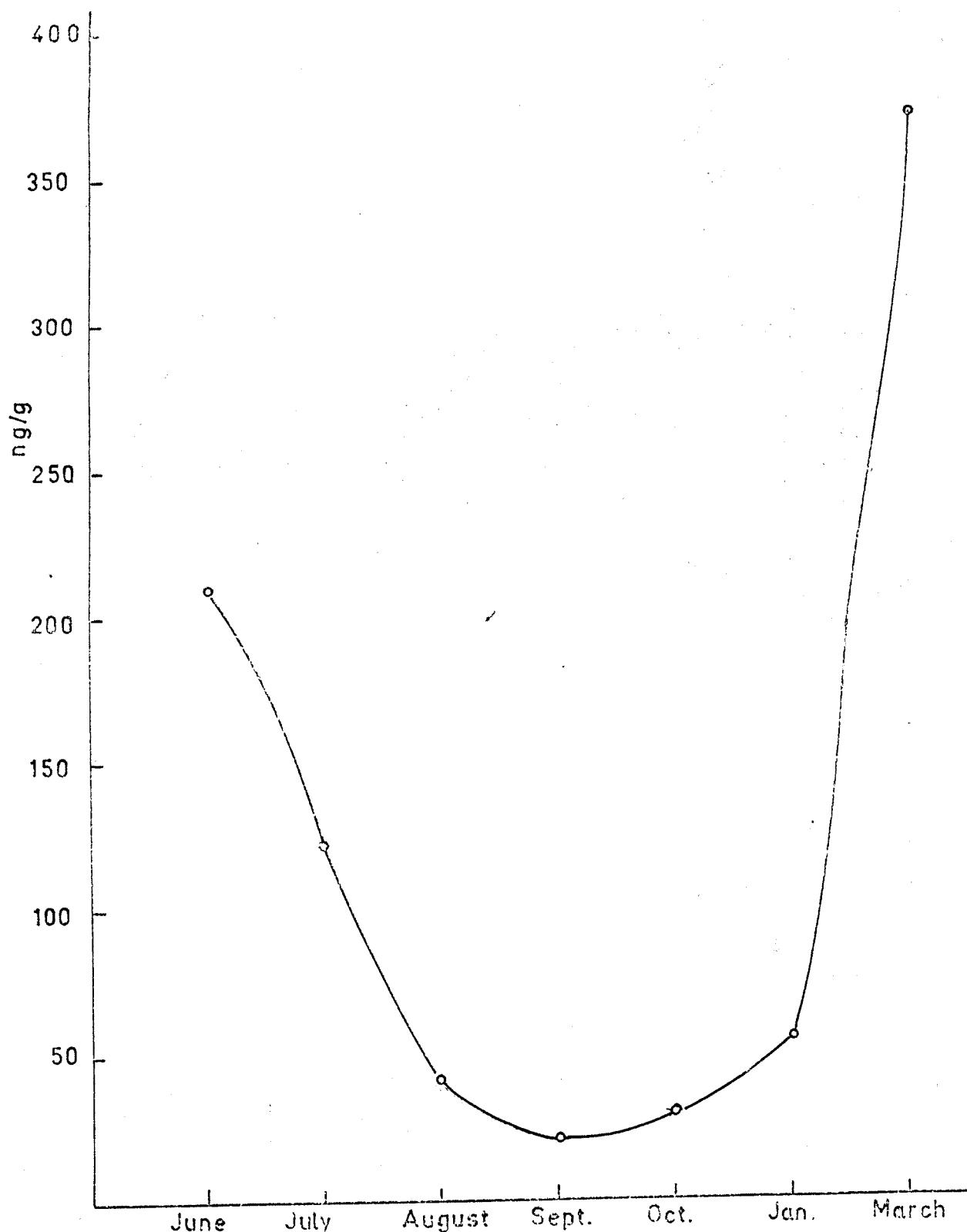
b) Toplam kalay'ın yıllık değişimi.



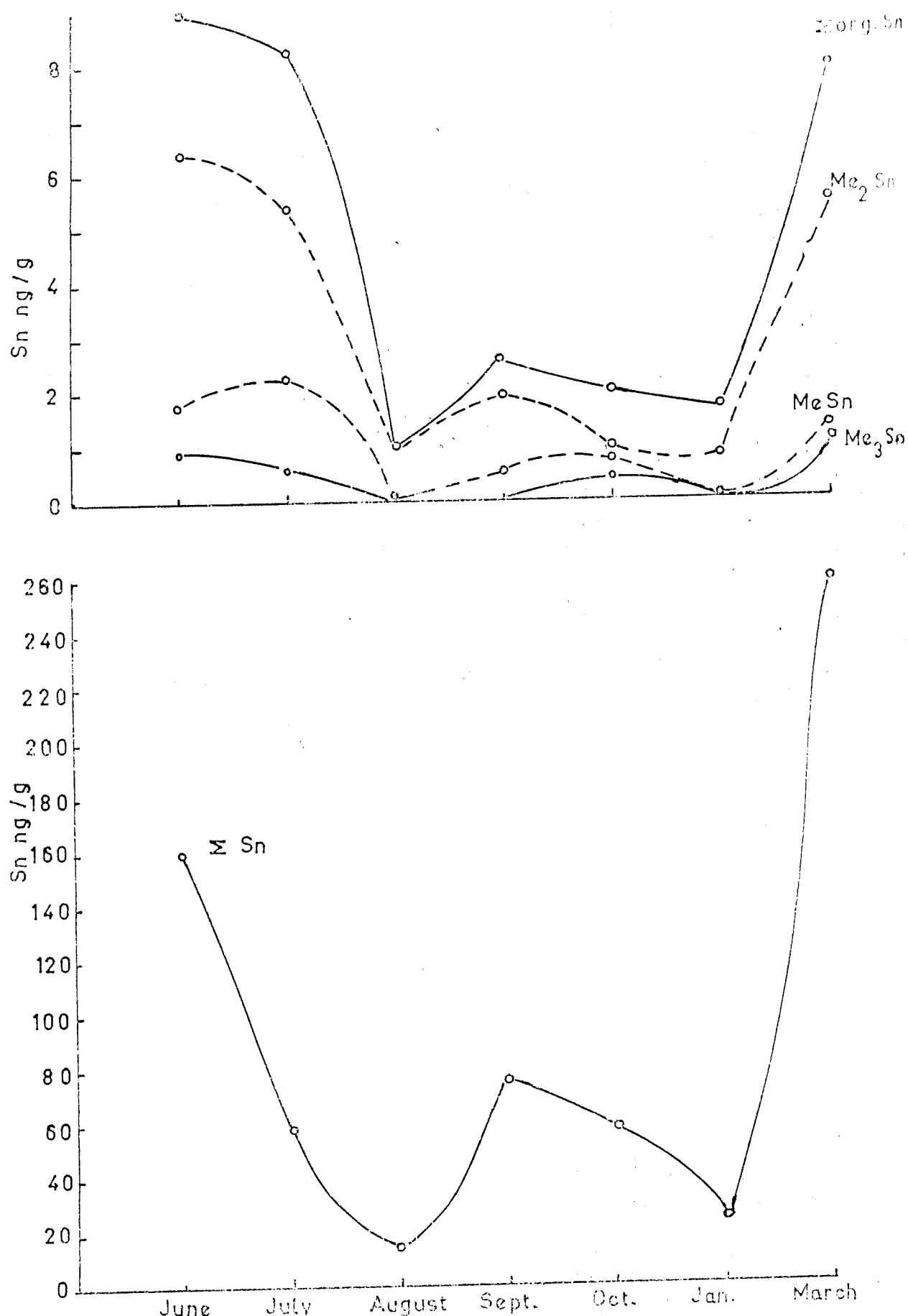
SEKİL 19 Organizma örneklerinin alındığı istasyonlar.



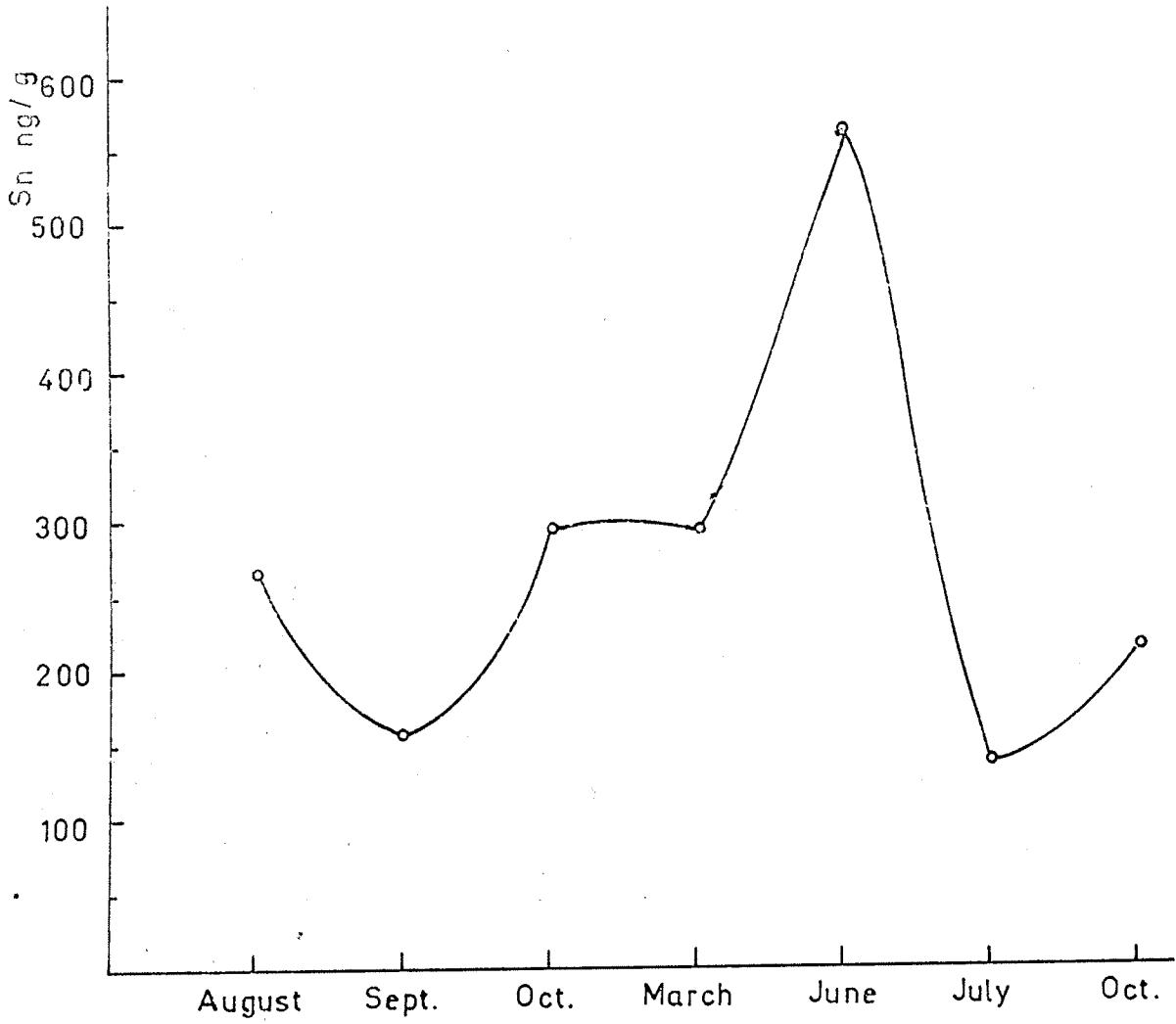
ŞEKİL 20 Lamaz liman dışından alınan limpetlerde  
yıllık kalay değişimleri.



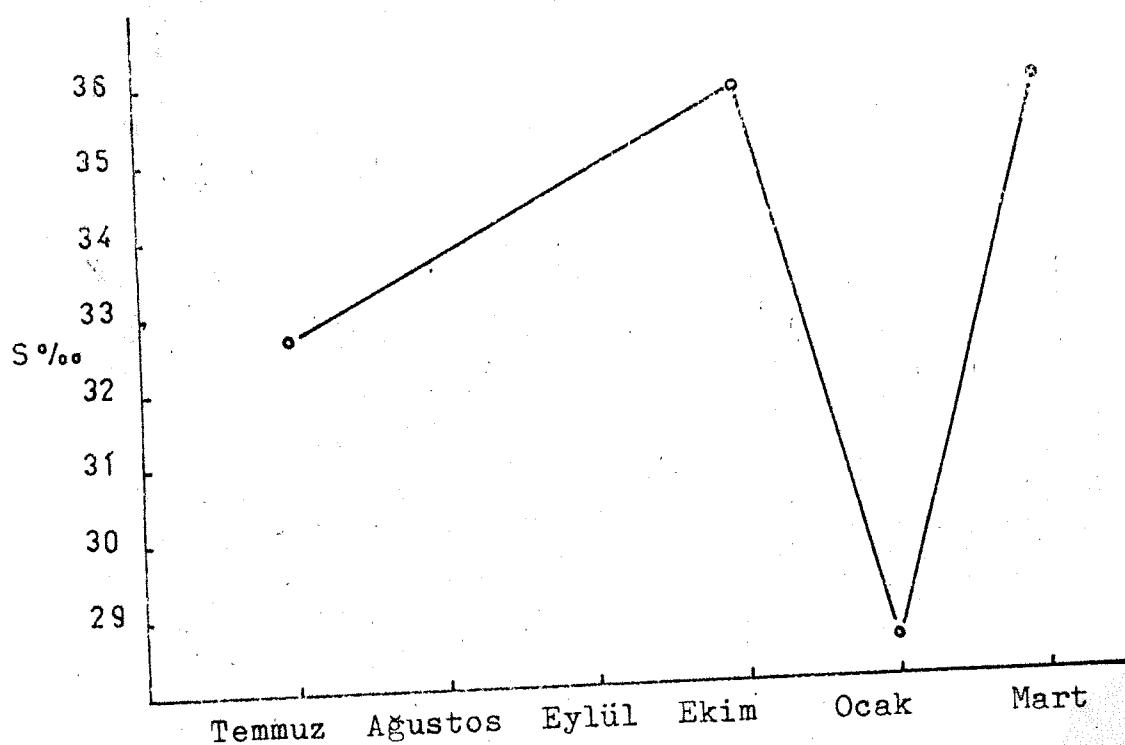
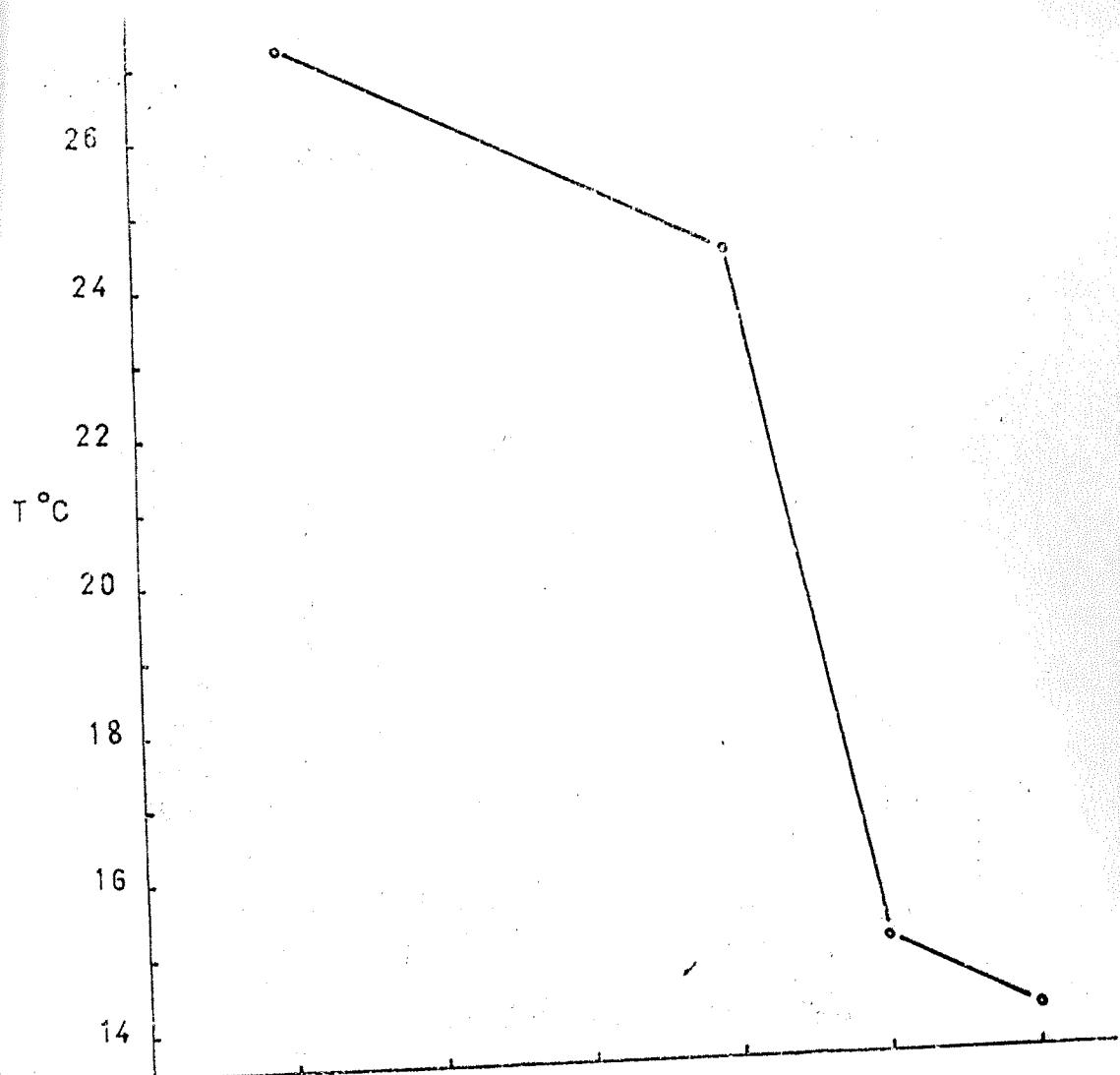
ŞEKİL 21 Lamas liman dışından toplanan limpetlerde yıllık toplam kalay değişimi.



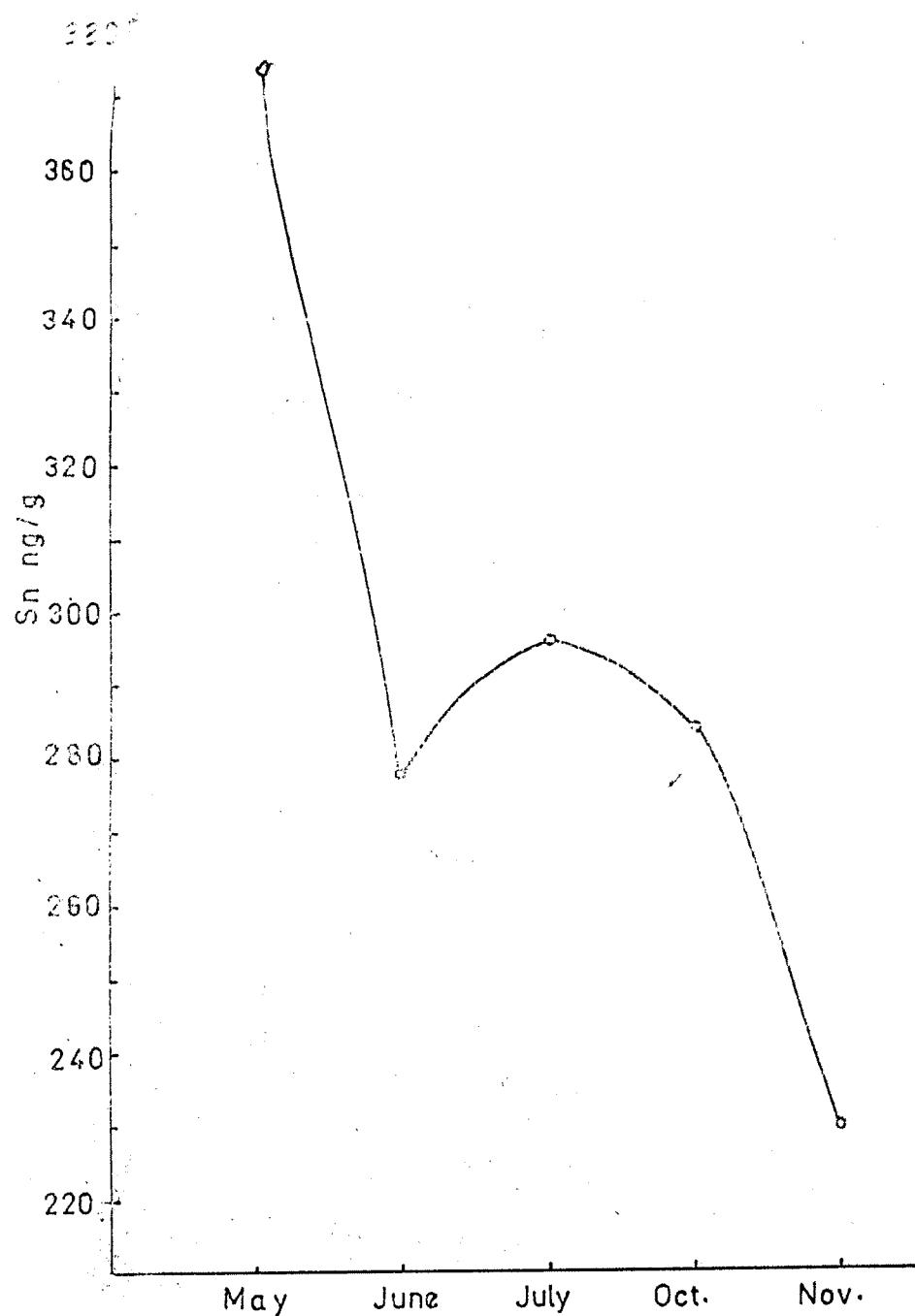
ŞEKİL 22 Lamas limanından toplanan limpetlerde  
yallık kalay değişimini.



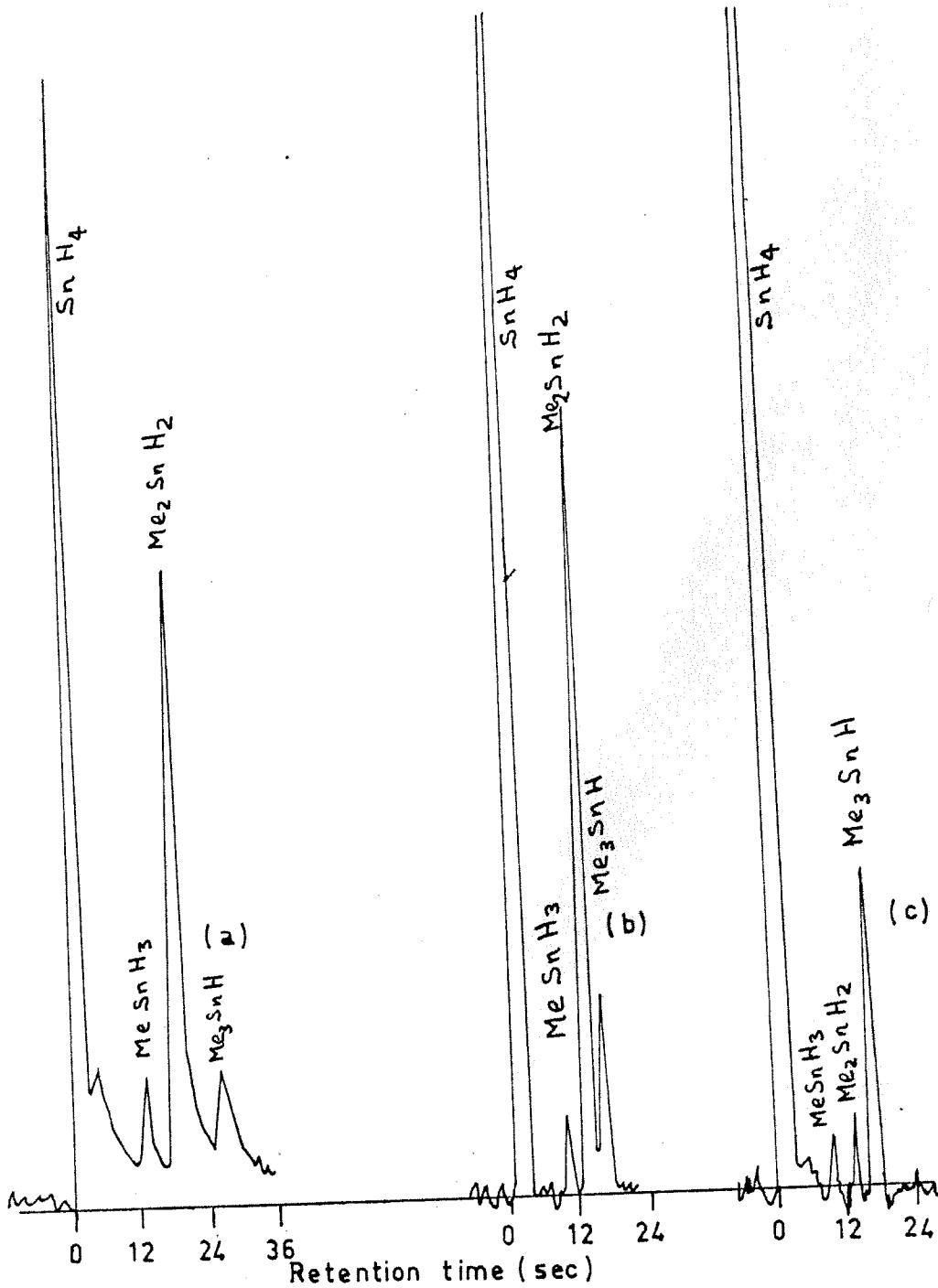
ŞEKİL 23 İskenderun körfezinden toplanan limpetlerde toplam kalayın yıllık değişimi.



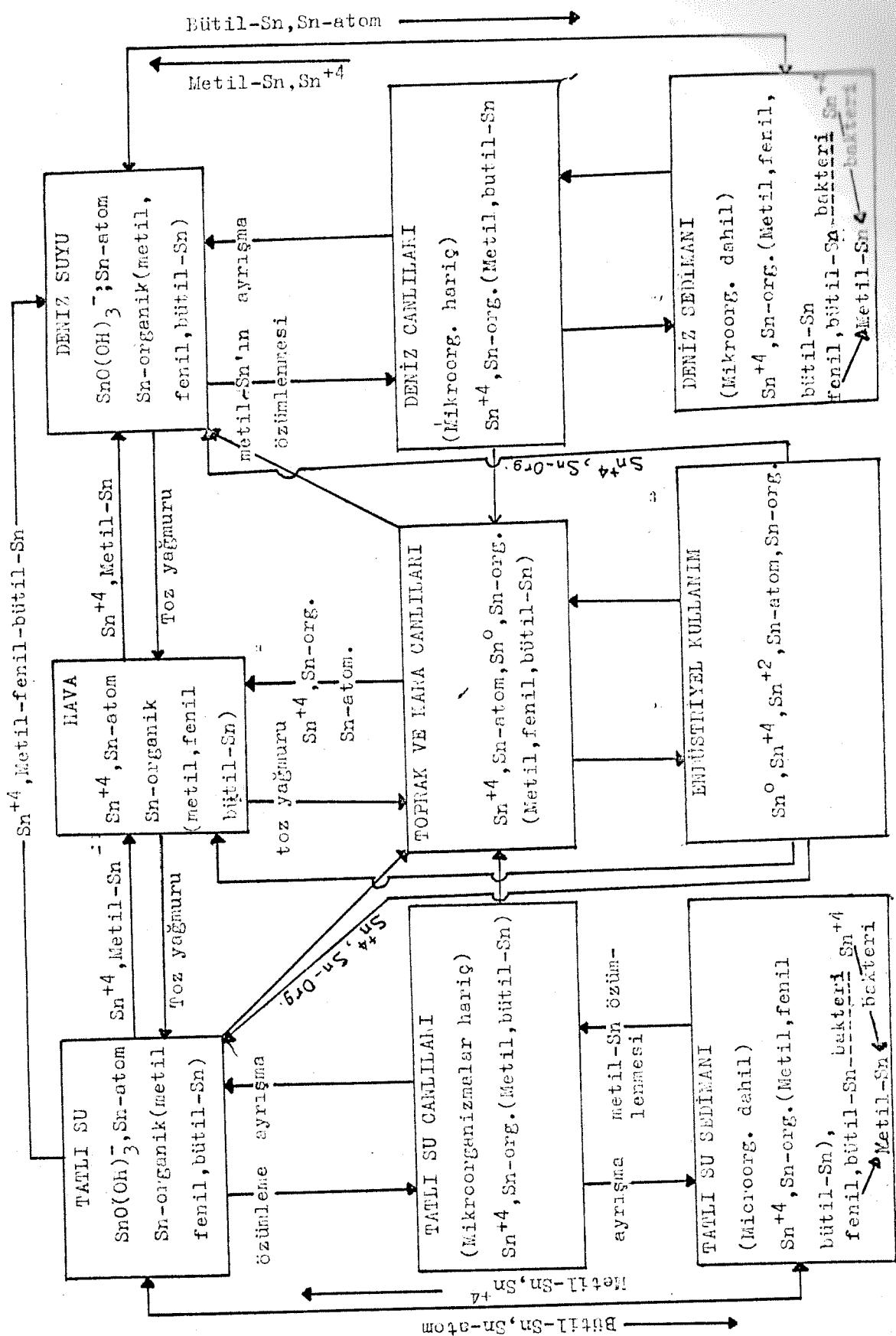
Şekil 24 Lamas Liman Dişında Sıcaklık ve Tuzluluk Değişimi .



SEKİL 25 İskenderun bölgesinde yakalanan balıklarda toplam kalayın yıllık değişimi.



SEKİL 26 Analizler sonucu elde edilen kromatogram örnekleri : a- Göksu deltasından alınan su örneği b- İskenderun körfesinden alınan sediman örneği c- Göksu deltasından alınan sediman örneği.



Sekil 27 Kalayın Biojeokimyasal Dolasımı .

## REFERANSLAR

BALKAŞ, T.I., TUĞRUL, S., SALİHOĞLU, İ., (1982), "Trace Metal Levels in Fish and Crustacea from Northeastern Mediterranean Coastal Waters", Mar. Environ. Res. S: 281.

BRAMAN, R.S., TOMPKINS, M.A., (1979), "Separation and Determination of Nanogram Amounts of Inorganictin and Methyltin Compounds in the Environment", Analytical Chemistry, 51, S:12

BRINCKMAN, F.E., IVERSON, W.P., (1975), "Chemical and Bacterial Cycling of Heavy Metals in the Estuarine System", A.C.S. Symposium on Marine Chemistry in the Coastal Environment, S:319.

BRINCKMAN, F.E., JACKSON, J.A., BLAIN, W.R., OLSON, G.J., IVERSON, W.P., (1981), "Ultratrace Speciation and Biogenesis of Methyltin Transport Species in Estuarine Waters", NATO Symposium on Trace Metals in Sea Water, Erice, Sicily, Italy.

BYRD, J.T., ANDREAE, M.O., (1982), "Tin and Methyltin Species in Sea Water: Concentrations and Fluxes", Science, 218, S:565.

CEC, (1976), "Noxious Effects of Dangerous Substances in the Aquatic Environment", Final Report, Comission of the European Communities, Luxemburg.

GUARD, H.E., COBET, A.B., COLEMAN, W.M., (1981), "Methylation of Trimethyltin Compounds by Estuarine Sediments", Science, 213, S:770

HALLAS, L.E., COONEY, J.J., (1981), "Tin and Tin-Resistant Microorganisms in Chesapeake Bay", Appl. Env. Microbio., 41, S:446.

HALLAS, L.E., COONEY, J.J., (1981) "Effects of Stannie Chloride and Organotin Compounds on Estuarine Microorganisms", Devel.Ind.Microbio., 22, S: 529.

HALLAS, L.E., MEANS, J.C., COONEY, J.J., (1982), "Methylation of Tin by Estuarine Microorganisms", Science, 215, S:1505.

HODGE,V.F., SEIDEL, S.L., GOLDBERG, E.A., (1979), "Determination of Tin (IV) and Organotin Compounds in Natural Waters, Coastal Sediments and Macroalgae by AAS", Anal.Chem., 51, S: 1256.

HOLAK,W., (1969), "Gas Sampling Technique for Arsenic Determination by AAS.", Anal.Chem., 41, S:1712.

JEVETT,K.L., BRINCKMAN, F.R., BALLAMA,J.M., (1975), "Chemical Factors Influencing Metal Alkylation in Water", In Marine Chemistry in the Coastal Environment, T.M.Church,Ed.,Am. Chem.Soc.,Wash.,D.C.

KAHN,H.L., (1968), "Principles and Practices of Atomic Absorption", In Trace Inorganics in Water, Adv.Chem.Series, 73, S:183.

LANTZY, R.J., MACKENZIE, F.T., (1979), "Atmospheric Trace Metals: Global Cycles and Assessment of Man's Impact", Geochim. Cosmochim. Acta, 43, S:511.

ONISHI, H., SANDELL, E.B., (1957), "Meteoritic and Terrestrial Abundance of Tin", Geochim.Cosmochim. Acta, 12, S: 262.

PRICE, J.V., (1977), "Tin in the World of Today", Anal.Chem., 288, S: 257.

RANKAMA, K., SAHAMA, T.G., (1968), "Geochemistry", The University of Chicago Press, Chicago, S: 729.

RIDLEY, W.P., DIZIKES, L.J., WOOD,J.M., (1977), "Biomethylation of Toxic Elements in the Environment", Science, 197, S:329.

SEIDEL, S.L., HODGE, V.F., GOLDBERG, E.D., (1980), "Tin as an Environmental Pollutant", VI. International Symposium on "chemistry of the Mediterranean", Rovinj, Yugoslavia.

THAYER, J.S., (1974), "Organometallic Compounds and Living Organisms", J.Organomet.Chem., 76, S:265.

THOMPSON, R.H., Mc'Clellan, G., (1962), "The Determination of Microgram Quantities of Tin in Foods", J.Assoc.Anal.Chem., 45, S: 979.

TUĞRUL, S., (1982), "Natural Distribution of Alkytin Compounds in the Marine Environment", Ph.D.Thesis, METU, IMS.

WOOD,J.M., GOLDBERG, E.D., (1977), "Impact of Metals on the Biosphere", in Global Cycles and Their Alterations by Man, W.Stumm, Ed., S:137.