

65441

İZMİR KÖRFEZİ'NDE CİVA (Hg) DAĞILIMI

Dokuz Eylül Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü

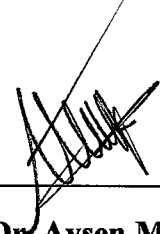
Doktora Tezi
Deniz Bilimleri ve Teknolojisi Anabilim Dalı

Aynur KONTAŞ

Eylül, 1997
İZMİR

TEZ SINAV SONUÇ FORMU (Ph.D.)

Bu tez tarafımızdan okunmuş, görünüm ve içerik açısından bir Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Aysen Müezzinoğlu
(Yönetici)



Prof. Dr. Füsün Şerif
(Jüri Üyesi)



Prof. Dr. Baha Büyükkışık
(Jüri Üyesi)



Prof. Dr. Macit Toksoy

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında enstitünün tüm olanaklarından faydalanmamı sağlayan Deniz Bilimleri ve Teknolojisi Enstitüsü Müdürü Sayın Prof. Dr. Orhan Uslu' ya , tez danışmanım olarak beni yönlendiren D. E. Ü. Mimarlık ve Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Aysen Müezzinoğlu' na teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında bana yardımcı olan laboratuvar arkadaşlarım Dr. Filiz Küçüksezgin' e, Yük. Kimg. Oya Altay' a, Yük. Müh. Esin Uluturhan' a, Kim. Tek. Meral Kan' a ve sevgili kardeşim Şennur Kontaş' a en içten duygularıyla teşekkür ederim.

R/V K. Piri Reis gemi personeline ve burada isimlerini tek tek sayamadığım tüm dostlarım ve arkadaşlarıma da ayrıca teşekkür ediyorum.

ÖZET

Bu tez çalışmasında amaç, İzmir Körfezi' nde su, partikül madde, sediment, plankton ve organizmalarda deniz ortamında olmak üzere Hg' nin seviyesini ve dağılımını tespit etmektir.

Deniz suyunda Reaktif Hg 5-40 ng/l, Toplam Hg ise 5-43 ng/l aralığında bulunmuştur. Partikül madde Hg konsantrasyonları kış döneminde 1.24-5.76 µg/g, yaz döneminde 0.14-2.48 µg/g olarak bulunmuştur. Kış döneminde yaza göre daha yüksek değerler gözlenmiştir. İzmir Körfezi yüzey sedimentlerinde Hg 0.04-0.63 µg/g (kuru ağırlık) aralığında bulunmuştur. En yüksek Hg konsantrasyonları İç Körfez' de, en düşükleri ise Orta Körfez' de gözlenmiştir. İzmir Körfezi' nde deniz suyuna göre sedimentteki Hg' nin derişme faktörü 4000-63000 aralığında olduğu görölmüştür. Planktonda yapılan analiz sonuçlarına göre Hg 0.14-0.59 µg/g (kuru ağırlık) aralığındadır. En yüksek konsantrasyonlar sedimentte olduğu gibi İç Körfez' de görölmüştür. Deniz suyuna göre Planktonda Hg' nin derişme faktörü ise 14000-59000 aralığında bulunmuştur. Bu çalışmada insanlar tarafından tüketildiği için balığın kas dokusundaki Hg çalışılmıştır. Barbun ve bakalyarolarda biriken Hg ile bu balıkların boy ve ağırlıkları arasında pozitif korelasyonlar saptanmıştır. Analizi yapılan balıklarda (*Mullus barbatus*, *Sardina pilchardus*, *Merluccius merluccius*, *Solea vulgaris vulgaris*, *Diplodus annularis*, *Pagellus erythrinus*, *Penaeus kerathurus* and *Loligo vulgaris*) Hg konsantrasyonları 0.01-0.91 µg/g (yaş ağırlık) aralığında bulunmuştur. Civanın en yüksek akümülayon oranı ise balıklarda olduğu gözlenmiştir.

İzmir Körfezi' ne Gediz, Melez ve Bostanlı deresi ile gelen Partikül madde Hg yükleri hesaplanmış ve en çok Gediz ile geldiği görölmüştür. Ayrıca Karaburun' daki kapatılan Hg maden yataklarının etkisi de Dış Körfez' de hissedilmektedir. Dökü

sahası bölgesinde partikül madde, sediment ve planktonda daha yüksek konsantrasyonlar gözlenmiştir.

Elde edilen sonuçlar, özellikle kıyılara ve yerleşim yerlerine yakın olan küçük koy ve körfezlerden, balıkçılık yapılan bölgelerden yakalanan bütün balıklarda Hg konsantrasyonlarının insan sağlığı açısından sıklıkla araştırılması gerektiğini göstermiştir. Ayrıca Türkiye kendi denizlerinde yakalanan ve yetiştirilen balıklar için izin verilen maksimum bir Hg konsantrasyonunu belirlemelidir.



ABSTRACT

The aim of this thesis is to assess mercury pollution in İzmir Bay. Total mercury concentrations were determined in seawater, particulate matter, sediment, plankton and in tissues of the organisms.

The range of reactive and total mercury in seawater were 5-40 ng/l and 5-43 ng/l, respectively. The mercury content of particulate matter in İzmir Bay ranged between 1.24-5.76 µg/g in winter, 0.14-2.48 µg/g in summer. Mercury concentrations in particulate matter were higher due to pluvial inputs in winter.

The concentrations of total mercury in surface sediments of İzmir Bay ranged between 0.04 and 0.63 µg/g (dry weight). The highest mercury levels were observed in the Inner Bay. Slightly lower values of mercury were found in the Outer Bay. Lowest mercury levels were obtained in the Middle Bay. Sediment results show that mercury concentrations in sediments are enriched as compared to seawater by a factor of 4000 to 63000.

Plankton serves as food for the higher trophic levels and therefore mercury concentrations in plankton were also studied. The total mercury contents in planktons were found 0.14-0.59 µg/g (dry weight). The highest mercury levels in plankton were measured in the Inner Bay. The concentrations in the Middle Bay was considerably lower than the values in the Outer Bay. The concentration factors in plankton ranged between 14000-59000 relative to seawater of the bay.

The study of fish muscle tissue is one of the means for investigating the amount of mercury entering the human body by food chain enrichment and therefore has been

investigated in this study. The correlation coefficients show a positive relationship between the mercury levels in the *Mullus barbatus*, *Merluccius merluccius* with total length and total weight.

The distribution of mercury in tissues of red mullet (*Mullus barbatus*), european pilchard (*Sardina pilchardus*), hake (*Merluccius merluccius*), sole (*Solea vulgaris*), annular sea bream (*Diplodus annularis*), red pandora (*Pagellus erythrinus*), prawn shrimp (*Penaeus kerathurus*) and long-finned squid (*Loligo vulgaris*) were determined (0.03-0.54), (0.02-0.03), (0.03-0.10), (0.01-0.26), (0.10-0.56), (0.32-0.91), (0.01-0.64), (0.14-0.34) $\mu\text{g/g}$ (wet weight), respectively. The concentration factors in fish ranged between 1000-91000 relative to seawater of the bay. The highest concentration factors were observed in the fish muscle.

Gediz River and inactive mercury mining sites at Karaburun were the most important inputs of mercury to the outer bay. The biggest mercury load in particulate matter was carrying to the İzmir Bay by Gediz River. In the “Dökü Sahası“ areas, higher mercury concentrations were observed in the particulate matter, sediment and plankton.

From the results, it was showed that mercury concentrations should be measured in all fishes caught from the small bay and gulf near the city.in a monitoring programme. Türkiye also must be necessary to determined the maximum permissible mercury concentrations for fishes in the seas.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
İçindekiler.....	I
Şekil Listesi.....	IV
Tablo Listesi.....	V

Bölüm Bir

GİRİŞ

1. Giriş.....	1
---------------	---

Bölüm İki

CİVA İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER

2 Civa İle İlgili Genel Bilgiler.....	3
2.1 Civanın Özellikleri ve Civa Bileşikleri.....	3
2.2 Civanın Doğal Kaynakları ve Dağılımı.....	4
2.3 Civanın Antropojenik Kaynakları.....	6
2.4 Civanın Çevredeki Dağılımı ve Biyojeokimyasal Dolanım Modeli.....	8
2.5 Civanın Biyoakümüülasyonu ve Toksisitesi.....	11

Bölüm Üç

ÇALIŞMA ALANI İLE İLGİLİ BİLGİLER

3. Çalışma Alanı İle İlgili Bilgiler.....	15
3.1 İzmir Körfezi ve Batimetrisi.....	15

3.2 Yüzey Suyu Akıntıları.....	16
3.3 Önceden Yapılan Çalışmalar.....	16

Bölüm Dört

KULLANILAN ANALİZ YÖNTEMLERİ

4. Kullanılan Analiz Yöntemleri.....	19
4.1 Örneklemeye	19
4.2 Kullanılan Analiz Yöntemleri.....	22
4.2.1 Deniz Suyunda Reaktif Hg Analizi.....	22
4.2.2 Deniz Suyunda Toplam Hg Analizi.....	23
4.2.3 Partikül Maddede Toplam Hg Analizi.....	24
4.2.4 Sedimentte Hg Analizi.....	24
4.2.5 Planktonda Hg Analizi.....	24
4.2.6 Organizmalarda Hg Analizi.....	24
4.2.7 Sedimentte Organik Madde Analizi.....	24
4.3 Analiz Koşulları ve Deteksiyon Limiti.....	25

Bölüm Beş

BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

5. Bulgular ve Değerlendirme.....	26
5.1 Deniz Suyu.....	26
5.2 Partikül Madde.....	31
5.3 Sediment.....	41
5.4 Plankton.....	46
5.5 Organizmalarda Civa.....	50

Bölüm Altı
SONUÇLAR

6. Sonuçlar.....61

KAYNAKLAR.....68



ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	Biyojeokimyasal Hg döngüsünün Hava-su sınırında basitleştirilmiş bir şekli.....	9
Şekil 4.1	İzmir Körfezi örnekleme noktaları.....	20
Şekil 5.1	Deniz suyunda Reaktif Hg dağılım haritası.....	28
Şekil 5.2	Deniz suyunda Toplam Hg dağılım haritası.....	29
Şekil 5.3	Kış dönemi yüzey partikül madde Hg dağılım haritası.....	33
Şekil 5.4	Kış dönemi dip partikül madde Hg dağılım haritası.....	34
Şekil 5.5	Yaz dönemi yüzey partikül madde Hg dağılım haritası.....	39
Şekil 5.6	Yaz dönemi dip partikül madde Hg dağılım haritası.....	40
Şekil 5.7	Yüzey sedimentlerinde Hg dağılım haritası.....	43
Şekil 5.8	Sediment Hg konsantrasyonu ile organik madde ilgisi.....	45
Şekil 5.9	Planktonda Hg' nın İzmir Körfezi' ndeki dağılımı.....	47
Şekil 5.10	Sedimentte biriken Hg ile plankton Hg' nın ilgisi.....	49
Şekil 5.11	Barbunlarda biriken Hg ile balık boyları arasındaki ilgi.....	54
Şekil 5.12	Barbunlarda biriken Hg ile balık ağırlıkları arasındaki ilgi.....	55
Şekil 5.13	Sedimentte biriken Hg ile barbunlardaki Hg arasındaki ilgi.....	56
Şekil 5.14	Bakalyarolarda biriken Hg ile balık boyları arasındaki ilgi.....	57
Şekil 5.15	Bakalyarolarda biriken Hg ile balık ağırlıkları arasındaki ilgi.....	57
Şekil 5.16	Balıklarda bulunan Hg konsantrasyonları.....	58
Şekil 6.1	İstasyonlara göre su, sediment, plankton ve balıklardaki Hg dağılımı.....	65

TABLOLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1 Global atmosferik civa bütçesi.....	5
Tablo 2.2 Bazı civa bileşiklerinin LD ₅₀ değerleri.....	12
Tablo 3.1 İzmir Körfezi' ne kirleticilerin giriş yolları.....	17
Tablo 3.2 İzmir Körfezi' ne evsel ve endüstriyel kirleticilerin akışları.....	18
Tablo 3.3 İzmir Körfezi' ne derelerle taşınan kirletici yükleri.....	18
Tablo 4.1 Çalışma istasyonlarının enlem ve boylamları.....	21
Tablo 5.1 Deniz suyu Toplam ve Reaktif Hg sonuçları.....	27
Tablo 5.2 Deniz suyunda farklı bölgelerde ölçülen Hg konsantrasyonları.....	30
Tablo 5.3 Kış dönemi Partikül madde Hg sonuçları.....	32
Tablo 5.4 Yaz dönemi Partikül madde Hg sonuçları.....	36
Tablo 5.5 Yaz dönemi Partikül madde Hg sonuçları	37
Tablo 5.6 Yaz dönemi Partikül madde Hg sonuçları	38
Tablo 5.7 İzmir Körfezi' ne dökülen bazı dere ve deşarjlarda bulunan Partikül madde Hg analiz sonuçları.....	41
Tablo 5.8 Sediment ve Planktonda bulunan Hg analiz sonuçları.....	42
Tablo 5.9 Çeşitli bölgelerden plankton örneklerindeki Hg konsantrasyonları.....	50
Tablo 5.10 Organizmalarda bulunan Hg analiz sonuçları.....	51
Tablo 5.11 Organizmalarda bulunan Hg analiz sonuçları.....	52
Tablo 5.12 Organizmalarda bulunan Hg analiz sonuçları.....	53
Tablo 6.1 Analiz yapılan örnek tiplerinde Hg' nın derişme faktörleri.....	62
Tablo 6.2 İzmir Körfezi' ne Gediz, Melez ve Bostanlı Deresi ile taşınan Partikül Madde Hg yükleri.....	63

Tablo 6.3	İzmir Körfezi' nde saptanan Hg konsantrasyonlarının istatistik analizi.....	64
Tablo 6.4	Akdeniz ülkelerinde tüketilen balıklarda insan sağlığı açısından izin verilen maksimum Hg konsantrasyonları.....	66



BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Dünyada teknolojinin hızla gelişmesi, hızlı nüfus artışı ve kanalizasyon, arıtma gibi alt yapı sorunları halledilmeden düzensizce gerçekleşen yapılaşmanın sonucunda insanlar gerek ucuzluk gerekse kolaylığı nedeni ile denizleri veya en yakın nehirleri deşarj alanı haline getirmişlerdir. Bilinçsizce yapılan bu deşarjlarla hidrolojik çevrimin dengesi insanlar tarafından bozulmaktadır. Bu bozulmanın etkileri çoğu kez hemen olmayıp seneler sonra görülmektedir.

İzmir Körfezi 1960' lı yıllardan başlayarak zaman içerisinde giderek artan bir şekilde görüntü ve sağlık açısından önemli derecede kirlilik probleminin yaşandığı bir yerdir. Sadece İzmir' de yerleşik ikibuçuk milyondan fazla insanın evsel atıksuyu ile tüm havzanın endüstriyel atık suları (boya fabrikaları, kimya ve petrokimya endüstrileri, otomotiv endüstrisi, kağıt ve kağıt hamuru fabrikaları, tekstil endüstrileri, metal işleme, kereste üretimi ve işleme, bitkisel yağ ve sabun üretimi, deri işleme ve gıda endüstrileri gibi 1500 den fazla fabrika) körfezin başlıca kirlilik kaynaklarıdır.

Bunların yanısıra çeşitli deniz aktiviteleri ve gemi trafiğinden, sel ve taşkınlardan ve ziraatte kullanılan kimyasalların taşınmasından kaynaklanan kirlilik de mevcuttur.

Deniz ortamına gelen kirleticilerin bir kısmı mineralizasyona uğrar. Bir kısmı ise dengeyi bozmakta ve besin zincirine girip çeşitli kademelerde giderek artan konsantrasyonlarda birikerek sonuçta insan sağlığını bile tehdit edebilmektedir. Ağır metaller de deniz ortamında dengeyi bozan ve insan sağlığını etkileyen kirleticilerden biridir.

Irak' ta tohumluk hububatların organik civa bileşikleri ile muamelesinden sonra bunların yenmesiyle 6000 kişi zehirlenmiş ve bunlardan 450 kişi ölmüştür. Deniz ortamında organik civa zehirliliğinin en iyi bilinen örneği ise Japonya' da görülmüştür. Bu ülkede Minamata Körfezi çevresinde görülen su ürünü kökenli besin zehirlenmesinden sonra civa deniz suyunda tehlikeli olarak dikkate alınan ağır metaller listesinin en başında yer almıştır. Civa, kadmiyum ile birlikte denizel çevre koruma için tüm anlaşmaların başında yer almıştır. Civa ve organik civa bileşikleri aşırı derecede zehirli bileşiklerdir.

Civa I ve civa II bileşikleri hümit materyalle koordinasyon içindedir ve çoğunlukla suda çözünürler. Organik civa bileşikleri ise içerdikleri C-Hg kovalent bağı yüzünden hidrofobik özelliğe sahiptirler ve bu yüzden su kolonunda düşük konsantrasyonlarda bulunurlar. Bu bileşikler sedimentte akümüle olurlar ve biotanın besin seviyelerinden dolayı biyolojik olarak konsantre olurlar.

Kirleticilerin atılmasının kontrolünde esas amaç organizmaları tüketen insanlar ile ya yiyecek zincirinde ya da direkt olarak kabul edilemez derecede yüksek konsantrasyonlarda doğada akümüle olmasını önlemek olmalıdır.

Bu tez kapsamında İzmir Körfezi' nde su, partikül madde, sediment, plankton ve organizmalarda Hg seviyeleri ile körfezde Hg kirliliğini oluşturan kaynakların nerelerde etkili olduğu araştırılmıştır.

BÖLÜM İKİ

CİVA İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER

2.1 Civanın Özellikleri ve Civa Bileşikleri

Yerkabuğunun bileşiminde doğal olarak bulunan civanın atom ağırlığı 200.61; özgül ağırlığı 13.6 g/cm^3 ve ergime noktası -38.87°C dir. Bu nedenle normal sıcaklıkta sıvı halde bulunan tek metal civadır. Periyodik cetvelin II-B grubunda Zn ve Cd ile birlikte bulunur. Civanın doğada yedi kararlı izotopu ve β ve γ ışınları yayınlayan çeşitli yarılanma sürelerine sahip birçok yapay radyoizotopları vardır.

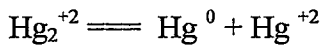
Elementel civa bilinen solventlerde hemen hemen çözünmez.

Su' da 0.02 ppm

Metanol' de 0.60 ppm

Lipidlerdeki çözünürlüğü ise ppm seviyesindedir.

Doğada civa Hg^0 , Hg^+ , Hg^{++} olarak üç oksidasyon durumunda bulunur.



Kimyasal denge sağdan sola kolaylıkla ve karşılıklı olarak değişmektedir. Kalomel olarak bilinen (mercurous chloride) (Hg_2Cl_2) bir değerlikli civa klorür ve sublimate olarak bilinen (mercuric chloride) (HgCl_2) iki değerlikli civa klorür en önemli inorganik civa bileşikleri arasındadır.

En çok kullanılan civa bileşiklerini inorganik ve organik olmak üzere iki grupta toplayabiliriz.

İnorganik Civa bileşikleri

Monovalent (+1) Hg Bileşikleri

Civa (Mercurous) Klorür (Kalomel) (Hg_2Cl_2)

Civa Nitrat ($\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$)

Civa Sülfat (Hg_2SO_4)

Divalent (+2) Hg Bileşikleri

Civa (Mercuric) Klorür (Sublimate) (HgCl_2)

Civa Sülfat (HgSO_4)

Civa İyodür (HgI_2)

Civa Nitrat (HgNO_3)

Civa Sülfür (HgS_2)

Civa Tiyosiyanat ($\text{Hg}(\text{SCN})_2$)

Civa Siyanür ($\text{Hg}(\text{CN})_2$)

Organik Civa Bileşikleri

Aril Civa Bileşikleri

Fenil Civa ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}$ veya PhHgX)

Alkil Civa Bileşikleri

Metil Civa (CH_3Hg veya MeHgX)

Etil Civa ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}$ veya EtHgX)

Alkoksi Alkil Bileşikleri

Metoksi Etil Civa ($\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}$ veya MeOHgX)

Etoksi Etil Civa ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}$ veya EtOHgX)

(X' lerin yerine asetat, klorür, nitrat, hidroksit, iyodür, merkaptid, laktat, quanidin, oleat ve disiyandiamid gelerek sentezlenen organik civa tuzlarının sayısı artar)

2.2 Civanın Doğal Kaynakları ve Dağılımı

Civanın doğada bulunuş şekli ayrı bir sorun yaratmaktadır. Çünkü civa yatakları çoğunlukla yer kabuğunun yüzeysel katmanlarında yer almaktadır. Buharlaşma, yer

hareketleri ve volkanik hareketlerle kolaylıkla açığa çıkabilmektedir. Buhar halindeki civa kirletildiği kaynaktan daha uzak bölgelere atmosferle taşınmaktadır.

Civanın doğal kaynakları civa madenleri, okyanus ve yerkabuğundan çıkan gazlar ve volkanların emisyonlarıdır. Civa toprak kıtasının ve okyanus kabuğunun doğal bir bileşenidir. Yüksek konsantrasyonlarda çinko ve bakır sülfür cevherleri ile birlikte oluşur. Atmosferik civanın esas doğal kaynakları kara ve okyanuslardan çıkan gazlardır. Atmosfere şimdiki total civa akışının %30-40' ının insanla ilişkili olduğu (Tablo 2.1), ortalama değerleri kullanarak Nriagu ve Pacyna' nın yaptıkları değerlendirmede ise toplam değer %60' ının antropojenik civa emisyonlarından kaynaklandığı belirtilmiştir (Fitzgerald & Clarkson, 1991).

Tablo 2.1: Global atmosferik civa bütçesi (Fitzgerald & Clarkson, 1991)

Kaynak	Yıllık Hg Girdisi 10 ⁹ (g/yıl)
Atmosferik Hg Birikintisi	5-6 (Fitzgerald, 1986) 6 (Slemr et al, 1981)
Atmosferik Hg Emisyonları	
Antropojenik	2 (Watson, 1979)
Doğal	3.6 (Nriagu, 1988)
Volkanik	0.06 (Fitzgerald, 1986)
Diğer Karasal Kaynaklar	1-2
Yerkağundan Çıkan Gazlar	
Orman Yangınları	
Biyolojik Mobilizasyon	
Oseanik Kaynaklar	
Ekvatorial Pasifik	0.2 (Kim & Fitzgerald, 1986)
Dünya Okyanusları	2 (Kim & Fitzgerald, 1986)
Fluvial Hg Girdisi	0.2 (Gill & Fitzgerald, 1987)

Endüstriyel aktiviteler ve madencilik denizel çevrelere civa akışını önemli derecede artırmaktadır. Akdeniz Havzası civa depozitleri bakımından zengin bir alandır. Zencefre (Cinnabar) olarak bilinen HgS depozitleri ve metalik civa Cezayir, İtalya, İspanya, Türkiye ve Yugoslavya' da mevcuttur. Akdeniz çevresindeki aktif maden yatakları dünya civa üretiminin yaklaşık %50' ini oluşturmaktadır (Bernhard & Renzoni, 1977). Türkiye' deki önemli civa yataklarının Konya ve İzmir (Karaburun) olduğu belirtilmiştir (UNEP, FAO, WHO, 1983).

Civa buharlaşabilir olması nedeniyle muhtemelen civa ya da dimetil civa olarak iz miktarlarda atmosferde daima bulunur. Havadaki ortalama civa konsantrasyonu yaklaşık $0.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ tür. Civa atmosferden $0.02-2 \mu\text{g}/\text{l}$ civa içeren yağmur sularıyla geri döner (Keckes & Miettinen, 1980). Volkanik kayaların civa içeriği $10-100 \mu\text{g}/\text{l}$ 'dır ve sedimanter kayalarda nispeten daha yüksektir.

2.3 Civanın Antropojenik Kaynakları

Civanın endüstride geniş kullanım alanına sahip olması nedeniyle denizel çevrelere antropojenik kaynaklar ile de ulaşmaktadır. Dünyadaki civa üretiminin düzensiz değişimi civa ve türevlerinin gerçek endüstriyel ve zirai kullanımını yansıtmaktadır. Savaş zamanı 1941' de üretim 9560 ton iken, 1948 yılında yıllık üretim 3720 tona inmiştir. 1968 üretimi 9000 tondur, fakat son bir tahmin 9200 t/yıl 'dır (Keckes & Miettinen, 1980). Dünyadaki civa üretiminin yaklaşık % 10 u ziraatte ekseriyetle endüstride kullanılmaktadır. Grant' e (1969) göre 80' den fazla endüstriyel proseste civa hammadde ya da katalizör olarak kullanılmaktadır (Keckes & Miettinen, 1980).

Civanın Endüstriyel Kullanım Alanları

Klor Alkali Fabrikaları (Klor ve kostik soda üretimi için elektrolizde katod olarak)

Selüloz Endüstrisinde (Kağıt hamurunda bakteriyel ve fungal çürümeyi önlemek için)

Plastik Endüstrisinde (Katalitik reaksiyonlar için)

Elektrik Endüstrisinde (Pil, elektrik düğmesi, teli, doğrultmaç, lamba ve diğ. üretimi için)

İlaç Endüstrisinde (İdrar söktürücü, antiseptik, müshil, bazı doğum kontrol ilaçları ve kalp düzensizliğinde kan ve su toplanması ile ilgili işlemler için uyuşturucuların üretiminde)

Dental Uygulamalarda (Dişçilikte dolgu yapımında)

Boya Endüstrisinde (Çeşitli amaçlar için antikorozyon ve zehirli boyaların üretiminde)

Amalgamasyonla Metal Tasfiyesinde (Metal saflaştırma)

Elektrik Santralleri, Isı Motorları

Atıkların Elektrolitik arıtılması için Nükleer Atık İşleme Tesislerinde

Termometre, Barometre, Civa Pompası gibi Endüstriyel ve Kontrol Aletlerinin Üretiminde

Zirai Mücadelede (Herbisit, pestisit, slimisit ve fungusit olarak)

Civanın en çok kullanıldığı alanlar sırasıyla Klor Alkali Tesisleri, Elektrik Aparatları Üretimi ve Boya Endüstrileridir. Özellikle Minamata olayından sonra civa kirliliğinin insan sağlığı üzerindeki zararlı etkileri civanın bazı endüstrilerdeki kullanımında önemli azalmalara yol açmış ayrıca sanayileri civa içeren ve civa içeren atıkların daha verimli atık öncesi önarıtma işlemlerinin uygulanmasına yöneltmiştir. Örneğin, U. S. A ‘ da fungusit ve slimisit olarak kağıt ve kağıt hamuru endüstrisinde civa kullanımı 1959’ da 182t/yıl iken 1966’ da 21t/yıl’ a düşmüştür. İskandinav’ da civanın kullanımından 1968’ den itibaren tamamıyla vazgeçilmiştir. Sadece alkoxyalkil civa bileşikler İskandinav ziraatında kullanılmaktadır. Bunlar daha kolay metabolize olur ve bu yüzden daha az tehlikeli olarak gözönünde tutulur. Metoxyetil civa iyonları biyokimyasal olarak kararsızdır ve hızla toprakta, hayvan dokusunda dekompoze olur (Keckes & Miettinen, 1980)

Serbest kalan civa iyonunun daha çok topraktaki organik maddeye bağlandığı ve bu nedenle pestisit civanın %10’ undan daha azının sulara ulaştığı farz edilmektedir. 1968’ den başlayarak Japonya’ nın ziraatında civanın kullanımı toprak işlenmesi hariç vazgeçilmiştir. Önceleri etil ve fenil civanın pirinç tarımında kullanıldığı endüstri ve zirai sularla kirlenilmiş olan Jinzu Nehri’ nde yakalanan bir sazan balığında kuru

ağırlıkta 20 ppm total civa, 1.7 ppm metil civa ve 12.1 ppm etil civa olduğu Ui (1971) tarafından belirtilmiştir (Keckes & Miettinen, 1980).

Belirli iç sularda civa kirlenmesi oluşmuştur ve giderek daha da oluşması gelecekte beklenmektedir. Günümüzde deniz ve okyanuslara yıllık civa girdisi yaklaşık 5000t olarak tahmin edilmektedir (Keckes & Miettinen, 1980). İsveç, Finlandiya, Japonya, Amerika ve Kanada gibi ciddi civa deşarjlarının var olduğu ülkeler bu kirliliğin etkilerini azaltmak için ziraatte ve selüloz endüstrisinde alkil ve aril civa bileşiklerinin kullanımını azaltmış ya da tamamen bırakmıştır. Ayrıca, endüstriyel ve diğer kaynaklardan civa kayıplarını azaltmak için ciddi önlemler almışlardır.

2. 4 Civanın Çevredeki Dağılımı ve Biyojeokimyasal Dolanım Modeli

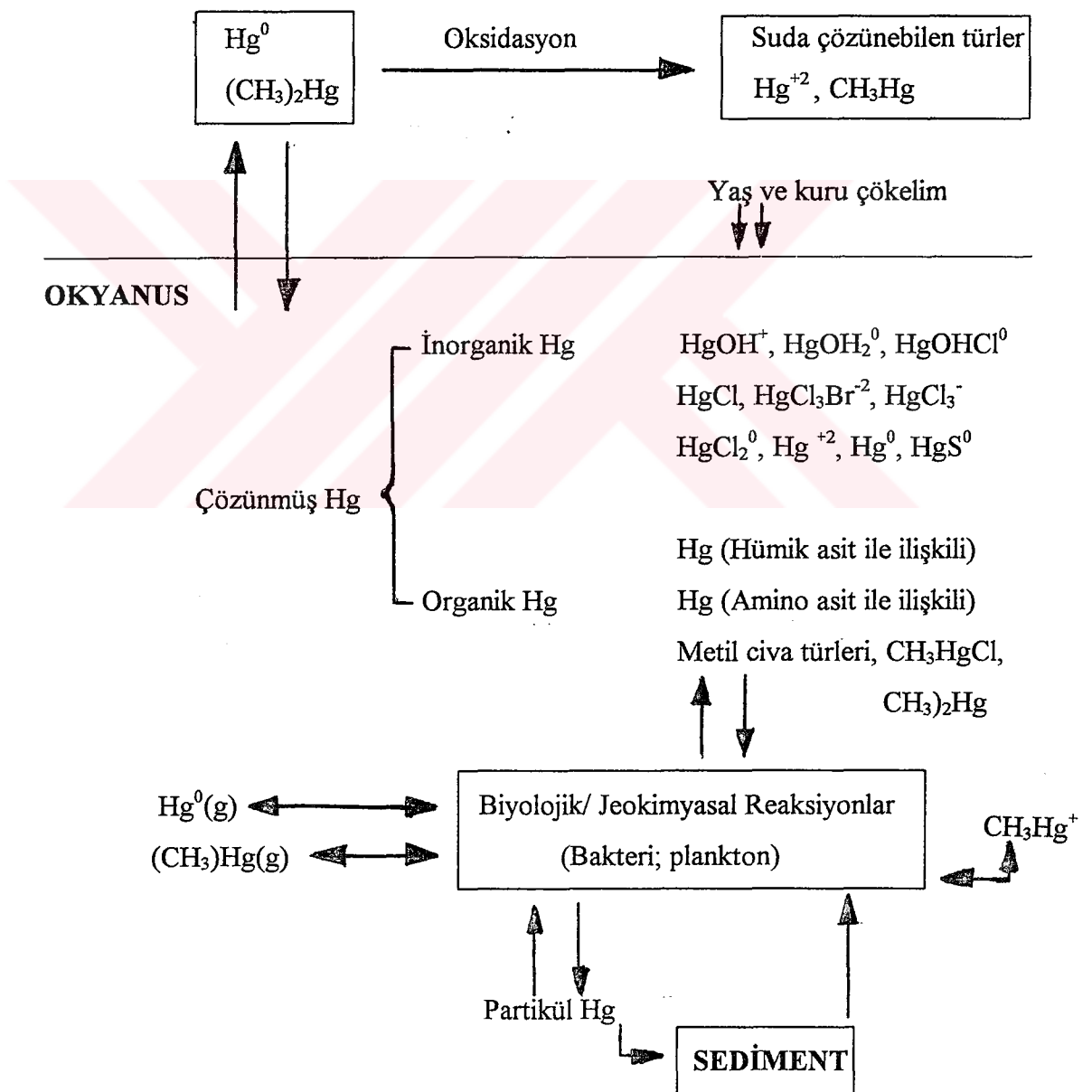
Denizel çevrelere civa deşarjı çoğunlukla inorganik civa (Hg^0 , Hg^{+2}) formundadır. Toksik ve uçucu olan elementel civa buharı ve çoğu civa bileşikleri hızla atmosfere yayılmaktadır. Gerçekten denizel çevreler ve karasal sular arasındaki civanın esas geçiş mekanizmaları kıyaslanırsa, denizlerde geçiş nehir girdilerinin aksine hava-deniz ara yüzeyinde olduğu görülür. Dünya yüzeyinde civanın taşınım ve dağılımında atmosferik taşınım ve hava-su geçişinin hakim olduğu birçok çalışmalar ile belirlenmiştir (Garrels et al, 1975; Wollast et al, 1975; Lerman, 1978; National Academy of Sciences, 1978; Lantzy et al, 1979; Slemr et al, 1985; Lindquist & Rodhe, 1985). Hava-su sınırında biyojeokimyasal Hg döngüsünün basitleştirilmiş bir fizikokimyasal şekli Şekil 2.1 'de verilmiştir. Doğal sularda civanın biyojeokimyasal döngüsü için bu modelin geçerliliği Mason ve Fitzgerald' ın 1991' deki çalışmasıyla denizel çevreler için gösterilmektedir. Bu yazarlar reaktif Hg, total Hg ve Hg^0 ın yanısıra alkil türlerin (monometil ve dimetil civa) oşinoğrafik olarak tutarlı bir şekilde dağıldığını rapor etmişlerdir.

Civa deniz ortamında çeşitli fiziko kimyasal formlarda civa sülfür, metalik civa, organo civa bileşikleri veya anorganik, organik formlarda partikül maddelere bağlı olarak bulunur. Çözünmüş Hg ' nın deniz suyundaki termodinamik kimyasal denge

modeli, ($\text{HgCl}_4^{-2} > \text{HgCl}_3\text{Br}^{-2} > \text{HgCl}_3 > \text{HgCl}_2\text{Br}^- > \text{HgCl}_2^0$) şeklindeki inorganik türlerinin esas olarak klorür ve karışık halojenür komplekslerinden ibaret olduğunu göstermektedir (Dyrssen & Wedborg, 1980).

Şekil 2.1 Biojeokimyasal Hg döngüsünün Hava-Su sınırında basitleştirilmiş bir şekli (Fitzgerald & Clarkson, 1991)

HAVA



Deniz çevresinde cıva çeşitli fizikokimyasal reaksiyonlara girebilir. Bu reaksiyonlar sedimantasyon, absorpsiyon, partikül madde üzerinde absorpsiyon, oksidasyon-redüksiyon, metilasyon ve adsorpsiyondur. Cıva kolaylıkla anorganik veya organik partikül madde üzerinde sorblanabildiğinden çökebilir partikül madde ile ilişkilidir ve kolayca sudan sedimente transfer edilir. Eğer anaerobik koşullar mevcut ise cıva sülfüre dönüşür. Deniz ortamında cıvanın önemli reaksiyonu biyometilasyondur. İki değerlikli cıva deniz içinde belli bakteriler tarafından metil ve dimetil cıvaya metillenebilir. Bu reaksiyonlar üzerinde hem laboratuvar hem de arazi denemelerinde çok sayıda bilgi edinilmiştir (UNEP/FAO/WHO, WG, 91/5, 1983).

Organo sülfür bileşikleri ile ilgili Hg, organik bağlı cıva (CH_3Hg gibi karbon-Hg türleri) ve serbest amino asit ya da “çözünmüş hümik materyal” gibi organik lejandlarla ilgili Hg kompleksleri cıvanın çözünmüş fraksiyonlarına önemli katkıda bulunmaktadır. Organo cıva bileşikleri kovalent bir C-Hg bağı içerirler ve çoğu organik kirleticiler gibi hidrofobtur (su sevmezler). Diğer yandan hümik materyalde cıvaI ve cıvaII kompleksleri koordinasyon bağı ile tutunur ve bu yüzden çoğunlukla suda çözünebilirler. Organo cıva türlerinin davranışı onların hidrofobik özellikleriyle kısmen kontrol edilir, fakat buna karşılık sedimentte akümüle olurlar ve biyotanın besin seviyelerinden dolayı biyomagnifikate olurlar (Nelson & Donkin, 1985).

Deniz suyunda reaktif Hg, mevcut partikül maddenin bir kısmından hızla filtre edilebilen Hg, kararsız organo cıva bileşikleri ve çözünmüş inorganik cıva türlerini içermektedir. Toplam Hg ise cıvanın tüm formlarını içermektedir. Esas olarak toplam ve reaktif Hg arasındaki fark genellikle kovalent bağlı C-Hg bağlarını kırmak ve inorganik cıvayı serbest bırakmak için asit ya da fotokimyasal muamele gerektiren oldukça kararlı organo-Hg bileşiklerinin (metil ve dimetil cıva) bir göstergesi sayılmaktadır (Fitzgerald & Lyons., 1973; Olafsson., 1978; Gill., 1980).

Alkil cıva bileşikleri su kolonundaki total metalin (%0.1) gibi düşük bir yüzdesini oluşturur ve bunların varlığı mikrobiyal aktivite, redoks koşulları ve organik madde konsantrasyonu gibi faktörlerdeki değişikliklere bağlıdır (Topping & Davies, 1981).

İz metaller organik materyale İrving-William serisine göre ilgi göstermektedirler. ($Mg < Ca < Cd \sim Mn < Cu < Hg$). Cu ve Hg' nin organik materyal için en yüksek afiniteyi gösterdikleri (Mantua et al, 1978) tarafından açıklanmıştır. Civa ve organo civa bileşiklerinin SH gruplarına büyük afinitesi ve doğal sularda proteinli maddelerin pek yaygın olmaması yüzünden; doğal sulardaki civanın benzeri matriksli partikül madde, plankton, daha yüksek organizmalar ya da dip materyaline genellikle bağlandığı varsayılmaktadır (Keckes & Miettinen, 1980).

Doğal sularda civanın beklenen yüksek biyojeokimyasal aktivitesi çözünmüş civa türleri, metilli Hg bileşikleri ve diğer organociva türlerinin birbiriyle değişimi için uygun çok yönlü rota ve reaksiyonlarla sağlanmaktadır. Dönüşümlerin çoğu çift yönlü olmasına rağmen, total civanın bir fraksiyonu eninde sonunda fekal materyal ya da diğer çökelen döküntülerle dibe taşınacak, inorganik ve organik solid fazda bağlanmış olarak kalacaktır. Bakteriyel araçlar tarafından yardım edilen sedimanter diyajenetik prosesler organik yapıların bozulması ve inorganik taşıyıcıların çözünmesi olarak bu civanın çoğunu yeniden döngüye sokacaktır (Fitzgerald & Clarkson, 1991). Tatlı su ve kıyısız deniz sedimentlerinde civanın nihai immobilizasyonu ve akümüasyonu sülfidik fazları da içine alacaktır.

2. 5 Civanın Biyoakümüasyonu ve Toksisitesi

Civa organizmalara deri gibi serbest yüzeylerin içinden absorpsiyonla, civa bileşiklerini içeren yiyecek ve suyun ağızdan alınmasıyla ve civa buharlarını soluması yolu ile alınır (Keckes & Miettinen, 1980). Civanın biyolojik etkisi büyük ölçüde onun konsantrasyonu ve organizmadaki kimyasal formuna bağlıdır. Civa bileşiklerinin biyolojik etkileri muhtemelen civa merkaptid enzim sistemleri ve tiyollerle reaksiyona giren aktif inorganik civa iyonlarının ürün verme kabiliyetlerine orantılı olarak görünmektedir. Taşıyıcı bir protein için yüksek bir bağlanma afinitesi gösteren Hg çeşitli enzim sistemleri ile karışması yüzünden toksik olmaktadır (Simkiss, 1985).

Difenil civa, fenil civa asetat ve metil civa disiyanamid gibi bazı organo civa fungusitlerin sudaki 0.1 ppb' lik konsantrasyonlarının fotosentezi ve birtakım tatlı su doğal fitoplankton toplulukları ve laboratuvar kültüründe büyümeyi azalttığı Haris ve arkadaşları, (1970) tarafından rapor edilmiştir (Keckes & Miettinen, 1980).

Civanın farklı formları biyoakümülyasyon ve toksisite açısından farklı özelliklere sahiptir. Organik formlarının toksisitesi inorganikten daha yüksektir ve homolog bir seri içinde primer n-alkil civa klorürün toksisitesi $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{HgCl}$ ' ye kadar artar ve sonra 13 ppb LD_{50} değeri ile değişmeyip aynı kalmaktadır (Tablo 2.2).

Tablo 2.2 Bazı civa bileşiklerinin LD_{50} değerleri (Keckes & Miettinen, 1980)

<u>Bileşik</u>	<u>LD_{50} (ppb Hg)</u>
n- propil civa klorür	13
n- butil civa klorür	13
n- amyl civa klorür	13
isoamyl civa klorür	19
etil civa klorür	26
isopropil civa klorür	28
metil civa klorür	44
fenil civa klorürü	54
fenil civa iyodür	104
civa iyodür	156
civa klorür	3120

Bir organizma ve onun çevresi arasındaki esas bariyer hücre membranıdır. Bu yüzden çoğu maddelerin toksisitesi bunların lipid çözünürlüğü ile ilişkili olması ve bu nedenle hücrelerin lipoprotein membran içinden geçebilmesi raslantı değildir. Ayrıca organizmaların membran ve yağ dokularında alıkonmaya meyilli yağda çözünebilir olan türler biyolojik olarak uygun bileşiklerde çok sıklıkla akümüle olmaktadır.

$R-Hg^+ X$ (R organik bir radikal ve X çözünebilir anyon) tipinde tipik bir organo civa bileşiği organizmalara girdikten sonra ya inorganik cıvaya (Hg^{+2}) dönüştüren bir biyotransformasyona uğrayabilir veya değişik bir organik radikal ile diğer bir civa bileşiğine dönüşebilir. Birinci açıklanan tipteki reaksiyon örneğin fenil civa ve metoksi etil civa ile oluşmaktadır Alkil civa bileşikleri ise daha kararlı gibi görünmekte ve vücutta herhangi bir değişikliğe uğramadan uzun zaman kalabilmektedir (Keckes & Miettinen, 1980).

Biyosferdeki civa ve civa bileşikleri kimyasal, fotokimyasal ya da biyokimyasal mekanizmalarla yönlendirilerek birbirleri arasında çeşitli değişimlere maruz kalmaktadır. Toprakta, sedimentte ve sucul sistemdeki mikrobiyal reaksiyonlar büyük önem taşır. Mikroorganizmaların metil civa oluşturması muhtemelen en önemli biyolojik prosestir. Civanın metilasyonu limitli sayıdaki bakteriler ile sınırlanırsa da, sülfat indirgeyen bakterilerin civanın metilasyonunda önemli rol oynadığının bazı delilleri vardır (Compeau & Bartha, 1987). Bu mikroorganizmalar artan salinite ile daha fazla miktarlarda metil civa üretebilirler. Civanın metilasyonu bakteriler için bir detoksifikasyon olarak dikkate alınabilir (Wood, 1974). Fakat diğer yandan insanlarda sona eren sucul gıda zincirinin başlangıcında mikroorganizmaların olduğu da gözardı edilmemelidir.

Metil civa bileşiklerine insanın maruz kalması en azından yalnızca balık ve balık ürünlerinin tüketilmesi yüzündendir (WHO, 1976). Bu yüzden yiyecek maddelerinin yalnızca bir grubunu sınırlandırmaktadır. Metil civa canlılarda özellikle merkezi sinir sistemini etkilemektedir. Bazı durumlarda yetişkinlerde beynin bazı anatomik bölgeleri özellikle zarar görmektedir. En düşük dozlarda ilk belirti el ve ayakların uçlarında duyarlılığın kaybı şikayetleridir. Doğumdan önceki yaşamda yetişkinlere kıyaslandığında metil civadan kaynaklanan zarar beyne daha fazla olur. Metil civanın nöronal migrasyon ve temel hücre bölünmesine ilişkin hücresel prosesleri inhibe ettiğine inanılmaktadır (Clarkson, 1987). Doğumdan önce maruz kalınan birçok durumlarda beynin gelişmesinde ağır engellemelerle sonuçlanabilmektedir (Choi et al, 1978).

Hg' nın ekdodermal, epitelial ve ifrazat hücrelerine afinitesi vardır ve bu nedenle deri, saç, tükürük ve ter ifrazatları, tiroid, karaciğer, böbrek, pankreas, prostat ve bağırsak sisteminin çeperlerinde tercihli olarak akümüle olabilmektedir (Berlin, 1963). Diğer organlarda beyin hariç dikkati çeken bir fark yoktur. Yalnız beyindeki durumu nörotoksik olması nedeniyle özel bir durumdur. Irak' ta ve Minimata' daki zehirlenmelerden toplanan datadan; kanında 200-400µg/l yada saçında 50 µg/g metil civa içeren insanlarda % 5-10 nörolojik belirtiler çıkma riski var olduğu sonucu çıkarılmıştır (Jernelöv, 1984). Metil civa ceninde ve küçük bebeklerde daha fazla etkili olmaktadır. İnsanlarda Metil Hg için Beyin Hg/Kan Hg ile Saç Hg/Kan Hg oranları sabit.ve Hg' nın insanlarda Beyin/Kan oranı=1-5; Saç/Kan oranı =200-300' dür (Clarkson, 1984).



BÖLÜM ÜÇ

ÇALIŞMA ALANI İLE İLGİLİ BİLGİLER

3.1 İzmir Körfezi ve Batimetrisi

İzmir Körfezi Türkiye'nin batı sahillerinde ve Ege Denizi' nin Anadolu kıyılarına derinlemesine sokulmasından oluşmuş olan doğal bir körfezdır. $38^{\circ} 18' 00''$ ile $38^{\circ} 48' 00''$ enlemleri ve $26^{\circ} 23' 00''$ ile $27^{\circ} 11' 00''$ boylamları arasında yer alır. Geniş bir ağızla Ege Denizi' ne açılan İzmir Körfezi, yaklaşık olarak 50-60 km kadar kara içine sokulur.

Körfezi Dış, Orta ve İç olmak üzere üç bölüme ayırmak mümkündür. Dış Körfez kuzeybatı-güneydoğu yönünde ~45 km uzunluğunda ve Karaburun-Foça hattı arasında ~20 km genişliğindedir. Uzun Ada ve Urla Yarımadası Dış Körfezi ~6 km genişliğindeki batı kesimi (Mordoğan Geçidi ve Gülbahçe Körfezi) ve ~12 km genişliğindeki doğu kesimi olmak üzere iki kısma ayırır. Dış Körfezi kuzeybatıdan Gediz deltasının Halosen yaşlı çökelleri ve güneydoğudan ise Urla Yarımadası, Hekim Adası ve irili ufaklı Çiçek adaları sınırlar. Dış Körfez' in Ege Denizi' ne açıldığı Foça-Karaburun hattında derinlik genellikle yaklaşık -70 m civarındadır ve Orta Körfez' e doğru göreceli olarak sığlaşır. Çiçek Adaları önlerindeki -50 m' den derin bölgenin dışında Dış Körfez' in güneydoğu kesiminde derinlik -50 m' den azdır. Orta ve İç Körfez doğu-batı yönünde toplam olarak ~24 km uzunluğunda ve ~6 km genişliğindedir. Yaklaşık 10 km uzunluğundaki Orta Körfez İç Körfez' den Yenikale Geçidi diye adlandırılan, 13 m derinliğinde çok dar bir sıklıkla ayrılır. Bu sıklık son birkaç yüzyıl içinde Gediz Nehri' nin Pelikan ve Karşıyaka ağızları ile gösterdiği delta

ilerlemesi sonucunda oluşmuştur (Aksu & Piper, 1983). İç Körfez’ de su derinliği genellikle -15 m’ den azdır.

3.2 Yüzey Suyu Akıntıları

İzmir Körfezi’ ndeki yüzey suyu akıntıları bölgedeki hakim rüzgarların etkisinde oluşurlar (Akyarlı, Arısoy, & Er, 1988). Bu yörede günde iki kez oluşan gel-git seviyesi 20-40 cm arasında değişmekte ve bu nedenle yüzey suyu akıntılarına önemli bir katkısının olmadığı düşünülmektedir. Yaz ve sonbahar aylarında yüzey suları genellikle kuzeybatıdan esen rüzgarların etkisi ile kıyı şeridine paralel olarak güneydoğuya doğru ve yaklaşık 40 cm/s hızla sürüklenirler. Kış aylarında genellikle kuzey ve kuzeydoğudan esen rüzgarlar yüzey sularını güney ve güneybatı yönünde <30 cm/s hızla sürüklerler. İlkbahar aylarında yüzey suyu akıntılarında baskın bir yön bulunmamakta ve akıntı hızlarında önemli bir azalma görülmektedir (6-20 cm/s). İzmir İç Körfezi’ nde de yüzey suları bölgedeki hakim rüzgarların etkisinde hareket eder, fakat Yenikale Geçidi’ nin darlığı ve sığlığı nedeni ile İç ve Orta Körfez arasında su kütlesi değişimi yok denebilecek kadar azdır (Akyarlı et al, 1988).

3.3 Önceden Yapılan Çalışmalar

İzmir’ e yakınlığı ve önemi nedeniyle İzmir Körfezi sıklıkla çalışılmış ve çeşitli araştırmalar yapılmış bölgelerden biridir.

Müezzinoğlu ve Şengül (1987) tarafından “İzmir Körfezinde ve Körfeze Dökülen Akarsularda Krom, Kadmiyum ve Civa Kirlenmesi” konulu araştırma yapılmış ve Bornova, Manda, Arap çayı ve Melez ağzı dahil olmak üzere İç Körfez’ de çalışılan istasyonlarda Hg su örneklerinde 28-317 ng/l, sediment örneklerinde ise 0.364-0.732 mg/kg olarak bulunmuştur.

1988 yılında Dokuz Eylül Üniversitesi Deniz Bilimleri ve Teknolojisi Enstitüsü tarafından yapılan İzmir Körfezi Deniz Araştırmaları projesinde deniz suyu, sediment

ve balık örneklerinde Hg konsantrasyonları araştırılmıştır. Bu proje kapsamında yapılan Hg analiz sonuçları deniz suyunda 10-800 ng/l, sedimentte 0.09-0.65 µg/g, balık örneklerinde ise 0.019-0.083 µg/g olarak bulunmuştur.

1990 yılında Parlak ve Demirkurt yaptıkları bir çalışmada İzmir Körfezi' nde iki demersal balıkta Hg konsantrasyonunu 4-179 µg/kg (yaş ağırlık) olarak bulmuşlardır. 1994 yılında Küçüksezgin ve Balcı İzmir Körfezi' nden yakalanan balık örneklerinde yaptıkları bir çalışmada Hg konsantrasyonlarını 0.004-0.307 µg/g (yaş ağırlık) olarak rapor etmişlerdir.

Aksu, Yaşar ve Uslu 1994 yılında yapmış oldukları bir çalışmada İzmir Körfezi yüzey sedimentlerinde Hg konsantrasyonlarını 0-1.9 µg/g olarak bulmuşlardır.

MAP teknik raporlar serisinde (No. 72, 1993) İzmir Körfezi' ne kirleticilerin giriş yolları ve yüzdeleri (Tablo 3.1) evsel ve endüstriyel kirleticilerin tahmini miktarları (Tablo 3. 2) verilmiştir.

Tablo 3. 1 İzmir Körfezi' nde Kirleticilerin Giriş Yolları (MAP Teknik Rap, No: 72)

Polüsyon Türü	Yüzdesi
Evsel ve endüstriyel atıklardan kaynaklanan polüsyon	%50
Sel ve taşkınlar nedeniyle polüsyon	%15
Nehirler ve akıntılarla taşınan polüsyon	%10
Yüzey ve drenaj suları ile ziraatte kullanılan kimyasalların taşınımından oluşan polüsyon	%10
Erozyon nedeniyle oluşan polüsyon	% 8
Körfez aktiviteleri ve gemi trafiğinden kaynaklanan polüsyon	% 4
Diğerleri	% 3

Endüstriyel, evsel, ticari ve sosyal aktiviteler sonucu oluşan atıkların herhangi bir arıtma işlemine tutulmadan direk körfeze deşarjları İzmir Körfezi' nde kirlilik

problemini oluşturmıştır. İzmir Körfezi'nde Hg'nin başlıca antropojenik kaynakları sanayide cıvanın kullanılması sonucu oluşan endüstriyel sulardır (Tablo 3.1, 3.2 ve 3.3).

Tablo 3. 2 İzmir Körfezi'ne evsel ve endüstriyel kirleticilerin akışları
(MAP Teknik Raporu, No: 72)

Kirletici Türü	Evsel	Endüstriyel	Toplam
TSS (ton/yıl)	57700	20075	77775
N (ton/yıl)	4500	950	5450
P (ton/yıl)	1280	58.4	1339
Cr (kg/yıl)		6624	6624
Cd (kg/yıl)		20.4	20.4
Hg (kg/yıl)		70	70

Tablo 3. 3 İzmir Körfezi'ne Derelerle Taşınan Kirletici Yükleri (MAP Teknik Raporu, No:72)

Dere Adı	TSS (t/yıl)	N (t/yıl)	Cr (kg/yıl)	Cd (kg/yıl)	Hg (kg/yıl)
Bostanlı	710	7.5	19-73	0.5-1.4	0.7-2.4
İlica	3000	33.2	26-100	0.6-2.0	0.9-3.3
Bornova	4100	23.1	26-100	1.0-2.4	1.8-13
Manda	6900	131.0	120-210	1.5-3.0	2.2-11
Arap	5400	59.5	217-790	0.9-2.9	1.3-4.5
Halkapınar	340	3.8	26-100	0.7-2.0	0.9-3.3
Melez	7300	110.0	440-4400	1.5-5.1	0.9-23
Poligon	1300	4.5	5.0-19	0.1-0.4	0.2-0.6
Eski Gediz Yatağı		61.6	55-210	1.4-4.1	1.9-6.9

BÖLÜM DÖRT

KULLANILAN ANALİZ YÖNTEMLERİ

4. 1 Örneklemeye

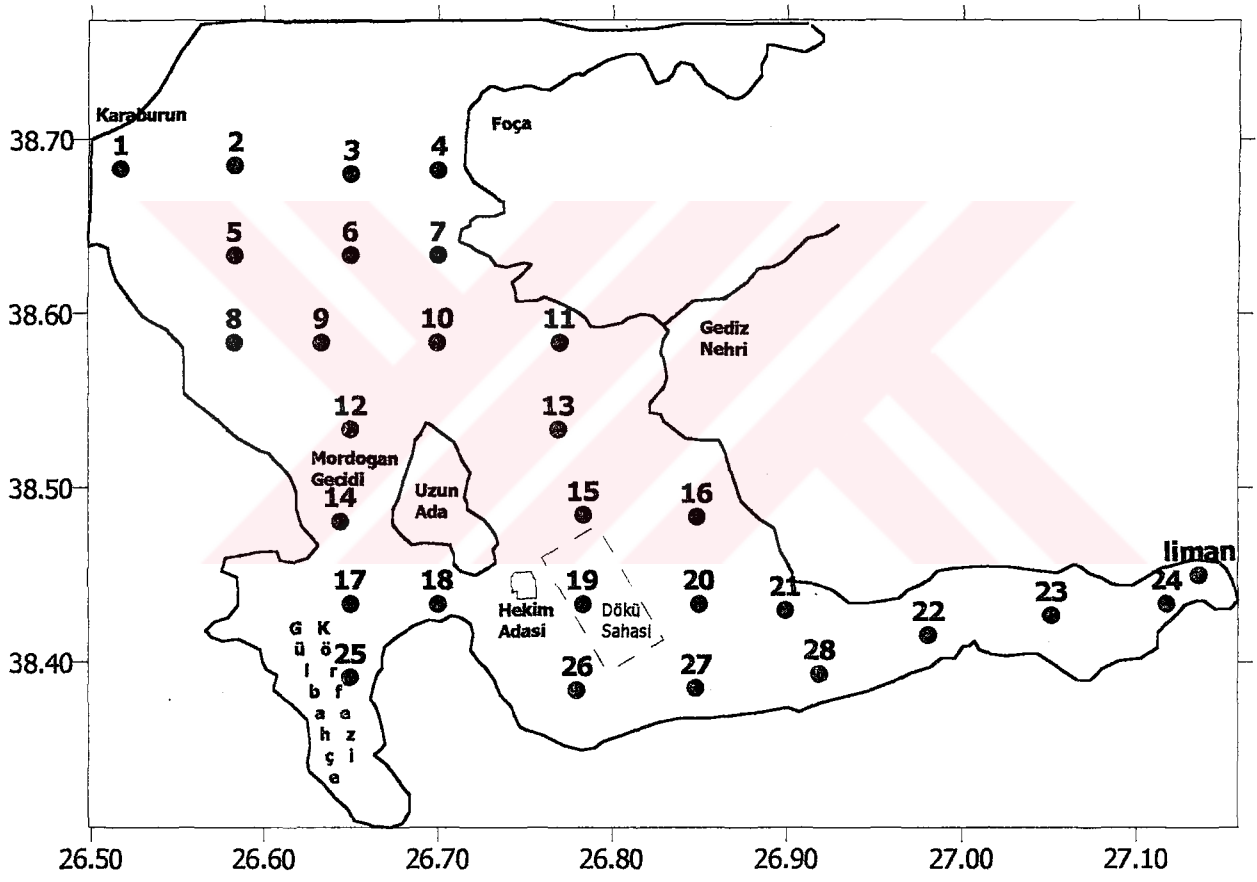
Örneklemeye 1996 yılında İzmir Körfezi'nde R/V K. Piri Reis araştırma gemisi ile yapılmıştır. Örneklemeye istasyonları ve konumları Şekil 4.1' de, çalışma noktalarının enlem ve boylamları Tablo 4.1' de verilmiştir.

Bu tez çalışmasında amaç, İzmir Körfezi'nde su, partikül madde, sediment, plankton ve organizmalarda olmak üzere deniz ortamında civanın konsantrasyonlarını ve dağılımını saptamaktır. Deniz suyuna göre sediment, partikül madde, plankton ve organizmalarda civanın derişme faktörünün ne olduğu araştırılmıştır.

Kış döneminde su, partikül madde ve sediment örnekleri, yaz döneminde ise partikül madde ve plankton örnekleri toplanmıştır. Ocak, Haziran ve Ekim 1996 aylarında ise üç defaya mahsus olmak üzere organizma örnekleri toplanmıştır.

Deniz suyu örnekleri önceden asitle yıkanmış 500 ml' lik polietilen şişelere alınmış ve derişik HNO_3 ile korunmuştur (Gill & Fitzgerald, 1988).

Partikül madde ve plankton örnekleri için GF/C filtre kullanılmıştır. Asit ile önceden yıkanan filtreler civa ve karbonu uzaklaştırmak için 550°C ' de 16 saat süre ile yakılmıştır (Hurley et al, 1991; Fitzgerald & Gill, 1979).



Şekil 4.1 İzmir Körfezi örnekleme noktaları

Tablo 4.1 Çalışma istasyonlarının enlem ve boylamları

İstasyon No	Enlem	Boylam
1	38° 41' 00" N	26° 31' 09" E
2	38° 41' 06" N	26° 35' 00" E
3	38° 40' 48" N	26° 39' 00" E
4	38° 40' 56" N	26° 42' 30" E
5	38° 38' 00" N	26° 35' 00" E
6	38° 38' 00" N	26° 39' 00" E
7	38° 38' 00" N	26° 43' 00" E
8	38° 35' 00" N	26° 35' 00" E
9	38° 35' 00" N	26° 39' 00" E
10	38° 35' 00" N	26° 43' 00" E
11	38° 35' 00" N	26° 46' 05" E
12	38° 32' 00" N	26° 39' 00" E
13	38° 32' 00" N	26° 46' 09" E
14	38° 29' 00" N	26° 40' 00" E
15	38° 29' 00" N	26° 46' 09" E
16	38° 29' 00" N	26° 51' 06" E
17	38° 26' 00" N	26° 39' 00" E
18	38° 27' 00" N	26° 42' 00" E
19	38° 26' 00" N	26° 47' 00" E
20	38° 26' 00" N	26° 51' 00" E
21	38° 25' 09" N	26° 53' 09" E
22	38° 24' 09" N	26° 58' 08" E
23	38° 25' 06" N	27° 03' 00" E
24	38° 26' 08" N	27° 07' 01" E
25	38° 23' 00" N	26° 39' 00" E
26	38° 23' 02" N	26° 46' 02" E
27	38° 23' 01" N	26° 51' 00" E
28	38° 23' 06" N	26° 54' 09" E
Liman	38° 27' 00" N	27° 08' 09" E

300 µm göz açıklığına sahip plankton kepçesiyle vertikal olarak toplanan örnekler önceden hazırlanmış ve tartımları alınmış olan GF/C filtrelerden süzölmüştür. Petri kapları içerisine muhafaza edilen plankton filtreleri analize kadar derin dondurucuda saklanmıştır.

Sediment örnekleri “Van Veen Grab” ile toplanmıştır. Sediment yüzeyinden polietilen spatül yardımı ile polietilen torbalara alınan örnekler analize kadar derin dondurucuda bekletilmiştir.

Denizden toplanan organizma örnekleri “Otter Trawl” ve “Beam Trawl” yardımı ile toplanmıştır. Örnekleme esnasında dış, orta ve Gülbahçe Körfezi’nde “Otter Trawl”, iç körfez ve diğer sığ bölgelerde ise “Beam Trawl” kullanılmıştır. Ekonomik değeri olan ve halk tarafından çok tüketilen türlerde Hg analizi yapılmıştır. Toplanan organizmalar boy ve ağırlıkları alındıktan sonra analize kadar derin dondurucuda bekletilmiştir.

4.2 Kullanılan Analiz Yöntemleri

Bu civa ölçümlerinin yapıldığı Varian marka Atomik Absorbsiyon Spektrometre ile Deniz Bilimleri ve Teknolojisi Enstitüsü Kimya Laboratuvarı olarak International Atomic Energy Agency, Marine Environment Laboratuvarı tarafından gerçekleştirilen “The Analytical Performance Study For The Medpol Area: Determination of Trace Elements in Marine Sediments and Fish Homogenate” adlı interkalibrasyona iştirak edilmiş ve % 75-90 doğrulukta (II. Grup) sonuçlar bulunmuştur.

4. 2. 1 Deniz Suyunda Reaktif Hg Analizi:

Reaktif Hg, çözülmüş inorganik Hg türleri olan Hg^0 , Hg^{+2} ve Hg_2^{+2} ’nin bir kombinasyonudur. Deniz suyunda yapılan Hg analizleri Altın Amalgam Sistemi ile yapılmıştır. Altın Amalgam Sistemi atomik absorbsiyon cihazının soğuk buhar sistemine bağlı altın bir kolon ile buna bağlı olarak çalışan bir mikro işlem kontrol

modülünden ibaret bir civa konsantrasyon aksesuarıdır. Altın Amalgam Sistemi ultra iz seviyedeki civayı saptamak için geliştirilmiş bir analiz sistemidir. Bu sistem soğuk buhar düzeneğinden sağlanan civa buharlarının altın, bakır ve gümüş gibi metallerle amalgam oluşturmaya esasına dayanmaktadır.

Civa konsantrasyon aksesuarı mikroişlem kontrol modülünde üç faz vardır.

Temizleme (Drain): Bu fazda valf atığa açıktır ve bir önceki analizden kalan kalıntılar temizlenir.

Toplama (Collect): Bu fazda valf gaz-likid separatörüne açıktır. Gaz-likid separatöründe % 10 asidik SnCl_2 ilavesi ile metalik civaya indirgenen civa bileşikler, oluşan civa buharlarının altın kolon üzerinde amalgam oluşturmaya ile civa buharları toplanır. Toplama süresi lineer olarak hassasiyetle ilişkilidir. Beş dakikalık bir toplama süresi için deteksiyon limiti 10 ng/l olarak verilmiştir. Analiz esnasında 600 saniyelik toplama süresi kullanılmıştır.

Isıtma (Heat): Altın üzerinde amalgam oluşturan konsantre civa ısıtılarak Atomik Absorbsiyon Spektrometreye gönderilir ve ölçümü yapılır.

4. 2. 2 Deniz Suyunda Toplam Hg Analizi:

Asit ile korunmuş deniz suyu örneğine civanın tüm formlarını Hg^{+2} ye çevirmek için 0.2 M BrCl reaktifi ilave edilmiştir (Mason & Fitzgerald, 1991; Mason et al, 1993). BrCl' ün aşırısı % 20' lik hidroksil amin çözeltisi ile nötralize edildikten sonra Reaktif Hg' daki gibi altın amalgam sistemi ile analizi yapılmıştır. Total Hg ile reaktif Hg arasındaki fark total organik Hg konsantrasyonunun bir ölçüsünü verir.

4. 2. 3 Partikül Maddede toplam Hg Analizi

Yakılmış, asitle yıkanmış ve tartımı önceden alınmış GF/C filtrelerden deniz suyu süzülür. Filtreler konsantre HNO_3 asit ilavesi ile Milestone kapalı sistem mikrodalga digestion aparatında digest edilmiştir (Wilken & Hintelmann, 1991). Digest edilen örneklerin daha sonra AAS' de soğuk buhar tekniği ile civa analizi yapılmıştır.

4. 2. 4 Sedimentte Hg Analizi

Sediment örnekleri önce 40°C ' de kurutulmuştur. Kuruduktan sonra agat havanda öğütölüp, $63\ \mu\text{m}$ elekten elenmiştir. Daha sonra $\text{HNO}_3/\text{HCl}/\text{HClO}_4/\text{HF}$ asit karışımında kapalı sistem mikrodalgada digest edilmiştir (Giardano et al, 1992). Hg analizleri soğuk buhar tekniği ile AAS' de analizi yapılmıştır.

4. 2. 5 Planktonda Hg Analizi

Plankton filtreleri 40°C ' de kurutulmuştur. Tartımı alındıktan sonra $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ asit karışımında kapalı sistem mikrodalgada digest edilmiştir (Bernhard, 1976; Sakai et al, 1995). Soğuk buhar tekniği ile AAS' de civa analizi yapılmıştır.

4. 2. 6 Organizmalarda Hg Analizi

Boy uzunlukları ve ağırlıkları alınmış olan organizmaların kesilen kas dokuları homojenize edilmiştir. Planktonda olduğu gibi $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ asit karışımında digest edildikten sonra AAS' de civa analizi yapılmıştır.

4. 2. 7 Sedimentte Organik Madde Analizi

Kurutulmuş ve tartımı alınmış olan sediment örneğine $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ve H_2SO_4 ilave edilmiştir. Organik karbonun CO_2 ' e oksidasyonuna paralel olarak Cr^{+6} 'nın Cr^{+3} 'e indirgenmesi esnasında renk portakaldan yeşile dönmektedir. Bu oluşan yeşil rengin

şiddeti organik karbon dolayısıyla organik madde ile ilişkili olarak gelişmektedir. Renk şiddeti 610 nm' de spektrofotometrede ölçülmüştür (Hach Publication, 3061, 1988). Bu metodun doğruluğu $\pm\%0.017$ dir.

4. 3 Analiz Koşulları ve Dedeksiyon limiti

Ölçüm yapılan cihaz: Varian SpectrAA 300 Plus Atomik Absorbsiyon Spektrometre' dir. Çalışılan Analiz koşulları aşağıda verilmiştir.

Lamba akımı: 6 mA

Slit genişliği: 0.5 nm

Slit yüksekliği: Normal

Dalga boyu: 253.7 nm

Altın amalgam Tekniği için deteksiyon limiti 600 saniye olan toplama süresi için bu çalışmada 5 ng/l olarak tespit edilmiştir. Soğuk Buhar Tekniğinde flow through cell kullanıldığı zaman cihaz için verilen deteksiyon limiti 0.05 $\mu\text{g/l}$ ' dir.

BÖLÜM BEŞ

BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

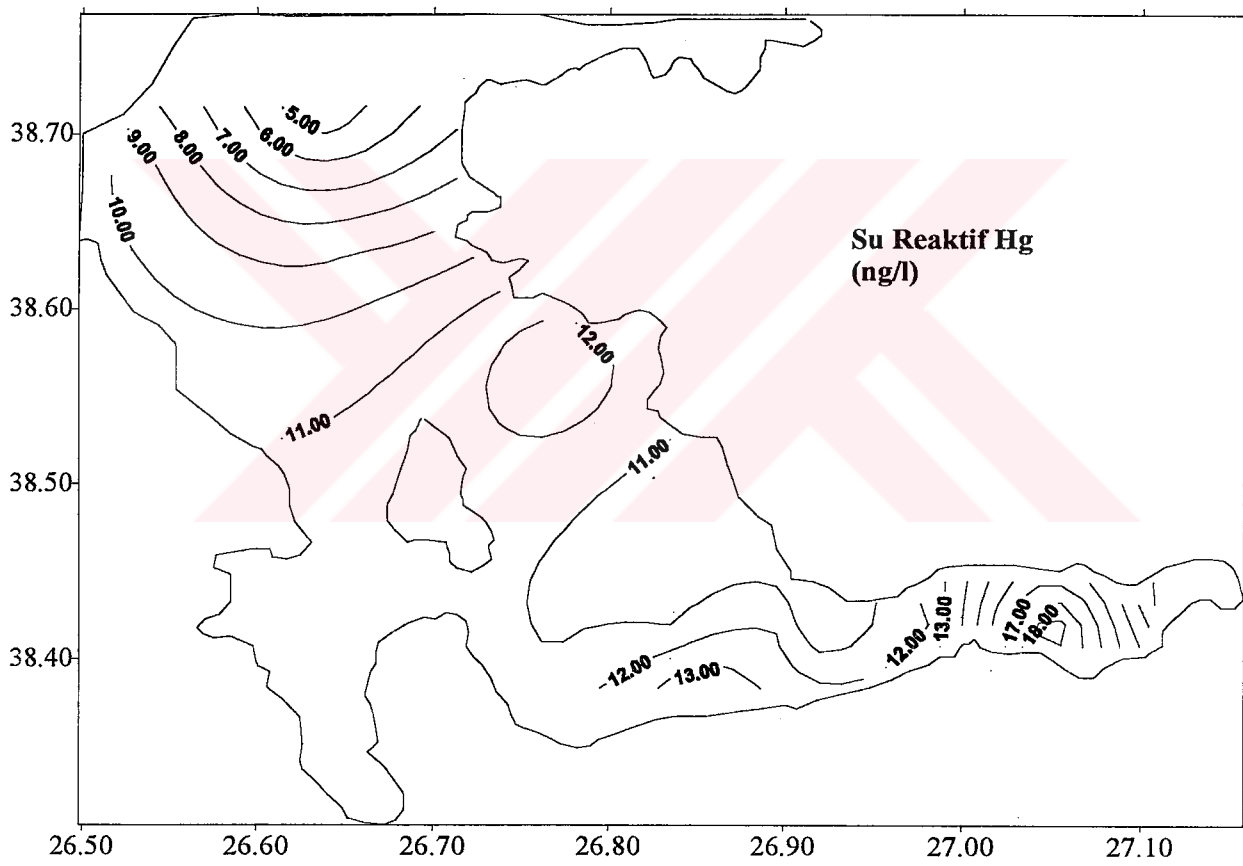
5. 1 Deniz Suyu

Tablo 5.1' de deniz suyunda yapılan reaktif ve toplam Hg ölçüm sonuçları verilmiştir. Reaktif Hg ölçümleri mevcut partikül maddenin bir kısmından hızla filtre edilebilen Hg, kararsız organo Hg bileşikleri ve çözünmüş inorganik Hg türlerini içermektedir. Esas olarak toplam ve reaktif Hg arasındaki fark ise genellikle oldukça kararlı olan metil ve dimetil civa gibi organo-Hg bileşiklerinin göstergesi sayılmaktadır (Fitzgerald & Lyons., 1973; Olafsson., 1978; Gill., 1980).

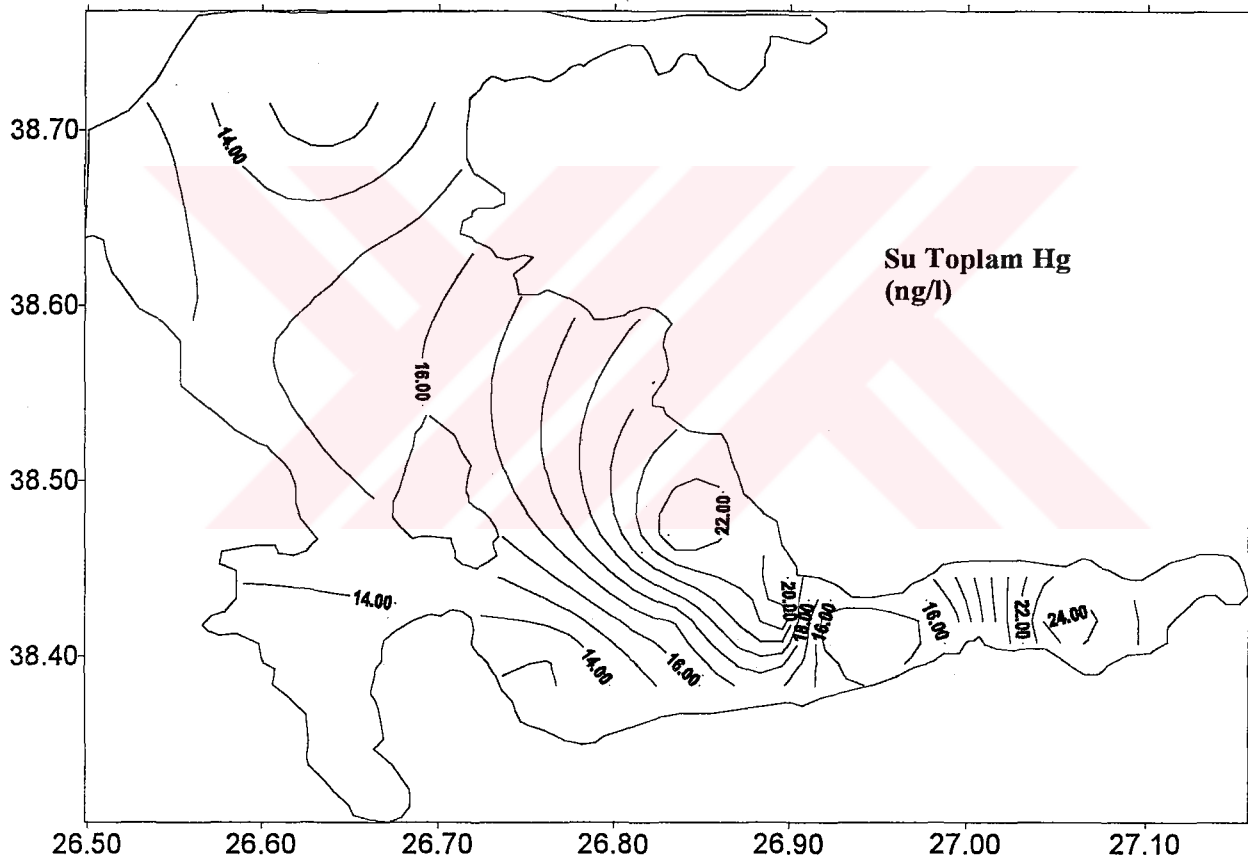
Reaktif Hg değerleri 5-40 ng/l aralığında olup en yüksek 26 nolu istasyonun 20 m derinliğinde ölçülmüştür. Toplam Hg' da en yüksek konsantrasyon ise yine aynı istasyon ve derinlikte 43 ng/l olarak ölçülmüştür. Bu çalışmada bulunan deniz suyu Hg (5-43 ng/l) sonuçlarını bölgede yapılan eski araştırma sonuçları ile kıyaslırsak (28-317 ng/l, Müezzinoğlu, A & Şengül, F.,1987.), (10-800 ng/l, DBTE., 1988) oldukça düşük olduğunu görürüz. Tüm dünyadaki sucul ortamlarda yapılan Hg analizlerinde bulunan sonuçlar için de durum böyledir. Çeşitli oseanik sistemlerde rapor edilen Hg konsantrasyonları ($0 > 1000$ ng/l) geniş bir aralıktadır ve Hg için uygun dağılım modelleri nadiren ortaya çıkmaktadır (Gill & Fitzgerald., 1985). Çeşitli enstitü ve ülkelerdeki en modern metod ve örneklemelerle yapılan araştırmalar son yıllarda kirlendiği düşünülen kıyusal sularda bile sıklıkla düşük Hg konsantrasyonları ölçüldüğü görülmüştür. Deniz suyunda daha önceki değerlendirmelere kıyasla çok daha düşük Hg konsantrasyonları saptanması; temizlik, örnekleme ve analiz için

Tablo 5. 1 Deniz Suyunda ölçülen Toplam ve Reaktif Hg konsantrasyonları

Istasyon No	Derinlik (m)	Toplam Hg (ng/l)	Reaktif Hg (ng/l)	(Toplam Hg-Reak Hg) (ng/l)
1	Yüzey	16	10	6
4	Yüzey	15	9	6
7	Yüzey	12	5	8
11	Yüzey	18	13	5
16	Yüzey	23	10	13
20	Yüzey	17	11	6
21	Yüzey	22	12	10
21	30	25	21	4
22	Yüzey	15	12	3
22	25	30	20	10
23	Yüzey	25	20	5
23	12	33	18	15
24	Yüzey	22	12	10
24	17	42	30	12
26	Yüzey	13	11	2
26	20	43	40	3
27	Yüzey	16	14	2
27	30	18	13	5
28	Yüzey	14	10	4
28	30	30	23	7



Şekil 5.1 Deniz suyunda Reaktif Hg dağılım haritası



Şekil 5.2 Deniz suyunda Toplam Hg dağılım haritası

komple bir sistemden oluşan büyük ölçüde düzeltilmiş bir tayin metodunun geliştirilmesi ile mümkün olmaktadır.

Akdeniz ve diğer bölgelerde deniz suyunda çeşitli araştırmacılar tarafından bulunmuş olan Hg konsantrasyonları Tablo 5.2' de verilmiştir. İzmir Körfezi' nde deniz suyunda belirlenen Hg konsantrasyonları Akdeniz için verilen aralıktadır. Fakat bu konsantrasyonlar diğer bölgeler için verilen konsantrasyonlardan yüksektir. Tablo 5. 1' de son sütunda verilen kararlı organo civa bileşiklerinin (toplam ve reaktif Hg arasındaki fark) bir göstergesi sayılan bu değerlerde Toplam ve Reaktif Hg gibi iç körfezde yüksektir. Derinliğe göre Reaktif Hg değerlerine baktığımızda yüzey sularında genellikle daha düşük konsantrasyonlar bulunduğunu görürüz. Bu sonuç, yüzey suyundan atmosfere uçucu civanın gaz (Hg^0) transferinden ve en çokta muhtemelen partiküllerle yüzey sularından civanın temizlenmesinin artmasından olabileceğini göstermektedir.

Tablo 5.2 Deniz suyunda farklı bölgelerde ölçülen Hg konsantrasyonları

Bölge İsmi	Hg Konsantrasyonu (ng/l)
Akdeniz	
Açık Okyanus Suları	7-25 (Top. Hg) (MAP, No.18, 1987)
Kıyusal Deniz Suları	>100 (Top. Hg) (MAP, No.18, 1987)
Mersin Limanı	30±9 (Salihoğlu & Yemenicioğlu, 1984)
İskenderun Limanı	12±7 (Salihoğlu & Yemenicioğlu, 1984)
Diğer Bölgeler	
Açık Okyanus Suları	2-14 (Top. Hg) (MAP, No.18, 1987)
Kıyusal Deniz Suları	8-12 (Top. Hg) (MAP, No.18, 1987)
Kuzeybatı Atlantik	0.6-2.0 (Gill & Fitzgerald, 1988)
Kuzey Pasifik	0.24-0.40 (Gill & Fitzgerald, 1988)

Şekil 5. 1' de deniz suyundaki reaktif Hg, Şekil 5. 2' de ise toplam Hg yüzey dağılım haritaları verilmiştir. Her iki şekilden de sudaki toplam ve reaktif Hg

konsantrasyonlarının İç Körfez' e yaklaştıkça kademeli olarak arttığı ve İç Körfez' de en yüksek olduğu görülmektedir. Toplam ve reaktif Hg ölçüm sonuçlarında en yüksek değerlerin İç Körfez' de bulunması şaşırtıcı olmamalıdır. Dış Körfez' de Uzun Ada' nın hemen kuzeyinde gözlenen sudaki Hg konsantrasyonları ile bu adanın doğusu, batısı ve güneydoğusunda gözlenen Hg konsantrasyonları benzerdir. Yalnız toplam Hg konsantrasyonları adanın doğusunda kıyıya doğru giderek artmaktadır. Her iki şekilden de, Gediz Nehri' nin etkisi görülmesine rağmen toplam Hg değerlerinde bu etki daha fazla hissedilmektedir. Dış Körfez' deki toplam ve reaktif Hg konsantrasyonlarını Foça-Karaburun arasındaki mesafede ele aldığımızda Karaburun açıklarında daha yüksek olduğu gözlenmektedir ve bu yüksekliğin nedeninin Karaburun' daki kapatılmış olan civa yatakları olduğunu düşündürmektedir.

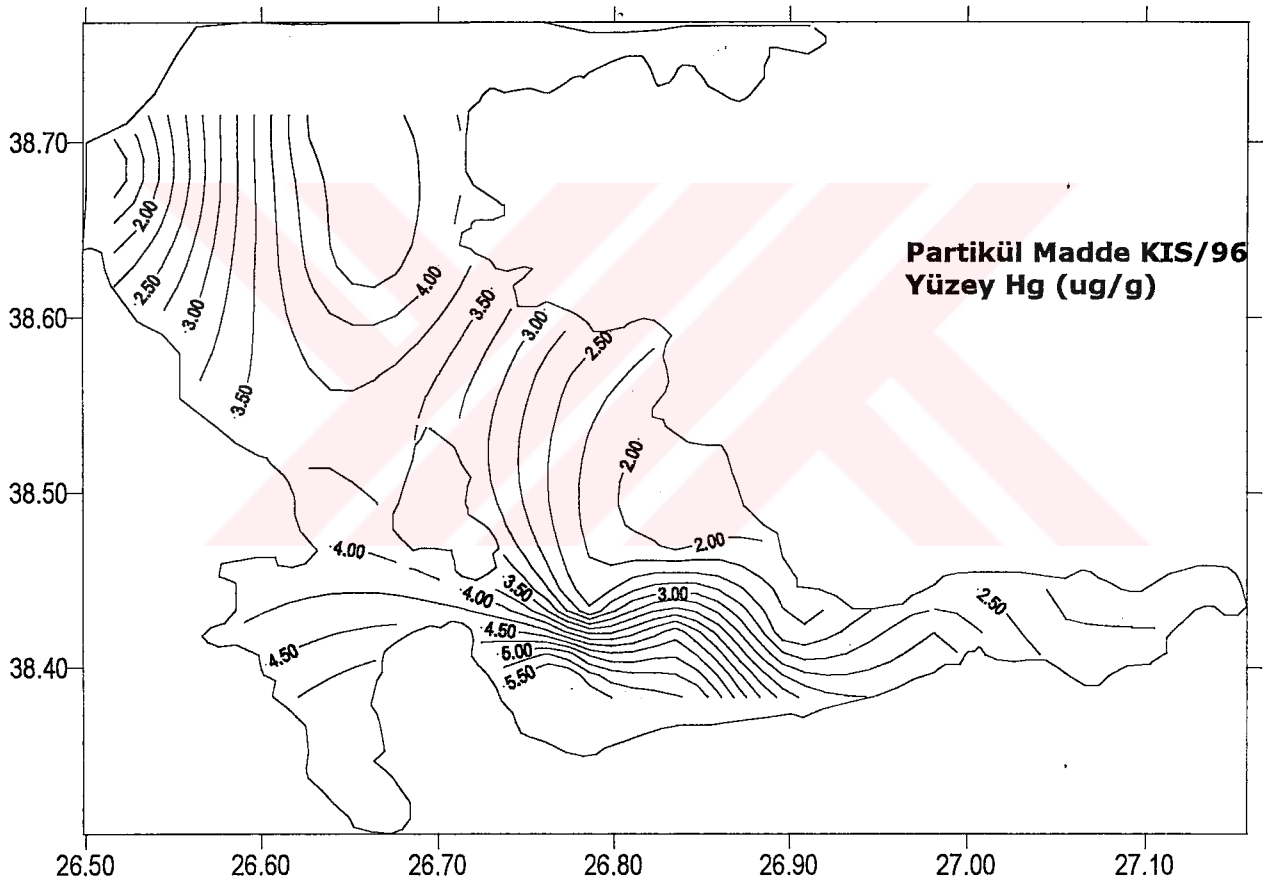
5. 2 Partikül Madde

Partikül madde Hg analizleri yağışların bol olduğu dönem olan Kış ve kurak geçen Yaz olmak üzere iki dönem halinde yapılmıştır. Tablo 5.3' de Kış dönemine ait partikül maddedeki Hg konsantrasyonları verilmiştir. En yüksek konsantrasyonlar 26 nolu istasyonda gözlenmiştir (5.76 µg/g).

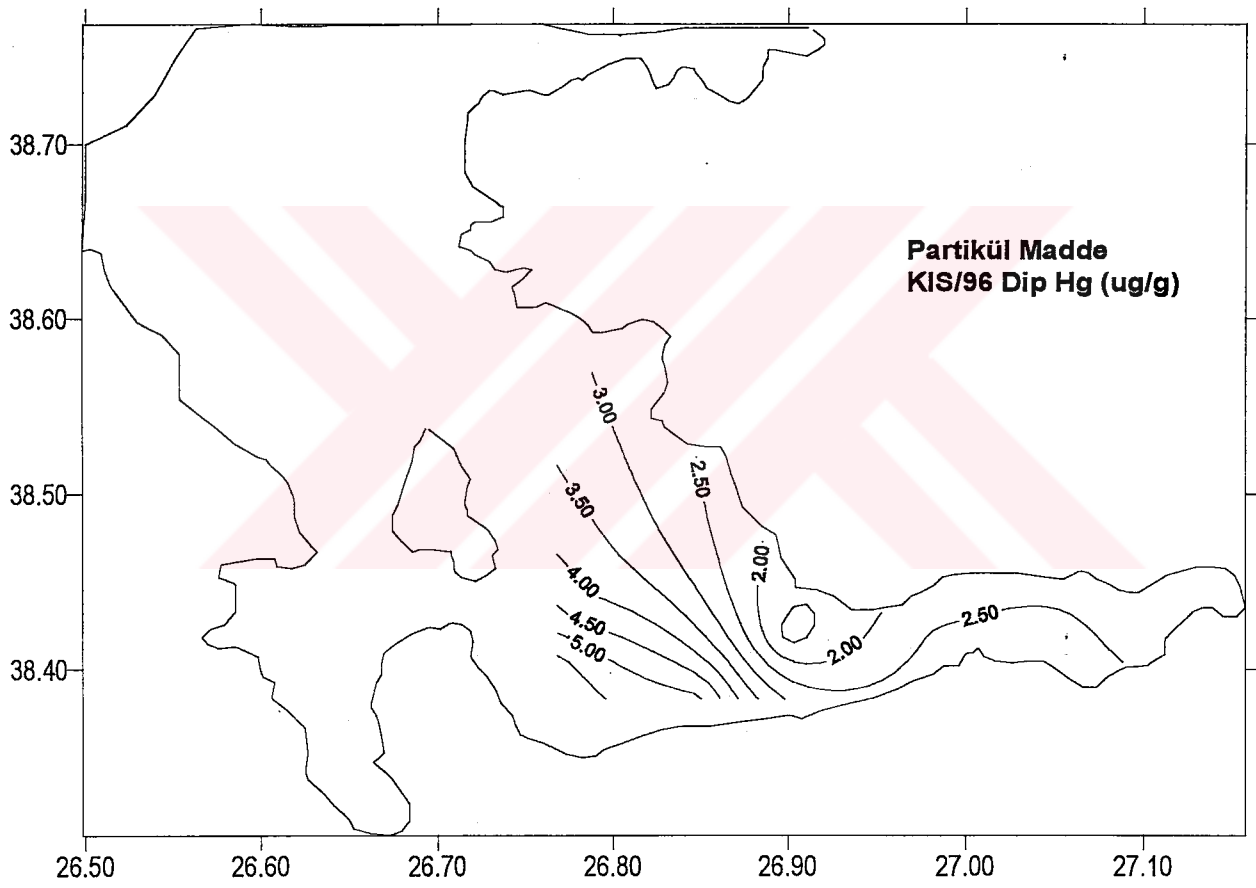
Şekil 5.3' de Kış dönemine ait yüzey partikül maddedeki Hg, Şekil 5.4' de ise yine aynı döneme ait dip partikül maddedeki Hg dağılım haritaları verilmiştir. Kış döneminde bulunan partikül maddedeki Hg konsantrasyonlarının dağılım haritaları uygunsuz hava koşulları yüzünden her istasyonda çalışılmadığından yaz dönemi kadar anlamlı olmamıştır. Yüzey ve dip partikül maddedeki Hg konsantrasyonlarında özellikle orta körfezin güney bölgelerinde hissedilir derecede yüksek değerler göze çarpmaktadır. Yaz dönemine ait partikül maddedeki Hg konsantrasyonları Tablo 5.4, 5.5 ve 5.6' da, yine bu döneme ait yüzey partikül maddedeki Hg dağılımı Şekil 5.5, dip partikül maddedeki Hg dağılımı ise Şekil 5.6' da verilmiştir. En yüksek partikül madde Hg konsantrasyonu dış körfezde bulunan 1 nolu istasyonda 70 m. derinlikte gözlenmiştir (2.61 µg/g).

Tablo 5. 3 Kış Dönemi Partikül Madde Hg sonuçları

Istasyon No	Derinlik (m)	Partikül Madde (mg/l)	Hg (µg/g)
1	Yüzey	2.1	1.24
4	Yüzey	2.3	4.49
7	Yüzey	2.3	4.47
11	Yüzey	2.8	2.58
11	15	4.4	3.19
16	Yüzey	2.8	1.92
19	Yüzey	2.8	2.38
19	40	4.5	4.19
20	Yüzey	2.7	4.46
21	Yüzey	3.6	2.23
21	30	6.7	1.31
22	Yüzey	4.2	3.07
22	25	5.4	2.59
23	Yüzey	7.4	2.29
23	12	8.4	2.69
24	Yüzey	8.5	2.19
24	15	6.5	2.07
26	Yüzey	2.7	5.76
26	20	3.5	5.71
27	Yüzey	2.4	5.16
27	30	4.7	5.08
28	Yüzey	3.7	2.41



Şekil 5.3 Kış Dönemi yüzey partikül madde Hg dağılım haritası



Şekil 5.4 Kış Dönemi dip partikül madde Hg dağılım haritası

Karaburun açıklarında hem yüzey hemde dipte (yüzeye göre daha yüksek) bulunan partikül maddedeki Hg konsantrasyonlarının (Şekil 5.5 ve 5.6) yüksek olduğu gözlenmiştir. Şekil 5.6' dan Gediz Nehri' nin etkisi rahatlıkla izlenebilmesine rağmen yüzeydeki Hg dağılımında ise yüksek değerlerin kuzeybatıya doğru yöneldiği görülmüştür. Bu durum yalnızca yüzey sularında gözleendiğinden yüzey sularındaki partikül civanın körfezdeki mevcut akıntılar gözönüne alındığında yüzey akıntıları ile taşınabileceğini akla getirmektedir.

Bu dönemde tüm körfezde yüzey sularında yapılan partikül madde Hg analiz sonuçlarından en yüksek konsantrasyonların Dökü Sahası bölgesinde olduğu dikkati çekmektedir.

Dış körfezden sonra iç körfeze doğru baktığımızda partikül maddedeki Hg konsantrasyonlarının ne yüzeyde ne de dip te yüksek olmadığını görürüz. Yalnız burada Çünkü İç Körfez' deki partikül madde Hg konsantrasyonlarının yanısıra aynı istasyonların partikül madde miktarlarını da gözönüne almak gerekmektedir. Çünkü İç Körfez' de (23, 24 ve Liman)(Tablo 5.6) partikül madde miktarları oldukça yüksektir.

Civannın taşınımı, türlerinin su kütlesindeki düşey ve yatay dağılımının esas olarak partikül maddeye bağlanmasıyla olduğunu Wilken & Weiler (1986) tespit etmiştir. Bu tez çalışması kapsamında bulunan sonuçlara göre de, deniz suyunda ng/l seviyesinde olan civa konsantrasyonun partikül maddede $\mu\text{g/g}$ seviyesinde olduğu görülmüştür.

Fitzgerald (1976) tarafından yapılan çalışmalarda okyanuslara yağmur ve nehir suları ile taşınan Hg yükleri kıyaslanmış ve yağmurlarla taşınan Hg yükünün nehir suları ile taşınana göre 10 kat fazla olduğu bulunmuştur. Muhtemelen bu yüzden, İzmir Körfezi' nde kış döneminde gözlenen partikül madde Hg konsantrasyonları yaz döneminde gözlenen konsantrasyonlara göre daha yüksek olmuştur. Kış döneminde gözlenen bu yüksek konsantrasyonların nedeninin kış aylarında yağın yağmurlar olabileceğini düşündürmektedir.

Tablo 5. 4 Yaz Dönemi Partikül Madde Hg sonuçları

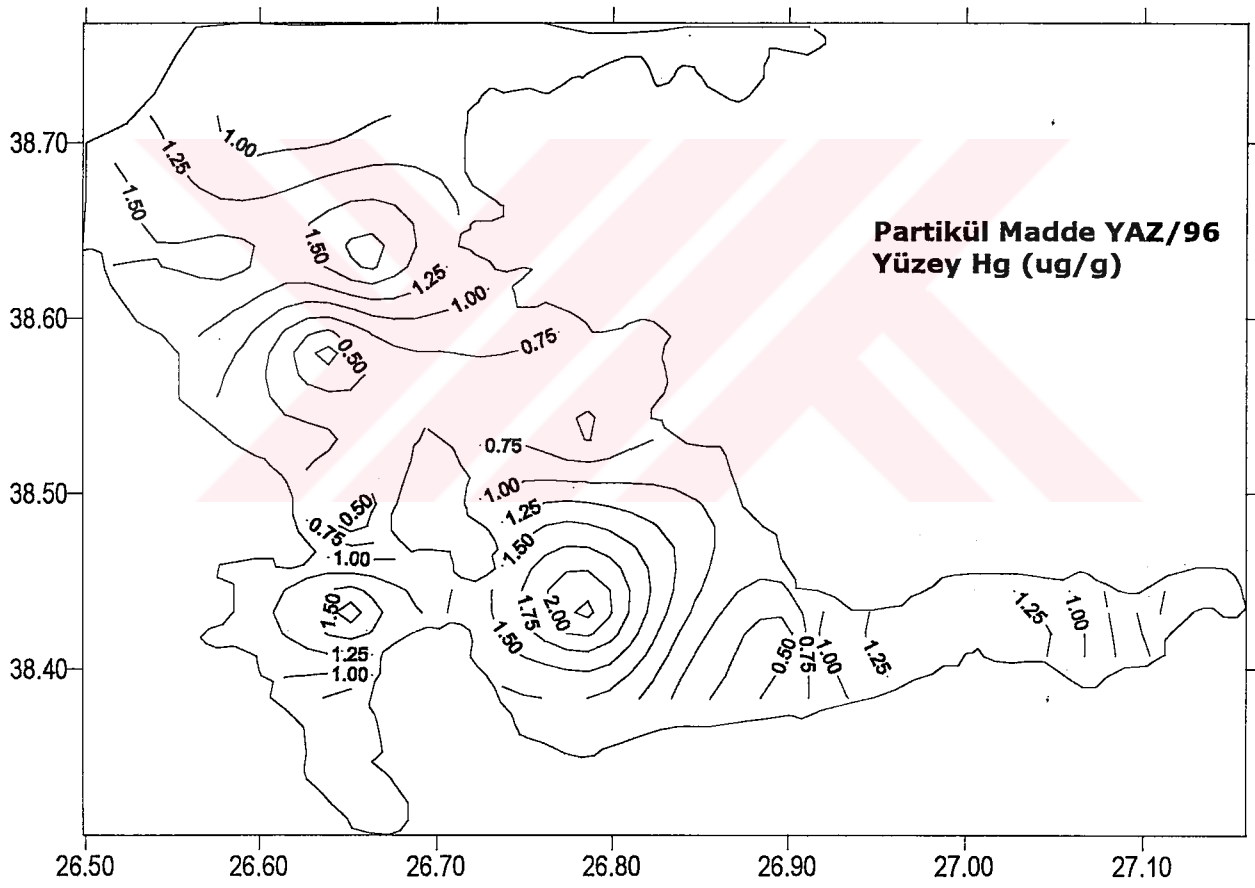
Istasyon No	Derinlik (m)	Partikül Madde (mg/l)	Hg (µg/g)
1	Yüzey	1.1	1.54
1	40	1.2	2.07
1	70	0.73	2.61
2	Yüzey	1.0	1.00
2	40	0.89	1.04
2	70	0.73	0.69
3	30	1.3	0.58
3	68	3.5	0.32
4	Yüzey	0.93	1.96
4	48	2.03	0.53
5	Yüzey	1.1	1.64
5	64	1.1	0.42
6	Yüzey	1.3	1.54
6	30	1.8	1.79
6	65	1.2	1.30
7	Yüzey	1.5	0.78
7	54	2.1	0.20
8	Yüzey	1.2	1.07
8	45	1.2	1.54
9	Yüzey	1.5	0.14
9	60	0.34	0.47

Tablo 5. 5 Yaz Dönemi Partikül Madde Hg sonuçları

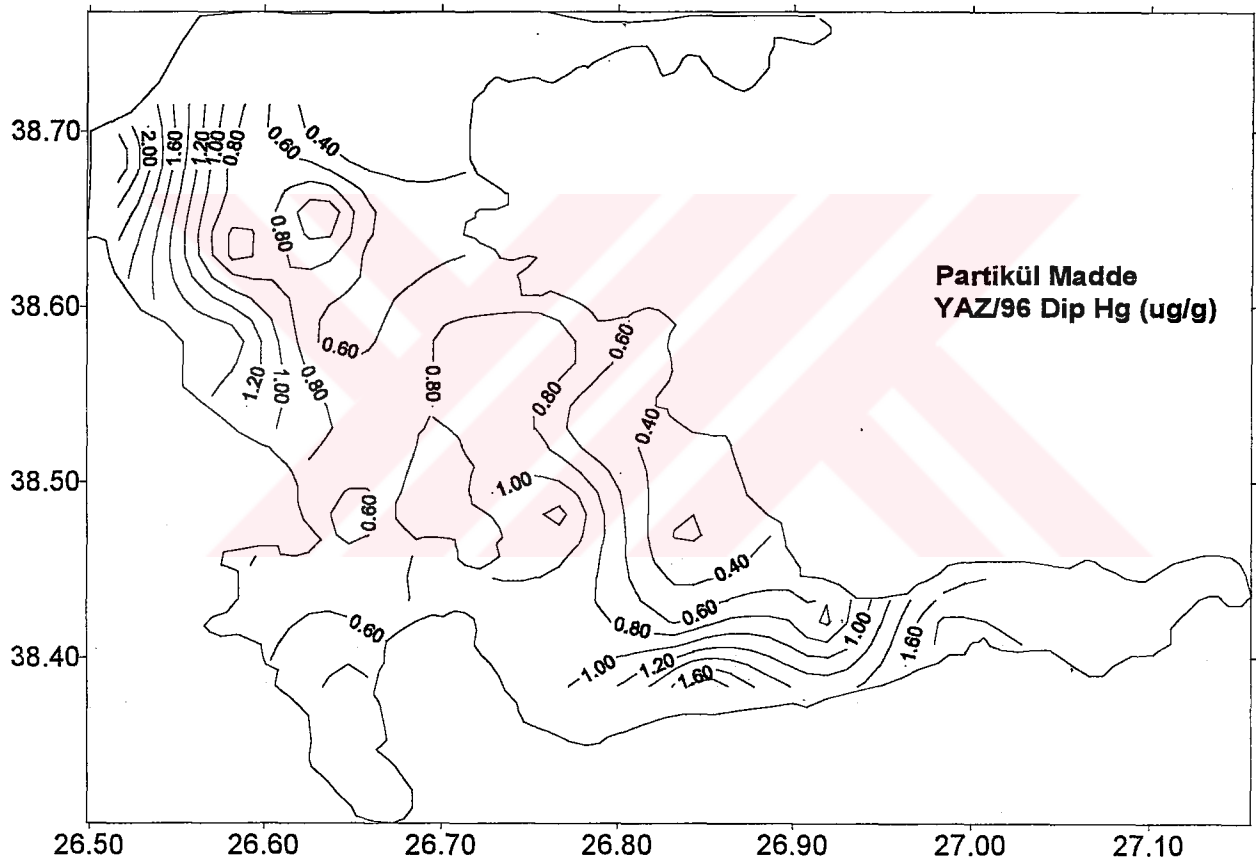
Istasyon No	Derinlik (m)	Partikül Madde (mg/l)	Hg (µg/g)
10	Yüzey	1.4	0.76
10	57	1.5	0.85
11	Yüzey	1.1	0.68
11	29	4.1	0.91
12	Yüzey	0.74	0.85
12	36	1.7	0.82
13	Yüzey	2.4	0.42
13	40	2.4	0.38
14	Yüzey	2.4	0.32
14	11	2.6	0.50
15	Yüzey	1.5	1.53
15	49	2.5	1.28
16	Yüzey	1.8	1.25
16	13	3.4	0.15
17	Yüzey	1.7	1.94
17	28	2.0	0.67
18	Yüzey	1.6	1.19
18	28	1.8	0.96
19	Yüzey	1.4	2.48
20	Yüzey	2.0	1.02
20	48	1.6	0.56
21	Yüzey	2.4	0.27
21	30	2.4	0.83

Tablo 5. 6 Yaz Dönemi Partikül Madde Civa sonuçları

Istasyon No	Derinlik (m)	Partikül Madde (mg/l)	Hg (µg/g)
22	Yüzey	2.8	1.51
22	24	2.5	1.89
23	Yüzey	5.9	1.28
23	13	5.4	1.70
24	Yüzey	5.1	0.18
24	18	3.0	
25	Yüzey	1.4	0.60
25	18	1.3	0.29
26	Yüzey	2.0	1.49
26	20	2.5	0.84
27	Yüzey	3.0	0.50
27	26	2.1	2.02
28	Yüzey	2.3	1.09
28	26	2.4	0.52
Liman	Yüzey	7.8	0.74
Liman	10	15	0.64



Şekil 5.5 Yaz Dönemi yüzey partikül madde Hg dağılım haritası



Şekil 5.6 Yaz Dönemi dip partikül madde Hg dağılım haritası

İzmir Körfezi' ne dökülen Gediz Nehri, çeşitli dere ve deşarjların denize döküldüğü bölgeden yaz ve kış olmak üzere iki dönemde toplanan örneklerde partikül maddedeki Hg analizleri yapılmış ve sonuçları Tablo 5.7' de verilmiştir. Gediz' in denize döküldüğü yere ulaşamadığı için örnekler dökülmeden önce alınmıştır. İzmir Körfezi' ne en büyük Hg girdisinin Gediz Nehri ile olduğu görülmüştür.

Tablo 5.7 İzmir Körfezine dökülen bazı dere ve deşarjlarda bulunan partikül madde Hg analiz sonuçları

	Tipi	Par. Mad (mg/l)	Par. Mad. Hg (Kış) (µg/g)	Par. Mad. Hg (Yaz) (µg/g)	Ort. Hg (µg/g)
Gediz	Nehir	10	2.08	5.68	3.88
Bostanlı	Dere	33	0.61	0.53	0.57
Karşıyaka (İskele)	Deniz	14	1.52	1.77	1.64
Tersane	Deniz	23	0.58	0.65	0.62
Melez	Dere	60	1.20	0.85	1.02
Pasaport	Deşarj	10	0.20	0.16	0.18
Göztepe	Deşarj	30	0.20	0.14	0.17

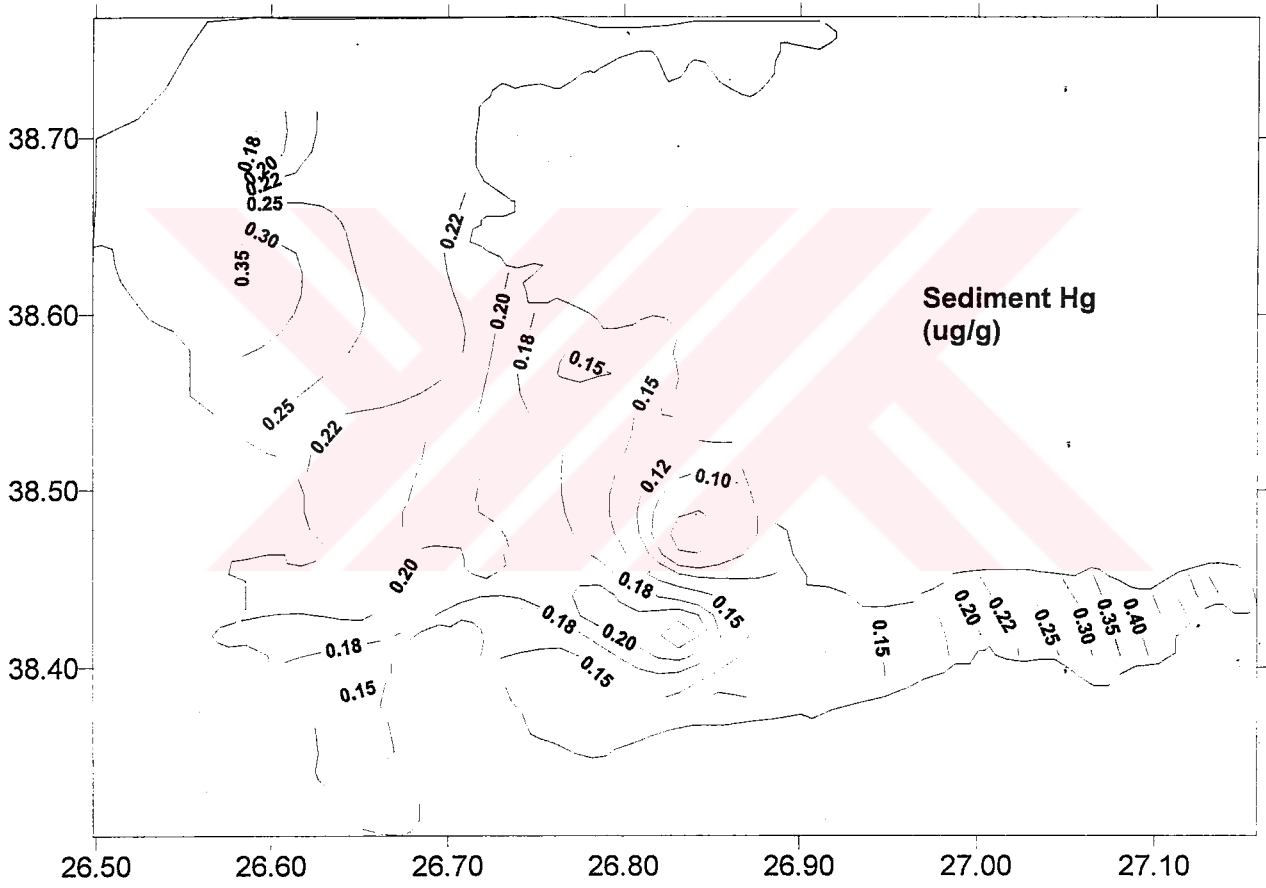
5. 3 Sediment

İzmir Körfezi' nden toplanan yüzey sediment örneklerinin Hg analiz sonuçları Tablo 5.8' de verilmiştir. Tabloya baktığımızda en yüksek konsantrasyon 0.63 µg/g ile İç Körfez' de bulunan Limandaki istasyona aittir.

İzmir Körfezi yüzey sedimentlerinde Hg' nın dağılım haritası ise Şekil 5.7' de verilmiştir. Genel olarak değerlere baktığımızda sudaki Hg konsantrasyonları gibi iç körfeze doğru arttığını görürüz. Dış körfezde Karaburun açıklarında su ve partikül maddedeki Hg' da gözlemlendiği gibi yüksek değerler sediment dağılım haritasında da dikkati çekmektedir. Sedimentte Hg iç körfezden sonra orta körfeze doğru düşüş göstermektedir. 21, 25, 26, 27 ve 28 nolu istasyonlarda ise Hg konsantrasyonları

Tablo 5. 8 Sediment ve Planktonda bulunan Hg konsantrasyonları

Istasyon No	Organik Madde (%)	Sediment Hg ($\mu\text{g/g}$) (Kuru ağırlık)	Plankton Hg ($\mu\text{g/g}$) (Kuru ağırlık)
1			0.36
2	0.90	0.16	
3	0.85	0.24	0.12
4	3.21	0.23	0.35
5	0.96	0.38	0.38
7	3.18	0.23	0.22
8			0.21
10	2.98	0.23	0.22
11	3.10	0.14	0.21
12	2.29	0.21	
13	3.42	0.18	0.20
14			0.19
15	3.29	0.18	0.17
16	0.40	0.04	
17	3.73	0.21	
18			0.21
19	3.34	0.22	
20	3.48	0.25	0.15
21	3.41	0.13	0.12
22	4.18	0.18	0.21
23	6.46	0.25	0.40
24	7.93	0.50	0.59
25	4.49	0.14	0.14
26	3.89	0.13	0.25
27	3.24	0.11	0.16
28	3.27	0.13	0.15
Liman	10.1	0.63	



Şekil 5.7 Yüzey sedimentlerinde Hg dağılım haritası

hemen hemen Akdeniz sedimentleri için belirtilmiş olan background seviyelerine yaklaşmaktadır Pelikan dalyanından Uzun Ada'ya doğru giderken Uzun Ada' nın güneydoğusunda Hekim Adası önlerinde değerlerin artış gösterdiği ve bu bölgeninde 1976-1990 yılları arasında Liman' dan taranan 9.000.000 m³ malzemenin döküldüğü Dökü Sahasına rastgeldiği görülmüştür.

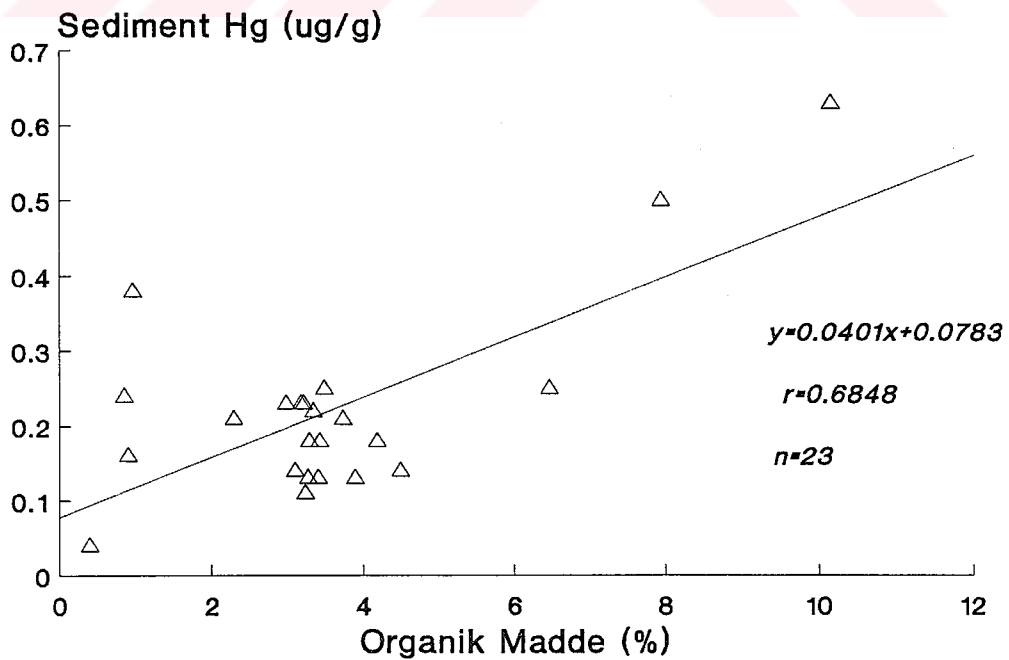
12 ve 17 nolu istasyonlarda Gülbahçe Körfezi' ne (25 nolu istasyon) göre daha yüksek olan konsantrasyonlar gözlenmiştir. Sediment Hg dağılım haritasından Karaburun açıklarında kapatılmış olan civa maden yataklarından kaynaklanan yüksek konsantrasyonların Mordoğan' a kadar etkilediği görülebilmektedir. Körfezin akıntı yönünün Karaburun açıklarından aşağıya doğru yönelip Mordoğan Geçidi' nden geçtiği gözönüne alınırsa nedeninin Karaburun kaynaklı olduğunu düşündürmektedir

MAP, Teknik raporunda (1987) Akdeniz Bölgesindeki açık deniz sedimentleri için Hg konsantrasyonları 0.01-0.03 µg/g , kıyusal deniz sedimentleri için ise <45 µg/g (kuru ağırlık) olarak rapor edilmiştir. Arnoux., Tatossian ve Diana (1983) Lions Körfezi sedimentlerinde yaptıkları bir araştırmada, Doğu Lions Körfezi için 0.01-0.64 µg/g, Batı Lions Körfezi için 0.01-0.27 µg/g Hg değerlerini bulmuşlardır. Salihoğlu ve Yemenicioğlu (1984) Mersin Limanı sedimentleri için 480±40 ng/g, Limonlu Limanı sedimentlerinde ise 49 ng/g Hg (kuru ağırlık) konsantrasyonlarını bulmuşlardır. Deniz Bilimleri ve Teknolojisi Enstitüsü tarafından yapılan proje çalışmalarında Ege Denizi sedimentlerinde Hg konsantrasyonu 0.04-0.36 µg/g (DBTE, 1990), 0.096-0.229 (DBTE, 1995) µg/g Hg (kuru ağırlık) olarak verilmiştir.

Akdeniz sedimentlerinde yapılan çalışmalarda toplanmış çok sayıdaki veriden Akdeniz sedimentleri için background Hg konsantrasyonu olarak 0.05-0.10 µg/g Hg (kuru ağırlık) değeri gözönüne alınabilir (MAP, No. 18, 1987). Sediment için 0.10 µg/g Hg konsantrasyonunu background olarak düşündüğümüzde, İzmir Körfezi sedimentlerinde bu background konsantrasyona yalnızca 16 nolu istasyonda (0.04 µg/g) (Tablo 5.8) rastlarız. Bu istasyonun bulunduğu bölgedeki sedimentler diğer bölgelerdeki sedimentler ile aynı özelliklerde değildir. Bu sedimentlerin tane boylarının

körfezin diğer bölgelerdekilerden farklı olduğu Duman ve arkadaşları (1997) tarafından belirtilmiştir. Buradaki sedimentin tane boyunun metal birikimi için uygun olmadığını akla getirmektedir. Bu çalışmada bulunan konsantrasyonların hepsinin İzmir Körfezi' ne en yakın ve bağlantılı olduğu Ege Denizi sedimentlerindeki civa aralığının (0.04-0.36 µg/g)(DBTE, 1990) üst sınırında ve hatta biraz daha yüksek olduğu görülmektedir.

Sedimentteki metal konsantrasyonunun sedimentin mineralojik yapısı, sülfür konsantrasyonu ve organik madde miktarına bağlı olduğu iyi bilinmektedir. İrdelenen parametre toplam Hg olduğu için sedimentin yalnızca organik madde miktarı analiz edilmiştir (Tablo 5.8). Sedimentin organik madde %' sinin Hg konsantrasyonu ile paralellik gösterdiği ve iç körfezde en yüksek değerlere ulaştığı görülmüştür. Sedimentteki Hg konsantrasyonu ile organik madde % arasında korelasyon olup olmadığı araştırılmıştır. Şekil 5.8' de sedimentteki Hg konsantrasyonu ile organik madde %' nin korelasyonu verilmiştir. Hg konsantrasyonu ile organik madde % arasında pozitif bir korelasyon olduğu ve korelasyon katsayısının $r=0.6848$ olduğu gözlenmiştir.



Şekil 5.8 Sediment Hg konsantrasyonu ile organik madde ilgisi

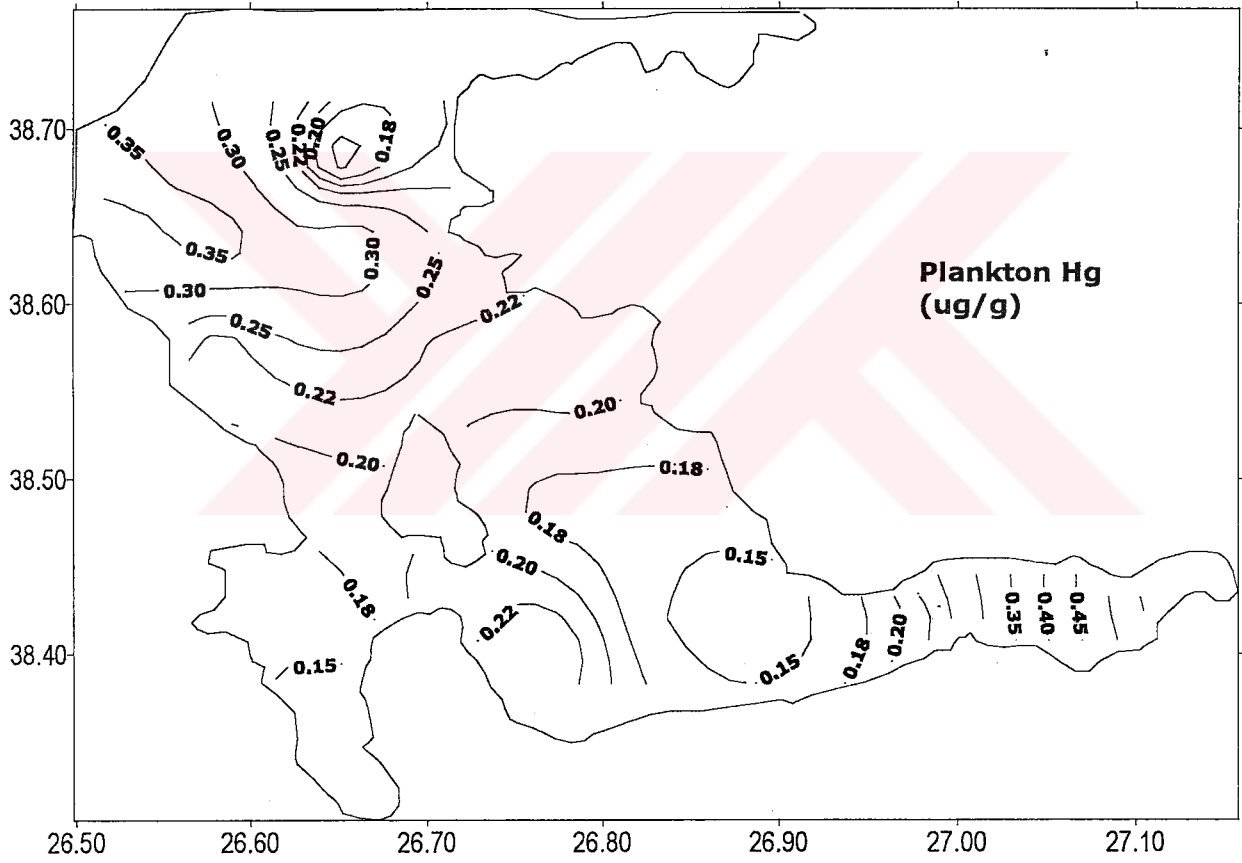
Doğal sucul sistemlerde metallerin transportu için organik maddenin önemi yıllardan beri bilinmektedir. Organik maddelerinde kompozisyonu esnasında ortaya çıkan en önemli ürünler hümik asitlerdir. Bunlar göl ve deniz sedimentlerinde bulunabilirler. Yeni oluşan deniz sedimentlerindeki organik maddenin ana komponentinin hümik maddeler olduğu Nissenbaum (1972) tarafından gösterilmiştir. Hümik maddelerin Hg' ya bağlanabildikleri ve Tyrrhenian Denizi sedimentlerinin organik madde ve Hg konsantrasyonu arasında iyi bir korelasyon olduğu Baldi & Bargagli (1982) tarafından gösterilmiştir.

5.4 Plankton

İzmir Körfezi istasyonlarından toplanan plankton (Göz açıklığı 300 µm) örneklerinde saptanan Hg konsantrasyonları Tablo 5.8' de verilmiştir.

Fitoplanktonun birkaç günden birkaç aya kadar olan nispeten kısa bir yaşam süresi vardır. Dolayısıyla bu organizmalar abiyotik parametrelerde değişiklik yaratan çok hassas göstergelerdir. Fitoplanktonun varlığı metal konsantrasyonlarını kısa bir zaman periyodu içinde epeyce değiştirebilmektedir. Skei, Sounders ve Price, 1976 yılında Norveç'teki Sörfjorden metal kontaminasyonunu indikatör organizma olarak zooplankton ve fitoplanktonu kullanarak tespit etmişlerdir. Burada zoo ve fitoplanktonda maksimum 25.21 ppm' lik Hg (kuru ağırlık) konsantrasyonu bulmuşlardır. Bu yüzden farklı örnekleme noktalarındaki plankton örneklerinin analizleri nokta kaynak kontaminasyonunun etkilerini kuvvetli bir şekilde göstermektedir. Plankton algler bioindikatör olarak suyun ortalama metal içeriğini daima yansıtmaktadırlar.

Daha yüksek tropik seviyelere yiyecek olduğundan planktonun Hg konsantrasyonu hakkındaki bilgiyi elde etmek büyük önem taşır. Zooplanktonun yaşam süresi haftalardan yıllara değiştiği için, denizde besin zincirinin ilk seviyelerini temsil eden bu organizmalar vasıtasıyla civa türlerinin akümüasyonu ve serbest bırakılmasının



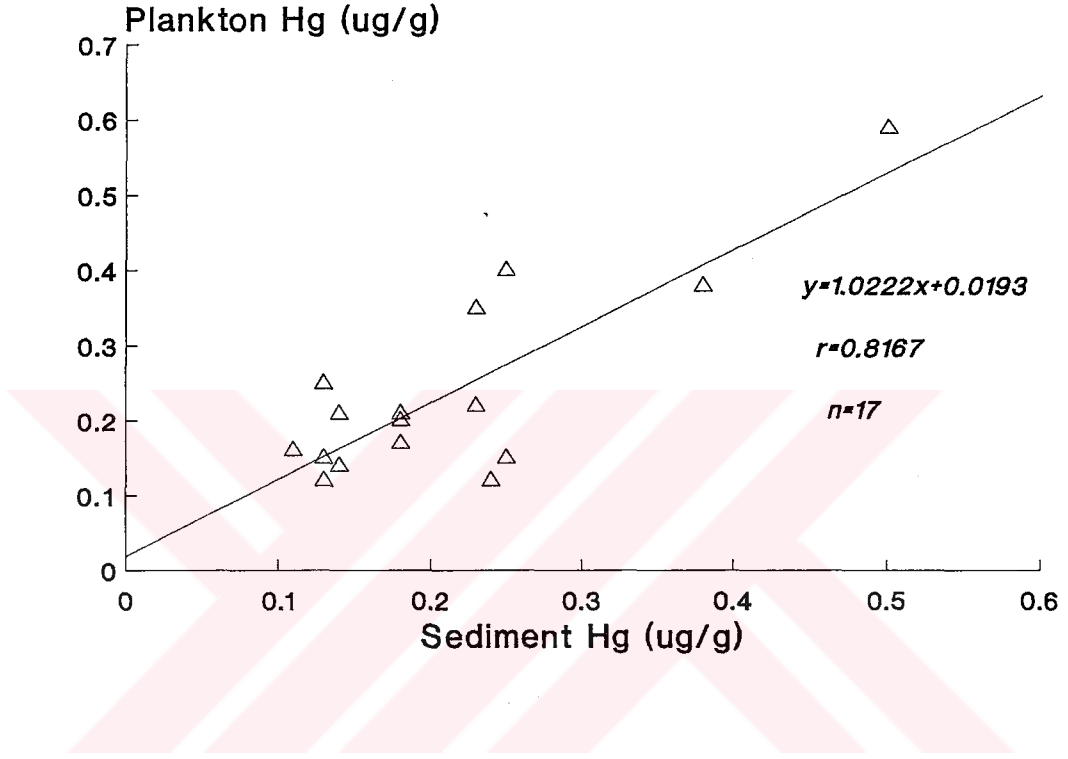
Şekil 5.9 Planktonda Hg' nın İzmir Körfezi' ndeki dağılımı

dimaniğini değerlendirebilmek için gelişimlerini engelleyecek civa konsantrasyonlarının ne olacağı hakkındaki dataya gereksinim vardır. Planktondaki Hg' nın körfezdeki dağılım haritası Şekil 5.9' da verilmiştir. Dağılım haritası sedimentteki Hg' ya benzerlik göstermektedir. Sedimentteki civayı etkileyen kaynakların burada planktonda etkilediği görülmüştür. Sediment Hg dağılım haritasında olduğu gibi, plankton Hg' da Karaburun açıklarında yüksek konsantrasyonlar gözlenmiştir. İç körfezden taranan malzemenin döküldüğü Dökü Sahasında yüksek konsantrasyonlar göze çarpmaktadır. Sonuçlar kirletici kaynakların sedimentte olduğu gibi planktonu da etkilemeleri (ömürleri gözönüne alınırsa) metal kirliliği (özellikle Hg) için indikatör organizma olarak planktonun kullanılabileceğini göstermektedir.

Dış körfezden orta körfeze doğru değerlerin azaldığını, Uzun Ada' nın güneydoğusunda dökü sahasına rastlayan bölgede yükseldiğini gözleyebiliriz. İç körfeze doğru yaklaştıkça azalan değerler iç körfezde yeniden artış göstermiştir. İç körfezde 24 nolu istasyonda en yüksek plankton Hg konsantrasyonu ölçülmüştür ($0.59 \mu\text{g/g}$ kuru ağırlık) (Tablo 5.8). Yaz/96 yüzey partikül maddedeki Hg dağılımında (Şekil 5.5) değerlerin Gediz açıklarından kuzeybatıya doğru artış gösterdiğini görüp bunun nedeninin Gediz ile gelen Hg' nın akıntılar ile taşınmış olabileceğini düşünmüştük. Sediment (Şekil 5.8) ve planktondaki Hg (Şekil 5.9) dağılım haritalarında da partikül maddeye benzer şekilde aynı bölgelerde yüksek konsantrasyonlar gözlenmiştir. Dış körfezde gözlenen bu yüksek konsantrasyonların nedeni olarak iki kaynağı düşünmemiz gerekmektedir. Dış körfezi etkileyen Hg kaynağı olarak iki kirletici kaynak bulunmaktadır. Bunlardan biri Karaburun' daki civa maden yatakları, diğeri ise Gediz Nehri ile taşınan Hg yüküdür.

Sediment ve planktondaki Hg' nın dağılım haritalarının benzerlik gösterdiğini, konsantrasyonların aynı bölgelerde azalıp çoğaldığını görmüştük. Plankton Hg ile sediment Hg' nın benzerliğinden hareketle ikisi arasındaki korelasyona bakılmıştır. Sedimentte akümüle olan Hg ile Planktondaki Hg konsantrasyonu arasında iyi bir korelasyon olduğu ($r=0.8167$) gözlenmiştir (Şekil 5.10). Herhangi bir bölgede

sediment veya planktondaki Hg konsantrasyonu bilindiğinde diğeri hakkında tahminde bulunmak böylelikle mümkün görünmektedir.



Şekil 5.10 Sedimentte biriken Hg ile Planktondaki Hg' nin ilgisi

Tablo 5.9' de farklı bölgelerde çeşitli araştırmacılar tarafından planktonda yapılan Hg analiz sonuçları görülmektedir. MAP, Teknik Raporunda (No.18, 1987) Akdeniz planktonları için verilen Hg değerleri 18-560 $\mu\text{g/kg}$ aralığındadır. Tablo 5.8 de bulunan konsantrasyonların Akdeniz için verilen aralık içinde olduğu sadece İç körfezdeki 24 nolu istasyonda (0.59 $\mu\text{g/g}$) bu aralığın biraz üstüne çıktığı görülmüştür.

Tablo 5.9 Çeşitli bölgelerden plankton örneklerindeki Hg konsantrasyonları

Bölge Adı	Mesh (µm)	Plankton Hg (µg/kg)*
Ege-Cebelitarık	60	30-260 (Fowler, 1985)
Ege-Cebelitarık	132	60-265 (Fowler, 1985)
Güneydoğu Akdeniz	280	160-560 (Fowler, 1985)
Doğu Akdeniz	280	18-34 (Fowler, 1985)
Ionian	280	39-40 (Fowler, 1985)
Adriyatik	220	20-130 (Kosta et al, 1978)
Ege Kıyıları	250	160-440 (Zafiroopoulos & Grimanis, 1977)
Elefsis Körfezi		30-90 (Grimanis et al, 1977,1981)

*: 1000 µg/kg=1 µg/g

5.5 Organizmalarda Civa

Su içindeki besin zincirinin son tüketicileri olan balıkların kas dokusunda yapılan çalışmalar, besin zinciri yolu ile insana ulaşan ağır metallerin miktarını araştırmak için en çok kullanılan araçlardan biridir. Bu çalışmada bölgede çok tüketilen ve ekonomik değeri olan balık türlerinin kas dokusunda çalışılmıştır. Balık araştırmalarında metallerin biyolojik yarılanma ömrü kadar türlerin tropik seviyeleri, hayvanların metal içeriğinin mevsimsel ve lokal varyasyonları, yaşam geçmişleri, yaşam döngüsü, yaş ve boy gibi faktörler hakkındaki bilgiler de yararlı olmaktadır (Bache et al, 1971; Uthe et al, 1973; Brooks & Rumsey, 1974; Hardisty et al, 1974,a, b; Hasselrot & Göthberg, 1974; Nisimura, 1974; Scott, 1974; Mackay et al, 1975; Matsunoga, 1975; Brown & Chow, 1977). Bir organizmadaki civa konsantrasyonunun; çevresel faktörlere, deniz suyuındaki civa konsantrasyonuna, besin zincirindeki durumu ve özellikle organizmanın maruz kaldığı civanın kimyasal formuna dayandığı Förstner ve Wittmann (1983) tarafından belirtilmiştir.

İzmir Körfezi'nden toplanan barbun (*Mullus barbatus*, Linnaeus, 1758), sardalya (*Sardina pilchardus*, Walbaum, 1792), karagöz (*Diplodus vulgaris*, Geoffroy Saint

Tablo 5. 10 Organizmalarda belirlenen Hg konsantrasyonları

Ist.No	Tarih	Organizma Türü	Boy (cm)	Ağırlık (gr)	Örnek Sayısı	Hg (µg/g) (Yaş Ağ.)
6	6.96	<i>Mullus barbatus</i>	12.8-14.5	28.8-44.0	10	0.21
10	6.96	<i>Mullus barbatus</i>	13-14.6	28.6-42.3	6	0.25
10	6.96	<i>Mullus barbatus</i>	15.8-18	62.7-87.3	5	0.54
17	6.96	<i>Mullus barbatus</i>	13.5-13.9	34.5-45.5	3	0.20
15	9.96	<i>Mullus barbatus</i>	14-15	32.2-50.3	8	0.04
15	10.96	<i>Mullus barbatus</i>	13.4-15.4	36.0-51.8	8	0.09
15	10.96	<i>Mullus barbatus</i>	13-14	28.0-41.5	4	0.10
15	10.96	<i>Mullus barbatus</i>	16-17.5	62.1-75.0	3	0.23
15	1.97	<i>Mullus barbatus</i>	16-17.5	60.0-89.7	8	0.22
2	1.97	<i>Mullus barbatus</i>	11-15	24.0-60.0	9	0.07
17	1.97	<i>Mullus barbatus</i>	15.5-16.5	50.3-65.2	3	0.18
11	1.97	<i>Mullus barbatus</i>	11-11.4	18.0-22.0	5	0.03
11	1.97	<i>Mullus barbatus</i>	12.4-13	26.0-36.0	4	0.07
11	1.97	<i>Mullus barbatus</i>	14.5	30.0-34.7	2	0.06
15	8.96	<i>Sardina pilchardus</i>	10-11	10.0-12.2	12	0.02
15	2.97	<i>Sardina pilchardus</i>	10-11	9.9-12.4	12	0.03
28	7.96	<i>Sardina pilchardus</i>	9.5-11	9.8-11.9	12	0.02

Tablo 5. 11 Organizmalarda belirlenen Hg konsantrasyonları

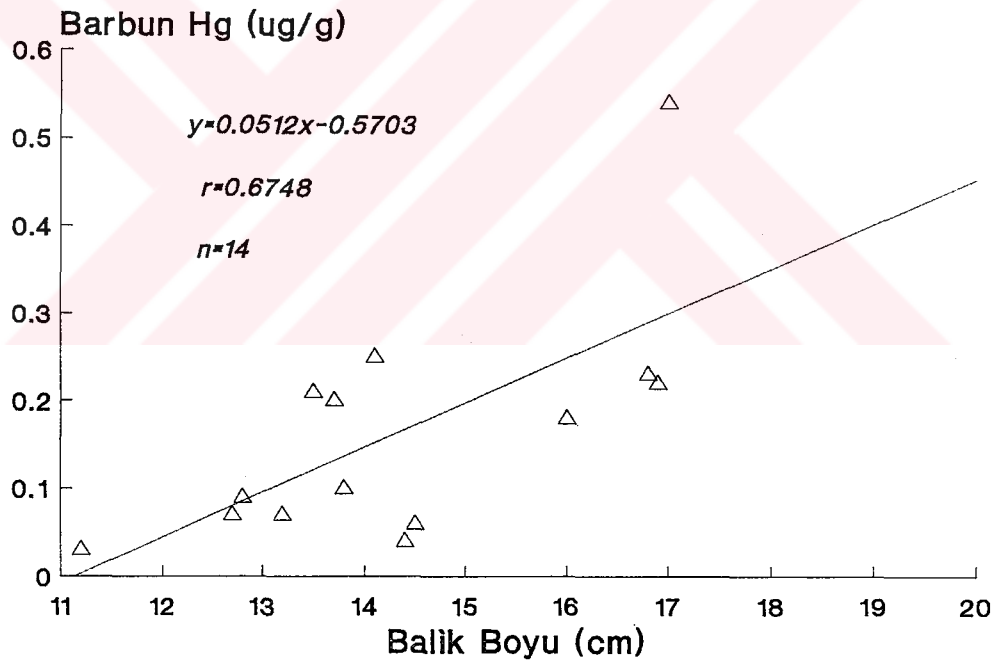
Ist. No	Tarih	Organizma Türü	Boy (cm)	Ağırlık (gr)	Örnek Sayısı	Hg (µg/g) (Yaş Ağ.)
11	6.96	<i>Merluccius merluccius</i>	16.0-18.5	33.3-46.2	6	0.05
21	6.96	<i>Merluccius merluccius</i>	16.5-18.0	30.7-44.9	6	0.03
2	1.97	<i>Merluccius merluccius</i>	23.0	126	1	0.07
2	1.97	<i>Merluccius merluccius</i>	37.0	392	1	0.10
11	1.97	<i>Merluccius merluccius</i>	19.0	138	1	0.05
11	1.97	<i>Merluccius merluccius</i>	40.0	466	1	0.09
16	1.97	<i>Merluccius merluccius</i>	31.0	255	1	0.09
17	1.97	<i>Merluccius merluccius</i>	26.0	170	1	0.05
17	1.97	<i>Merluccius merluccius</i>	29.5	200	1	0.08
11	6.96	<i>Solea vulgaris vulgaris</i>	20.0	56.9	1	0.02
21	6.96	<i>Solea vulgaris vulgaris</i>	23.5-26.0	95.7-110	2	0.03
23	6.96	<i>Solea vulgaris vulgaris</i>	11.0	11.5-14.0	2	0.01
23	6.96	<i>Solea vulgaris vulgaris</i>	17.0-18.0	36.1-45.4	5	0.01
11	10.96	<i>Solea vulgaris vulgaris</i>	17.9	36.9	1	0.15
15	10.96	<i>Solea vulgaris vulgaris</i>	20.0	56.5	1	0.26
21	10.96	<i>Solea vulgaris vulgaris</i>	22.5	91.7	1	0.02
24	10.96	<i>Solea vulgaris vulgaris</i>	15.5	31.8-33.5	2	0.01
15	10.96	<i>Merlangius merlangus</i>	15.0-17.4	38.8-62.2	5	0.83
11	1.97	<i>Merlangius merlangus</i>	14.8-17.5	36.0-62.0	10	0.23
18	10.96	<i>Mesogobius sp.</i>	9.0-10.5	10.0-15.0	3	0.28
18	10.96	<i>Mesogobius sp.</i>	22.0-26.0	22.4-26.7	4	0.13

Tablo 5. 12 Organizmalarda belirlenen Hg konsantrasyonları

Ist. No	Tarih	Organizma Türü	Boy (cm)	Ağırlık (gr)	Örnek Sayısı	Hg (µg/g) (Yaş Ağ.)
21	6.96	<i>Diplodus annularis</i>	14.0-16.4	56.8-80.2	10	0.40
11	6.96	<i>Diplodus annularis</i>	14.0	56.8-70.5	5	0.26
15	10.96	<i>Diplodus annularis</i>	12.5-13.8	36.3-60.8	4	0.13
15	10.96	<i>Diplodus annularis</i>	15-15.5	74.3-74.4	2	0.16
11	1.97	<i>Diplodus annularis</i>	13.5-17	42.0-88.0	10	0.56
16	1.97	<i>Diplodus annularis</i>	9.0-10	28.6-38.5	5	0.10
17	1.97	<i>Diplodus annularis</i>	11.5-14	32.1-47.5	10	0.52
17	1.97	<i>Diplodus vulgaris</i>	20.0	42.0-44.2	2	0.69
17	1.97	<i>Pagellus erythrinus</i>	15.0	60.3-62	2	0.32
17	1.97	<i>Pagellus erythrinus</i>	18.5	90-95.4	2	0.48
17	1.97	<i>Pagellus erythrinus</i>	20.0	112-115.7	2	0.57
17	1.97	<i>Pagellus erythrinus</i>	23.0	175.7-180	2	0.91
6	6.96	<i>Loligo vulgaris</i>	18.0-22.0	7.0-9.0	24	0.34
15	1.97	<i>Loligo vulgaris</i>	46.0		2	0.14
17	1.97	<i>Loligo vulgaris</i>	36.0-60.0		5	0.18
6	6.96	<i>Penaeus kerathurus</i>	13.0-13.8	10.2-13.7	5	0.64
11	6.96	<i>Penaeus kerathurus</i>	16.0	21.4-26.1	4	0.20
11	10.96	<i>Penaeus kerathurus</i>	15.4-16.0	20.6-23.6	2	0.31
18	10.96	<i>Penaeus kerathurus</i>	14.5	18.7	1	0.02
18	10.96	<i>Penaeus kerathurus</i>	19.5	52.3	1	0.12
21	10.96	<i>Penaeus kerathurus</i>	12.7	26.2	1	0.01
21	10.96	<i>Penaeus kerathurus</i>	14.0-14.8	15.2-15.8	2	0.01
21	10.96	<i>Penaeus kerathurus</i>	16.0	11.2-11.5	2	0.01

-Hilaire, 1817), isparoz (*Diplodus annularis*, Linnaeus, 1758), bakalyaro (*Merluccius merluccius*, Linnaeus, 1758), dil (*Solea vulgaris vulgaris*, Quensel, 1806), mezigit (*Merlangius merlangus merlangus*, Linnaeus, 1758), kaya (*Mesogobius batrachocephalus*, Pallas, 1811), kırma mercan (*Pagellus erythrinus*, Linnaeus, 1758), karides (*Penaeus kerathurus*, Forsskal, 1775) ve kalamar (*Loligo vulgaris*, Lamarck, 1799) örneklerinde bulunan civa konsantrasyonları Tablo 5.10, 5.11 ve 5.12' de verilmiştir.

Üç dönem halinde toplanan barbunlarda bulunan Hg 0.03-0.54 µg/g aralığındadır.

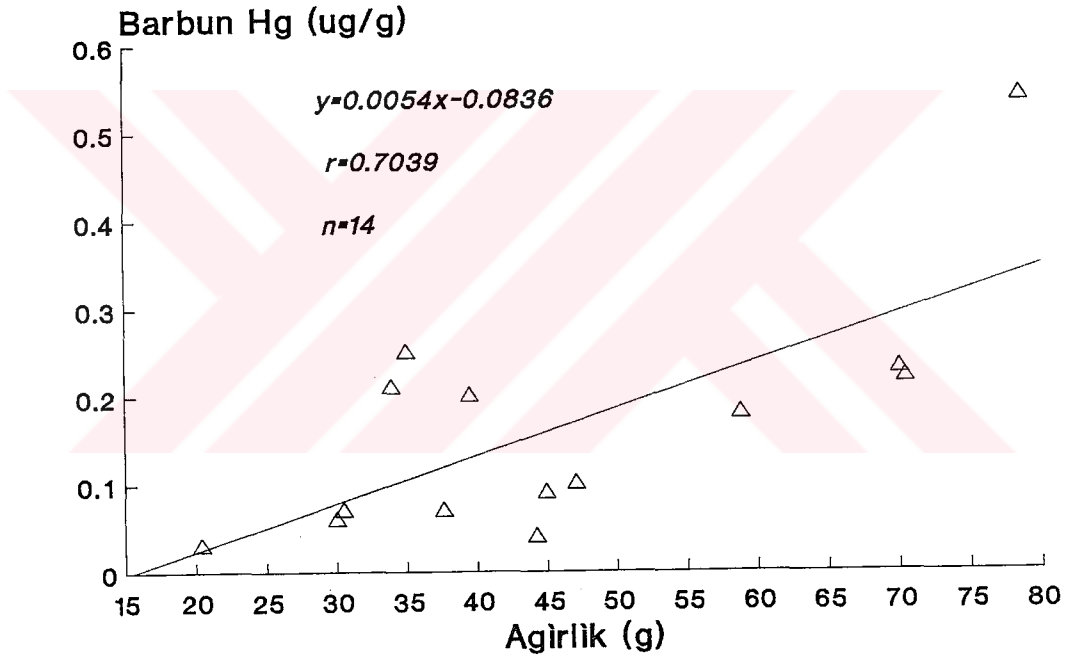


Şekil 5.11 Barbunlarda biriken Hg ile balık boyları arasındaki ilgi

En yüksek konsantrasyon 10 numaralı istasyondan yakalanan balıkta görülmüştür (Tablo 5.10). Bu yüksek konsantrasyonun analizi yapılan barbunlar içinde en uzun (15.8-18 g) ve ağır (62.7-87.3 cm) olanlarına ait olduğu dikkati çekmektedir. Analizi

yapılan barbunlarda saptanan Hg ile boy (Şekil 5.11) ve ağırlıkları (Şekil 5.12) arasında korelasyon olup olmadığı araştırılmıştır. Hg konsantrasyonu ile balık boyu arasında $r=0.6748$ olan, Hg konsantrasyonu ile balık ağırlığı arasında ise $r=0.7039$ olan korelasyonlar bulunmuştur.

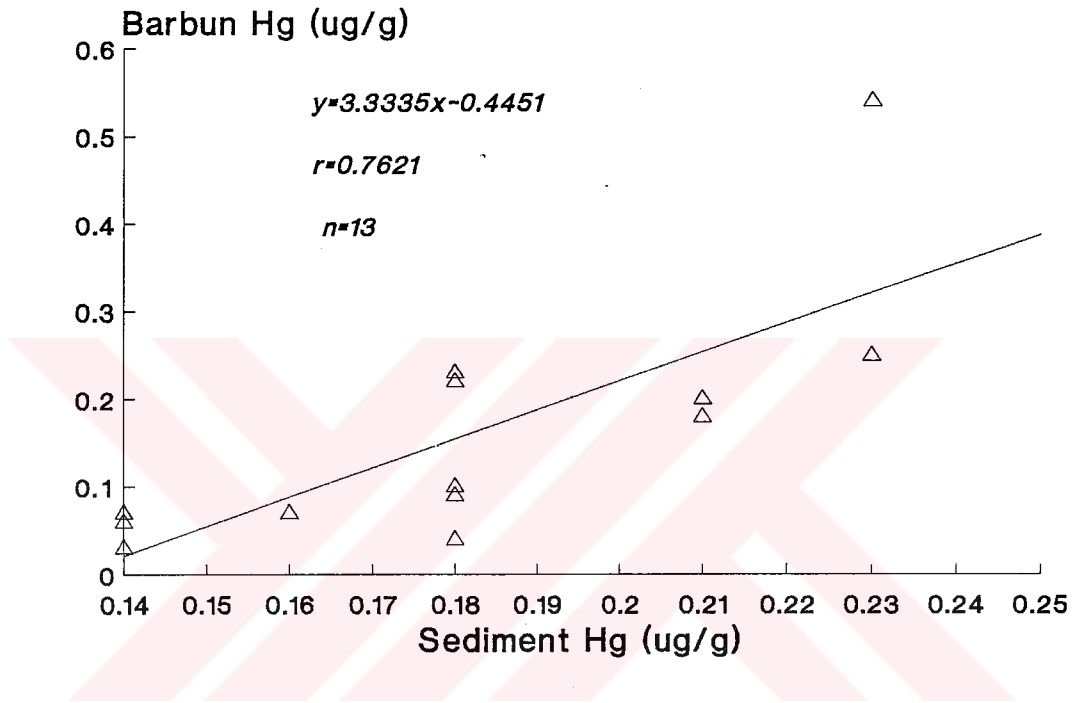
Balık ağırlığı ile Hg konsantrasyonu arasında boy ile olana göre daha iyi bir korelasyon gözlenmiştir.



Şekil 5.12 Barbunlarda biriken Hg ile balıkların ağırlıkları arasındaki ilgi

Ayrıca barbunlardaki Hg konsantrasyonları ile yakalandıkları istasyonların sedimentindeki Hg konsantrasyonları arasında da korelasyon olduğu ($r=0.7621$) saptanmıştır (Şekil 5.13). Balıkların boy ve ağırlıkları arasında bulunan korelasyona göre daha yüksek bir korelasyon, sedimentteki Hg konsantrasyonu ile barbun balıklarındaki Hg konsantrasyonları arasında görülmüştür. Sedimentteki Hg konsantrasyonları ile organizmalarda akümüle olan Hg arasında benzer ilgi Langston

(1985) ve Hornung (1986) tarafından da bulunmuştur. Bakalyaro ve dil, barbun gibi bentik canlılar olmasına rağmen sedimentteki Hg ile Barbunlardaki Hg arasında saptanan korelasyon bu balıklarda bulunamamıştır.

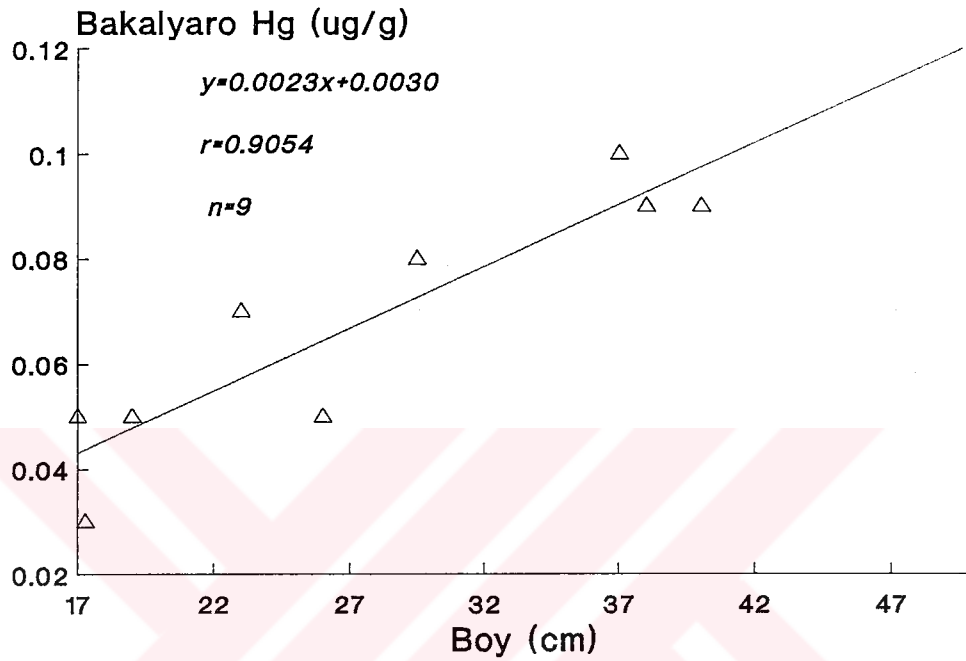


Şekil 5.13 Sedimentte biriken Hg ile Barbunlardaki Hg arasındaki ilgi

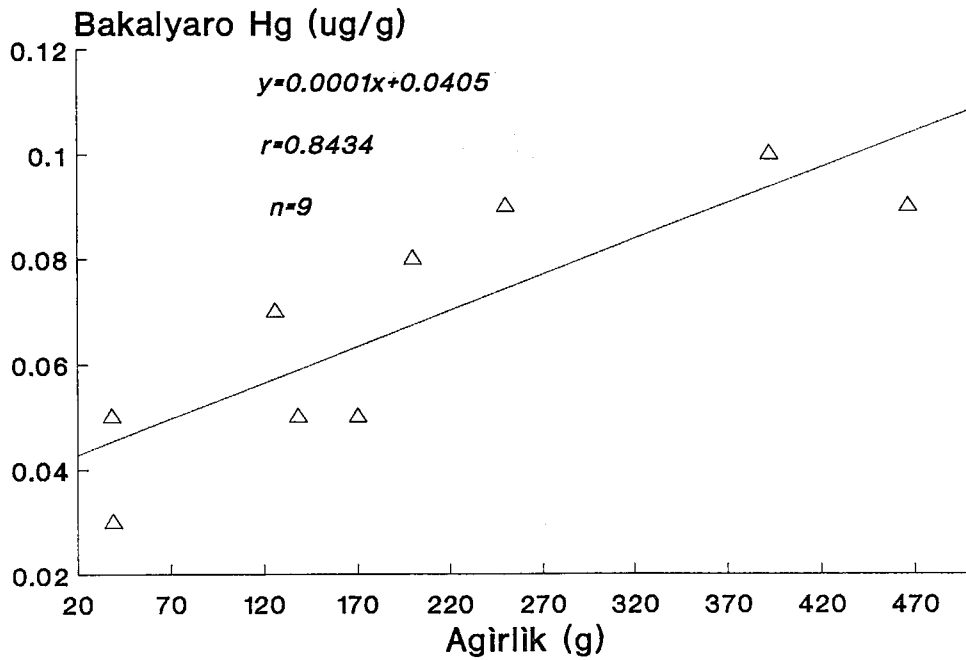
Sardalyalarda yapılan analizler sonunda Hg 0.02-0.03 µg/g aralığında bulunmuştur. Yaz ve kış olmak üzere iki dönem halinde toplanan bakalyaro örneklerinde Hg konsantrasyonları 0.03-0.10 µg/g, yaz ve güz dönemlerinde toplanan dil balıklarında ise 0.01-0.26 µg/g Hg' dır Mezgit ve kaya balıklarından örnek toplanamadığı için ancak ikişer tane örnek analiz edilebilmiştir. Mezgitte Hg konsantrasyonu 0.23-0.83 µg/g, kaya balığında ise 0.13-0.28 µg/g aralığındadır (Tablo 5.11).

Analizi yapılan bakalyarolarda saptanan Hg konsantrasyonları ile bu balıkların boy ve ağırlıkları arasındaki ilgi araştırılmıştır. Bakalyaroların boyu ve Hg konsantrasyonu arasında $r=0.9054$ olan korelasyon katsayısının balıkların ağırlıkları ile Hg

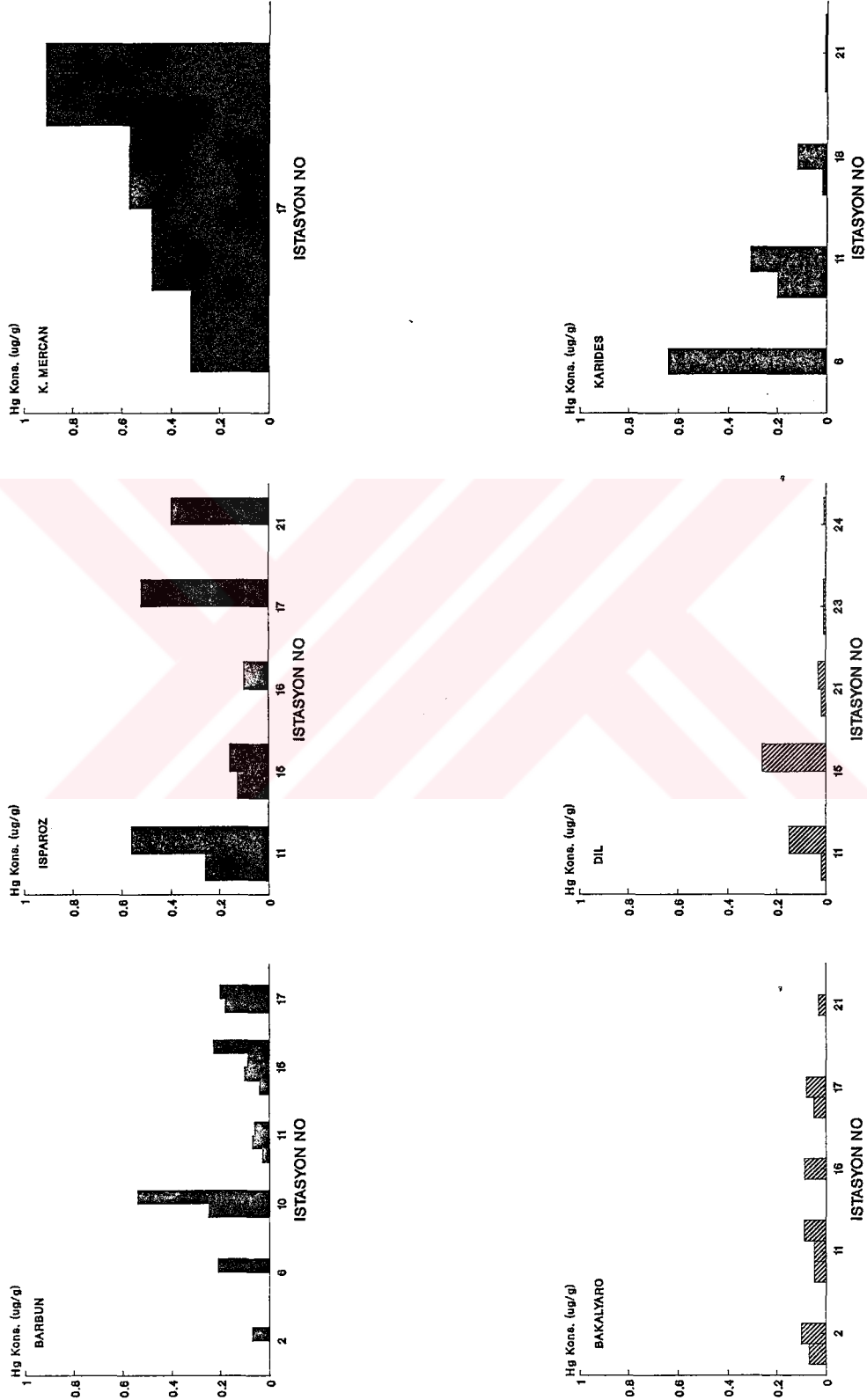
konsantrasyonu arasında $r=0.8434$ olduğu bulunmuştur. Bakalyarolarda boy ve ağırlıkları ile Hg konsantrasyonları arasında saptanan korelasyon katsayıları barbun balığında bulunanlara göre daha yüksektir (Şekil 5.14 ve 5.15).



Şekil 5.14 Bakalyarolarda Hg ile balık boyları arasındaki ilgi



Şekil 5.15 Bakalyarolarda Hg ile balık ağırlıkları arasındaki ilgi



Şekil 5.16 Balıklarda bulunan Hg konsantrasyonları

Tablo 5.12' de isparoz, kırma mercan, kalamar ve karides örneklerinde bulunan Hg sonuçları verilmiştir. Üç dönem halinde toplanan isparozlarda Hg 0.10-0.56 µg/g aralığındadır. Yalnızca kış döneminde toplanabilen mercanlarda Hg konsantrasyonları 0.32-0.91 µg/g, karagözde ise 0.69 µg/g olarak bulunmuştur.

Kalamarda akümüle olan Hg konsantrasyonları 0.14-0.34 µg/g, karideslerde ise çok daha geniş bir aralıkta olup 0.01-0.64 µg/g olarak bulunmuştur.

Balıklarda bulunan konsantrasyonların İzmir Körfez' inde daha önceki yıllarda yapılan çalışmalarla uyum içinde olduğu görülmüştür. Deniz Bilimleri ve Teknolojisi Enstitüsü tarafından proje kapsamında Ege Denizi kıyı istasyonlarından yakalanan barbunlarda Hg 16-229 µg/kg olarak verilmiştir (Medpol II, Final Raporu, 1995).

UNEP/FAO/WHO (1983) tarafından yapılan bir açıklamada Akdeniz bölgesinde yakalanan balıklarda Hg konsantrasyonlarının *Merluccius merluccius* (16 örnek) için 31-258 µg/kg, *Mullus barbatus* (1265 örnek) için 2-7900 µg/kg, *Pagellus erythrinus* (112 örnek) için 53-805 µg/kg (yaş ağırlık) olduğu belirtilmiştir.

Tüm balıklarda yapılan Hg analiz sonuçlarını birbiri arasında kıyaslarsak (Şekil 5.16) yüksek konsantrasyonlar kırma mercan ve isparozda bulunmuştur. Aynı familyadan olan bu balıkların beslenme şekline bakmak gerekir. *Sparidae* olan bu türlerin; karnivor oldukları ve besin olarak aldığı organizmaların bir önceki besin halkasında suyu filtre ederek beslenen türler (kabuklu, küçük kurt ve yumuşakçalar) olduğu için nispeten yüksek konsantrasyonlarda Hg' yı akümüle edebildiklerini düşündürmektedir. Bentik balıklardan olan bakalyaroların dil balıklarına göre nispeten daha düşük konsantrasyonlarda civayı akümüle ettikleri gözlenmiştir. Barbunlarda ise bakalyaro ve dil balıklarına göre daha yüksek Hg konsantrasyonlarına rastlanmıştır. Analizi yapılan bütün balıklarda bulunan Hg konsantrasyonlarında planktonda Hg' da (iç körfezde daha yüksek konsantrasyonlar) olduğu gibi istasyonlar arasında bir farklılık balıkların hareketliliği nedeniyle gözlenememiştir.

Karideslerde bulunan Hg konsantrasyonlarının boy ve ağırlıkla korelasyonları bulunmamıştır. Saptanan Hg konsantrasyonlarında ise istasyonlar arasında bir fark gözlenmemiştir.

İnsanlar, su içindeki besin zincirinin son tüketicileri olan balıkların yenmesi ile metil civa bileşiklerine maruz kalmaktadır. Hg ve özelliklede organik civa bileşiklerinin toksik olmaları nedeniyle balıklarda akümüle olan Hg konsantrasyonlarının seviyesi büyük önem taşımaktadır. Su kolonunda Toplam Hg' nın çok düşük bir yüzdesini (%0.1) alkil civa bileşikleri oluşturmaktadır (Topping & Davies, 1981). Fakat sediment ve balıklarda durum daha farklıdır. Wilken (1991) Hamburg Liman sedimentlerinde toplam Hg' nın %2-8' inin metil Hg olarak bulunduğunu belirtmiştir. Sediment ve planktonda toplam Hg' nın az bir kısmı metil civadır ve balıktakinden daha düşük değerlerdedir. Balıklarda ise toplam Hg' nın en büyük (bazen tamamının) yüzdesinin monometil Hg olduğu çoğu araştırmacılar tarafından gösterilmiştir (Knauer & Martin, 1972; Gardner, Kendall, Odum, Windom & Stephens, 1978; Windom & Kendall, 1979; Clarkson, 1984; Mikac, Picer, Stegnar & Tusek-Znidaric, 1985; Riisgard & Famme, 1986).

BÖLÜM ALTI

SONUÇLAR

Bu çalışma kapsamında İzmir Körfezi'nden toplanmış olan bütün örnek tiplerinde civa seviyelerinin ne olduğu, körfezdeki Hg kaynaklarının nerelerde ve ne oranlarda etkili olduğu araştırılmıştır.

Deniz suyundaki Hg ölçümleri 5-43 ng/l , partikül maddedeki Hg ise kış döneminde 1.24-5.76 µg/g, yazın ise 0.14-2.48 µg/g olarak olduğu bulunmuştur. Kış döneminde bulunan yüksek değerler bu mevsimde yağan yağmurlar ve drenaj suları ile civanın daha çok taşınmasından kaynaklanmaktadır.

Deniz suyunda ortalama olarak 10 ng/l düzeyinde olan Hg; sediment, partikül madde, plankton ve organizmalarda daha yüksek konsantrasyonlarda (µg/g) akümüle olmaktadır. İzmir Körfezi'nde Hg analizi yapılan bütün örnek tiplerinde Hg' nin derişme faktörünün kırma mercanlarda en yüksek olduğu bulunmuştur (Tablo 6.1). Bunu daha sonra sırası ile karides, sediment, plankton, isparoz ve barbun izlemektedir. Suyu göre planktonda Hg' nin derişim faktörü 12000-59000 aralığındadır. Körfez sedimentlerinde Hg' nin suya göre derişim faktörünün 4000-63000 aralığında olduğu ve planktondaki Hg' ya benzer bir akümülyasyon oranı gösterdiği görülmüştür. Sediment Hg ile plankton Hg konsantrasyonları arasında iyi bir korelasyon saptanmıştır. Plankton pelletlerinin direk sedimente çökeldiği ve sediment oluşumuna katkıda bulundukları bilinmektedir.

Analizi yapılan bütün balıklarda Hg' nın derişme faktörü yaş ağırlıkta olmasına rağmen 1000-91000 olup planktona göre daha geniş bir skalada ve nispeten yüksektir. Besin zinciri içinde balıkların planktona göre daha üst seviyelerde olduğunu gözönüne alırsak yüksek olması beklenmelidir. Barbun, bakalyaro ve kırma mercanlarda Hg konsantrasyonları ile bu balıkların boy ve ağırlıkları arasında pozitif korelasyonlar olduğu gözlenmiştir. Yalnızca barbunlara özgü olmak üzere Hg konsantrasyonları ile bu barbunların yakalandığı istasyonun sedimentindeki Hg arasında planktonda olduğu gibi bir korelasyon bulunmuştur.

Tablo 6.1 Analiz yapılan Örnek Tiplerinde Hg'nın derişme faktörleri

Örnek Tipi	Konsantrasyon Hg ($\mu\text{g/kg}$)	Derişim Faktörü
<u>Su</u>	10×10^{-3}	
<u>Plankton</u>	(120-590)	$(12-59) \times 10^3$
<u>Sardalya</u>	(20-30)	$(2-3) \times 10^3$
<u>Barbun</u>	(40-540)	$(4-54) \times 10^3$
<u>Bakalyaro</u>	(30-100)	$(3-10) \times 10^3$
<u>Dil</u>	(10-260)	$(1-26) \times 10^3$
<u>İsparoz</u>	(100-560)	$(10-56) \times 10^3$
<u>Mercan</u>	(320-910)	$(32-91) \times 10^3$
<u>Kalamar</u>	(140-340)	$(14-34) \times 10^3$
<u>Karides</u>	(10-640)	$(1-64) \times 10^3$
<u>Sediment</u>	(40-630)	$(4-63) \times 10^3$

İzmir Körfezi' ne tahmini 364.000 m^3 evsel ve 118.000 m^3 endüstriyel olmak üzere günde toplam 482.000 m^3 atık su deşarj edilmektedir (MAP, No. 72, 1993).

Tablo 6.2' de İzmir Körfezi' ndeki Bostanlı, Melez ve Gediz Nehri' nden iki dönem halinde yapılan partikül madde Hg analizlerinden ortalama alınarak hesaplanmış partikül madde Hg yükleri verilmiştir. Körfeze esas Hg girdisinin Dış

Körfeze Gediz nehri ile olduğu görülmüştür. Gediz Nehri 180000 km²'lik alanı tarayarak gelen 400 km uzunluğunda bir nehirdir. Bu çok geniş havza alanındaki tarım faaliyetlerinin yanısıra yağmur ve drenaj sularını ve genellikle hiçbir arıtma yapılmadan deşarj edilen evsel ve endüstriyel atıksuları toplayıp dış körfeze getirmektedir. Bu arada şimdilerde yasaklanmış olmasına rağmen metil civa nitril, metil civa asetat, metil disiyanamid, etil civa klorür, fenil civa klorür ve fenil civa asetat gibi bazı organo civaların herbisit, fungisit, pestisit ve slimisit olarak uzun yıllar kullanıldığını unutmamalıyız.

Tablo 6.2 İzmir Körfezi' ne Gediz, Melez ve Bostanlı deresi ile taşınan partikül madde Hg yükleri

Kaynak Adı	Kaynak Tipi	Ortalama Debi (**) (m ³ /yıl)	Havza Alanı (**) (m ²)	Ortalama Hg Yükü(*) (kg/yıl)
Bostanlı	Dere	9.68x10 ⁶	36.5x10 ⁶	0.182
Melez	Dere	29.98x10 ⁶	123.4x10 ⁶	1.8
Gediz	Nehir	2.33x10 ⁹	180000x10 ⁶	90

(*: Bu çalışma)

(** ÇED Raporu, 1990)

Dış körfezdeki kirlетici kaynaklardan bir diğerinin ise Karaburun' daki kapatılmış eski maden yatakları olduğu gözlenmiştir. Madencilik faaliyetleri çoktan durdurulmuş olmasına rağmen Partikül madde, Plankton ve Sedimentteki etkisi yinede hissedilmektedir. Etki sediment ve planktonda daha fazla etkili olmaktadır.

Uzun Ada' nın güneydoğusunda Dökü sahasındaki bölgede partikül madde, sediment ve planktondaki Hg konsantrasyonlarının daha yüksek olduğu görülmüştür. Bakteriyel araçlar tarafından yardım edilen sedimanter diyajenetik proseslerin sedimentteki Hg' yı yeniden döngüye soktukları çeşitli araştırmalarla belirlenmiştir (Fitzgerald & Clarkson, 1991). Burada gözlenen bölgeye göre daha yüksek olan Hg

konsantrasyonları İç Körfezden taranarak buraya atılan sedimentteki Hg' nın yeniden döngüye girdiğini göstermektedir. İç körfezde ise su, plankton ve sedimentte yüksek Hg değerleri gözlenmiştir (Şekil 6.1). Yüzey sedimentlerinde bulunan Hg konsantrasyonlarından sedimentte İç Körfezde gözlenen Hg kirliliğinin Orta Körfeze taşınmadığı görülmüştür. Aksu, Yaşar ve Uslu' da (1996) İzmir Körfezi yüzey sedimentlerinde yapmış oldukları metal analizlerinde aynı sonucu bulmuşlardır.

İzmir Körfezi' nde su, partikül madde, sediment, plankton ve organizmalarda bulunan civa konsantrasyonlarının istatistiksel analizi Tablo 6.3' de verilmiştir.

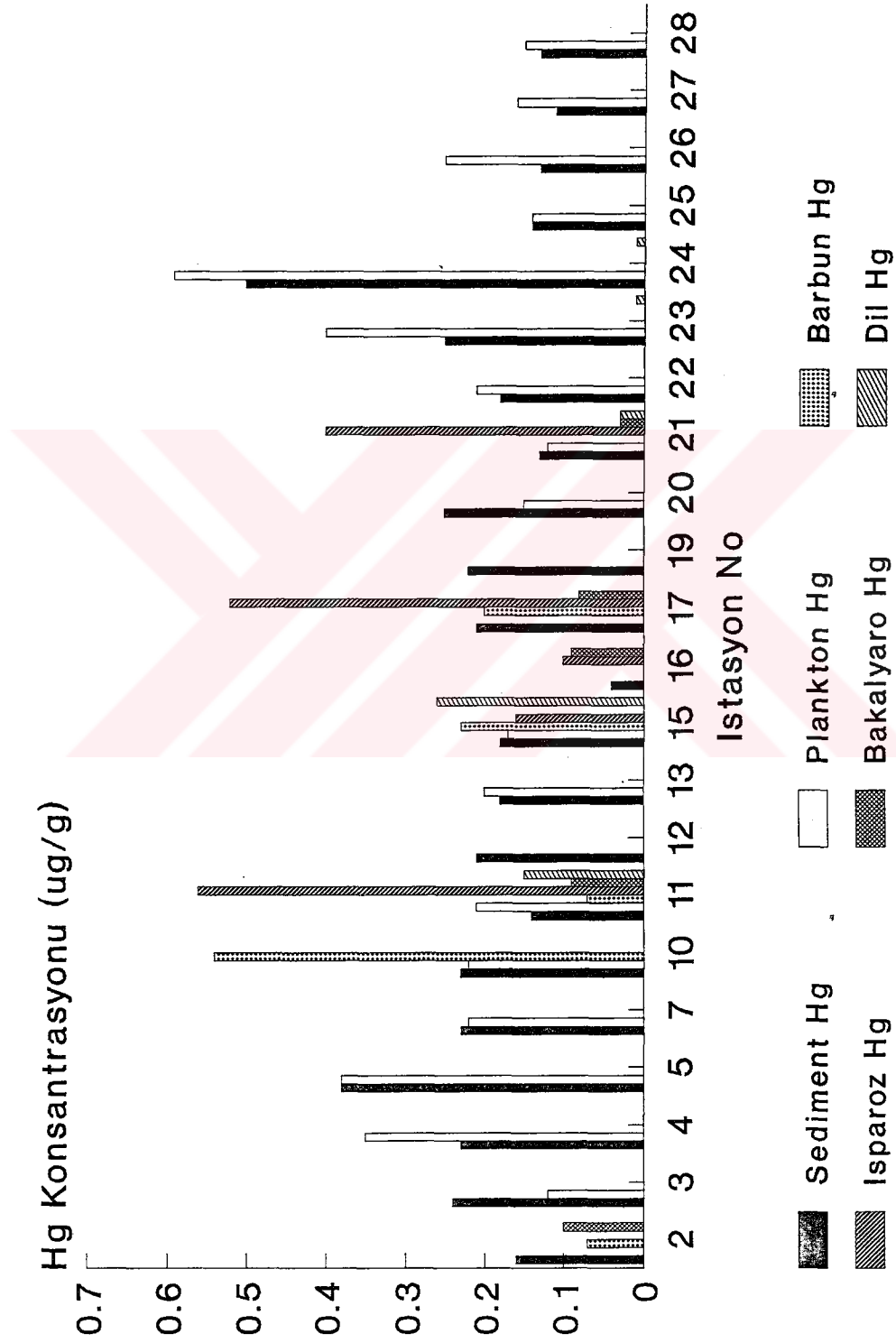
Tablo 6.3 İzmir Körfezinde örnek tiplerinde saptanan Hg konsantrasyonlarının istatistik analizi.

Örnek Tipi	N	Min.	Max.	Ort.	S _x	C _x
Su (ng/l)	14	5	20	11	11	3.54
Par. Mad (Yüzey) (Kış)*	14	1.24	5.76	3.18	2.49	1.34
Par. Mad (Dip) (Kış) *	8	1.31	5.71	3.35	2.94	1.41
Par. Mad (Yüzey) (Yaz)*	28	0.14	2.48	1.09	1.04	0.55
Par. Mad (Dip) (Yaz)*	27	0.15	2.61	0.88	0.69	0.60
Sediment *	23	0.04	0.63	0.22	0.21	0.13
Plankton *	17	0.12	0.59	0.24	0.21	0.12
Barbun *	14	0.03	0.54	0.16	0.14	0.12
Bakalyaro *	9	0.03	0.10	0.07	0.07	0.02
Dil *	8	0.01	0.26	0.06	0.02	0.08
Karides *	8	0.01	0.64	0.16	0.07	0.20
İsparoz *	7	0.10	0.56	0.30	0.26	0.17
Mercan *	4	0.32	0.91	0.57	0.52	0.21

S_x: Median

C_x: Standart Sapma

* : (µg/g)



Şekil 6.1 İstasyonlara göre su, sediment, plankton ve balıklardaki Hg dağılımı

Tablo 6.4 Akdeniz ülkelerinde tüketilen balıklarda insan sağlığı açısından izin verilen maksimum Hg konsantrasyonları (MAP, No.18, 1987)

Ülke Adı	Uygulama Yılı	İzin verilen maks. Hg kons. (µg/g)
İtalya	1971	0.70
İspanya	1973	0.50
Yunanistan	1974	0.70
Fransa	1976	0.50-0.70 (Tuna ve kılıç balığı için)
İsrail	1979	1.0
Malta	1983	0.50-0.70 (Tuna ve benzeri balıklar)
Kıbrıs	1983	0.50

Tablo 6.4' de Akdeniz ülkelerinde tüketilen balıklarda insan sağlığı açısından izin verilen maksimum Hg konsantrasyonları verilmiştir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından izin verilen maksimum Hg konsantrasyonu da 0.50 µg/g 'dır. Yapılan analizlerde; barbunda 14 analizde 1 kez, isparozda 7 analizde 2 kez, kırma mercanda 4 analizde 2 kez, karideste ise 8 analizde 1 kez olmak üzere tolere edilebilir maksimum Hg olan 0.50 µg/g' dan yüksek değerler bulunmuştur.

FAO/WHO Joint Expert Committee on Food Additives (JECFA) tarafından 70 kg ağırlığında olan bir insanın yiyecek yolu ile (insanların balıkları yemesi ile) vücuduna alınan Hg miktarının haftada 0.3 mg' ı aşmaması gerektiği belirtilmiştir (Provisional Tolerable Weekly Intake, PTWI) (Capelli, Minganti, & De Pellegrini, 1991). 300 gram ağırlığında (porsiyon olarak) olan bir balıktaki Hg konsantrasyonunun 0.50 µg/g olduğunu varsayarsak bunun tüketilmesi ile insan vücuduna bir kerede 0.15 mg Hg alınmaktadır. Tolere edilebilir miktarı düşündüğümüzde ise 0.50 µg/g Hg içeren balıkların haftada iki defadan fazla yenilmesi insanları risk altında bırakabilmektedir. Civa metil civa halinde ise haftada 0.2 mg' ı aşılması gerektiği de ayrıca belirtilmiştir (FAO/WHO Joint Expert Committee on Food Additives, JECFA).

Bütün bunları gözönüne alarak besin zincirinin son tüketicileri olan insanlar tarafından tüketilen balıkların sonunda insan sağlığını tehdit ettiği için sürekli kontrolleri yapılmalı ve belirli yaptırımlar sağlanmalıdır.

Elde edilen sonuçlar, özellikle kıyılara ve yerleşim bölgelerine yakın olan küçük koy ve körfezlerde, balıkçılık yapılan bölgelerde tüketilen bütün balıklarda Hg seviyelerinin insan sağlığı açısından sıklıkla araştırılması gerektiğini göstermiştir. Ayrıca Türkiye kendi denizlerinde yakalanan ve yetiştirilen balıklar için maksimum bir Hg konsantrasyonu belirlemelidir.

Körfeze gelen evsel atık sularda Hg yok denecek kadar az olmasına rağmen büyük çoğunluğu endüstriyel atık sularla olmaktadır. Civanın sanayide kullanılması tümüyle yasaklanamayacağına göre civa içeren endüstri ve sanayi atık sularının arıtma yapmadan, hiçbir işlem yapılmadan körfeze ulaşması biran önce önlenmelidir.

KAYNAKLAR

- Aksu, A. E., & Piper, D. J. M. (1983). Progradation of the late Quaternary Gediz Delta, Turkey. Marine Geology, 54, 1-25.
- Aksu, A. E., Yaşar, D., & Uslu, O. (1996). Pollution in İzmir Bay, Western Turkey. Turkish Journal of Engineering & Environmental Science, (in press).
- Akyarlı, A., Arısoy, Y., & Er, T. (1988). Current and sea level measurements performed in the İzmir Bay. Proceedings of the Environmental Science and Technology Conference, Environment 1988, Vol.1, 1-12.
- Arnoux, A., Tatossian, J., & Diana, J. (1983). Bilan de la pollution mercurielle totale dans les sediments en bordure et au large de la region Marseillaise. Journ. Etud. Polut. CIESM, 6, 1982, 385-394
- Bache, C. A., Guteman, W. H., & Lisk, D. J. (1971). Residues of total mercury and methylmercuric salts in lake trout as a function of age. Science, 172, 951-952.
- Baldi, F., & Bargagli, R. (1982). Chemical leaching and specific surface measurements of marine sediments in the evaluation of mercury contamination near cinnabar deposits. Mar. Environ. Res., 6, 69-82.
- Berlin, M. (1963). On estimating threshold limits for mercury in biological material. Acta. Med. Scand., 173, suppl.396.

Bernhard, M. (1976). Manual methods in the aquatic environment (part 3). Sampling and analyses of biological material. FAO Fisheries Technical Paper. No: 158.

Bernhard, M., & Renzoni, A. (1977). Mercury concentration in Mediterranean marine organisms and their environment: natural or anthropogenic origin. Thalassia Jugoslavica, 13, 265-300.

Brooks, R. R., & Rumsey, D. (1974). Heavy metals in some New Zealand commercial sea fishes. N. Z. J. Mar. Freshwater Res., 8, 155-156.

Brown, J. R., & Chow, L. Y. (1977). Heavy metal concentrations in Ontario fish. Bull. Environ. Cont. Toxicol., 17, 190-195.

Capelli, R., Minganti, V., & De Pellegrini, R. (1991). Determination of mercury (total and organic) and selenium in seafood from the Ligurian Sea for the study of the correlation Hg total/ Hg organic/ Se. In: Final Reports on Research projects dealing with mercury, toxicity and analytical techniques. MAP Technical Reports Series, No, 51, UNEP; Atina

Choi, B. H., Lapham, L. W., Amin-Zaki, L., & Saleem, T. (1978). Abnormal neuronal migration, deranged cerebral cortical organization and diffuse white matter astrocytosis of human fetal brain A major effect of methylmercury poisoning utero. J. Neuropathol. Exp. Neurol. 37, 719-733.

Clarkson, T. W. (1984). Mercury. In: Changing metal cycles and human health, (Ed, Nriagu, J. O. Berlin, Springer Verlag, Dahlem workshop Reports, Life Sciences research Report, Vol.28.

Clarkson, T. W. (1987). Metal toxicity in the central nervous system. Environ. Health Perspect 75, 59-64

Compeau, G. C., & Bartha, R. (1987). Effect of salinity on mercury-methylating activity of sulfate-reducing bacteria in estuarine sediments. Appl. Environ. Microbiol. 53, 261-265.

ÇED. (1990). İzmir Limanı ve yanaşma kanalı tarama malzemesinin dökü alanlarındaki çevresel etki değerlendirme raporu. İzmir.

DBTE. (1988). İzmir Körfezi deniz araştırmaları projesi, 1988 yılı araştırmaları raporu, 141 p.

DBTE. (1990). Ulusal deniz ölçme izleme programı Ege Denizi ölçme izleme alt projesi, Sonuç Raporu, 91 p.

DBTE. (1995). Medpol II uzun süreli deniz kirliliği ölçüm ve izleme projesi, Ege Denizi çalışması, Final raporu, 65 p.

Duman, M., Avcı, M., Duman, Ş., Demirkurt, E., & Düzbastılar, M. K. (1997). Sediment transport direction derived from grain size statistics; An example from the İzmir Bay. In: Marine Research in the İzmir Bay, Workshop Abstracts, Dokuz Eylül Üniversitesi, Institute of Marine Sciences and Technology, İzmir

Dyrssen, D., & Wedborg, M. (1980). Major and minor elements. In: Biogeochemistry of Estuaries (E. Olausson & I. Cato, Eds), John Wiley and Sons, New York, 1980, 71-119

Fitzgerald, W. F., & Lyons, W. B. (1973). Organic mercury compounds in coastal waters Nature, 242, London, 452-453.

Fitzgerald, W. F. (1976). Mercury studies of seawater and rain: geochemical flux implications In: (H.L. Windom and R.A. Duce, Eds) Marine Pollution Transfer. D.C. Heath and Company, Lexington, MA, 121-134

- Fitzgerald, W. F., & Gill, G. A. (1979). Subnanogram determination of mercury by two-stage gold amalgamation and gas phase detection applied to atmospheric analysis Analytical Chemistry, Vol.51, 1714-1720
- Fitzgerald, W. F. (1986). Cycling of mercury between the atmosphere and oceans. In: The role of air sea exchange in geochemical cycling (P. Buat-Menard, Ed), NATO Advanced Science Series Reidel Publishing Co, Dordrecht, The Netherlands, 363-408.
- Fitzgerald, W. F., & Clarkson T.W.(1991). Mercury and monomethylmercury: Present and future concerns, Environmental Health Perspectives, Vol. 96, 159-166.
- Fowler, S. W. (1985). Monitoring of the content of metallic trace elements in pelagic organisms in open regions of the Mediterranean Sea. In: Kompleksn. Global' ny Monit. Mirovoga Okeana. Tr. Mezhdunar. Simp. Ist, Vol. 2, 347-68.
- Förstner, U., & Wittmann, G. T. W. (1983). Metal pollution in the aquatic environment. Berlin, Springer Verlag
- Gardner, W. S., Kendall, D. R., Odum, R. R., Windom, H. L., & Stephens, J. A. (1978). The distribution of methylmercury in a contaminated salt marsh ecosystem. Envir. Pollut, 15, 243-251.
- Garrels, R., Mackenzie F., & Hunt C. (1975). Chemical cycles and the global environment Assessing Human Influences. W. Kaufman, Los Altos, CA.
- Gill. G. A. (1980). On the geochemistry of mercury in Long Island Sound: an analytical and field study. Msc. Thesis, Universty of Connecticut, 199 p.

- Gill, G. A., & Fitzgerald W. F. (1985). Mercury sampling of ocean waters at the picomolar level. Deep Sea Research, Vol. 32, No.3287-295.
- Gill, G. A., & Fitzgerald W. F. (1987). Mercury in surface waters of the open ocean. Global Biogeochem. Cycles, 1, 199-212
- Gill, G. A., & Fitzgerald W. F.(1988). Vertikal mercury distributions in the oceans Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol 52, 1719-1728.
- Giordano, R., Musmeci L., Çarallı, L., Vernillo, I., Chirico, M., Piccioni, A., & Costantini, S. (1992).Total contents and sequential extractions of mercury, cadmium and lead in coastal sediments. Marine Pollution Bulletin, Vol 24, No: 7, 350-357
- Grimanis, A. P., Zafiropolis, Vassilaki Grimanis, M., & Griggs, C. B. (1977). Pollution studies in sediments from the upper Saronikos Gulf, Greece. Radioanal. Chem, 27, 761-769.
- Grimanis, A. P., Zafiropolis, C., Papodopoulou, C., & Vassilaki Grimanis, M. (1981). Trace elements in the flesh of different fish species from three gulfs of Greece. Journ. Etud. Poll. CIESM, 5, 407-412
- Hach Publication.(1988). Procedures for water and wastewater analysis, Hach Pub, 391p
- Hardisty, M. W., Huggins, R. J., Kartar, S., & Sainsbury, M. (1974a). Ecological implications of heavy metal in fish from the Severn Estuary. Mar. Pollut. Bull, 5, 12-15.
- Hardisty, M. W., Kartar, S., & Sainsbury, M. (1974b). Dietary habits and heavy metal concentrations in fish from the Severn Estuary and Bristol Channel. Mar. Pollut. Bull, 5, 61-63.

- Hasselrot, T.B., & Göthberg, A. (1974). The ways of transport of mercury to fish. Proc. Int. Conf. Persist. Chem. Aquatic Ecosyst. Ottawa III, 37-43.
- Hornung, H.(1986).Assessment of mercury pollution in coastal marine sediments and in benthic organisms. In Papers presented at the FAO /UNEP/ WHO /IOC /IAEA Meeting of the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. FAO fish Rep, 325.
- Hurley, J. P., Watras, C. J., & Bloom, N. S. (1991). Mercury cycling in a northern Wisconsin seepage Lake:The role of particulate matter in vertikal transport.Water,Air and Soil Pollution,56, 543-551.
- Jernelöv, A. (1984). Ecological and human health effects of mercury. In: Meeting on the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. FAO Fisheries Report, No.325, 111-115.
- Keckes, S., Miettinen, J. K. (1980). Mercury as a marine pollutant. Marine Chemistry, 9, 276-286
- Kim, J. P., & Fitzgerald, W. F. (1986). Sea-air partitioning of mercury in the equatorial Pacific Ocean. Science, 231, 1131-1133.
- Knauer, G. A., & Martin, J. H. (1972). Mercury in a marine pelagic food chain. Limnol. Oceanogr. 17, 868-876.
- Kosta, L., Raunik, V., Byrne, A. R., Stirn, J., Dermelj, M., & Stegnar, P. (1978). Some trace elements in the waters, marine organisms and sediments of the Adriatic by neutron activation analysis. J. Radioanal. Chem. 44, 317-332.

- Küçüksezgin, F., & Balcı, A. (1994). Heavy metal concentrations in selected organisms from İzmir Bay, Turkey. Marine Pollution Bulletin, Vol.28, No.5, 333-335
- Langston, W. J. (1985). The use of organisms and sediments as indicators of environmental contamination with special reference to mercury in the Mersey estuary. In: Heavy metals in the environment, Vol. 1, (Lekkas, T. D, Ed).
- Lantazy, R., & Mackenzie, F. (1979). Atmospheric trace metals: global cycles and assesment of man's impact. Geochim. Cosmochim. Acta. 43, 511-527
- Lerman A. (1978). Geochemical Process: Water and sediment Environment. John Wiley and sons, New York.
- Lindqvist, O., & Rodhe, H. (1985). Atmospheric mercury a review. Tellus, 337 B, 136-159.
- Mackay, N. J., Kazacos, M. N., Williams, R. J., & Leedow, M. I. (1975). Selenium and heavy metals in Black Marlin. Mar. Pollut. Bull. 6, 57-61.
- Mantoura, R. F. C., Dickson, A., & Riley J. P. (1978). The complexation of metals with humic materials in natural waters. Estuar. Cstl. Mar. Sci. 6, 342-408
- MAP: (1987). Assessment of the state of mercury pollution of the Mediterranean Sea by mercury and mercury compounds. Technical Reports Series, No. 18, UNEP, Atina.
- MAP. (1993). Costs and benefits of measures for the reduction of degradation of the environment from land-based sources of pollution in coastal areas. A. Case study of the bay of İzmir (Balkaş, T.I., & Juhasz, F). B. Case study of the island of Rhodes (Constantinides, G). Technical Reports Series. No.72, UNEP; Atina.

- Matsunaga, K. (1975). Concentrationn of mercury by three species of fish from Japanese Rivers. *Nature*, 257, 49-50.
- Mason, R P., & Fitzgerald, W.F.(1991). Mercury speciation in open ocean waters. Water, Air and Soil Pollution, 56, 779-789.
- Mason, R: P., Fitzgerald, W. F., Hurley, J., Hanson, A. K., Donaghay, P. L., Sieburth, J. M..(1993). Mercury biogeochemical cycling in a stratified estuary. Limnol. Oceanogr. 38, (6), 1227-1241
- Mikac, N., Picer, M., Stagnar, P., & Tusek-Znidaric, M. (1985). Mercury distribution in polluted marina area, ratio of total mercury, methylmercury and selenium in sediment, mussels and fishes. Water Res. 19, 1387-1392.
- Müezzinoğlu, A., & Şengül, F. (1987). İzmir Körfezinde ve körfeze dökülen akarsularda krom, kadmiyum ve civa kirlenmesi. Araştırma Raporları, DEÜ. Müh. Mim. Fak, İzmir.
- National Academy of Sciences. (1978). An assesment of mercury in the environment NAS, Washington, DC.
- Nelson, A., & Donkin, P. (1985). Process of bioaccumulation the importance of chemical speciation. Marine Pollution Bulletin, Vol, 16, No: 4, 164-169.
- Nisimura, H. (1974). Hg in fish and sediments in Tokuyama Bay. Univ. Tokyo. Cit. Buffa (1976).
- Nissenbaum, A.(1972). Distribution of several metals in chemical fractions of sediment core from the sea of Okhotsk. Isr. J. Earth Sci. 21, 143-154.

- Nriagu, J. D., & Pacyna, J. M. (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. Nature, 333, 134-139.
- Olafsson, J., (1978). Report of the ICES International Intercalibration of Mercury in seawater Marine Chemistry, 6, 87-95.
- Parlak, H., & Demirkurt, E. (1990). Levels of heavy metals in two demersal fishes, *Arnoglossus laterna* (Risso, 1810) and *Buglossidium luteum* (Walbaum, 1792) in İzmir Bay. Rapp. Comm Int. Mer. Medit, 32, 1.
- Riisgård, H. V., & Famme, P. (1986). Accumulation of inorganic and organic mercury in shrimp, *Crangon crangon*. Mar. Pollut. Bull, 17, 255-257.
- Sakai, H., Ichihashi, H., Suganuma, H., & Tatsukawa, R. (1995). Heavy metal monitoring in sea turtles using eggs. Marine Pollution Bulletin, Vol. 30, No: 5, 347-353.
- Salihoğlu, I., & Yemenicioğlu, S. (1984). Chemical and biological distribution of mercury in the North Levantine. In: Meeting on the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean FAO Fisheries Report, No.325, 140-149.
- Scott, D. M. (1974). Mercury concentration of white muscle in relation to age, growth and condition in four species of fishes from Clay Lake, Ontario. J. Fish. Res. Board. Can, 31, 1723-1729
- Simkiss, K. (1983). Lipid solubility of heavy metals in saline solutions, J. Mar. Biol. Ass, 63, 1-7
- Skei, J.M., Saunders, M., & Price, N.B. (1976). Mercury in plankton from a polluted Norwegian fjord. Mar. Pollut. Bull, 7, 34-36.

- Slemr, F., Seiler, W., & Schuster, G. (1981). Latitudinal distribution of mercury over the Atlantic Ocean. J. Geophys. Res. 86, 1159-1166.
- Slemr, F., Schuster, G., & Seiler, W. (1985). Distribution, speciation and budget of atmospheric mercury. J. Atmos. Chem. 3, 407-434.
- Topping, G., & Davies, I. M. (1981). Methylmercury production in the marine water column Nature, 290, 243-244
- UNEP /FAO /WHO. (1983). Assessment of the present state of pollution by mercury in the Mediterranean Sea and proposed control measures. UNEP/WG, 91/5 (Medpol-Phase II) 49 p.
- Uthe, J. F., Atton, F. M., & Royer, L. M. (1973). Uptake of mercury by caged rainbow trout (*Salmo gairdneri*) in the South Saskatchewan River. J. Fish. Res. Board Can. 30, 643-650.
- Watson, W. D. (1979). Economic considerations in controlling mercury pollution. In The biogeochemistry of mercury in the environment (J. O. Nriagu, Ed) Elsevier-North Holland, Amsterdam, 42-77.
- WHO. (1976). Environmental Health Criteria 1: Mercury Health Organization, Geneva.
- Wilken, R.D., & Weilert, K. (1986). Quecksilbermaxima im Schwebstoff der Elbe. Dt. Gewässerk. Mitt. 1, 19-20.
- Wilken, R.D., & Hintelman, H. (1991). Mercury and methylmercury in sediments and suspended particles from the river Elbe, North Germany. Water, Air and Soil Pollution, 56, 427-437.

- Windom, H. L., & Kendall, D. R. (1979). Accumulation and biotransformation of mercury in coastal and marine biota. In: The biogeochemistry of mercury in the environment.(Ed, Nriagu, J. O.) Elsevier/ North- Holland Biomedical Press, Amsterdam, 303-323.
- Wollast, R., Billen, F., & Mackenzie F. T. (1975). Behavior of mercury in natural systems and its global cycle. In: Ecological Toxicology Research, Nato Science Committee Conference on Ecotoxicology (A. D. Mc Intyre & C. F. Mills, Eds), Plenum Press, New York.
- Wood, J. M. (1974). Biological cycles for toxic elements in the environment. Science, 183, 1049-1052
- Zafiroopoulos, D., & Grimanis, A. P. (1977). Trace elements in *acartia clausi* from Elefsis Bay of the upper Saronikos Gulf, Greece. Mar. Pollut. Bull, 8, 79-81.