T.C.

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ

DENİZ BİLİMLERİ ve İŞLETMECİLİĞİ ENSTİTÜSÜ

ANTİFOULİNG BİOSİDLERDEN ORGANOKALAY VE PESTİSİT BİLEŞİKLERİNİN SAMSUN LİMANİÇİ GÜNCEL SEDİMENTİNDE GC – MSMS/Q-TOF TEKNİKLERİYLE DEĞERLENDİRİLMESİ

DOKTORA TEZİ

M.Sc. Kartal ÇETİNTÜRK

Fiziksel Oşinografi ve Deniz Biyolojisi Ana Bilim Dalı

Danışman

Prof. Dr. V. Selma ÜNLÜ

Ocak, 2021

T.C.

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ

DENİZ BİLİMLERİ ve İŞLETMECİLİĞİ ENSTİTÜSÜ

KARTAL ÇETİNTÜRK tarafından hazırlanmış ve sunulmuş "ANTİFOULİNG BİOSİDLERDEN ORGANOKALAY VE PESTİSİT BİLEŞİKLERİNİN SAMSUN LİMANİÇİ GÜNCEL SEDİMENTİNDE GC – MSMS/Q-TOF TEKNİKLERİYLE DEĞERLENDİRİLMESİ" başlıklı tez FİZİKSEL OŞİNOGRAFİ VE DENİZ BİYOLOJİSİ Ana Bilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. V. Selma ÜNLÜ

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Tez Savunma Tarihi :

ETİK BEYAN

İstanbul Üniversitesi Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü Tez Yazım Kılavuzu kurallarına uygun olarak hazırladığım " ANTİFOULİNG BİOSİDLERDEN ORGANOKALAY VE PESTİSİT BİLEŞİKLERİNİN SAMSUN LİMANİÇİ GÜNCEL SEDİMENTİNDE GC – MSMS/Q-TOF TEKNİKLERİYLE DEĞERLENDİRİLMESİ" başlıklı DOKTORA tez çalışmasında bilimsel etik ve akademik kurallara riayet ettiğimi;

- Çalışma konusunun özgün olduğunu,
- Tez içinde sunduğum tüm veri ve belgeleri bilimsel etik ve ahlak kuralları çerçevesinde elde ettiğimi,
- Çalışmanın bulgularında tahrifat yapmadığımı ve yanlı davranmadığımı,
- Tez kapsamında yararlandığım tüm eserlere ve doğrudan veya dolaylı olarak kullandığım her alıntıya atıfta bulunduğumu,
- Yararlandığım tüm eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu,
- Kullandığım veri ve belgelerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Patent ve telif haklarını ihlal etmediğimi

bildirir, aksinin vuku bulması durumunda yasal sonuç/sonuçları ve aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabul ettiğimi beyan ederim.

02.12.2020

Kartal Çetintürk

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, Türkiyenin Karadeniz kıyısında bulunan, ticari ve büyüklük açısından en önemli limanı; Samsun Limanında, antifouling organokalaylı bileşikler ile alternatif olarak kullanılan pestisitlerin güncel yüzey sedimentlerindeki durumu araştırılmıştır.

Sediment numunelerinin analizinde Tandem MS (GC/MSMS, GC/Q-TOF) sistemleri kullanılarak; antifouling organokalaylı bileşikler ve alternatif pestisitler için hızlı, güvenilir ve hassas yöntem geliştirilmiş ayrıca ekstraksiyonun sediment matriksinden etkilenmemesi sağlanmıştır.

Bu yöntemle elde edilen sonuçlar, sedimentin fizikokimyasal parametreleri ile istatistiksel analiz bulgularıyla birlikte değerlendirilmiştir. Avrupa Direktifi ve diğer ülkelerin sediment kalite rehberi açısından, Samsun Limanının mevcut durumu incelenmiştir.

Tez çalışmasına ait örneklerin temini '*Deniz Dip Tarama Uygulamaları ve Tarama Malzemesinin Çevresel Yönetimi*' başlıklı TUBİTAK KAMAG 1007 projesi tarafından desteklenmiştir.

Tez çalışmasında, gösterdiği anlayış ve yardımlarından dolayı Prof. Dr. Selma Ünlü' ye, değerli dostum Dr. Oltan Canlı' ya ve laboratuar çalışmalarında bana destek olan Ensar Ay' a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....i
ÖZET.....ii
ABSTRACT.....iii
TABLO LİSTESİ.....iv
ŞEKİL LİSTESİ.....vii
KISALTMA LİSTESİ.....xviii
1. GİRİŞ.....1
1.1. Antifouling Olarak Kullanılan Organokalaylı Bileşiklerin Kimyasal Yapısı.....8
1.2. Organokalaylı Bileşiklerin Degredasyonu.....11
1.3. Organokalaylı Bileşiklerin Deniz Canlıları Üzerine Toksik Etkisi.....15
1.4. Organokalaylı Bileşiklerin Avrupa Birliği Su Çerçeve Direktifindeki Yeri ve Önemi.....18
1.5. Dünyada ve Türkiyede Organokalaylı Bileşiklerin Kirliliği Üzerine Yapılmış Çalışmalar.....18
1.6. Antifouling Olarak Kullanılan Pestisitler ve Özellikleri.....29
1.7. Antifouling Olarak Kullanılan Pestisitlerin Degredasyonu.....30
1.8. Antifouling Pestisitlerin Deniz Canlıları Üzerine Toksik Etkileri.....32
1.9. Dünyada Antifouling Pestisit Bileşiklerin Kirliliği Üzerine Yapılmış Çalışmalar.....33
1.10. Antifouling Bileşiklerin Analitik Yöntemlerle Analizi.....37
1.11. Antifouling Olarak Kullanılan Pestisitlerin Analiz Yöntemleri.....47
2. MATERYAL VE METOT.....49
2.1. Çalışma Bölgesi.....49
2.2. Örnekleme.....50
2.3. Analizler İçin Ön Hazırlık İşlemleri.....51
2.3.1 Tane boyutu analizi.....51
2.3.2. pH ve Redoks ölçümü.....52
2.3.3 Toplam organik karbon (TOC) analizi.....52
2.3.4. Elemental madde (CHN-S) analizi.....52
2.3.5. Kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) analizi.....52
2.4. Antifouling Organokalaylı Bileşiklerin ve Pestisitlerin Hazırlanışı.....53

2.5. Antifouling Pestisitlerin Standartlarının Hazırlanışı ve GC/MSMS Metot Parametreleri.....54
2.6. Antifouling Pestisitlerin GC/MSMS Cihazından Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisi ve Kromatogramları 57
2.7. Antifouling Organokalaylı Bileşik Standartlarının Hazırlanışı ve GC/MSMS Metot Parametreleri.....65
2.8. Antifouling Organokalaylı Bileşiklerin GC/MSMS Sisteminden Alınan Kalibrasyon Eğrisi ve Kromatogramları 68
2.9. Referans Materyal BCR 463 Sonuçları.....77
2.10. GC/Q-TOF Sisteminde Kütle Doğruluğu (mass accuracy) ve Kütle Çözünürlük (mass resolution) Optimizasyonu 78
2.11. Antifouling Organokalaylı Bileşiklerin Analizi İçin GC/Q-TOF Sistemindeki Optimizasyon Parametreleri.....92
2.11.1. Elektro Voltaj (Electron Volt) optimizasyonu.....92
2.11.2. Spektrum toplama zamanı optimizasyonu.....94
2.12. Antifouling Organokalaylı Bileşiklerin Muhtemel Parçalanma Yapıları.....96
2.13. Antifouling Organokalaylı Bileşiklerin GC/Q-TOF Sistemindeki Kütle Çözünürlükleri (mass resolution).....99
2.14. Antifouling Pestisitlerin GC/Q-TOF Sistemindeki Optimizasyon Parametreleri.....111
2.15. Antifouling Pestisitlerin Muhtemel Parçalanma Yapıları.....114
2.16. Antifouling Pestisitlerin GC/Q-TOF Sisteminde Kütle Çözünürlükleri (Mass Resolution).....115
2.17. Antifouling Pestisitlerin GC/QTOF Metot Parametreleri.....121
2.18. Antifouling Pestisitlerin GC/Q-TOF Sisteminden Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisi ve Kromatogramları.....127
2.19. Antifouling Organokalaylı Bileşiklerin GC/Q-TOF Sistemindeki Metot Parametreleri.....154
2.20. Antifouling Organokalaylı Bileşiklerin GC/Q-TOF tan Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisi ve Kromatogramları 159
2.21. Sediment Numunelerinde Antifouling Pestisitlerin Ekstraksiyonu.....183
2.22. Sediment Numunelerinde Antifouling Organokalaylı Bileşiklerin Ekstraksiyonu...183
2.23. Matriks Etkisi Hesaplamaları.....185
3. BULGULAR.....188
3.1.Fizikokimyasal Parametreler.....188
3.1.1.Redoks potansiyeli (ORP) ve pH dağılımı.....188
3.1.2.Tane boyutu dağılımı.....189
3.1.3.Toplam organik karbon(TOC) ve elemental madde (CHN-S) dağılımı.....190

3.1.4.Kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) dağılımı.....191
3.2. GC/MSMS ve GC/Q-TOF Sistemi İle Elde Edilen Analiz Bulguları.....193
3.2.1 Antifouling organokalay –bütil ve –fenil bileşiklerinin GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) kromatogramları 193
3.2.1.1.Monobütilkalay (MBT).....194
3.2.1.2. Dibütilkalay (DBT).....198
3.2.1.3. Tribütilkalay (TBT).....202
3.2.1.4.Monofenilkalay (MPhT).....206
3.2.1.5. Difenilkalay (DPhT).....210
3.2.1.6. Trifenilkalay (TPhT).....214
3.2.2.Antifouling pestisit bileşiklerinin GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) kromatogramları.....218
3.2.2.1. Diuron.....218
3.2.2.2.Phthalamide.....219
3.2.2.3. Chlorothalonil.....220
3.2.2.4.Dichlofluanid.....221
3.2.2.5.DCOIT.....222
3.2.2.6.Irgarol.....223
3.2.2.7. Folpet.....224
3.2.3. Antifouling organokalay –bütil ve –fenil bileşikleri kantitatif analiz bulguları ...225
3.2.3.1. Samsun liman(içi) sedimentindeki organokalay -bütil bileşiklerinin davranışı ve degredasyonu.....228
3.2.4.Antifouling pestisit bileşiklerinin kantitatif analiz bulguları.....233
3.3. İstatistiksel Analiz Sonuçları.....236
3.3.1. Pearson korelasyon analizi.....236
3.3.2. Temel bileşenler analizi (PCA).....240
4. TARTIŞMA.....244
KAYNAKLAR.....259
ÖZGEÇMİŞ.....276

ÖZET

ANTİFOULİNG BİOSİDLERDEN ORGANOKALAY VE PESTİSİT BİLEŞİKLERİNİN SAMSUN LİMANİÇİ GÜNCEL SEDİMENTİNDE GC – MSMS/Q-TOF TEKNİKLERİYLE DEĞERLENDİRİLMESİ

Kartal ÇETİNTÜRK

Antifouling kimyasallar ekonomik olarak, deniz taşıtlarının/araçlarının daha az bakıma ihtiyaç duyması, daha uzun seyir halinde kalmasını mümkün kılar. Çevresel olarak faydaları ise daha az yakıt kullanımı, istilacı türlerin denizel ortamda yer değiştirmesini engellemiş olurlar. Organokalaylı bileşikler fouling yapan organizmalara karşı en etkili kimyasal bileşikler olduğu için yoğun şekilde deniz taşıtlarında kullanılmıştır. Ancak bu faydalarının dışında hedefli olmayan denizel organizmalara ve deniz ekosistemi üzerinde ciddi bir yıkıcı etkiye sahiptirler. Bu etkilerinden dolayı antifouling boya olarak kullanımı yasaklanmış; Alternatif olarak kullanılan organik biositlerden bazıları yasaklanmış, diğerlerinede sınırlamalar getirilmiştir.

Bu tez çalışmasında, ilk kez antifouling biosidlerden organokalay (mono, di, tri) bütil ve –fenil bileşikleri ve pestisit (diuron, chlorothalonil, dichlofluanid, DCOIT, irgarol, folpet, phthalamide) bileşiklerinin Tandem GC – MSMS/Q-TOF tekniği kullanılarak Samsun Limanı (Karadeniz) sedimentlerindeki durumu ve miktarsal dağılımı araştırılmıştır. Her iki grup (organokalaylı bileşikler, pestisitler) için sediment numunelerinde ayrı ekstraksiyon ve analitik yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilen bu yöntemin geçerliliği sertifikalı numune ile çalışılarak test edilmiştir. Antifouling pestisit ve organokalaylı bileşikler kullanım yasağına rağmen tespit edilmiş, ve hatta liman içinde trafiğin hareketli olmadığı ve su değişiminin az olduğu sediment örnekleme noktalarında; (limanın iç kesimlerinde, onarma – bakım ve park alanlarında) yüksek değerlerde tespit edilmiştir (5.1 – 669.5 ng/g). Toplam organokalaylı bileşikler liman içinde; %84 monobütilkalay (MBT)+ tribütilkalay (TBT) olup ve bulgular baskın MBT' nin taze (yeni) kaynak girdisi iken, TBT' nin biyolojik aktivitesinin bir sonucu olduğu yönündedir. Pestisit bileşiklerinden ise, diuron (n.d. – 11.28 ng/g) ve irgarol'un (n.d. – 26.53 ng/g) liman içindeki varlığı, liman çevresinde mevcut bir tarımsal faaliyet alanının olmaması nedeni ile, gemilerden kaynaklandığını destekler yöndedir. Literatürde kabul gören ekotoksikolojik risk ve güncel sediment kalite rehberleri ile sonuçlar karşılaştırıldığında; Samsun Limanı sedimentlerinin antifouling biosid olarak kullanılan yasaklı organokalaylı bileşikler ile alternatif pestisitler açısından kirli durumda olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Antifouling, Organokalay, Pestisit, GC/MSMS, GC/Q-TOF

ABSTRACT

ASSESSMENT OF ORGANOTIN AND PESTICIDE COMPOUNDS USED AS ANTIFOULING BIOCIDES BY GC – MSMS/Q-TOF TECHNIQUES IN THE SAMSUN HARBOUR BOTTOM SEDIMENT FROM SOUTH BLACK SEA, TURKEY

Kartal ÇETİNTÜRK

Antifouling chemicals enables that marine vessels needs less maintenance and spend a long time on marine water economically. In the view of environmental benefits is that they also prevent invasive species distribution and less fuel consumption. Organotin compounds were massively used on marine vessels due to most effective chemicals on fouling organisms. However, except for benefits, they have a deleterious effect on untargeted marine organisms and the ecosystem. For this impact, they have been banned to utilize antifouling paint ; Alternative booster biocides also banned or some of them have been restricted.

This thesis deals firstly with organotin butyl and phenyl compounds and alternative pesticides (Diuron, Chlorothalonil, Dichlofluanid, DCOIT, Irgarol, and Folpet) conditions and quantitative distribution in Samsun Port (Karadeniz) by using Tandem GC – MSMS/Q-TOF techniques. For each group (organotin compounds and pesticides), extraction and analytical process were developed in sediment samples. The developed method was validated with certified reference material. Although the organotin compounds and pesticides usage were banned, they have been found in the sampled stations (Docking, repairment stations) in the port where the concentration of pollutants (5.1 – 669.5 ng/g) was high in less marine traffic and limited water exchange stations. Total organotin compounds in port distribution were mainly MBT+TBT (84 %), profoundly present of MBT (53 %) was supported the hypothesis that not only comes from fresh input also biological activity byproducts of TBT. As for pesticide compounds; because there is no agricultural activity is exists in the port vicinity, distribution of diuron (n.d. – 11.28 ng/g) and irgarol (n.d. – 26.53 ng/g) concentrations in the port are supported the idea that maritime activity from ships. Compared the acquired results with accepted ecotoxicological risk and updated sediment quality guidelines in the literature, it has been observed that Samsun port sediments are polluted with antifouling biocides as utilized banned organotin compounds and alternative pesticides.

Keywords: Antifouling, Organotin, Pesticides, GC/MSMS, GC/Q-TOF

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1. Antifouling bileşiklerin kullanımının tarihteki gelişimi..... 2

Tablo 2. Bakır oksit (Cu_2O), organokalay (R_3SnX), organokurşun (R_3PbX), ve organocıvanın (RHgX) ölümcül doz (LD_{50}) değerleri..... 3

Tablo 3. Organokalaylı bileşiklerin stabilitesi..... 14

Tablo 4. Dünyadaki çeşitli bölgelere ait sediment örneklerinde yapılan bütil ve Fenil kalay çalışmaları (1989-2020 arası) 19

Tablo 5. Türkiye'de 1987-2011 arası çeşitli bölgelerin deniz suyu, sediment ve Biota üzerinde farklı analitik cihazlar ile yapılmış çalışmalar 28

Tablo 6. Dünya sedimentlerinde Antifouling pestisitlerin konsantrasyon aralıkları (2000 – 2020) 34

Tablo 7. Çeşitli araştırıcılar tarafından farklı analitik cihaz ve ekstraksiyon yöntemleri ile sedimentte tayin edilen Organokalaylı Bileşiklerin kalay fraksiyonlarının tayin limitleri..... 39

Tablo 8. Sediment örnekleme noktası derinlik (m) ve konumları..... 51

Tablo 9. Analizlerde kullanılan standart, sarf malzeme ve cihazlar..... 53

Tablo 10. Antifouling pestisitlerin GC/MSMS cihazında sürüklenme zamanları (R.t., dk.), MRM geçişleri, r2, S/N, LOD, LOQ (ng/ml), ve Geri Kazanım (G.K, n=3, %) değerleri..... 55

Tablo 11. Antifouling Organokalaylı bileşiklerin GCMSMS de sürüklenme zamanı (Rt.,dk.), MRM geçişleri, r2, S/N, LOD, LOQ (ng/ml), ve geri kazanım (G.K, n=3, %) değerleri..... 66

Tablo 12. BCR 462 Sertifikalı Referans sediment numunesi sonuçları..... 78

Tablo 13. GC/Q-TOF sisteminde döteryumlu PAH bileşikleri, PCB 30 ve PCB 209 içeren standart karışımın kütle doğrulukları 81

Tablo 14. Organokalaylı bileşiklerin GC/Q-TOF sistemindeki kütle tekrarlanabilirliği. 85

Tablo 15. Antifouling Pestisitlerin GC/Q-TOF sistemindeki kütle tekrarlanabilirliği... 89

Tablo 16. Organokalaylı bileşiklerin GC/Q-TOF sistemindeki elektro voltaj (eV) alan değerleri..... 92

Tablo 17. Organokalaylı bileşiklerin GC/Q-TOF sistemi ile 20, 50 ve 100 ms/ spektrumda toplanan alan değerleri 94

Tablo 18. Kalayın Kütle Isotopik Dağılım Yüzdesi 99
Tablo 19. Antifouling Pestisitlerin GC/Q-TOF sistemindeki elektro voltaj (eV) alan değerleri..... 111
Tablo 20. GC/Q-TOF sisteminde antifouling pestisitler için kullanılan iyonlar, kütle doğrulukları (Mass Accuracy), korelasyon, LOD değerleri 122
Tablo 21. GC/QTOF sisteminde Antifouling pestisitlerin tarama (scan) mod ile ölçülen kütle doğrulukları (mass accuracy) 125
Tablo 22. GC/Q-TOF sisteminde organokalaylı bileşiklerin iyonları, kütle doğrulukları (Mass Accuracy), korelasyon ve LOD değerleri 155
Tablo 23. GC/Q-TOF sisteminde tarama (Scan) modda ölçülen kütle doğruluğu (mass accuracy)..... 158
Tablo 24. Organokalaylı bileşiklerde tespit edilen Matriks Etki (ME,%) değerleri..... 186
Tablo 25. Samsun Limaniçi sedimentlerine ait fiziko-kimyasal değişkenlerin dağılım miktarları..... 192
Tablo 26. Samsun Limaniçi sedimentlerinde Organokalaylı-bütil bileşiklerinin miktarları (ng/g, kuru ağırlık) 225
Tablo 27. Samsun Liman sedimentinde organokalay bütil bileşiklerinin davranışı ve kimyasal degredasyonunu tanımlayan bazı belirteçler..... 229
Tablo 28. Samsun Limaniçi yüzey sedimentlerindeki TBT/MBT oranları..... 231
Tablo 29. Samsun Limaniçi Sedimentlerinde Antifouling Pestisit Bileşiklerinin miktarları (ng/g, k.a.)..... 235
Tablo 30. Sediment BT Index ve Toplam BT değerlerinin, fizikokimyasal parametrelerle olan p ve r^2 değerleri (Microsoft Excel 2010)..... 238
Tablo 31. Samsun limanı sedimentlerinde organokalay bütil bileşikleri ile bazı fiziko-kimyasal parametreler arasında oluşturulan pearson korelasyon analizi bulguları (n=34, $p<0.05$)..... 239
Tablo 32. Bir ve dört arası (PC1- PC3) temel bileşen eksenlerindeki değişkenlere ait eigen vektörleri..... 240
Tablo 33. Korelasyon matrisine ait öz değerleri ve normalize edilmiş öz (Eigen) vektörleri…… 241
Tablo 34. Literatürde mevcut bazı Asya Ülkelerinde tespit edilen TBT min – max değerlerinin bu çalışma bulguları ile karşılaştırması (2010 – 2017)..... 246

Tablo 35. Literatürde mevcut bazı Avrupa Ülkelerinde tespit edilen TBT min – max değerlerinin bu çalışma bulguları ile karşılaştırması (2010 – 2020)..... 247
Tablo 36. Literatürde mevcut bazı Amerika Ülkelerinde tespit edilen TBT min – max değerlerinin bu çalışma bulguları ile karşılaştırması (2010 – 2020)..... 248
Tablo 37. Literatürde mevcut bazı Afrika Ülkelerinde tespit edilen TBT min – max değerlerinin bu çalışma bulguları ile karşılaştırması (2010 – 2019)..... 248
Tablo 38. Samsun Limanı sedimentleri bütilkalay kirlilik miktarlarının Uluslararası Çevresel kalite izleme sınıflandırmasına göre ekotoksikolojik risk değerlendirilmesi 251
Tablo 39. Samsun Limaniçi sedimentlerinde Organokalaylı bileşiklerin konsantrasyon değerleri (ng/g), ile ülkelerdeki sediment kalite rehberi değerlerinin karşılaştırması..... 253
Tablo 40. Dip Tarama Numunesinin Sınıflandırma için Kritik Eşik Değerleri…… 255
Tablo 41. Samsun Limaniçi sedimentlerinde Organokalaylı bileşiklerin konsantrasyon değerleri (ng Sn /g), ile bazı ülkelerdeki dip tarama sediment eşik değeri karşılaştırması..... 256

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1. Kızağa çekilmiş bir gemiye tutunmuş olan bazı fouling organizmaların görüntüsü..... 1
Şekil 2. Gemilerin çeşitli parçalarında biofouling etkileri (A ve B) ve temizlik çalışmaları (C ve D)..... 2
Şekil 3. *Nucella lapillus* da imposeks gelişimi (P): Penis, (Vd) Vas deferans, (Vb) vajinal açıklığın bloke olması, (ne) neoplazmik büyüme..... 4
Şekil 4. Biosidin reçine matriksi içinde olduğunda dağılma hızı kontrolsüz..... 6
Şekil 5. TBT nin SPC ile polimer sistem içinde dağılmış hali, kontrollü dağılım..... 7
Şekil 6. Tribütilkalay ve Trifenilkalay..... 11
Şekil 7. TBT' nin mikrobiyal aktivite sonucu parçalanma basamakları..... 13
Şekil 8. *Thais clavigera* da seks değişimi..... 15
Şekil 9. Samsun Limanı karadan görünüş..... 49
Şekil 10. Samsun Liman içi örnekleme noktaları..... 50
Şekil 11. GC/MSMS sisteminden alınan Autotune Raporu..... 56
Şekil 12. Agilent7890B/7000D GC/MSMS Sistemi..... 56
Şekil 13. Antifouling pestisit standartlarına ait GC/MSMS total iyon kromatogramı (TIC)..... 57
Şekil 14. Chlorothalonil standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi..... 58
Şekil 15. 10 ppb Chlorothalonil standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı..... 58
Şekil 16. 250 ppb Chlorothalonil standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı..... 58
Şekil 17. DCOIT standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi..... 59
Şekil 18. 10 ppb DCOIT standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı..... 59
Şekil 19. 250 ppb DCOIT standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı..... 59
Şekil 20. Dichlofluanid standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi..... 60
Şekil 21. 10 ppb Dichlofluanid standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılım.. 60

Şekil 22. 250 ppb Dichlofluanid standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı. 60
Şekil 23. Diuron standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi..... 61
Şekil 24. 10 ppb Diuron standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı..... 61
Şekil 25. 250 ppb Diuron standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı..... 61
Şekil 26. Folpet standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi..... 62
Şekil 27. 10 ppb Folpet standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı..... 62
Şekil 28. 250 ppb Folpet standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı..... 62
Şekil 29. Irgarol standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi..... 63
Şekil 30. 10 ppb Irgarol standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı..... 63
Şekil 31. 250 ppb Irgarol standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı..... 63
Şekil 32. Phthalamide standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi..... 64
Şekil 33. 10 ppb Phthalamide standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı... 64
Şekil 34. 250 ppb Phthalamide standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.. 64
Şekil 35. Chlorthion (ISTD) standartına ait Response 3σ dağılımı..... 65
Şekil 36. Organokalaylı bileşiklerin GC/MSMS TIC kromatogramı (100 ppb)..... 68
Şekil 37. MBT standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi..... 69
Şekil 38. MBT standartına ait GC/MSMS spektrumu..... 69
Şekil 39. 10 ppb MBT standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı..... 69
Şekil 40. 250 ppb MBT standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı..... 70
Şekil 41. DBT standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi..... 70
Şekil 42. DBT standartına ait GC/MSMS spektrumu..... 70
Şekil 43. 10 ppb DBT standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı..... 71
Şekil 44. 250 ppb DBT standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı..... 71
Şekil 45. TBT standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi..... 71
Şekil 46. TBT standartına ait GC/MSMS spektrumu..... 72
Şekil 47. 10 ppb TBT standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı..... 72
Şekil 48. 250 ppb TBT standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı..... 72
Şekil 49. MPhT standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi..... 73
Şekil 50. MPhT standartına ait GC/MSMS spektrumu..... 73
Şekil 51. 10 ppb MPhT standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı..... 73
Şekil 52. 250 ppb MPhT standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı..... 74
Şekil 53. DPhT standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi..... 74
Şekil 54. DPhT standartına ait GC/MSMS spektrumu..... 74

Şekil 55. 10 ppb DPhT standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı..... 75
Şekil 56. 250 ppb DPhT standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı..... 75
Şekil 57. TPhT standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi..... 75
Şekil 58. TPhT standartına ait GC/MSMS spektrumu..... 76
Şekil 59. 10 ppb TPhT standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı..... 76
Şekil 60. 250 ppb TPhT standartına ait ppb Precursor ve Product Iyon dağılımı..... 76
Şekil 61. Tri – n – Propil Kalay (ISTD) Response 3σ dağılımı..... 77
Şekil 62. Tetra Bütil Kalay (ISTD) Response 3σ dağılımı..... 77
Şekil 63. Döteryumlu PAH, PCB30, ve PCB209 içeren karışımın GC/Q-TOF Kromatogramı……. 80
Şekil 64. Naphthalene D8'e ait GC/Q-TOF kütle spektrumu..... 81
Şekil 65. Acenaphthene D10'a ait GC/Q-TOF kütle spektrumu..... 82
Şekil 66. PCB 30'a ait GC/Q-TOF kütle spektrumu..... 82
Şekil 67. Anthracene D10'a ait GC/Q-TOF kütle spektrumu..... 83
Şekil 68. Chrysene D12' ait GC/Q-TOF kütle spektrumu..... 83
Şekil 69. Perylene D12'e ait GC/Q-TOF kütle spektrumu..... 84
Şekil 70. PCB 209'a ait GC/Q-TOF kütle spektrumu..... 84
Şekil 71. GC/Q-TOF sistemi ile organokalaylı bileşiklerin farklı (eV) elektro voltaj düzeylerinde oluşan kromatogramları 93
Şekil 72. GC/Q-TOF sistemi ile organokalaylı bileşiklerin 20, 50 ve 100 ms/spectrum düzeylerindeki TIC kromatogramları..... 95
Şekil 73. Organokalaylı bileşiklerden Bütil Fraksiyonunun Tandem GC/MS sistemindeki parçalanma yapıları ve muhtemel fragment iyonları..... 96
Şekil 74. Organokalaylı bileşiklerden Fenil Fraksiyonunun Tandem GC/MS sistemindeki parçalanma yapıları ve muhtemel fragment iyonları..... 98
Şekil 75. 178.9893(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı..... 100
Şekil 76. 150.9557(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı……..... … 100
Şekil 77. 235.0547 (*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı..... 101
Şekil 78. 249.0714(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı..... 101
Şekil 79. 235.0545 (*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı..... 102
Şekil 80. 193.0059 (*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı..... 102
Şekil 81. 263.0877(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı…….. 103
Şekil 82. 150.9560(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı..... 103

Şekil 83. 178.9888(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı..... 104
Şekil 84. 255.0229(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı..... 104
Şekil 85. 198.9578(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı..... 105
Şekil 86. 226.9901 (*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı..... 105
Şekil 87. 291.1200 (*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı..... 106
Şekil 88. 263.0870 (*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrum ve İsotop Dağılımı..... 106
Şekil 89. 178.9881 (*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı..... 107
Şekil 90. 291.1208(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı..... 107
Şekil 91. 235.0554(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı..... 108
Şekil 92. 178.9893(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı..... 108
Şekil 93. 303.0279 (*m/z*) GC/QTOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı..... 109
Şekil 94. 274.9947 (*m/z*) GC/QTOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı..... 109
Şekil 95. 196.9429(*m/z*) GC/QTOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı..... 110
Şekil 96. 351.0312(*m/z*) GC/QTOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı..... 110
Şekil 97. 196.9430(*m/z*) GC/QTOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı..... 111
Şekil 98. Antifouling pestisitlerin GC/Q-TOF sistemindeki 10-100 eV arası optimizasyon kromatogramı (R.t. 4.40 – 8.40 dakika arası)..... 112
Şekil 99. Antifouling pestisitlerin GC/Q-TOF sistemindeki 10-100 eV arası optimizasyon kromatogramı (R.t. 9.00 – 11.00 dakika arası)..... 113
Şekil 100. Antifouling pestisitlerin kimyasal yapıları ve muhtemel yapıdan kopan bazı fonksiyel gruplar..... 114
Şekil 101. 186.9602(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve isotop dağılımı..... 115
Şekil 102. 158.9638(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve isotop dağılımı..... 116
Şekil 103. 265.8854(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve isotop dağılımı..... 116
Şekil 104. 230.9125(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve isotop dağılımı..... 116
Şekil 105. 167.9411(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve isotop dağılımı..... 117
Şekil 106. 223.9567(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve isotop dağılımı..... 117
Şekil 107. 123.0133(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve isotop dağılımı..... 118
Şekil 108. 296.9704(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve isotop dağılımı……..... 118
Şekil 109. 124.9815(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve isotop dağılımı..... 119
Şekil 110. 181.9243(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve isotop dağılımı..... 119
Şekil 111. 168.9159(*m/z*) GC/QTOF kütle spektrumu ve isotop dağılımı..... 119
Şekil 112. 238.1179(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve isotop dağılımı..... 120

Şekil 113. 182.0523(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve isotop dağılımı..... 120
Şekil 114. 259.9398(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve isotop dağılımı..... 121
Şekil 115. Analizlerde kullanılan GC/Q-TOF sistemi (Agilent 7890B/7200) görüntüsü. 125
Şekil 116. GC/Q-TOF sisteminden alınan Autotune Raporu..... 126
Şekil 117. GC/Q-TOF sisteminden alınan Kütle Kalibrasyon (Mass Calibration) Raporu 127
Şekil 118. Antifouling Pestisitlerin GC/Q-TOF sisteminden alınan Total İyon Kromatogramı (TIC)..... 128
Şekil 119. Chlorothalonil standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi..... 129
Şekil 120. Chlorothalonil standartına ait GC/Q-TOF spektrumu..... 129
Şekil 121. Chlorothalonil standartına ait GC/Q-TOF Nist/Willey 2010 kütüphane karşılaştırma sonucu..... 130
Şekil 122. Chlorothalonil 263.8876 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS spektrumu.. 130
Şekil 123. Chlorothalonil 265.8854 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS spektrumu... 131
Şekil 124. Chlorothalonil standartına (10 ppb) ait Precursor ve Product Iyon dağılımı. 131
Şekil 125. Chlorothalonil standartına (250 ppb) ait Precursor ve Product Iyon dağılımı. 132
Şekil 126. DCOIT standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi..... 132
Şekil 127. DCOIT standartına ait GC/Q-TOF spektrumu..... 133
Şekil 128. DCOIT standartına ait GC/Q-TOF Nist/Willey 2010 kütüphane karşılaştırma sonucu..... 133
Şekil 129. DCOIT 181.9243 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS spektrumu..... 134
Şekil 130. DCOIT 168.9159 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS spektrumu..... 134
Şekil 131. DCOIT standartına (10 ppb) ait Precursor ve Product Iyon dağılımı..... 135
Şekil 132. DCOIT standartına (250 ppb) ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.... 135
Şekil 133. Dichlofluanid standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi..... 136
Şekil 134. Dichlofluanid standartına ait GC/Q-TOF spektrumu..... 136
Şekil 135. Dichlofluanid standartına ait GC/Q-TOF Nist/Willey 2010 kütüphane karşılaştırma sonucu..... 137
Şekil 136. Dichlofluanid 223.9567 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS spektrumu.... 137
Şekil 137. Dichlofluanid 123.0133 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS spektrumu.... 138
Şekil 138. Dichlofluanid standartına (10 ppb) ait Precursor ve Product Iyon dağılımı. 138
Şekil 139. Dichlofluanid standartına (250 ppb) ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.. 139
Şekil 140. Diuron standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi..... 139
Şekil 141. Diuron standartına ait GC/Q-TOF spektrumu..... 140

Şekil 142. Diuron standartına ait GC/Q-TOF Nist/Willey 2010 kütüphane karşılaştırma sonucu..... 140
Şekil 143. Diuron standartına ait 186.9602 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS spektrum 141
Şekil 144.Diuron standartına ait 158.9638 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS spektrumu 141
Şekil 145. Diuron standartına (10 ppb) ait Precursor ve Product Iyon dağılımı..... 141
Şekil 146. Diuron standartına (250 ppb) ait Precursor ve Product Iyon dağılımı..... 142
Şekil 147. Folpet standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi..... 142
Şekil 148. Folpet standartına ait GC/Q-TOF spektrumu..... 143
Şekil 149. Folpet standartına ait GC/Q-TOF Nist/Willey 2010 kütüphane karşılaştırma sonucu..... 143
Şekil 150.Folpet standartına ait 259.9398 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS spektrumu 144
Şekil 151.Folpet standartına ait 261.9365 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS spektrumu 144
Şekil 152. Folpet standartına (10 ppb) ait Precursor ve Product Iyon dağılımı..... 145
Şekil 153. Folpet standartına (250 ppb) ait Precursor ve Product Iyon dağılımı..... 145
Şekil 154. Irgarol standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi..... 146
Şekil 155. Irgarol standartına ait GC/Q-TOF spektrumu..... 146
Şekil 156. Irgarol standartına ait GC/Q-TOF Nist/Willey 2010 kütüphane karşılaştırma sonucu..... 148
Şekil 157.Irgarol standartına ait 238.1179 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS spektrum 148
Şekil 158.Irgarol standartına ait 182.0523 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS spektrumu 148
Şekil 159. Irgarol standartına (10 ppb) ait Precursor ve Product Iyon dağılımı…..... 148
Şekil 160. Irgarol standartına (250 ppb) ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.... 148
Şekil 161. Phthalamide standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi..... 149
Şekil 162. Phthalamide standartına ait GC/Q-TOF spektrumu..... 149
Şekil 163. Phthalamide standartına ait GC/Q-TOF Nist/Willey 2010 kütüphane karşılaştırma sonucu..... 150
Şekil 164. Phthalamide standartına ait 147.0315 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS spektrumu……..... 150
Şekil 165. Phthalamide standartına ait 103.0399 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS spektrumu..... 150
Şekil 166. Phthalamide standartına (10 ppb) ait Precursor ve Product Iyon dağılımı..151
Şekil 167. Phthalamide standartına (250 ppb) ait Precursor ve Product Iyon dağılımı... 151
Şekil 168. Chlorthion (ISTD) Response 3σ dağılımı..... 152

Şekil 169. Chlorthion standartına ait GC/Q-TOF spektrumu..... 152
Şekil 170. Chlorthion standartına ait GC/Q-TOF Nist/Willey 2010 kütüphane karşılaştırma sonucu..... 152
Şekil 171. Chlorthion standartına ait 124.9815 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS spektrumu…….. 153
Şekil 172. Chlorthion standartına ait 296.9704 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS spektrumu..... 153
Şekil 173. Chlorthion standartına ait 109.0037 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS spektrumu..... 153
Şekil 174. Organokalaylı Bileşiklerin GC/Q-TOF Kromatogramı..... 160
Şekil 175. MBT standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi..... 161
Şekil 176. MBT standartına ait GC/Q-TOF spektrumu..... 161
Şekil 177. MBTstandartına ait 235.0547 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu. 162
Şekil 178. MBT standartına ait 178.9893 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu 162
Şekil 179. MBT standartına ait 150.9557 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu 162
Şekil 180. MBT standartına ait (10 ppb) Precursor ve Product Iyon dağılımı..... 163
Şekil 181. MBT standartına ait (250 ppb) Precursor ve Product Iyon dağılımı..... 163
Şekil 182. DBT standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi..... 164
Şekil 183. DBT standartına ait GC/Q-TOF spektrumu……. 164
Şekil 184. DBT standartına ait 263.0877 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu. 165
Şekil 185. DBT standartına ait 178.9888 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu. 165
Şekil 186. DBT standartına ait 150.9560 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu. 165
Şekil 187. DBT standartına (10 ppb) Precursor ve Product Iyon dağılımı……..... 166
Şekil 188. DBT standartına (250 ppb) Precursor ve Product Iyon dağılımı..... 166
Şekil 189. TBT standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi.....…….… 167
Şekil 190. TBT standartına ait GC/Q-TOF spektrumu..... 167
Şekil 191. TBT standartına ait 291.1200 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu. 168
Şekil 192. TBT standartına ait 263.0870 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu. 168
Şekil 193. TBT standartına ait (10 ppb) Precursor ve Product Iyon dağılımı..... 169
Şekil 194. TBT standartına ait (250 ppb) Precursor ve Product Iyon dağılımı…..... 169
Şekil 195. MPhT standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi..... 170
Şekil 196. MPhT standartına ait GC/QTOF spektrumu…… 170
Şekil 197.MPhT standartına ait 255.0229 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu 171

Şekil 198. MPhT standartına ait 226.9901 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu 171
Şekil 199. MPhT standartına ait 198.9578 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu.171
Şekil 200.MPhT standartına ait (10 ppb) Precursor ve Product Iyon dağılımı…..... 172
Şekil 201.MPhT standartına ait (250 ppb) Precursor ve Product Iyon dağılımı….. 172
Şekil 202. DPhT standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi……... 173
Şekil 203.DPhT standartına ait GC/Q-TOF spektrumu……..... 173
Şekil 204.DPhT standartına ait 303.0279 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu.174
Şekil 205.DPhT standartına ait 274.9947 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu.174
Şekil 206. DPhT standartına ait 196.9429 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu.174
Şekil 207.DPhT standartına ait (10 ppb) Precursor ve Product Iyon dağılımı…….. 175
Şekil 208. DPhT standartına ait (250 ppb) Precursor ve Product Iyon dağılımı….. 175
Şekil 209. TPhT standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi..... 176
Şekil 210. TPhT standartına ait GC/Q-TOF spektrumu..... 176
Şekil 211.TPhT standartına ait 351.0312 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu 177
Şekil 212.TPhT standartına ait 196.9430 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu 177
Şekil 213. TPhT standartına ait (10 ppb) Precursor ve Product Iyon dağılımı…….. 178
Şekil 214. TPhT standartına ait 250 ppb Precursor ve Product Iyon dağılımı...….. 178
Şekil 215. TProT standartına ait Response 3σ dağılımı……... 179
Şekil 216. TProT standartına ait GC/Q-TOF spektrumu..... 179
Şekil 217.TProT standartına ait 249.0714 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu 180
Şekil 218. TProT standartına ait 235.0545 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu 180
Şekil 219. TProT standartına ait 193.0059 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu 180
Şekil 220. TeBT standartına ait Response 3σ dağılımı..... 181
Şekil 221.TeBT standartına ait GC/Q-TOF spektrumu..... 181
Şekil 222.TeBT standartına ait 291.1208 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu.182
Şekil 223.TeBT standartına ait 235.0554 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu.182
Şekil 224.TeBT standartına ait 178.9893 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu 182
Şekil 225.Numune ekstraksiyon-santrifüj sonrası (A) ve çözücü eklendikten sonra faz oluşumu (B)..... 184
Şekil 226. Numunelerin heksan fazının azot gazı akımında uçurma işlemi....…… 184
Şekil 227. Kraustkoft'a göre redoks potansiyelinin dağılımı ……..… 188
Şekil 228. Mikrobiyal aktivitenin Samsun liman sedimentlerindeki dağılımı (Anaerobik Fakültatif (NO3): kırmızı noktalar; Anaerobik Fakültatif (Mn4) yeşilnoktalar).. 188

Şekil 229. Tane boyutu dağılımı (Veusz 3.01 programı ile oluşturulmuştur.)..... 189
Şekil 230. SL2 istasyonu MBT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları..... 194
Şekil 231. SL16 istasyonu MBT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları..... 195
Şekil 232. SL30 istasyonu MBT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları..... 196
Şekil 233. SL32 istasyonu MBT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları..... 197
Şekil 234. SL2 istasyonu DBT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları..... 198
Şekil 235. SL16 istasyonu DBT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları..... 199
Şekil 236. SL30 istasyonu DBT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları..... 200
Şekil 237. SL32 istasyonu DBT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları..... 201
Şekil 238. SL2 istasyonu TBT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları..... 202
Şekil 239. SL16 istasyonu TBT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları..... 203
Şekil 240. SL30 istasyonu TBT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları..... 204
Şekil 241. SL32 istasyonu TBT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları..... 205
Şekil 242. SL2 istasyonu MPhT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları..... 206
Şekil 243. SL16 istasyonu MPhT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları..... 207
Şekil 244. SL30 istasyonu MPhT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları..... 208
Şekil 245. SL32 istasyonu MPhT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları..... 209

Şekil 246. SL2 istasyonu DPhT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları..... 210
Şekil 247. SL16 istasyonu DPhT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları..... 211
Şekil 248. SL30 istasyonu DPhT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları..... 212
Şekil 249. SL32 istasyonu DPhT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları..... 213
Şekil 250. SL2 istasyonu TPhT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları..... 214
Şekil 251. SL16 istasyonu TPhT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları..... 215
Şekil 252. SL30 istasyonu TPhT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları..... 216
Şekil 253. SL32 istasyonu TPhT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları..... 217
Şekil 254. SL1 istasyonu Diuron bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları..... 218
Şekil 255. SL1 istasyonu Phthalamide bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları..... 219
Şekil 256. SL1 istasyonu Chlorothalonil bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları..... 220
Şekil 257. SL1 istasyonu Dichlofluanid bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları..... 221
Şekil 258. SL1 istasyonu DCOIT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları..... .222
Şekil 259. SL1 istasyonu Irgarol bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları..... 223
Şekil 260. SL1 istasyonu Folpet bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları..... 224
Şekil 261. ∑BTs Kümülatif Dağılım Grafiği..... 226
Şekil 262. Organokalay Bütil kalay bileşiklerinin her birinin Samsun Liman örnekleme noktalarındaki % dağılımları..... 227

Şekil 263. TBT' nin kaynak belirlenmesinde, metabolitleri ile olan ilişkisi..... 227
Şekil 264. Samsun Limaniçi sedimentlerinde Diuron a ait Kümülatif Dağılım..... 234
Şekil 265. İstasyonlar arası Dendogram sonucu..... 242
Şekil 266. Faktör 1 ve Faktör 2 temel bileşeni ile liman sedimentleri ve fizikokimyasal değişkenlerin durumu..... 243
Şekil 267. TOC değeri ile normalize edildiğinde BTs değeri %50 oranında azalan liman içi örnekleme noktaları..... 252
Şekil 268. EPA kriterlerine göre önerilen sınır LSV değerinden düşük olan liman içi örnekleme noktaları..... 252

KISALTMA LİSTESİ

BT	: Butyltin (Bütilkalay)
EC50	: Half maximum effective concentration (Yarım maksimal etkili konsantrasyon)
EPA	: Environmental Protection Agency (Çevreyi Koruma Ajansı)
EUC	: European Union Comission (Avrupa Birliği Komisyonu)
EWFD	: European Water Framework Directive (Avrupa Su Çerçeve Direktifi)
GC/MSMS	: Gas chromatography triple quadrupole mass spectrometry (Gaz kromatografisi üçlü dört kutuplu kütle spektrometresi)
GC/Q-TOF	: Gas chromatography quadrupole time of flight mass spectrometry (Gaz kromatografisi dört kutuplu uçuş zamanı kütle spektrometresi)
IMO	: International Maritime Organization (Uluslararası Denizcilik Kurumu)
Kd	: Dissociation Constant (Ayrışma Sabiti)
Ko/w	: Octanol – water partition (Oktanol su bölümü)
LOD	: Limit of detection (Algılama Limiti)
m/z	: mass/charge ratio (kütle yük oranı)
ME	: Matrix effect (Matris etkisi)
OSPAR	: Oslo Paris Commision (Oslo Paris Komisyonu)
OT	: Octyltin (Oktilkalay)
PCA	: Principle Component Analysis (Temel Bileşen Analizi)
PhT	: Phenyltin (Fenilkalay)
ppb	: part per billion (milyar başına pay)
ppm	: part per million (milyon başına pay)

1. GİRİŞ

Antifouling olarak adlandırılan kimyasallar başta organokalaylı bileşikler olmak üzere, gemi ve deniz taşıtlarında katı yüzeylerde istenmeyen malzemenin birikmesine (fouling) neden olan canlı ve cansız organizmalara karşı hem korozyon hemde geminin hızında kayıp olmaması için kullanılan boyaların içindeki biosidlerdir. Antifouling boyaların kullanılmasındaki amaç, bot, tekne, gemi, ve denizaltı gibi su içinde kullanılan her türlü araçların suyla temas eden parçalarında, yüzeyinin daha pürüzsüz olması ve sudaki hareket ve hızını engelleyen canlıların tutunmalarını engellemektir (Champ ve Seligman, 1996). Geminin yüzeyine tutunan canlılar sebebiyle, geminin normal hızında devam edebilmesi için %40 daha fazla yakıt harcamasına neden olmaktadır (Omae, 2003). Schultz (2007) hidrodinamik koşulları oluşturarak laboratuvar ortamında yaptığı çalışmasında; yaklaşık maksimum hızda seyreden (7.7 m/s;15 knots), 15.4 m/s (30 knots)) orta ölçekli bir deniz aracında hız, bakteriyel film tabakası varlığında %11 oranında azalırken, kalkerli kabuklularla kaplı alanların varlığında ise, yaklaşık % 86 oranında azaltmaktadır. Antifouling boyanın uygulanmasından altı ay sonra deniz organizmalarının deniz araçlarında tutunması (Şekil 1) sadece gemi hareketini veya yakıt kullanılmasının artmasını değil, aynı zamanda bu kolonizasyon sonucu hızlıca gemi gövdesinde korozyon oluşumuna da sebep olmaktadır. Diğer taraftan fazladan masraf olarak; temizleme, tekrar boyama ve kurutma işlemleri sırasındaki geçen süreler de kayıplara eklenebilinir (Şekil 2) (Blunden ve diğerleri, 1985).



Şekil 1. Kızağa çekilmiş bir gemiye tutunmuş olan bazı fouling organizmaların görüntüsü (Daffron ve diğerleri, 2011).



Şekil 2. Gemilerin çeşitli parçalarında biofouling etkileri (A ve B) ve temizlik çalışmaları (C ve D) (Sousa ve diğerleri, 2014).

Farklı zamanlarda çok çeşitli bileşikler antifouling olarak tarih boyunca kullanılmışlardır (Tablo 1).

Tablo 1. Antifouling bileşiklerin kullanımının tarihteki gelişimi (Daffron ve diğerleri, 2011).

Zaman	Kullanım amacı
1500-300 MÖ	Kurşun ve bakırın tahta yüzeylerde kaplama olarak kullanılması
1800-1900	Ağır metallerin (Bakır, arsenik, cıva) kaplamaya eklenmesi
1800 - günümüze	Bakırın antifouling olarak kullanılması
1960	TBT' nin kaplama olarak kullanılmaya başlanması
1974	Kabuklu toplayıcılarının, kabuk gelişimindeki anormallikleri rapor etmesi
1980	TBT' nin kopolimer (SPC=self polishing coatings) olarak kullanılarak biosid salınma oranının kontrolü
1980	TBT ile bağlantılı *Crassostrea gigas* de kabuk anamolisi, *Nucella lapillus* da imposex gelişimi
1987-1990	25 m den kısa gemi araçlarında TBT nin Fransa, İngiltere, ABD, Kanada, Avustralya, Yeni Zellanda, Japonya ve Avrupada yasaklanması
1990 - günümüze	Danimarka ve Amerikada bakırın salınım oranının kısıtlanması
2000	Alternatif antifouling bileşiklerin araştırılması
2001	IMO (International Maritime Organization) TBT nin uygulaması ile ilgili yasaklama (25 m den kısa deniz araçları için)
2008	IMO tarafından antifouling olarak TBT' nin yasaklanması ve yasağın uygulanmaya başlanması

M.Ö. 1500-300' lü dönemlerde tahta/ağaç gemilerde kaplama olarak bakır yada kurşun kullanılmıştır. 19 yy' dan sonra ise, bakır ve arsenikli bileşikler yağ (wax) veya tar ile karıştırılıp uygulanmıştır. Organokalaylı bileşiklerin ticari olarak ilk kullanımı 1960'lı yıllarda başlanmış ve daha sonraki dönemlerde tüm dünyada kullanımı hızla artmıştır (Tablo 1). İlk kullanılan antifouling boyalar yüksek oranda bakır oksit içermekteydi. Bakır oksit, organokalay, organokurşun, organocıva içeren antifouling boyaların biosidal (*Bir veya birden fazla aktif madde içeren, kullanıma hazır halde satışa sunulmuş, kimyasal veya biyolojik açıdan herhangi bir zararlı organizma üzerinde kontrol edici etki gösteren veya hareketini kısıtlayan, zararsız kılan, yok eden aktif madde ve preparatlardır*) etkilerinin sonucu oluşan toksik etki miktarları çeşitli canlı grupları için Tablo 2 de gösterilmiştir (Omae, 2003).

Tablo 2. Bakır oksit (Cu_2O), organokalay (R_3SnX), organokurşun (R_3PbX), ve organocıvanın (RHgX) ölümcül doz (LD_{50}) değerleri (Omae, 2003).

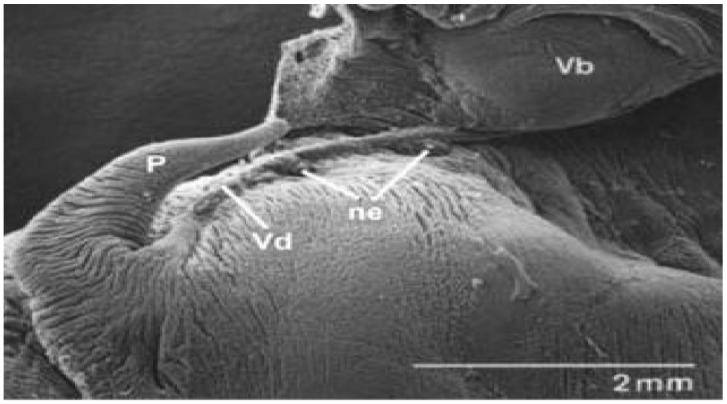
Bileşik	**Alg (ppm)**	**Barnacles (ppm)**	**Fare (oral mg/kg)**
Cu_2O	1 – 50	1 – 10	470
R_3SnX	0.01 – 5	0.1 – 1	130 – 600
R_3PbX	0.1 – 1	0.1 – 1	30 – 200
RHgX	0.1 – 1	0.1 – 1	8 – 36

Organokalaylı bileşiklerin diğer organometalli bileşiklere göre daha düşük derişimlerde bile daha yüksek biosidal etki gösterdiği anlaşılmaktadır (Tablo 2). Bu bileşikler biosidal olarak aktif olmalarına rağmen kurşun ve cıva'nın özellikle uzun zamanda bozunması, çevreye zararlarından dolayı birçok ülkede yasaklanmış ve sadece organokalaylı bileşikler ve bakır oksitler antifouling olarak kullanılmaktadır. 1980 yılına kadar organokalaylı bileşiklerin çok hızlı bir şekilde UV ışığı ve mikroorganizma etkisiyle dekompoze olacağına inanılıyordu (Omae, 2003). Fakat, TBT'nin antifouling boya olarak kullanılması sonucu ilk kayda geçen yok edici etkisi, Arcachon Körfezinde (Fransa) 1970 yılının sonlarında meydana gelmiştir. Körfez yaklaşık 7800 kadar yat ve bot benzeri deniz taşıtına ev sahipliği yapmaktadır. Ayrıca, ticari öneme sahip bir tür olan *Crassostrea gigas* (Pasifik istiridyesi) körfezin merkezinde yer alır ve yıllık ortalama 10 000 – 15 000 ton üretimi vardır. Körfezin su kolonunda antifouling boya olarak TBT'nin yüksek konsantrasyonlara çıkması sonucu, Pasifik istiridyelerinin üretiminde ciddi düşüş meydana gelmiş ve kalsifikasyon anomalisi ciddi şekilde görülmüştür. Yapılan araştırmalarda; TBT'nin *C. gigas* yaşam döngüsünde özellikle embriyoları ve larval gelişimi üzerine etkisi saptanmış ve 100 µg/L konsantrasyonunda doğurganlığı tamamen

inhibe ettiği ve 0.5µg/L konsantrasyonunda çeşitli anomaliler, 8nci günde ölüm bulguları bildirilmiştir. Ancak Ocak 1982'de başarılı şekilde yürürlüğe konulan yasal düzenlemelerden sonra bu ticari türde bir iyileşme yakalanmıştır.

Alzieu ve diğerleri (1981) tarafından yapılan çalışmada, TBT' nin kalsifikasyon üzerine kabuk anomalisi etkisi olduğu gösterilmiştir. Bu çalışmada TBT ile boyanmış tankta ve marinada jel yapısı kabuğun içinde oluşmakta, daha sonra jelatinli ceplere (gelatinous packets) dönüşmektedir. Ancak, kontrol tanklarında ve TBT'ye bulaşmamış çevrede bu duruma rastlanmamıştır. 1 ng/L konsantrasyonun altındaki uygulamalarda Gastrapodlarda seks değişimi oluşmakta, bu durum fito-zooplanktonların üretimini dahi etkilemektedir. 1977 – 1983 yılları arasında market kaybının 147 milyon dolar olduğu tahmin edilmektedir. TBT'nin yasaklanmasının ardından 1985 yılında aynı körfezde yapılan ölçümlerde, su kolonunda TBT konsantrasyonunun azalmasıyla birlikte kabuk anamolisinin gerilemeye başladığı gözlenmiştir (Alzieu, 2000).

Arcachon Körfezinde yaşanan bu olaydan önce deniz Gastrapodlarının yaklaşık 30 farklı türünde organokalaylı bileşiklerin imposekse neden olduğuda tespit edilmiştir. Özellikle TBT'nin *Nucella lapillus* 'un dişi bireylerinin *vas deferans* kanallarında yalancı penis gelişmesine (imposex), neden olduğu hem saha hemde laboratuar çalışmalarıyla desteklenmiştir (Şekil 3). İngilterenin güney sahillerinde bu Gastrapod türünün ciddi bir biçimde populasyonunun azaldığı (Bryan ve diğerleri, 1986; 1987) çalışılan altı organokalaylılardan en fazla etkiyi TBT'nin gösterdiği (Bryan ve diğerleri, 1988) ve çok geniş bir spektrumda deniz canlılarına toksik etki özelliği gösterdiğide tespit edilmiştir (Champ ve Seligman, 1996).



Şekil 3. *Nucella lapillus* da imposeks gelişimi (P): penis, (Vd) vas deferans, (Vb) vajinal açıklığın bloke olması, (ne) neoplazmik büyüme (Souto, 2014).

TBT 1 ng/ml konsantrasyonda, fouling yapan organizmalar üzerinde etkilidir (Alzie, 2000; Champ ve Seligman, 1996). Bu yıkıcı etkilerine rağmen, Amerikan Deniz Kuvvetleri TBT kullanımından vazgeçmemiş ve kullanımı için üç sebep göstermiştir a) Askeri gemiler çoğunlukla seyir halindedirler, denizdeki vakitlerinin çok azını liman ve kıyıya yakın yerlerde geçirirler b) TBT, kopolimer ile birlikte kullanılacaktır, bu şekilde salınım hızı daha düşük olacaktır; sonuç olarak boyanın hedefinde olmayan canlılar daha az etkilenecektir c) Yıllık yaklaşık 100 – 130 milyon dolar yakıt tasarrufu sağlanacaktır. Bu gelişmeden sonra uluslararası bilim insanları ve kanun düzenleyiciler antifouling konusu üzerine daha fazla yoğunlaşmışlardır (Champ ve Seligman, 1996).

Fransada yaşanan bu olaydan sonra, IMO (International Maritime Organization) Barnacles, alg veya yumuşakçalar (mollusk) dan kaynaklanan fouling olaylarında etkilenen gemilerin daha hızlı ve az yakıt tüketerek hareket edebilmesi için antifouling kullanımları ile ilgili düzenlemeler getirmiştir. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki, organokalaylı bileşikler suda ve sedimentte kalıcıdır, gemiye asılı bulunan organizmalar dışında deniz yaşamınıda etkilemektedir ve muhtemelen besin zincirine de girmektedir. Hedefte olmayan canlılar için yıkıcı etkisinden dolayı, organokalaylı bileşiklerin gemi ve deniz taşıtlarında 25m den kısa olanlarında kullanılmasını IMO 2001 yılında yasaklamış, daha sonra 2009 yılında ise özellikle Tribütilkalay (TBT)'nin ve bütün organokalaylı bileşiklerin tüm gemi ve deniz taşıtlarında kullanımını tamamen yasaklamıştır (IMO, 2002).

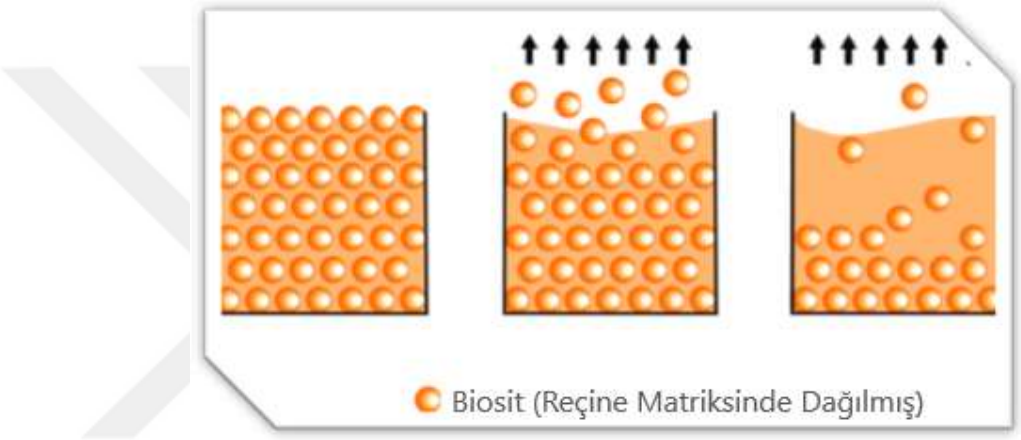
Organokalaylı bileşiklerin antifouling boya olarak yasaklanmasına rağmen, özellikle liman-tersane, kapalı koy, v.b. ortamlarda gemi /lüks yat/ teknelerden muhtemel salınan miktarların tespiti için 2003 yılından sonra literatürde fazlaca çalışma bulunmaktadır. 2003 – 2013 yılları arasında toplam 216 bilimsel makale bulunmaktadır. Bu çalışmalardan 161 tanesi suda ve sedimentte biyolojik imposeks izlenmesi üzerine, 55 tanesi ise kimyasal izleme ile ilgilidir (Souto, 2014).

IMO ya göre, bir gemi antifouling sistemle korunmadığında gemi karina yüzey alanında her bir metrede 6 aydan kısa bir zaman içinde yaklaşık 150 kg fouling etkisi oluşmaktadır. Büyük tonajlı gemiler için yaklaşık 40000 m^2 yüzey alanı denizde bulunmakta ve buda yaklaşık 6000 tonluk yük eklemektedir. Çok düşük miktardaki fouling, yakıt tüketimini % 40 – 50 ye varan oranlarda arttırmaya yol açmaktadır. Oysaki çevre ile dost antifouling biosid uygulanmış bir gemi daha hızlı ve daha düşük enerji tüketerek yüzebilmektedir.

Bu çerçevede antifouling olarak kullanılacak biosidin şu özelliklere sahip olması gereklidir;

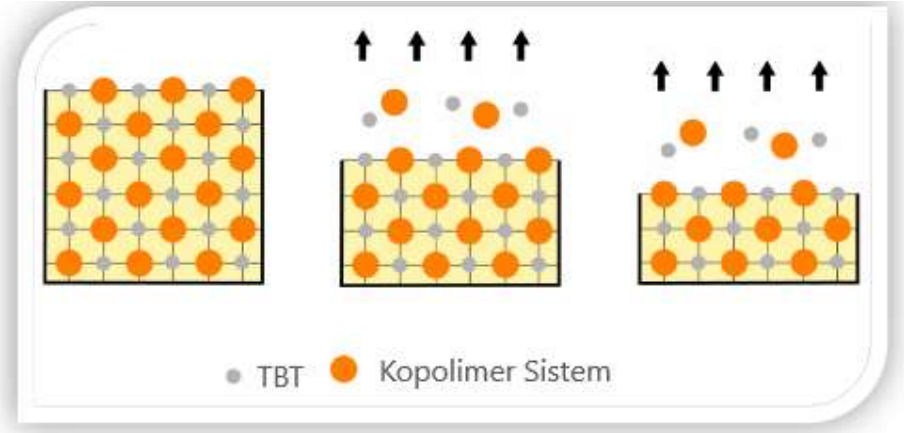
a) Geniş spektrum aktivitesi, b) Memeli canlılara düşük toksisite etkisi, c) Suda çözünürlüğü düşük olmalı, d) Besin zinciri için bioakümülasyon olmaması, e) Çevresel ortamda kalıcı olmamalı, f) Boya materyalleriyle uyumlu olmalı, g) Fiyat/performans olarak ideal olmalıdır.

Antifouling sisteminin gelişiminde organokalay bazlı boyalar aktif katkı maddeleri olarak boyanın içine dağılabiliyorlardı. Deniz suyu ile temas ettiğinde eriyerek Barnacles ve diğer biofouling oluşturan canlıları öldürebiliyorlardı. Fakat kullanılan biosid in kontrolsüz şekilde ortama salınması sonucu başlangıçta hızlı daha sonra yavaşlayan bir oranda seyredilip (Şekil 4) 18 – 24 ay arasında da boyadan tamamen ayrılabilmekteydi (IMO, 2002).



Şekil 4. Biosidin reçine matriksi içinde olduğunda dağılma hızı kontrolsüz (IMO, 2002).

1960 yılında antifouling boyaların gelişimi ile birlikte kendi yüzeyini pürüzsüzleştiren kopolimer (SPC) olarak polimere kimyasal olarak bağlı organokalaylı bileşikler kullanılmaya başlanmıştır. Bu tip boyaların deniz suyunda dağılması, oranı/hızı, (Şekil 5) biosid deniz suyu boyayla temas etmeye başladığında ortama doğrudan salınıyor olması nedeni ile kontrol edilebilmekteydi. Bu yol ile biosidin çözünme hızı boyanın ömrüyle aynı sürede oluyor ve bu şekilde gemiyi yaklaşık 60 ay boyunca tekrar boyanmaya ihtiyaç duyulmuyordu (IMO, 2002). Boya içinde serbest kalaylı antifouling içeren boyaların ömrü yaklaşık 2 sene olurken, SPC antifouling boyalar ise 5 – 7 sene kullanılabiliyorlardı. Kopolimerli – TBT antifouling boyalar günde 1.6 µg/cm (Sn) devamlı olarak salınmaktadır. Denizde bulunan bir ticari gemi için üçüncü günün sonunda TBT' nin salınım hızı 200 g'a kadar ulaşabilir. Özellikle gemi yeni boyandıysa, bu miktar 600 g'a kadar çıkabilir. İlk salınım yüksek daha sonraki salınımlar devamlı ve istenilen oranda gerçekleşmektedir (Hoch, 2001). Bu şekilde TBT polimerli boyalar deniz endüstrisinde çok yüksek başarı oluşturunca aynı oranda kullanılmaya başlandı. Fakat bu başarının bedeli, çevre felaketi olarak ödenmiştir (IMO, 2002).



Şekil 5. TBT nin SPC ile polimer sistem içinde dağılmış hali, kontrollü dağılım (IMO, 2002).

Kendi yüzeyini pürüzsüzleştiren (SPC) kopolimer ile serbest kopolimere karşı avantajları şunlardır: a) Biosidin kontrol edilebilir düzeyde salınır, çünkü TBT bağları direkt olarak polimer matriksiyle bağlıdır ve hidroliz hızı kolaylıkla polimerizasyon durumundan dolayı tahmin edilebilinir, b) Kaplamanın ömrü, film tabakasının kalınlığına bağlıdır. Bu şekilde uzun süre antifouling performansı oluşur, c) Polimer kendi yüzeyini pürüzsüzleştirdiği için ana gövdenin üzerinde oluşacak pürüze müsaade etmez. Bu gemi için oldukça önemli bir etki yaratarak geminin hızına etki eder ve yakıt tasarrufu sağlanır, d) Gemi tekrar kolaylıkla boyanabilir haldedir herhangi bir kalıntı kopolimer kaplamayı kaldırmaya ihtiyaç kalmamaktadır. Kendi yüzeyini pürüzsüzleştiren kopolimer – TBT kompleksinde genellikle polimer olarak metakrilate/metil metakrilate kopolimerleri ile birlikte kullanılmaktadır (Omae, 2003). Polimerle birlikte kullanılan TBT'li boyalarda organokalay – ester bağlanması ile yapılmaktadır (Dubey ve diğerleri, 2003). Alternatif olarak sunulan antifouling bileşikler bakır bazlı boyalardır fakat bunlarında çevreye olan etkisi ve bakırın deniz ortamındaki bulunma süreleri dikkate alınarak araştırılmalıdır (IMO, 2002).

Bakırın antifouling olarak kullanılması, TBT' nin yasaklanmasından sonra yeni bir durum değildir. İlk kayda geçmiş bakır bazlı antifouling boya 1625 yılında patenti İngiliz William Beale'ye aittir. Batılı ülkeler bakırın antifouling olarak kullanılmasıyla çevreye verdiği zararları tekrardan değerlendirmişlerdir. İsveç, Hollanda ve Finlandiya gibi ülkeler bakır bazlı ürünleri araştırmakta hatta yasaklamayı öngörmektedirler. Tahmini olarak deniz ortamına yılda boyalardan giren bakırın miktarı 3000 ton/yıl olarak değerlendirilmektedir. Ancak doğal yollarla kayaçlardan aşınma ile gelen bakır miktarının (250 000 ton/yıl) çok altında olduğu düşünülmektedir. Antifouling olarak kullanılacak boyanın Cu^{+2} içeriği %4 – 30 arasındadır. Bakır içeren antifouling boyaların serbest kalma oranı hidrodinamik koşullara, sıcaklığa, tuzluluğa ve pH' a bağlıdır. Turbiditenin artması salınım oranını arttırırken, sıcaklığın düşmesi salınımı azaltmaktadır. Bakır (Cu^{+2}) ihtiva eden boyadan salınım sonucu deniz suyunda, askıda

katı maddeyle adsorbe olduğu için sedimentteki konsantrasyonu daha fazla olmaktadır. Sedimentin temiz olduğu alanlarda Cu^{+2} konsantrasyonu 1 – 10 mg/kg dır. Bakır sedimentte, metal oksitlere ve yüksek molekül ağırlıklı organik maddeye bağlanır. Anaeorobik sedimentte ise bakır sulfit halindedir ve biyouygunluğu azalır. Bakır deniz canlılarında da enzimatik faaliyetler için (karbonik anhidraz enzimi, sitokrom oksidaz, solunum protein homosiyanin v.b.) gereklidir. Yüksek konsantrasyonlarda olmasına ragmen bakır eğer biyouygunlukta değilse, deniz canlıları üzerinde farklı toksik etkisi vardır. Çevresel risk değerlendirmesinde limit değeri 5 µg/L olarak belirlenmiştir. Bakırın antifouling olarak kullanılması TBT' ye nazaran daha az risk oluşturmasına ragmen; artan bakır konsantrasyonunun, gelecekte denizel çevreye tam olarak nasıl bir etki göstereceği bilinmemektedir (Brooks ve Waldock, 2009).

1.1. Antifouling Olarak Kullanılan Organokalaylı Bileşiklerin Kimyasal Yapısı:

Element olarak Kalay M.Ö. 2100 yıllarından itibaren bilindiği tahmin edilmektedir. Kalayın adlandırılmasının Angola-Saksonların Latince kökenli 'Stannum' dendiği bilinmekte ve element olarak bu kelimenin kısaltılmış hali olan 'Sn' periyodik cetvelde yer almıştır. M.Ö. 2100 – 1700 yıllarında Antik Mısır ve Giritlilerin bakırın kaplanmasını ve erime noktasını düşürmek amacıyla ayrıca da bronz yapımında kullanmışlardır. Ancak bazı kaynaklara göre (Hiram Bingham) Maku Piçu, Peru da İnka medeniyetinde kalayın çeşitli aletler için kullanıldığı iddaa edilmektedir. Romalılar ev aletleri, günlük eşyalar dahil, savaş aletlerinde dahi korozyonu önlemek için kaplamada kalayı kullanmışlardır. Kalayı *plumbum album* (white lead, beyaz gümüş), stagnum, stannum olarak isimlendirmişlerdir. Kalay, Kassiterit (Cassiterite, SnO_2) olarak madenlerden çıkartılır ve kömürle fırında işlenerek (~1200 ˚C) elde edilir. Dünyada en fazla Kassiterit kaynağı orta-yüksek sıcaklıklı hidrotermal damarlarda bulunur. Kassiterit en fazla Brezilya, Bolivya, Endonezya, Kongo, Peru, Çin, Tazmanya (Avustralya) dan çıkartılır, Dünyadaki kalay rezervinin 8 milyon olduğu tahmin edilmektedir. Yeryüzündeki en sık bulunan element sıralamasında 51 nci sıradadır (Week, 1956; Enghag 2004).

İlk organokalaylı bileşik 1849 yılında Edward Frankland (1825 – 1899) tarafından etil iyodidin (EtI) kalay ve çinko ile reaksiyonu sonucunda dietilkalay diiyodid (Et_2SnI_2) eldesidir. 1852 yılında C. Löwig, Frankland'dan bağımsız yaptığı çalışmada, etil iyodid ile kalay/sodyum kaplamayla reaksiyon sonucu oligomerik dietilkalay oluştuğunu farketmiştir. G.B. Buckton 1859 yılında Frankland' ın eldesindeki dietilçinko ile kalay klorür ($SnCl_4$) ve etil kalayı (Et_4Sn)

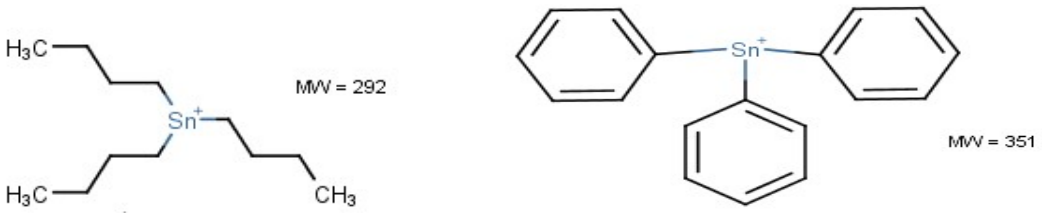
metot olarak adlandırmıştır. A. Ladenburg 1871' de organokalaylı bileşiklerle ilk aromatik gruplu olabileceğini; trietilkalay iyodid ve bromobenzen-Na eter çözeltisini kullanarak trietilfenilkalay eldesiyle göstermiştir. 1900 yılına kadar organokalaylı bileşiklerin direkt veya indirekt reaksiyonları ile ilgili 37 bilimsel makale yayınlanmıştır. 1900 yılında Grignard yayınından sonra, Frankland' ın reaksiyonuna nazaran havaya karşı daha az duyarlı organomagnezyum halid sentezi daha çok kabul görmüş ve kullanılmıştır. Kraus 1925' de sıvı amonyağı, çok çeşitli organokalaylı bileşiğin sentezlenmesinde reaksiyon kullanışlılığını belirtmiştir. Günümüzde endüstride en fazla stannan (R_4Sn; H_4Sn) ve bu formdan türetilen formları kullanılmaktadır. Bu aşamada en sık kullanılan Kocheshkov reaksiyonudur, bu reaksiyon R_4Sn ile SnX_4 (X=Cl, Br) ile yer değiştirme sonucu inert bir gaz (genellikle argon) altında organokalaylı bileşiklerin eldesidir. Reaksiyon verimi %66 dır ve R_2SnX_2 yan ürün olarak çıkması ekstra temizleme işlemleri gerektirir. Ayrıca karbon – kalay bağının oluşması için ;(1) metallik kalay (4) veya kalay (2) nin organik halid li (F,Cl, Br, I) formuyla, (2) organometalik (Li, Mg, Al) ile kalay halidin, (3) trialkinkalay hidrid ile bir alkan veya alkenin; (4) triorganokalay-lityum (R_3SnLi) ile alkil halid reaksiyonları sonucu oluşur. Bir baz veya platinyum katalistliğinde ise distannan (R_3SnSnR_3) ve oligostannanlar (R_2Sn)n oluşur. İlk ticari kullanımdaki önemi poli vinil klorid (PVC)' in sıcaklık ve UV ışığı altında degredasyonunu engellemesidir (Arntzen, 1942; Davies, 2004; Omae, 2003). Günümüzde dahi organokalaylı bileşiklerin %70'i mono/di alkilkalay deriveleri PVC üretiminde ısı ve ışık stabilizasyonu için katkı olarak kullanılmaktadır. Dibütilkalay dilaurat ve dibütilkalay maleat türevleri en çok kullanılan formlarıdır. PVC 180-200 ^oC de ve uzun süre ışığa maruz bırakıldığında polimerden HCl kaybetmeye eğilimlidir. Bunun sonuncunda renksizleşmekte, solmakta ve kırılgan olmaktadır. Organokalaylı thiolatlar polimerdeki allilik taraftaki klorid ile yer değiştirip, allil merkaptan oluştururlar, bu form termal olarak yapının daha stabil olmasını sağlar. Diğer taraftan HCl'in yerine tiyol oluşturup ilerideki eliminasyonu katalize edemez. Monoalkilkalay bileşikleri polimerdeki allilik kısımları ve HCl uzaklaşmasında daha verimlidir. Organokalaylı bileşiklerden genellikle mono ve dialkilkalay deriveleri 5 – 20 g/kg olacak şekilde PVC ye eklenir. PVC'nin birçok kullanım alanı vardır bunlar; paketleme materyali, kaplama, sutaşıma sistemlerinde boru, cam – çerçeve kaplaması, gibi (Hoch, 2001; Omae, 2003; Davies 2004). Günümüzün deniz ve okyanus için önemli kirletici konu başlıklarından biri olan mikroplastikler dikkate alındığında, ortalama olarak yıllık plastik talebinin 245 milyon ton olduğu, 75- 80 milyon tonunun sadece paketleme için kullanıldığı bir dönemde organokalaylı bileşiklerinin hala deniz/okyanus sistemlerine salınımı devam etmektedir. En sık kullanılan plastik paketleme ürünleri PVC, PET (polyethlene terephthalate), PU (Polyethylene), PP (polypropylene), ve PS (polystyrene) gelmektedir (Andrady, 2011).

Poliüretan (polyurethane, PU) stabilizanı olarak kullanılan organokalaylı bileşikler ise dibütilkalay dioktanoat, dibütilkalay dilaurattır. Organokalaylı bileşiklerin bir diğer kullanım alanı ise silikon vulkanizasyonu içindir. Silikon elastomerleri kalıp, şekil gibi uygulamalarda sıklıkla kullanılır. PDMS (polydimethylsiloxane) çarpraz bağlama (cross-linking) ajanı $Si(OEt)_4$ ile karıştırıldığında, katalist olarak % 0,1 – 1 konstrasyonundaki dibütilkalay dilaurat, dibütilkalay dikoktanat kullanılır. Sanayideki transesterifikasyon işleminde de organokalaylı bileşilerin kullanımı vardır. Toluen p – sulfonik asit gibi güçlü asitin katalizörlüğünde, alkolün ısıtılmasıyla, endüstride bir esterin transesterifikasyonu gerçekleşir. Ancak yüksek miktardaki alkolün bulunması korozyona, dekompozisyona ve renklenmeye sebep olur. %0.1 – 0.25 tetraalkildistannoksanın katalistliğinde bu problem oluşmaz. Ağaç / odun korunmasında; böcek, mantar ve bakterilere karşı korumada TBTO (tribütilkalay oksit) en fazla tercih edilen organokalaylı bileşiktir. Çift kademeli vakum ortamında organik çözücüde çözünmüş TBTO ile muamele edilir. Özellikle selülozdaki hidroksil (-OH) gruplarının kapanmasına ve bu sayede saldırılara karşı ürün dirençli hale gelir. Cam kaplama sanayinde ise camın dayanıklılığı ve korozyona uğramaması için kaplama olarak bütilkalay triklorür kullanılır (Davies, 2004).

Organokalaylı bileşikler, 1940 yılında Amerikada, 1950 li yıllarda Avrupa ve Japonyada kullanılmıştır. 1950 yılında G.J.M. van der Kerk trialkilkalay ve triarilkalayın biosidal aktivitesini keşfetmiştir. Fungisit biosidal olarak tarımda kullanılmış, 1960 da ahşap koruyucu ve antifouling boya olarak kullanılmaya başlanmıştır. 1950 yılında organokalaylı bileşiklerin üretimi yaklaşık 50 ton iken 1960’ da 2000 ton, 1970’ de 16000 ton, 1980’ de 40000 tona ulaşmıştır (Omae, 2003). Organokalaylı bileşikler Kocheshkov reaksiyonu dışında, Grignard, Wurtz Sentezi ve alkil aluminyum yöntemleri kullanılarak da sentezlenebilinir. Ticari olarak organokalaylı bileşiklerin üretimi 1940 yılların sonunda Metal&Thermit Corporation, New Jersey, ABD Grignard reagent (n RMgCl) kullanılarak üretilmiştir. Fakat bu üretim çok fazla çözücü tüketimine sebep olmuştur. Aynı problem Wurtz sentezi sırasında da meydana gelmiştir. Alkil aluminyum kullanılarak organokalaylı bileşiklerin üretimi ilk defa Schering Industrial Chemicals, Almanyada başlamıştır. Bu süreç kesintisiz ve çözücüye ihtiyaç duyulmadan yapılmıştır (Hoch, 2001).

Organokalaylı bileşikler 2 oksidasyon durumunda olduğu için, periyodik cetvelde kalay 4A elementidir. Sn (+2) ve Sn (+4) formunda bulunabilir. Sn (+2) formu stabil olmadığı ve polimerizasyona yatkın olduğu için hızlıca Sn (+4) formuna okside olur ki bu form daha stabildir. Organokalay (+2) formu sp^2 hibridizasyonunda iken Organokalay (+4) formu sp^3 hibridizasyon formundadır. Organokalaylı (+4) bileşiklerinin temel dört formu bulunmaktadır; bunlar mono, di, tri, tetra organokalaydır. Formül olarak gösterimi R_nSnX_{4-n} şeklindedir. R=

organik grubu, X= inorganik substienti (halide, oksid, hidroksid), n = 1-4 temsil etmektedir (Şekil 6). Organokalaylı bileşiklerin (R-alkil) etil grubu, etil ve propil olarak metil, bütil ve oktil formlarına kıyasla daha etkili biosidal aktivite içerir (Omae, 2003).



Şekil 6. Tribütilkalay ve Trifenilkalay.

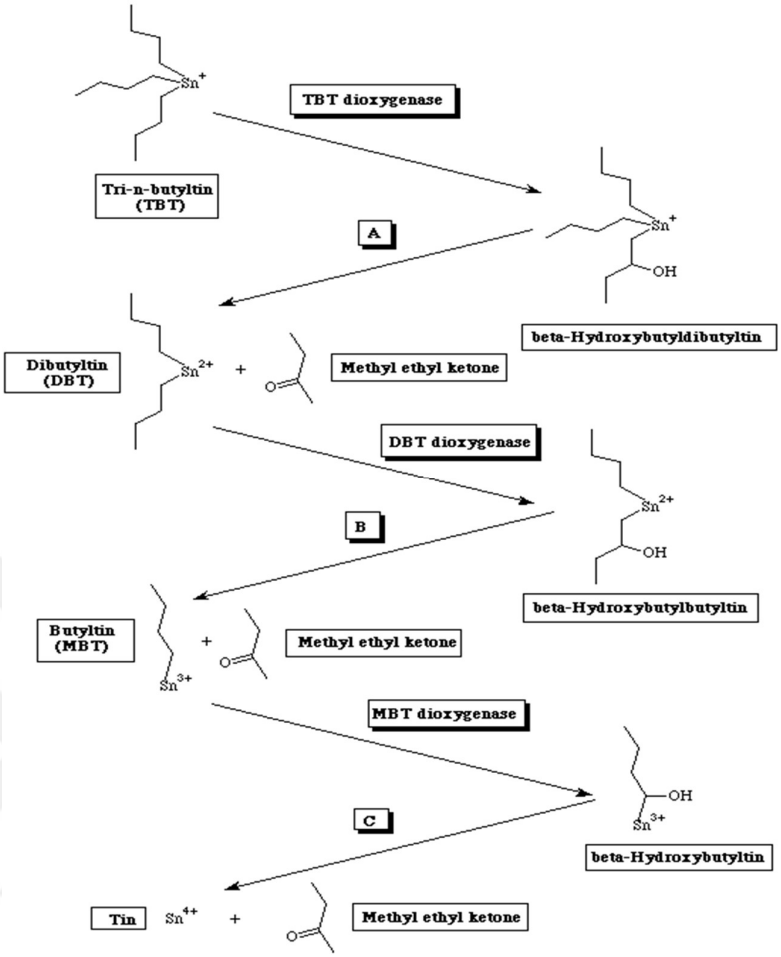
Kalayın (III) formunda bazı bilinen dimer formlarında stabil olmasına rağmen, izole edilip yapılmış çalışma bulunmamaktadır (Davies, 2004).

1.2. Organokalaylı Bileşiklerin Degredasyonu:

Triorganokalaylı bileşikler çevreye salındığında daha az toksik formları olan di ve mono substituentlerine indirgenirler. Bu ayrılma reaksiyonu kalay – karbon bağının arasında UV ışığı ile fotolitik veya mikrobiyal degredasyon sonucu olmaktadır (Sheldon, 1975). Güneş ışığının 290 nm dalga boyundaki enerjisi yaklaşık olarak 300 kJ/mol dür ve bu değer karbon – kalay bağının enerjisinden (190-200 kJ/mol) daha yüksektir. Bu yüzden güneş ışığının bu dalga boyundaki emilimi organokalaylı bileşiklerin parçalanmasını meydana getirebilir (Omae, 2006). Ancak antifouling olarak kullanılan bütil fraksiyonlu organokalaylı bileşiklerin (TBT v.b.) degredasyonunda en fazla mikrobiyal aktivite etkilidir. Bu alkil türevli bileşikler fouling yapan organizmlar içinde bulunan bakteri, mantarlara karşı kullanılmasına ve bu organizmalar için toksik olmalarına rağmen; bu bileşiklerin degredasyonu yine mikrobiyal aktivite sonucunda olmaktadır. Gram pozitif ve Gram negatif bakteriler arasında TBT' nin toksisite değerinde anlamlı bir fark yoktur. TBT lipid membrandan lipofilik özelliğinde olduğu için iyonofor-hidroksil iyon değişme mekanizmasını engelleyerek enerji dağılımını sekteye uğratmaktadır. TBT' nin parçalanması için dealkilasyon mekanizmasına sahip mikrooganizmaların olması gerekmektedir; parçalanma bileşikten alkil fraksiyonun sırayla kopması dioksigenaz enzimleri varlığıyla gerçekleşebilir (Şekil 7). Degredasyon, aerobik şartlarda daha hızlı gerçekleşmektedir; taze girdi olmasına rağmen yarılanma süresi TBT = 2.1 yıl, DBT = 1.9 yıl, MBT = 1.1 yıl olarak hesaplanmıştır. Anaerobik mikrobiyal degredasyona ait bilgi henüz literatürde şu ana kadar mevcut değildir. Denizel ortamın pH, tuzluluk ve

sıcaklık değerleri, organokalaylı bileşiklerin biyolojik uygunluğuna etki etmektedir. Özellikle tuzluluk, hücre membranının osmotik cevaplarına direk etkisi vardır. Gram negatif bakteriler olan *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas diminuta*, *Aeromonas faecalis*, *Aeromonas molluscorum*, *Enterobacter cloacae*; Mantarlardan *Tramatis versicolor*, *Chaetomium globosum, Coniophora puteana, Coriolus versicolor, Cunnninghamella elegans*; Alglerden *Pavlova lutheri*, *Chlorella vulgaris* TBT'yi dealkilasyonlayıp degrede edebilmektedirler. İlginç olarak *Pseudomonas spp*. kuru ağırlıklarının %2'sine kadar TBT'yi parçalamadan biyoakümüle edebilmektedir. Ayrıca *Pseudomonas* ve *Aeromonas spp*. TBT' yi karbon kaynağı olarak kullanabilmektedirler (Dubey ve Roy, 2003; Cruz ve diğerleri, 2015). 2mM TBT konsantrasyonunda *Pseudomonas* bakterisinin karbon kaynağı olarak kullanılması için laboratuar ortamında yapılan çalışmada; bakterinin rhamnolipid (Rhamnose şekeri + yağ asidi kompleksi) salgılayarak, TBT' yi biyouygunlunluk haline getirdiği görülmüştür. Daha sonra karbon-kalay bağını kırarak karbon kaynağı olarak kullanmak için siderophores (genellikle demir ve ağır metalleri hücre içine almak için kullanılan protein) etkisini kullanıp şelat (chelat) oluşturarak hücrenin içine alıp parçalayabilmektedir (Sampath ve diğerleri, 2012).

TBT' ye karşı dirençli olan mikroorganizmalarda bulunmaktadır. Bir mikrooganizmanın dirençli olabilmesi için a) dealkilasyon mekanizmasına sahip olması, TBT' yi daha az toksik formları olan metabolitlerine (DBT ve MBT) indirebilen b) membran proteinleri yardımıyla hücre dışına atabilen c) enzimleri yardımıyla karbon kaynağı olarak kullanabilen d) metallothione gibi benzeri proteinlerle parçalamadan depolayabilenlerdir. Bu özelliklere sahip; Bakterilerden Gram negatif; *Escherichia spp.*, *Pseudomonas spp.*, *Proteus spp.*, *Serratia spp.*, *Alcaligenes spp.*, *Aeromonas spp.*, *Klebsiella spp.*, *Enterobacter spp.*, *Pantoea spp.*, Gram Pozitiflerden *Staphylococcus spp.*, *Bacillus spp.*, *Mycobacterium spp.*, *Vibrio spp.*; Mantarlardan *Cunninghamella elegans*; Diatom *Skeletonema costatum*; Alglerden *Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus obliquus*, *Dunaliella salina*, *Dunaliella viridis*, *Leptocylindrus danicus*, *Amphidinium caterae* dir.



Şekil 7. TBT' nin mikrobiyal aktivite sonucu parçalanma basamakları (Feng, 1999).

Genel olarak bu organizmalar TBT' ye pH 8.4 ve 50 µM konsantrasyon seviyesine kadar dayanabilmektedirler. Ancak, literatürde 3mM olarak en yüksek konsantrasyonda çalışılmış dirençli bakteriler *Aeoromonas molluscorum* ve *Aeoromonas hydrophila*, Mantar olarak ise *Cunnighamella elegans* (20mg/L TBT) dır (Dubey ve Roy, 2003; Cruz ve diğerleri, 2015).

Organokalaylı bileşiklerle kontamine olmuş sediment numunelerinin, biyolojik temizleme işlevi geleneksel metotlara (çıkartma, dip tarama, yakma gibi) alternatif olarak son zamanlarda literatürde çalışılmıştır. Sedimentten izole edilerek yapılan çalışmada, *Citrobacter braakii* (88.73µM TBT EC_{50}) ve *Enterobacter cloacae* (112.53 µM TBT EC_{50}) TBT Kloridi yüksek konsantrasyonlarda parçalayabilmektedir (Sakultantimetha ve diğerleri, 2009). Sediment ortamında bulunan *Enterobacter cloacae*, aerobik koşullarda 28 ˚C'de pH 6- 7.5 arasında TBT' yi 3.16 – 4.08 günde parçalayabilmektedir (Sakultantimetha ve diğerleri, 2010; Sakultantimetha ve diğerleri, 2011). Bir diğer bakteri olan *Aeromonas molluscorum* ise 150 günlük izleme sürecinde TBT' yi parçalayabilmektedir. *A. molluscorum* fakültatif bakteri

olmasının yanında mevcut bakteri kolonisinin (*Acidobacteria*, *spp. Chloroflexi spp.*, *Plantomycetes spp.*, *Bacteroidetes spp.*, ve *Proteobacteria spp.*) üzerine dahil edilmesi durumunda dahi degredasyon hızı veya populasyonunda değişim olmamaktadır (Cruz ve diğerleri, 2014).

Organokalaylı bileşikler deniz suyunda hızlıca mikrobiyal ve UV etkisi ile parçalanırlar ancak hidrofobik özelliklerinden dolayı partikül madde ile birleşerek sedimente çökerler. Özellikle DBT' nin suda çözünmesinden dolayı tekrar suya geri dönebilirler, bundan dolayı sediment ikincil bir organokalaylı bileşikler kaynağı olabilmektedir (Hoch, 2001). TBT ise sediment ortamında daha kalıcıdır (Tablo 3). Bundan dolayı sedimanter ortamda organokalaylı bileşiklerin taranması ve izlenmesi daha akılcı olacaktır. Deniz sedimentinde organokalaylı bileşiklerin yarılanma ömrü ticari limanlarda ve gemi trafiğinin yoğun olduğu bölgelerde yaklaşık 33 yıldır (Lam ve diğerleri, 2017).

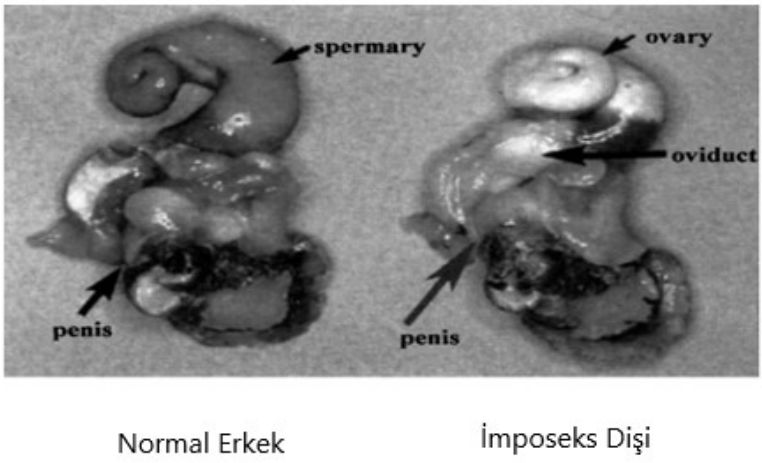
Beklentinin aksine organokalaylı bileşikler sediment ve karanlık denizlerde oldukça stabildirler. Aynı şekilde deniz suyunda eğer sıcaklık uygun değilse hızlıca dekompoze olmamaktadırlar. Antarktika'da deniz sedimentlerinde yapılan bir çalışmada (Negri ve diğerleri, 2004) kullanılan deniz araçlarından kaynaklı olarak TBT ve türevleri 2290 µg/kg konsantrasyonunda bulunmuştur. DBT' nin TBT' nin degredasyonu olup olmadığı bilinmemektedir çünkü örnekleme zamanında ölçülen sıcaklık -2 ^{0}C olarak bildirilmiştir.

Tablo 3. Organokalaylı bileşiklerin stabilitesi (Omae, 2003).

Organokalay	Matrix	Yarı ömrü	Tarih
TBT	Deniz suyu	4 – 19 gün	1989
TBT	Deniz suyu	1 – 2 hafta	2000
TBT	Deniz suyu (0.5µg/L)	6 – 7 gün	1986
TBTO	Su (güneş ışığı altında)	> 89 gün	1983
TBT	Nehir suyu	6 gün	1989
TBT	Kıyı suyu (28^{0}C)	6 – 7 gün	1996
	Açık su (28^{0}C)	17 gün	1996
TBT	Sediment	Yaklaşık 2.5 yıl	1995
TBT	Sediment	Yaklaşık 8.7 yıl	1997
TBT	Sediment	2.1 yıl	1995
DBT	Sediment	1.9 yıl	1995
MBT	Sediment	1.1 yıl	1995
TBT	Bivalve	4- 17 yıl	2000

1.3. Organokalaylı Bileşiklerin Deniz Canlıları Üzerine Toksik Etkisi:

Organokalaylı bileşiklerin deniz suyu ortamındaki bulunma durumu ve kimyasal transformasyonu, bu maddenin deniz canlılarına olan ekotoksikolojik etkisini tahmin etmemiz için gereklidir. Organokalaylı bileşiklerin (R_3SnX), R (alkil) grubu biyolojik aktivite olarak önemli etkisi vardır. X grubu ise biyosidal özellik göstermemesine rağmen, çözünebilirlik ve uçuculuğa etkisi bulunmaktadır. Alkil grubunun bütil üzerinde dahada arttırılmasıyla biyolojik aktivitesi hızlıca azalmaktadır (Fargasova ve diğerleri, 1996). Akut oral toksisite olarak etilkalay bileşikleri sodyum siyanür ile aynı etkiye sahiptir. Trietilkalay asetat (Et_3SnOAc) memeliler için en yüksek toksik etkiye sahip organokalaylı bileşiktir (Oral LD_{50} fare = 4mg/kg) (Hoch ,2001). Ancak bütil ve fenil-kalay bileşikleri, etil içeren formuna göre daha az toksik etki göstermektedir. Bütil ve Fenil-kalay bileşikleri deniz canlılarında endokrin bozucu olarak imposeks, tüm cinsiyet özellikleriyle birlikte ne erkek ne de dişi vücut tipi görüntülerine uyan bireyler (intersex) ve dişide, erkeğe özgü sekonder cinsiyet özellikleri nin (masculinization) oluşmasına yol açmaktadır. Imposeks (sex değişimi) semptomları özellikle Gastropodlarda (Şekil 8) süperempoze erkek karakteristiklerini (penis) dişiler üzerinde meydana getirmektedir. Gastropodlardaki imposeks derecesi pozitif korelasyonlu biyolojik indikatör olarak kabul edilmiştir (Omae, 2003). Örneğin, deniz salyangozlarından *Thais clavigera* 'da TBT dişi bireylerde imposex gelişimi gösterdiği için biyoindikatör olarak kabul edilebilir (Shim ve diğerleri, 2000). Imposeks çeşitli aşamalarda gerçekleşir, ilk aşamada dişilerdeki vas deferans kanalında basit penis gelişir. Daha sonra oluşan bu penis büyür ve tamamen vas deferans oviduct kanalını tıkar. Bu şekilde yumurtanın dışarı çıkışı engellenir ve bireyin ölümüyle sonuçlanır (Daffron ve diğerleri, 2011).



Şekil 8. *Thais clavigera* da seks değişimi (Omae, 2003'den alınmıştır).

Bivalve lerden laboratuar ortamında yetiştirilen istiridye (*Crossostrea virginica*) ve midye (*Mytilus edulis*) türleri TBT' ye maruz bırakıldıklarında; tüm ıslak vücut ağırlığını, kabuk içindeki hacme bölerek hesaplanıp bivalve lerin durum belirteci olarak kabul edildiğinde; istiridyelerin 0.73 – 1.89 µg/L TBT konsantrasyonun önemli derecede vücut indekslerinde azalma olduğu ancak 0.04 – 0.31 µg/L TBT konsantrasyonunda etki etmediği gözlenmiştir. Körfezden alınan midyelerde ise 66 günlük uzun süreli TBT' ye maruz bırakıldıklarında LC_{50} 0.97 µg/L bulunmuştur. Bu bulgular sonucu deniz canlılarında büyüme hızı ve ölüm etkisi olarak TBT'nin 1 µg/L konsantrasyonu ortalama değer olarak hesaplanmıştır. *C. gigas* için 21. günün sonunda 1.25 µg/L TBT konsantrasyonunda istiridyelerin %50 si ölmüştür. Toplam ölüm 31. günün sonunda olmuştur. Fakat *C. virginica* 1.89 µg/L TBT konsantrasyonunda 67 gün maruz kalmayı tolere edebilmiştir. Kültürdekilerin %90' ı yaşamaya devam edebilmiştir. Bu bulgular TBT' nin farklı türler üzerine olan etkisinin aynı olmadığını göstermiştir (Valkirs ve diğerleri, 1987). TBT' nin 0.002 µg/L konsantrasyonda istiridyelerde kabuk anamolisi yaptığı, 0.73 µg/L ise istiridyelerde büyüme üzerine etki ettiği bildirilmiştir (Daffron ve diğerleri, 2011).

TBT' nin biyoakümülasyonu en fazla mollusklarda (Bivalve ve Gastrapodlar) olmaktadır. Crustaceanlar ve balıklarda düşük oranda akümüle olmakta, enzimatik olarak TBT'yi degrede edip dışarı atabilmektedirler. Balıklarda yapılmış farklı konsantrasyon aralıklarında, farklı türde ve maruz kalma günleriyle ilgili çalışmalar vardır. Fakat genelde BCF (BioConcentrationFactor) değerlerinde büyük bir farklılık olmaz iken, BAF (BioAccumulationFactor) değerleri farklılık gösterir. Balıklarda herhangi bir toksik etki gözlenmemesine rağmen bioakümülasyon olmaktadır. En fazla kaslarda ve karaciğerde birikmesine rağmen; beyinde, gonadlarda, testislerde ve böbrekte TBT ve parçalanma ürünlerine rastlanmamaktadır. Sanılanın aksine, TBT' nin atılması böbreklerden değil, karaciğer – pankreas tarafından olduğu yapılan çalışmalarda ortaya konmuştur. Balıkların birçoğu metabolik olarak TBT' yi parçalayabilmektedir (Laughlin, 1996). Balıklar ve Crustaceanlar sitokrom P450 monooksigenaz sistemine sahip oldukları için, TBT'yi oksitleyip, bir seri hidroksilli türevlerine çevirebilirler. Bu hidroksilli türevler daha sonra sülfat veya karbohidratlara (çoğunlukla şeker) bağlanıp, enzimatik sistemle (Glutatyon s – transferaz) vücutlarından elimine edilir. Bivalve ve mollusklarda enzimatik aktivite çok az olduğu ve P450 mekanizması olmadığı için TBT' yi parçalayamazlar ve dolayısı ile toksik etki bu canlıların üzerinde yıkıcı olmaktadır (Lee, 1996).

Bivalve ve molluskların TBT ve türevleri için biokonsantrasyon değerleri çok çeşitli olmasına rağmen (sudaki = 283 ng/L değerine BCF = 5940; 415 ng/L değerine BCF = 15460;

sedimentteki 259 ng/L değeri için BCF = 9179 – 21971), oldukça yüksek değerlerdir. Sıcaklığın alınma (uptake) üzerine etkisi tespit edilmemiştir (Roberts ve diğerleri, 1996). *Daphina magna* ve *Thymallus thymallus*' un larvalarında yapılan çalışmada; alımın deniz suyunun pH 8.0' de en yüksek olduğu; humik asit ve organik karbon içeriğinin (Daphnia = ≥ 1.8 mg/L OC, Thymallus = ≥ 4.0 mg/L OC) bioakümülasyonu azalttığı saptanmıştır (Fent ve Looser, 1995). Çift kabuklulardan *Venerupis decussata* ise biyoakümülasyon olarak TBT' yi tuttuğu (BCF = 10000 – 40000; 0.004 – 2.47 µg/L TBT) ve 11 – 36 gün arasında TBT'yi vücut dışına atabildiği gözlenmiştir (Gomez-Ariza ve diğerleri, 1999).

Organokalaylı bileşikler balıklarda ölüm ya da beklenmedik etki göstermemesi ve metabolizmalarıyla parçalayabilmelerine rağmen, yapılan çalışmalarda organokalaylı bileşiklerin balıkların karaciğerlerinde kaslarına nazaran daha fazla bulunduğu tespit edilmiştir (Kannan ve diğerleri, 1995). Sudaryanto ve diğerleri (2004) göre, pelajik balıklar, demersal balıklara nazaran daha fazla bütilkalayları akümüle etmektedir. Organokalaylı bileşikler suyla direkt temas ettiğinde daha fazla pelajik balıklarda toplanabilmektedirler. Bir zebrafish olan *Danio rerio* üzerinde yapılan çalışmalarda; 0.1 – 0.5 mg/kg DBT erkekleştirmeye sebep olduğu (McGinnis ve diğerleri, 2012), TBT' nin ise erkekleştirmeyi beyinde geliştirdiği ancak dişileştirmenin karaciğer ve gonadlarda tolere edilebildiği tespit edilmiştir (McGinnis ve diğerleri, 2011). Aynı balıkta TBT' nin oksidatif stresi arttırdığı, antioksidan enzimatik savunma (superoksit dismutaz, katalaz, glutatyon peroxidaz, ve IgM) seviyelerini karaciğerde düşürdüğü (Zhang ve diğerleri, 2017), Embriyolarında ise 1µM TBT' nin endoplazmik retikulum stresi ve katlanmamış protein cevabı (Unfolded Protein Response; UPR) geliştirdiği bildirilmiştir (Komoike ve diğerleri, 2013). Yine aynı balık türünde 1 – 100 ng/L TBT' nin karaciğerde lipid metabolizmasına etki ederek yağlanmasına (hepatic steatosis) sebep olmaktadır (Zhang ve diğerleri, 2016a).

Diğer balık türlerinden *Poecilia reticulata* da 50ng/L TBT'nin testosteron seviyesini arttırdığı (Tian ve diğerleri, 2015), *Carassius auratus* ta ise 1-10 ng/L Sn'a 54 gün maruz bırakıldığında %8.73 – 9.25 oranında vücut ağırlığında artış meydana gelmektedir (Zhang ve diğerleri, 2016b). *Sebastiscus marmoratus* ' da ise TBT' nin 1 – 100 ng/L konsantrasyon aralığında 48 günlük maruz bırakılmasında; erkek bireylerde Cyp19b seviyesi artarken, dişilerde azalmakta; Serum testesteron düzeyi erkeklerde sabit kalırken, dişilerde 17β-estradiol'ün seviyesinin arttığı; Östrojen reseptör seviyesinin erkek bireylerde arttığı ancak dişilerde sabit kaldığı, RXR seviyesinin ise erkek bireylerde arttığı, dişi bireylerde azaldığı görülmüştür. Kısaca TBT *S. mamoratus*' ta bireylerde farklı etki yapmaktadır (Zhang ve diğerleri, 2013).

Trifenilkalayın 1.08 – 1.70µg/L Sn konsantrasyonunda, *Rhamdia quelen* balık türünde beyin ve karaciğerinde oksidatif stress ve antioksidan (katalaz, glutatyon s-transferaz) düzeylerinin artmasına sebep olmaktadır (Clasen ve diğerleri, 2017).

1.4. Organokalaylı Bileşiklerin Avrupa Birliği Su Çerçeve Direktifindeki Yeri ve Önemi:

Avrupa Birliği Komisyonunun 2000 yılında (2000/60/EC) çıkartmış olduğu su çerçeve direktifi (EWFD; European Water Framework Directive) için kimyasal kirleticilerin sediment ve biota da izlenmesi ile ilgili bir rehber yayınlamıştır. Bu rehberde Avrupa Su Çerçeve Direktifinin 2008/105/EC sediment ve biota için izlenmesi önerilen bileşikler içinde Tribütilkalay bileşiklerinin hem sediment hemde biota numunelerinde olduğu görülmektedir. 2013 yılında revize olan direktifte (2013/39/EU) izlenmesi öncelikli 45 maddenin içerisinde de organokalaylı bileşikler yer almaktadır. Avrupa su çerçeve direktifinin önemi göz önüne alındığında organokalaylı bileşiklerin izlenmesi gereklidir.

Sediment, bazı metaller ve hidrofobik özelliği olan bileşiklerin deniz ve geçiş sularında, çevresel kaliteyi yorumlamak için kullanılan en etkili matrikstir. Çoğunlukla deniz ekosisteminde PAH, PCB, TBT ve metal gibi akümüle olmaya yatkın bileşikler analiz edilmektedir. TBT' nin EWFD çevresel kalite standardında öncelikli maddelerdeki sınır değerini İtalya Parlamentosu 5 µg/kg olarak belirlemiştir. İzleme programlarında, kirleticinin spesifik su kolonunda zaman ve alan ile en uygun izleme matriksi sediment ve biyotadır. Kirleticinin, su kolonundaki değişimi sedimentteki kadar hızlı olmamaktadır (Maggi ve diğerleri, 2012).

Organik kirleticilerin, sediment ve biyotada izlenmesi, su kalitesinin genel kontaminasyon düzeyinin belirlenmesinde daha ekonomiktir. EWFD' e göre, suyun izlenmesi için aylık, nehirlerde üç ayda bir, sediment ve biyota içinse yılda bir defa örnekleme yeterlidir. Log $K_{o/w}>5$ ise kirletici sedimentte, $K_{o/w}<3$ ise su tercih edilmelidir. Kirletici su kolonunda çok düşük konsantrasyonda olsa dahi, sedimentte toplanacağı için izlenmesi daha efektiftir (Carere ve diğerleri, 2012; Borja ve diğerleri, 2004).

1.5. Dünyada ve Türkiyede Organokalaylı Bileşiklerin Kirliliği Üzerine Yapılmış Çalışmalar :

Tez konusunu oluşturan kirletici grubunun Dünyadaki çeşitli bölge sedimentleri ve Türkiye'nin farklı deniz alanlarının su, sediment ve biota örnekleri üzerinde yapılan çalışmalar Tablo 4 ve 5'te özetlenmiştir

.

Tablo 4. Dünyadaki çeşitli bölgelere ait sediment örneklerinde yapılan bütil ve fenil kalay çalışmaları (1989-2020 arası).

Kaynak	**Çalışılan Bölge**	**Örnek Sayısı**	**Sonuçlar**		**Birim**
King ve diğerleri (1989)	Northland ve Auckland, Yeni Zellanda	35	TBT	n.d. – 0.240	µg Sn /g
Krone ve diğerleri (1989)	Puget Sound, ABD	9	MBT	<0.8 – 150	ng Sn /g
			DBT	<2.6 – 470	
			TBT	<0.40 – 1300	
DeMora ve diğerleri (1995)	Auckland Yeni Zellanda	72	Hex-Sn	n.d. - 1360	ng/g
Gardea-Torresdey ve diğerleri (1995)	La Paz Körfezi, Meksika	11	Kalay	320 - 5570	µg Sn / kg
Chau ve diğerleri (1997)	Kanada	141	MBT	n.d. – 188.9	ng Sn/g
			DBT	n.d. – 536.8	
			TBT	n.d. – 3212.0	
Ceulemans ve diğerleri (1998)	Liman, Belçika	4	TBT	8-895	µg/kg
	Tersane, gemi havuzu, Belçika	6	MBT	1 – 199	µg/g
			DBT	10-173	
			TBT	6.82 – 390	
			MPhT	0.40 – 6.48	
			DPhT	0.27 – 1.55	
			TPhT	0.38 – 5.55	
Ritsema ve diğerleri (1998)	Scharendijke, Breskens, Hollanda	15	MBT	n.d. – 2	µg/kg
			DBT	n.d. – 5	
			TBT	n.d. - 30	
Venkatesan ve diğerleri (1998)	Santa Monica ve San Pedro, Kaliforniya	6	BTs	n.d. – 23	ng Sn /g
Hwang ve diğerleri (1999)	Chinhae Körfezi, Kore	4	DBT	n.d. – 131	µg Sn /g
			TBT	22 - 123	
Senthilkumar ve diğerleri (1999)	Gdansk Körfezi, Kaszubski Kanalı, Polonya	14	MBT	1.2 – 46	µg/g
			DBT	2.0 – 42	
			TBT	2.6 – 40	
Shim ve diğerleri (1999)	Chinhae Körfezi, Kore	55	MBT	40 – 740	ng Sn/g
			DBT	10 – 573	
			TBT	4 – 382	

Tablo 4. Devamı

Biselli ve diğerleri (2000)	Baltık ve Kuzey Denizi, Almanya	13	MBT	10 – 1300	ng/g
			DBT	30 – 14000	
			TBT	80 – 17000	
			MPhT	n.d. – 60	
			DPhT	n.d. – 340	
			TPhT	<17 – 3800	
Barakat ve diğerleri (2001)	İskenderiye Körfezi, Mısır	23	MBT	0.1 – 186	ng Sn/g
			DBT	0.1 – 379	
			TBT	1 – 2067	
Zhou ve diğerleri (2002)	Shenzhen, Çin	50	MBT	104	ng/g
			DBT	36	
			TBT	354	
Bortoli ve diğerleri (2003)	Venice Lagün, İtalya	12	BTs	2.5 – 84	ng/g
			PhTs	0.8 – 7	
Godoi ve diğerleri (2003)	Sao Poulo, Brezilya	10	MBT	<2.77 – 367	ng Sn /g
			DBT	14 – 421	
			TBT	<12.12 – 847	
Mora ve diğerleri (2003)	Arap Emirliği	6	MBT	<0.12 – 1.08	ng Sn /g
			DBT	<0.1	
			TBT	<0.1	
	Katar	5	MBT	<0.23 – 3.1	
			DBT	<0.06 – 1.4	
			TBT	<0.06 – 1.7	
	Bahreyn	4	MBT	<0.53 – 10	
			DBT	<0.39 – 30	
			TBT	<0.39 – 40	
	Umman	8	MBT	<0.2 – 9.7	
			DBT	<0.1 – 2.0	
			TBT	<0.1 – 60	

Tablo 4. Devamı

Strand ve diğerleri (2003)	Kattegat, Sound, Skagerrak Danimarka - İsveç	24	DBT	n.d. – 5.6	ng/g
			TBT	n.d. – 19	
Bhosle ve diğerleri (2004)	Marmugao Limanı, Mandovi, Hindistan	29	DBT	n.d. – 243	ng /g
			TBT	1.4 – 2384	
Negri ve diğerleri (2004)	Ross Adası, Antartika	8	MBT	n.d. – 28	µg Sn /kg
			DBT	n.d. – 180	
			TBT	n.d. – 2110	
Sudaryanto ve diğerleri (2004)	Malezya	13	MBT	5.0 – 360	ng/g
			DBT	3.8 – 310	
			TBT	2.8 – 1100	
Viglino ve diğerleri (2004)	Saguenay Fiyort, Kanada	4	MBT	0.7 – 39	ng Sn /g
			DBT	0.9 – 43	
			TBT	4 - 206	
Wafo ve diğerleri (2004)	Theoule Limanı, Fransa	12	MBT	n.d. – 855	µg Sn /kg
			DBT	n.d. – 447	
			TBT	n.d. – 1280	
Bhosle ve diğerleri (2006)	Kochi Limanı, Hindistan	40	DBT	n.d. – 469.9	ng/g
			TBT	16.4 – 16816.7	
	Mumbai Limanı, Hindistan	38	DBT	n.d. – 131.2	
			TBT	4.5 - 1193	
Harino ve diğerleri (2006)	Tayland	13	MBT	1 – 293	µg /kg
			DBT	1 – 368	
			TBT	2 – 1246	
Delucchi ve diğerleri (2007)	Bahia Blanca, Arjantin	7	DBT	n.d. – 1645	ng Sn /g
			TBT	n.d. – 3288	
Ščančar ve diğerleri (2007)	Kuzey Adriyatik Denizi, Slovenya	5	MBT	<0.01 – 0.39	µg Sn /g
			DBT	<0.01 – 0.18	
			TBT	<0.01 – 0.78	

Tablo 4. Devamı

Cassi ve diğerleri (2008)	Marinalar, Fransa	6	MBT	65 - 3682	ng Sn /g
			DBT	34 – 3025	
			TBT	37 – 4402	
			DPhT	<2 – 124	
			TPhT	1.8 – 358	
Felizzola ve diğerleri (2008)	Todos Santos Körfezi, Brezilya	17	BTs	5.5 – 32.8	µg/kg
Radke ve diğerleri (2008a)	Gdansk Limanı, Polonya	12	MBT	22.1 – 411.3	ng Sn/g
			DBT	49.1 – 1293.3	
			TBT	86.0 – 7635.0	
			MPhT	27.9 – 46.1	
Jadhav ve diğerleri (2009)	Zuari, Hindistan	9	MBT	2.0 – 2238	ng Sn /g
			DBT	1.8 – 1030	
			TBT	6.5 – 4353	
			MPhT	n.d – 12.5	
			DPhT	n.d. – 16.8	
			TPhT	n.d. – 16.8	
Ladislao, (2009)	Cantabria, Kuzey İspanya	5	MBT	2.8 - 140	ng/g
			DBT	2.8 – 19	
			TBT	3.4 – 330	
Meng ve diğerleri (2009)	Love Nehri, Tayvan	-	BTs	988 – 132552	ng/g
			TBT	322 – 20200	
			PhTs	n.d. – 2495	
			TPhT	n.d – 1811	
		-	BTs	1983	
			TBT	330	
			PhTs	657	
			TPhTs	298	

Tablo 4. Devamı

Meng ve diğerleri (2009) devamı	Love Nehri, Tayvan	-	BTs	988 – 132552	ng/g
			TBT	322 – 20200	
			PhTs	n.d. – 2495	
			TPhT	n.d – 1811	
		-	BTs	1983	
			TBT	330	
			PhTs	657	
			TPhTs	298	
	Kaohsiung Limanı, Tayvan	-	BTs	57	
			TBT	18	
			PhTs	n.d	
			TPhTs	n.d	
		-	BTs	47400	
			TBT	25300	
			PhTs	n.d	
			TPhTs	n.d	
		-	BTs	985 – 3992	
			TBT	200 – 1063	
			PhTs	112 – 134	
			TPhT	77 – 83	
	Tungkang Limanı, Tayvan	-	BTs	2725 – 4199	
			TBT	872 – 1329	
			PhTs	27 – 179	
			TPhT	27 – 130	
	Fengliao Limanı, Tayvan	-	BTs	922 – 2455	
			TBT	236 – 847	
			PhTs	34 – 36	
			TPhT	13-17	

Tablo 4. Devamı

Pinochet ve diğerleri (2009)	San Vincente Körfezi, Şili	7	MBT	<27 – 470	ng Sn / g
			DBT	<20 – 1170	
			TBT	14 – 1560	
Chen ve diğerleri (2010)	Kaohsiung Limanı, Tayvan	10	MBT	n.d. – 7.3	ng/g
			DBT	n.d. – 18.4	
			TBT	1.5 – 125	
Laranjeiro ve diğerleri (2010)	Ria de Aveiro, Portekiz	4	MBT	<6.5 - 13	ng Sn /g
			DBT	0.6 – 17	
			TBT	0.4 – 66	
			MPhT	n.d	
			DPhT	n.d	
			TPhT	n.d	
Oliveira ve diğerleri (2010)	Brezilya	17	MBT	n.d. – 312.2	ng Sn/g
			DBT	n.d. – 394.4	
			TBT	n.d. – 1136.6	
Rodriguez ve diğerleri (2010)	İspanya	36	MBT	0.1 – 125	ng Sn/g
			DBT	3 – 2874	
			TBT	16 – 3132	
			MBT	n.d. – 39	
			DBT	0.3 – 131	
			TBT	0.1 - 3143	
Delucchi ve diğerleri (2011)	Bahia Blanca, Arjantin	5	DBT	n.d. – 75.2	ng Sn/g
			TBT	n.d. – 170.3	
	San Antonio, Arjantin	4	DBT	3.1 – 12.6	
			TBT	n.d. – 3.1	
	Ushuaia, Arjantin	7	DBT	n.d. – 496.3	
			TBT	2.5 – 346.2	

Tablo 4. Devamı

Filipkowska ve diğerleri (2011)	Gdansk ve Gdynia Limanı, Polonya	21	MBT	<0.5 – 684	ng Sn /g
			DBT	0.9 – 2060	
			TBT	<0.3 – 15780	
			MPhT	<1 – 320	
			DPhT	<1 - <50	
			TPhT	<0.5 – 339	
Garg ve diğerleri (2011)	Batı, Doğu Hindistan Kıyıları	79	MBT	n.d. – 2998	ng Sn/g
			DBT	1 – 4459	
			TBT	4 – 11871	
			MBT	n.d. – 112	
			DBT	n.d. – 102	
			TBT	n.d. – 128	
Liu ve diğerleri (2011)	Hsiao Liouciou Adası, Tayvan	10	MBT	13.3 – 177	ng Sn /g
			DBT	2.44 – 217	
			TBT	3.96 – 765	
Shreadah ve diğerleri (2011)	Suveyş Kanalı, Mısır	10	DBT	0.07 – 2.27	µg/g
			TBT	0.27 – 2.19	
			DPhT	n.d. – 2.09	
Radke ve diğerleri (2012)	Gdynia Limanı, Polonya	8	MBT	134 – 1125	ng/g
			DBT	250 – 3810	
			TBT	1143 – 6743	
Sousa ve diğerleri (2012)	Nazare Kanyonu, Portekiz	12	MBT	<5.1 – 370	ng Sn /g
			DBT	<0.4 – 340	
			TBT	<0.1 – 470	
			DPhT	<0.1 – 3.3	
			TPhT	<0.1 – 40	
Wetzel ve diğerleri (2013)	Elbe, Almanya	29	MBT	<1 - 31	ng/g
			DBT	<1 – 20	
			TBT	<1 – 100	

Tablo 4. Devamı

Cho ve diğerleri (2014)	Jihae Körfezi, Güney Kore	31	MBT	n.d. – 20.6	ng/g
			DBT	n.d. – 49.9	
			TBT	0.69 - 618	
Filipkowska ve diğerleri (2014)	Güney Baltık, Polonya Gdansk Körfezi	26	MBT	n.d. – 10.9	ng Sn/g
			DBT	n.d. – 11.1	
			TBT	0.2 – 19.60	
	Vistula Lagün		MBT	4.79 – 24.0	
			DBT	n.d. – 11.83	
			TBT	n.d. – 24.51	
	Szczecin Lagün		MBT	n.d. – 33.97	
			DBT	n.d. – 38.66	
			TBT	2.23 – 115.2	
Deng ve diğerleri (2015)	Futian Mangrove, Çin	5	DBT	4.1 – 12.4	ng Sn /g
			TBT	1.6 – 3.4	
	Shenzhen Körfezi, Çin	7	DBT	2.3 – 24.2	
			TBT	n.d. – 3.3	
Dong ve diğerleri (2015)	Kaohsiung Limanı, Tayvan	58	MBT	0.5 – 83.4	ng Sn/g
			DBT	0.5 – 31.6	
			TBT	1.2 – 112.2	
Lee ve diğerleri (2015)	Kore Kıyıları, Busan, Ulsan Körfezi	15	TBT	2.0 – 41	ng/g
Suzdalev ve diğerleri (2015)	Klaipeda, Baltık Denizi, Litvanya	154	TBT	1 – 5200	ng Sn /g
Apeti ve Hartwell (2016)	Kachemak Körfezi, Alaska	31	BTs	0 – 11.4	ng/g
Lofrano ve diğerleri (2016)	Güneydoğu, Tyrrhenian Denizi	8	TBT	0.83 – 344	ng Sn/g
Okoro ve diğerleri (2016)	Cape Town, Güney Afrika	11	TBT	n.d. – 0.829	µg/g
			TPhT	n.d. – 0.691	
Chen ve diğerleri (2017)	Yangtze, Çin	72	MBT	9.97 – 17.0	ng/g
			DBT	n.d. – 17.4	
			TBT	n.d. – 15.7	

Tablo 4. Devamı

Lam ve diğerleri (2017)	Gwangyang, Busan, Ulsan Körfezleri, Kore	44	MBT	0.1 – 56.9	ng/g
			DBT	0.1 – 160	
			TBT	0.1 – 2304	
			MPhT	0.1 – 46.7	
			DPhT	0.1 – 2.33	
			TPhT	0.1 – 68.5	
Mattos ve diğerleri (2017)	Şili	12	MBT	1.3 – 203.7	ng Sn/g
			DBT	<0.2 – 368.7	
			TBT	90.4 – 602.3	
Castro ve diğerleri (2018)	Callao Limanı, Peru	5	MBT	n.d. – 53.2	ng Sn /g
			DBT	n.d. – 26.6	
			TBT	n.d. – 171	
Hassan ve diğerleri (2019)	Batı Arap yarımadası, Suudi Arabistan	40	MBT	n.d. – 160	ng Sn/g
			DBT	n.d. – 60	
			TBT	n.d.	
			MPhT	n.d. – 330	
			DPhT	n.d. – 260	
			TPhT	n.d. – 12	
Abreu ve diğerleri (2020)	Santos – Sao Vicente, Brezilya	30	MBT	< 0.5 – 809	ng Sn/g
			DBT	< 0.5 – 202	
			TBT	< 0.5 – 688	
Leon ve diğerleri (2020)	Alboran boğazı, Biscay Körfezi, İspanya	29	TBT	n.d. – 10.6	ng/g

n.d: tayin edilememiştir.

Tablo 5. Türkiye'de 1987-2011 arası çeşitli bölgelerin deniz suyu, sediment ve biota üzerinde farklı analitik cihazlar ile yapılmış çalışmalar.

Kaynak	**Çalışılan Bölge**	**Kullanılan Analitik Cihaz**	**Çalışılan Matrix**	**Sonuçlar**	**Birim**
Yemenicioğlu ve diğerleri (1987)	Kuzey Batı Akdeniz	AAS	Deniz suyu	1.1 – 236	ng/L
		AAS	**Sediment**	0.1 – 9.7	ng/g
		AAS	Limpet	7.2 – 564	ng/g
Gabrielides ve diğerleri (1990)	Marmaris ve Antalya	AAS	Deniz suyu	<0.5 – 742	ng/L
Kubilay ve diğerleri (1996)	İskenderun, Mersin Körfezi, Marmaris, Antalya Marina, Botaş, İşdemir, Göksu, Ceyhan nehir ağızlarından	AAS	Deniz suyu	<0.4 – 2774	ng/L
		AAS	**Sediment**	36 – 1696	ng/g
Yemenicioğlu ve diğerleri (1997)	Marmara denizi	AAS	Deniz suyu	<0.4 – 413	ng /L
	Karadeniz	**AAS**	**Deniz suyu**	<0.4 – 80	
	İskenderun Körfezi	AAS	Deniz suyu	<0.25 – 18.3	
Yemenicioğlu ve diğerleri (2009)	Göksu, Berdan, Ceyhan nehir ağızları, Marmaris marina, Antalya körfezi	AAS	Deniz suyu	2.92 – 33.18	ng /L
Küçüksezgin ve diğerleri (2011)	Ege Denizi	GC/MS	Barnacles	3.7 – 6346	ng/g
		GC/MS	Midye	1.7 – 6346	ng/g
Yozukmaz ve diğerleri (2011)	Ege Denizi	GC/MS	**Sediment**	0 – 1927.6	ng/g

1.6. Antifouling Olarak Kullanılan Pestisitler ve Özellikleri:

Organokalaylı bileşiklerin IMO tarafından yasaklanmasından sonra, alternatif olarak antifouling yapabilen biositler; bakır oksitler ve organik biositlerdir. Biositler tek başlarına boyanın içine katılabildiği gibi, bakır ile birliktede kullanılmaktadır ve bu formları organik biositleri güçlendiriciler (booster organic biocides) olarak adlandırılmaktadırlar. En fazla kullanılan biositler; irgarol 1051, diuron, sea-nine 211 (DCOIT), dichlofluanid, chlorothalonil, zinc pyrithione, TCMS (2,3,3,6 – tetrachloro – 4 – methyl sufonyl) pyridine, TCMTB (2 – thiocyanomethylthio) benzothiazole, cuprous thiocyanate, 4 chlorometa cresol, folpet, thiram, oxytetracycline hydrochloride, maneb ve zineb dir. Tüm alternatif olarak kullanılan biositler aynı şekilde fotosentez inhibitörü olarak etki göstermektedirler.

En güçlü antifouling etki yapan organokalaylı bileşiklerin arasındaki TBT' den sonra, yaklaşık 18 farklı bileşik antifouling biosit olarak kullanılmıştır. Ancak 9 tanesine Sağlık ve Güvenlik Komitesi, İngiltere (UK Health and Safety Executive Office) tarafından marketlerde kullanılmasına izin verilmiştir. İngilteredeki bu ofis; dichlofluanid, zinc pyrithione ve zinebi < 25m. uzunluktaki deniz araçlarında, irgarol 1051, chlorothalonil ve DCOIT ise > 25m. uzun deniz araçlarında kullanılmasını önermiştir. Diuron ise uzun süre deniz sisteminde parçalanmadan kaldığı için kullanımı tamamen yasaklanmıştır. Danimarka ve İsveç gibi ülkelerde irgarol 1051 ve diuron' u > 25m'den uzun olan deniz araçlarında kullanılmasını tamamen yasaklamışlardır. Avrupa Birliği Komisyonu tüm üye ülkelerde 2008 yılında aldığı kararla, diuron' u; 2016 yılında irgarol' ün kullanılmasını yasaklamıştır (EC 2007/ 565; EC 2016/107). Zinc pyrithione, DCOIT, dichlofluanid ise denizel ortamda daha az kalıcı oldukları ve hızlı parçalandıkları için daha az risk teşkil etmektedir (Konstantinou ve Albanis, 2004; Readman, 2006; Thomas, 2009). Irgarol, chlorothalonil, dichlofluanid, diuron partikül madde konsantrasyonları arttığında, sudaki konsantrasyon değerleri düşmektedir. Killi çamur özellikteki sedimentlerde yüksek adsorbsiyon göstermektedirler. Irgarol ve chlorothalonil tekrar suya desorbe olabilmektedir (Voulvoulis, 2006).

Boyaların içerisinde bulunan tüm bu biositlerin mevcut deniz fauna ve florasına şu anda bilemediğimiz etkisinin tıpkı TBT' nin gösterdiği yıkıcı etkisinin olmaması için dikkatlice takip edilmesi gereklidir. Kullanılan biositin uygulandığı yüzeyde salınım hızını fiziksel/kimyasal özellikleri, tipi, boyanın yaşı, geminin hızı, tuzluluk ve sıcaklık gibi bazı parametrelerle ilişkisi incelenmektedir. Biositlerin salınım hızları; bakır oksit 25 – 40 µg/cm/gün, TBT 1.5 – 4.0

µg/cm/gün, irgarol 1051 5.0 µg/cm/gün, diuron 3.3 µg/cm/gün, dichlofluanid 0.6 µg/cm/gün, zinc pyrithione 3.3 µg/cm/gün, DCOIT 2.9 µg/cm/gün dür (Thomas, 2009).

1.7. Antifouling Olarak Kullanılan Pestisitlerin Degredasyonu:

Organokalaylı bileşiklerde mikrobiyal degredasyon en önemli araç olmasına ragmen; Alternatif olarak kullanılan biositlerin degredasyon mekanizmaları çok çeşitlidir. Biositlerin degredasyon mekanizmaları hidroliz, fotodegredasyon ve mikrobiyaldir. Ancak herbir biosit için degredasyon mekanizması farklıdır. Marina ve balıkçı teknelerinin bulunduğu limanlarda ve özellikle yaz aylarında biositlerin deniz suyundaki konsantrasyonları yüksektir. Deniz taşıtlarının tamir işlemleri, boyanmaları ve su değişiminin az olduğu bu bölgelerde yüksek konsantrasyonlarda biositler sedimentte de izlenmektedir. Degredasyon ürünleri açısından pH, sıcaklık veya tuzluluk ile ilgili herhangi bir korelasyon bulunmamıştır (Konstantinou ve Albanis, 2004). Deniz suyundaki nitrat, çözünmüş organik madde, biokarbonat/karbonat iyonlarının konsantrasyon değerleri degredasyon üzerinde etkili olmaktadır (Sakkas ve diğerleri, 2006). Literatürde çalışılmış olan pestisitlerin degredasyon mekanizmaları ve degredasyon ürünleri şöyledir;

Irgarol 1051 hidrofobiktir ve tert-bütil grubu ve siklopropil grubu birlikteliğiyle triazine ailesinin bir üyesidir (log Kow = 3.9). Irgarol 1051'in yarılanma ömrü 100 – 200 gündür ve biyolojik olarak parçalanmamaktadır. Deniz suyunda organik madde (humik ve fulvik asit) olduğunda parçalanması hızlanmaktadır. Irgarol fotodegredasyon açısından dirençlidir ancak yinede parçalanabilmektedir. Fakat hidroliz degredasyonuna uğramamaktadır. Degredasyon ürünleri; 2–methylthio–4–tert–butylamino–6–amino–s–triazine (GS26575), 2–methylthio–4–tert–butylamino–6–ethylamino–s–triazine, 2 – hydroxy – 4 – tert– butylamino – 6 – cyclopropylamino –s–trazine, 2–methylsulfonyl–4–terbutylamino–6–cyclopropylamino–s–triazine, 2–methylsulfonyl–4–terbutylamino–6–amino–s–triazine, Diaminohydroxy–s–triazine dir.

Diuron diğer biositlere nazaran dünyada en fazla tespit edilen ve daha yüksek konsantrasyonda bulunan biosittir. Diuron, antifouling dışında, tarımdışı olarak zararlı otların kontrolünde de kullanıldığı için, denizel ortama taşınabilmektedir. Biyolojik degredasyon hızı düşüktür. Anaerobik yarılanma ömrü 35 gündür. Ancak Fe^{+3} varlığında degredasyonunun 1 – 2 saat ile birkaç günde olduğu rapor edilmiştir. Diuron 3,4 dikloroaniline hızlıca suda hidroliz olur. Diuron (Log Kow = 2.8)' un organik ve anaeorobik degredasyon ürünleri; 1–(3,4 – dichlorophenyl)–3,1–dimethylurea (CPDU), 1–(3,4 – dichlorophenyl)–3–methylurea

(DCPMU), 1–(3,4 – dichlorophenyl)urea (DCPU), Demethyl diuron dur. UV ile fotodegredasyon ürünleri ise; 3-(3,4 dichlorophenyl)–1– methylurea, 3–(3,4- dichlorophenyl) – 1–formyl–1–methylurea, 3–(chlorophenyl)1,1dimethylurea, 3–(3–chloro–4–hydroxyphenyl) 1,1 dimethylurea, 3–(4 – chloro – 3 – hydroxyphenyl) 1,1 dimethylurea, Trichloro–bis (N-N-dimethylureido) biphenyl dir.

Sea-nine 211 (DCOIT) hızlıca sedimette biyolojik ve kimyasal olarak degrede olabilmektedir. Biyolojik degredasyonu, hidroliz ve fotolizden 200 kat daha hızlıdır. Fotoliz degredasyonu 322 saattir. Metabolitleri halka açılan formları oldukları için toksik seviyesi 4 – 5 kat azalmaktadır. DCOIT (Log Kow = 2.8) güçlü bir formda sedimente bağlanma özelliği bulunmaktadır. Fotodegredasyon ürünleri; N–n-octyl acetamide, N–n–octyl hydroxypropionamide, 4,5–dichloro–3–n–octyl–thiazolino–2one, 4,5–dichloro–2–n–octyl–4-isothiazoline–3one, n – octanal dır.

Dichlofluanid (Log Kow = 3.7) hidrofobiktir. Fotodegredasyon ile yarılanma ömrü 53 saattir. Biyolojik olarak yarılanma ömrü ise 18 saattir. Dichlofluanid çözünmüş organik maddeye bağlanma eğiliminde olduğu için fotodegredasyon kinetiği zaman olarak artmaktadır. Degredasyon ürünleri; N,N,dimethyl, N'–phenyl–sulfamide (DMSA), n–dichlorofluoromethylthio – aniline, Aniline dir. Hamwijk ve diğerleri 2005 Yunanistanın marinalarındaki deniz sedimentlerinde yaptıkları çalışmada; dichlofluanidin çok hızlı bir sürede degredasyona uğradığı için tespit edememişlerdir. Deniz suyundaki yüksek hızlı degredasyondan dolayı dichlofluanidin sedimentte birikmesinin mümkün olmadığını hatta sediment numunesine eklenmesinde (spike) dahi DMSA'yı izlemenin daha doğru sonuç verdiğini belirtmişlerdir.

Chlorothalonil su kolonunda, fotodegredasyon ile parçalanma süresi yaklaşık 1 saat, bakteriler tarafından 4 haftada degrede olmaktadır. Hidroliz degredasyonu olmamaktadır. Fotodegredasyon ürünleri; Chloro – 1,3 – dicyanobenzene, Dichloro – 1,3 – dicyanobenzene, Trichloro – 1,3 – dicyanobenzene, Benzamide dir.

Zinc pyrithione sudaki ve sedimentteki analizi zor olduğu için izlenmesi en zor olan biosittir. Fotoliz ve biyodegredasyonu çok hızlıdır (~ 4 saat) ancak hidroliz ile degredasyonu 96 – 120 günde olabilmektedir. Fotodegredasyon ürünleri; Pyridine – 2 – sulfonic acid, Pyridine sulfinic acid, Pyrithione disulfide, Pyridine disulfide, 2 – mercaptopyridine – N – oxide, Pyridine – N – oxide, 2,2 – dithio – bis – pyridine, 2 mercaptopyridine, 2,2 dithio – bis – pyridine – N – oxide dir.(Konstantinou ve Albanis, 2004; Sakkas ve diğerleri, 2006; Harino ve Langston, 2009).

1.8. Antifouling Pestisitlerin Deniz Canlıları Üzerine Toksik Etkileri:

Antifouling olarak kullanılan pestisitler, organokalaylı bileşikler gibi hedefte olmayan canlılarda imposeks gibi yıkıcı bir etki göstermemişlerdir. Bu özelliklerinden dolayı piyasada hala kullanılmaktadırlar. Alternatif biosit olarak kullanılan bu gruptaki pestisitlerin, deniz canlılarındaki meydana getirdiği toksisite ile ilgili yapılan çalışmalar, organokalaylı bileşiklere nazaran literatürde daha azdır. Ancak yinede bu gruptaki bileşiklerinde hedefte olmayan canlılar üzerine etkileri incelenmiştir. Örneğin, DCOIT 0.1 ng/L konsantrasyonunda deniz kestanelerinde embriyonik gelişimini, 1µg/L de ise bazı balık türlerinde (mummichogs) ise apoptosis ve üreme yeteneğini engellemektedir. Bir plankton türü olan *Neomysis awatschensis* (LC_{50} = 1.52 – 7.16 µg/L) de 100 ng/L konsantrasyona 4 hafta maruz bırakıldığında vücut uzunluğunun %78 oranında azaldığı, AchE aktivitesinin azaldığı ancak Glutatyon s-transferaz düzeyine etkisi bulunmamaktadır (Do ve diğerleri, 2018). DCOIT bir bentik polychaete olan *Perinereis aibuhitensis* (LC_{50} = 55 – 268 µg/L)' de 10 µg/L konsantrasyonunda oksidatif stres oluşturmakta, antioksidan sistem elementlerinden malondialdehit, glutatyon, katalaz, superoksit dismutaz seviyelerini arttırırken, AchE seviyesini azaltmaktadır (Eom ve diğerleri, 2019). DCOIT balık türlerinde ise; *Fundulus heteroclitus* ta 1 – 3 µg/L konsantrasyona 28 gün maruz bırakıldığında testislerinde apoptisis gelişimine (Ito ve diğerleri, 2013), *Oryzias melastigma* da ise seks ile ilgili (Importin 5) proteinlere ve beyindeki hücresel iletişimi bozmaktadır (Chen ve diğerleri, 2014).

Bir dip balığı olan *Paralichthys olivaceus* ta Diuron, Irgarol ve DCOIT birlikte kullanıldığında; embriyonik fazda kuyruk yüzgeci kusuru ve dorsal sırt eğriliği kusuru gelişmektedir. Irgarol deniz yıldızı, deniz kestanesi veya deniz hıyarı gibi Echinodermata filumuna ait *Hemicentrotus pulcherrimus*, *Paracentrotus lividis*; Tunicatlardan *Ciona intestinalis*, Ascidianlardan *Botryllus schlosseri* için embriyotoksiktir. Diuron ise istridyelerde gamet hücrelerinde genotoksik ve immunotoksik etkisi vardır. Bu üç antifouling pestisit birlikte kullanıldığında balıkta sinir sistemi ve kas hücrelerini, Diuron ve Irgarol kullanılırsa immun sistemi, DCOIT tek başına kullanılırsa embriyonik fazda bozukluklar meydana getirmektedir. En fazla toksik etkiyi DCOIT göstermektedir (Moon ve diğerleri, 2019). Diğer bir antifouling pestisitlerden Chlorothalonil ise bir midye türü olan *Perna Perna* da 0.1 µg/L – 10 µg/L konsantrasyonunda immun sistemine toksik etkisi bulunmaktadır. Ayrıca *Mytulis edulis*, Ascidian lardan *Ciona intestinalis*, deniz kestanesi *Paracentrotus lividus* türlerine de toksik etkisi saptanmıştır. Chlorothalonil proteinlerin sulfihidril gruplarına bağlanıp, NADPH oksidaz gibi enzimleri inhibe etmektedir (Guerreiro ve diğerleri, 2017). Irgarol 1051 denizdeki primer üreticilerden

Siyanobakter *Chroococcus minor* ve diatomlardan *Skeletonema costatum*, *Thalassiosira pseudonana* ‘nın fotosistem 2 mekanizması üzerinden D1 proteini ve plastokinona etki ederek, karbondioksit (CO_2) alımını yavaşlatmaktadır. Metaboliti olan M1 aynı etkiyi göstermekte ancak toksik düzey olarak daha az etkilidir (Zhang ve diğerleri, 2008).

1.9. Dünyada Antifouling Pestisit Bileşiklerin Kirliliği Üzerine Yapılmış Çalışmalar:

Tez konusunu oluşturan Antifouling pestisitlerin Dünyadaki çeşitli bölge sedimentlerindeki bulguları Tablo 6 da özetlenmiştir.

Tablo 6. Dünya sedimentlerinde Antifouling pestisitlerin konsantrasyon aralıkları (2000 – 2020).

Kaynak	Yıl	Çalışılan Bölge	Biosit	Konsantrasyon
Biselli ve diğerleri (2000)	1997 – 1998	Kuzey Denizi, Almanya	Irgarol 1051	<LOD – 80 ng/g
Voulvoulis ve diğerleri (2000)	1998 – 1999	Blackwater Estuary, Essex, İngiltere	Irgarol 1051	< 3.1 – 222.2 ng/g
			Chlorothalonil	< 4.1 – 46.5 ng/g
			Dichlofluanid	< 4.9 – 688.2 ng/g
Albanis ve diğerleri (2002)	1999	2 Liman, 7 Marina, Yunanistan	Irgarol 1051	3 – 690 ng/g
			Dichlofluanid	8 – 195 ng/g
			Chlorothalonil	8 – 165 ng/g
Konstantinou ve Albanis (2004)	1993 – 2000	Avrupa Ülkeleri (İngiltere, Fransa, İspanya, Yunanistan, Hollanda, İsviçre, Almanya, Portekiz, İsveç) ve Amerika	Irgarol 1051	n.d. – 1011 ng/g
	1999 – 2000	İngiltere, İspanya, Hollanda, İsveç, Portekiz, Japonya	Diuron	n.d. – 1420 ng/g
	2001	İspanya	DCOIT	< 0.4 – 4 ng/g
	1998 – 2000	İngiltere, İspanya	Dichlofluanid	n.d. – 688.2 ng/g
	1998 – 2000	İngiltere, İspanya	Chlorothalonil	n.d. – 165 ng/g
Harino ve diğerleri (2006)	2004	Tayland	Seanine 211 (DCOIT)	< 0.04 – 0.09 µg/kg
			Diuron	< 0.08 – 25 µg/kg
			Irgarol 1051	0.03 – 3.2 µg/kg
Cassi ve diğerleri (2008)	2004	Fransa, Limanlar	Irgarol 1051	43 – 689 ng/g
Tsang ve diğerleri (2009)	2006	Hong Kong, Çin	Irgarol 1051	0.22 – 21.26 ng/g

Tablo 6. Devamı

Thomas ve Langford (2009b)	1994	Hamble Estuary, İngiltere	Irgarol 1051	12 – 132 ng/g
	2001	Barselona, İspanya	Irgarol 1051	3 – 57 ng/g
	2002	Piraeus – Elefsina, Yunanistan	Irgarol 1051	n.d. – 690
	2000	Kuzey Denizi, Fransa	Irgarol 1051	<LOD – 14 ng/g
	2000	Baltık Denizi	Irgarol 1051	<4 – 220 ng/g
	2002	Southampton, İngiltere	Irgarol 1051	0.3 – 3.5 ng/g
	2004	Orwell estuary, İngiltere	Irgarol 1051	<10 – 1011 ng/g
	2000	Blackwater estuary, İngiltere	Irgarol 1051	3.3 – 222 ng/g
	2002	Southampton, İngiltere	Diuron	0.4 – 6.2 ng/g
	2000	Orwell estuary, İngiltere	Diuron	< 12 – 395 ng/g
	2002	Piraeus – Elefsina, Yunanistan	Dichlofluanid	12 – 65 ng/g
	2001	Katalonya, İspanya	Dichlofluanid	< 1.6 – 11 ng/g
	2000	Blackwater estuary, İngiltere	Dichlofluanid	7.2 – 688 ng/g
	2002	Yunanistan	Chlorothalonil	< LOD – 126 ng/g
	2000	Blackwater Estuary, İngiltere	Chlorothalonil	16 – 34.3 ng/g
Harino ve diğerleri (2009)	2007 – 2008	Japonya, Malezya, Tayland, Vietnam	DCOIT	< 0.02 – 145 mg/g
			Diuron	< 0.04 – 1350 mg/g
			Dichlofluanid	< LOD
			Irgarol 1051	< 0.04 – 425 mg/g
Sapozhnikova ve diğerleri (2013)	2008	Kaliforniya, ABD	Irgarol 1051	<0.3 – 8.9 ng/g
			Diuron	< 0.3 – 4.2 ng/g
Kim ve diğerleri (2015)	2009 – 2010	Kore, Liman	Diuron	2.3 – 62.3 ng/g
			Irgarol 1051	n.d. – 11.5 ng/g
Lee ve diğerleri (2015)	2010 – 2011	Busan, Ulsan Körfezleri, Kore Kıyıları	Irgarol	n.d. – 73 ng/g
			Diuron	6.9 – 46 ng/g
			DCOIT	n.d. – 281 ng/g
			Chlorothalonil	1.2 – 1065 ng/g

Tablo 6. Devamı

Saleh ve diğerleri (2016)	2013	Bushehr, İran	Irgarol 1051	LOD – 35.4 ng/g
Chen ve Lam (2017)	2009 – 2011	Kore	DCOIT	n.d. – 281 ng/g
	2002 – 2010	Japonya	DCOIT	n.d. – 150 ng/g
	1998 – 2000	İspanya	DCOIT	n.d. – 4 ng/g
	1999 – 2000	Yunanistan	DCOIT	6.3 – 49 ng/g
	2002 – 2006	Indopasifik (Malezya, Tayland, Endonezya, Vietnam)	DCOIT	n.d. – 150 ng/g
Lam ve diğerleri (2017)	2014 – 2015	Kore, Körfez	Diuron	< 0.06 – 144 ng/g
			Irgarol 1051	< 0.02 – 7.79 ng/g
			Seanine 211 (DCOIT)	< 0.03 – 117 ng/g
Viana ve diğerleri (2019)	2018	Sao Luis adası Amazon bölgesi, Brezilya	Irgarol	< 1.0 – 89.7 ng/g
			Diuron	< 5.0 – 55.2 ng/g
Abreu ve diğerleri (2020)	2015	Santos-Sao Vicente, Brezilya	Irgarol	< 0.5 ng/g
			Diuron	< 0.5 – 9.9 ng/g
			Chlorothalonil	< 0.1 – 9.2 ng/g
			Dichlofluanid	< 0.7 – 15.1 ng/g
			DCOIT	< 0.2 – 63.7 ng/g
Koning ve diğerleri (2020)	2019 – 2020	Sjaelland Adası, Danimarka	Irgarol	n.d. – 21.95 ng/g
Viana ve diğerleri (2020)	2015 - 2018	Sao Marcos Körfezi Brezilya	Irgarol	< 0.5 – 9.2 ng/g
			Diuron	< 2.0 – 15 ng/g

1.10. Antifouling Bileşiklerin Analitik Yöntemlerle Analizi:

Antifouling olarak kullanılan organokalaylı bileşiklerin analiz yöntemlerinde 2000 yılından önce genellikle element olan kalay (Sn) üzerinden tespit edilmeye çalışılmış bunun içinde Atomik Absorbsiyon Spektrometersi (AAS), Atomik Emisyon Detektörü (AED) gibi veya bunların Gaz Kromatografisine bağlı hybrid versiyonları kullanılmıştır. Gaz kromatografisine (%64) nazaran Sıvı kromatografisinin (%13) türevlendirme işlemine ihtiyaç duyulmamasına rağmen analiz yöntemi olarak literatürde daha az bulunmaktadır. Ekstraksiyon yöntemi olarak farklı asitlerle muamele ve türevlendirme işlemi ($NaBH_4$ ile hidradizasyon veya Grignard reaktifi kullanılarak alkilleme) ardından polar veya apolar çözücülerle ekstrakte edilmesi genel kullanılan yöntemdir (Abalos ve diğerleri, 1997; Champ ve Seligman, 1996) (Tablo 7). GC sistemlerinin daha fazla tercih edilme nedeni çözünürlüğünün kuvvetli olması ve farklı detektör sistemleriyle hibrit çalışabilmesidir, LC' de ise genellikle iyon çifti veya ters faz kromatografi (ion pair veya reverse phase chromatography) olarak çalıştırılıp mono, di, tri kalayların çözünürlüğü arttırılmaya çalışılıp, detektör olarak ise FLD, ICP ve MSMS tipleri kullanılmaktadır (Ebdon ve diğerleri, 1998; Gonzalez-Toledo ve diğerleri, 2003).

Sodyum tetraetil boratın (organokalaylı bileşikleri etilleme türevlendiricisi) ($NaBEt_4$) kullanılması ise Grignard reaksiyonuna göre daha basit ve hızlı olması sebebiyle türevlendirme işleminde daha yaygın kullanılmaya başlanmıştır (Ashby ve Craig, 1989; Carlier – Pinasseau ve diğerleri, 1997). $NaBH_4$ (sodyum bora hidrid) özellikle kapalı liman ve koylardaki sediment numunelerinde türevlendirici olarak kullanılması mevcut metalik bileşiklerin ve humik asitin Sn-H bağına reaksiyon vermesine sebep olmaktadır. Cai ve diğerleri (1993a) türevlendirici olarak kullanılan $NaBH_4$ ve $NaBEt_4$ 'ın verimi üzerine karşılaştırma yapmış; $NaBH_4$ 'ın MBT ve DBT' nin sonuçlarında iyi cevap verdiği ancak TBT'nin sedimentten gelen girişimlerin etkisi altında kalıp geri kazanımlarda problem oluşturduğunu belirtmişlerdir. $NaBEt_4$ 'ın türevlendirilmesinde ise böyle bir problem ile karşılaşmamışlardır (Cai ve diğerleri, 1993c). Grignard reaktiflerinin türevlendirici olarak kullanıldığında ise sedimentteki sülfür ile reaksiyona girip, GC sistemlerinde baseline yükselmesine sebep olmaktadır $NaBEt_4$ ise hem bütil hemde fenil fraksiyonu için türevlendirme işlemini daha uygun, hızlı ve efektif şekilde gerçekleştirmektedir (Morabito ve diğerleri, 2000).

Organokalaylı bileşiklerin analizindeki diğer önemli bir hususta pH' ın etkisidir. Cai ve diğerleri (1994a) ' nin yapmış oldukları çalışmada özellikle etilleme ile türevlendirmede asetik asidin eklenmesi, bütilkalaylarin klorür kompleksteki karboksilatlara ($Bu_nSn(CH_3COO)_{4-n}$) dönüşmesini sağlamakta, bunun sonucunda etillemenin daha verimli olmasına sebep olmaktadır. Ancak fazla asetik asid kullanılması sodyum tetraetilboratın hidrolizine sebep olmaktadır (Cai ve diğerleri, 1994b).

Tablo 7. Çeşitli araştırıcılar tarafından farklı analitik cihaz ve ekstraksiyon yöntemleri ile sedimentte tayin edilen organokalaylı bileşiklerin kalay fraksiyonlarının tayin limitleri.

Kaynak	Analitik Cihaz	Ekstraksiyon	Kalay fraksiyonu	Dedeksiyon Limiti
Valkirs ve diğerleri (1985)	AAS	Hydride türevlendirmesi	Bütilkalay	0.005 µg/L
Müller, (1987)	GC/FPD, GC/MS	LLE, Etilmagnezyum bromide	Bütilkalay	< 0.01 ppb
			TBT	3 pg
Harino ve diğerleri (1992)	GC – FPD	HCl - THF	Bütil, Fenilkalay	0.5 µg/kg
Lobinski ve diğerleri (1992)	GC – AED	Mikrodalga	Bütilkalay	0.05 pg Sn
Cai ve diğerleri (1993a)	GC AAS	Ultrasonik ekstraksiyon	MBT	0.08 ng Sn/g
			DBT	0.34 ng Sn/g
			TBT	0.11 ng Sn/g
Cai ve diğerleri (1993b)	GC AAS	Ultrasonik ekstraksiyon, sodyum tetrahidro ve sodyum tetraetil borate türevlendirme	MBT	0.20 ng Sn/g
			DBT	0.10 ng Sn/g
			TBT	0.44 ng Sn/g
Stab ve diğerleri (1993)	GC – MS / AED	Soxhlet	TBT	0.3 ng Sn/g
			TPhT	0.5 ng Sn/g
Cai ve diğerleri (1994a)	GC – FPD	SFE, hexylmagnezyum bromide türevlendirme	TBT, DPhT, TPhT	1,5 – 5.8 ng/g
Dirkx ve diğerleri (1994)	GC - QFAAS	Dietilditiyokarbamik asit kompleksi, Pentilmagnezyum bromide ile türevleme	Bütilkalay	2.5 ng/g Sn
Donard ve diğerleri (1995)	GC – FPD	Mikrodalga	Bütilkalay	1 ng/g
Lalere ve diğerleri (1995)	GC – FPD	Mikrodalga	Bütil, Fenilkalay	10 ng/g

Tablo 7. Devamı

Szpunar ve diğerleri (1996a)	GC – AAS	Mikrodalga	Bütilkalay	5 ng /g
Szpunar ve diğerleri (1996b)	GC – AED	Mikrodalga asit digestion	Bütilkalay	2 ng/g
Carlier-Pinasseau ve diğerleri (1997)	GC – FPD	MeOH/EtOH asit ekstraksiyonu; $NaBEt_4$	MBT	0.5 ng Sn /g
			DBT	0.7 ng Sn /g
			TBT	0.7 ng Sn /g
			MPhT	1.1 ng Sn /g
			DPhT	0.9 ng Sn /g
			TPhT	1 ng Sn /g
Moens ve diğerleri (1997)	GC – ICP/MS	SPME	MBT, DBT, TBT	0.34 – 2.1 ng/L Sn
Arnold ve diğerleri (1998)	GC – MS	ASE	MBT	0.6 ng/L
			DBT	0.6 ng/L
			TBT	1.3 ng/L
			MPhT	1.5 ng/L
			DPhT	1.1 ng/L
			TPhT	0.4 ng/L
DeSmaele ve diğerleri (1999)	GC – ICP/MS	SPME	TBT	0.0019 – 0.06 ng/L Sn
Graupera ve diğerleri (1999)	HPLC - FLD	Fisetin (floresans ajanı) LLE	TBT	200 ng/g
			TPhT	13 ng/g
Aguerre ve diğerleri (2000)	GC – FPD	SPME	MBT	0.07 ng Sn/g
			DBT	0.02 ng Sn/g
			TBT	0.02 ng Sn/g
			MPhT	0.13 ng Sn/g
			DPhT	0.51 ng Sn/g
			TPhT	28.0 ng Sn/g

Tablo 7. Devamı

Millan ve Pawliszyn, (2000)	GC – FID	SPME	MBT	1.0 µg Sn/L
			DBT	1.2 µg Sn/L
			TBT	0.9 µg Sn/L
			TeET	28 ng Sn/L
			TeBT	20 ng Sn/L
Rajendran ve diğerleri (2000)	GC – ICP/MS	Mekanik Karıştırıcı, LLE (Metanolik HCl-Toluene	Bütil , Fenilkalay	0.23 – 0.48 ng Sn /g
Cardellicchio ve diğerleri (2001)	GC – MS	SPME	MBT	730 pg Sn/g
			DBT	969 pg Sn/g
			TBT	806 pg Sn/g
Ji-Yan ve diğerleri (2001)	GC – FPD	SPME, Potasyum tetrahidroborat (türevlendirici)	MBT	8.8 ng Sn/g
			DBT	0.16 ng Sn/g
			TBT	0.05 ng Sn/g
Yang ve diğerleri (2001)	LC – ICP – MS	Mikrodalga	MBT	0.08 µg/g
			DBT	0.05 µg/g
			TBT	0.03 µg/g
Ikonomou ve diğerleri (2002)	GC – HRMS	Mekanik Karıştırıcı, LLE, Et_2O /heksan (8:2)	MBT	2.4 pg
			DBT	1.8 pg
			TBT	2.4 pg
			TeBT	5.9 pg
			MPhT	0.13 pg
			DPhT	0.53 pg
			TPhT	0.50 pg
			DcyT	1.4 pg
			TcyT	0.87 pg

Tablo 7. Devamı

Tutschku ve diğerleri (2002)	GC – AED	Mikrodalga, SPME	Bütilkalay	0.01 – 0.1 µg Sn/kg
Yang ve diğerleri (2002)	GC – ICP – MS	SPME, $NaBEt_4$	TBT	0.09 ng/g
Monperrus (2003)	GC – ICP – MS	Mikrodalga, ID spike	TBT	93 fg Sn
Vidal ve diğerleri (2003)	LP – GC – Ion Trap	LLE, Toluene, Pentilmagnezyum bromide	MBT	0.75 µg/kg
			DBT	0.07 µg/kg
			TBT	0.45 µg/kg
			MPhT	0.45 µg/kg
			DPhT	0.09 µg/kg
			TPhT	0.08 µg/kg
Campillo ve diğerleri (2004)	P&T GC – AED	Ultrasonik, LLE	DMT	3.5 ng Sn/g
			TMT	12.5 ng Sn/g
			MBT	4.0 ng Sn/g
			DBT	4.5 ng Sn/g
			TBT	2.7 ng Sn/g
			MPhT	4.0 ng Sn/g
Carpinteiro ve diğerleri (2004)	GC – AED	SPME	MBT	1.19 ng Sn/g
			DBT	0.045 ng Sn/g
			TBT	0.312 ng Sn/g
Munoz ve diğerleri (2004)	GC – MS	SPE, preconcentration C60 column	MBT	0.07 ng Sn/g
			DBT	0.09 ng Sn/g
			TBT	0.10 ng Sn/g
Won ve diğerleri (2004)	GC/MS Manyetik Sektör MSD	Mikrodalga, Tetraetil ve Tetrafenil borat	DBT	0.03 µmol / kg
Serra ve Nogueria, (2005)	GC – MS PTV	LLE, SPE, Sodyum tetrahidroborate	DBT	9 ng/ml
			TBT	0.12 µg/ml

Tablo 7. Devamı

Bravo ve diğerleri (2005)	GC – PFPD	SPME	MBT	0.02 ng Sn / L
			DBT	0.05 ng Sn / L
			TBT	0.02 ng Sn / L
			MPhT	0.003 ng Sn / L
			DPhT	0.01 ng Sn / L
			TPhT	0.73 ng Sn / L
Devos ve diğerleri (2005)	ID – GC – MS	SPME	MBT	0.3 µg/kg
			DBT	0.3 µg/kg
			TBT	0.4 µg/kg
			MPhT	1.4 µg/kg
			DPhT	0.7 µg/kg
			TPhT	1.9 µg/kg
Carvalho ve diğerleri (2007)	GC – Ion Trap	SPME	MBT	0.005 ng/g
			DBT	0.02 ng/g
			TBT	0.008 ng/g
Konieczka ve diğerleri (2007)	GC – IDMS	ASE	TBT	1.5 ng Sn/g
Wasik ve diğerleri (2007)	GC – FPD	ASE	MBT	6.9 ng Sn/g
			DBT	1.9 ng Sn/g
			TBT	7.7 ng Sn/g
			MPhT	8.1 ng Sn/g
			DPhT	8.0 ng Sn/g
			TPhT	4.7 ng Sn/g
Delgado ve diğerleri (2008)	GC – AED	SPME	MBT	0.12 ng/g
			DBT	0.09 ng/g
			TBT	0.07 ng/g
			MPhT	0.15 ng/g
			DPhT	0.21 ng/g
			TPhT	0.45 ng/g

Tablo 7. Devamı

Prieto ve diğerleri (2008)	GC – MS	HS – SBSE	MBT	27 pg /g
			DBT	42 pg /g
			TBT	35 pg /g
Xiao ve diğerleri (2008)	GC – ICPMS	Single drop microextraction	MBT	1.4 ng/L
			DBT	1.8 ng/L
			TBT	0.8 ng/L
Bravo ve diğerleri (2010)	GC – PFPD	SPE	Bütilkalay	0.07 – 2 pg Sn
Flores ve diğerleri (2011)	GC/MS ID	Tartarik asid, mikrodalga	MBT	116 ng Sn/L
			DBT	36 ng Sn/L
			TBT	55 ng Sn/L
Zhen-Hua ve diğerleri (2011)	LC – ICP – MS	LC mobil faz, LLE	TMT	0.34 ng/g
			DBT	0.37 ng/g
			TBT	0.42 ng/g
			DPhT	0.35 ng/g
			TPhT	0.31 ng/g
Okoro ve diğerleri (2012)	GC FPD / TOF	SPE	TBT	0.01 µg/L
			TPhT	0.01 µg/L
Radke ve diğerleri (2013)	GC – FPD	ASE	MBT	3.6 ng katyon /g
			DBT	5.1 ng katyon /g
			TBT	5.7 ng katyon /g
			MPhT	6.1 ng katyon /g
			DPhT	4.5 ng katyon /g
			TPhT	3.7 ng katyon /g
			MOT	5.4 ng katyon /g
			DOT	4.0 ng katyon /g
			TCHT	4.7 ng katyon /g

Tablo 7. Devamı

Zhang ve diğerleri (2013)	GC – FPD	SPME	MBT	3.6 ng Sn/g
			DBT	2.3 ng Sn/g
			TBT	0.7 ng Sn/g
			MPhT	5.1 ng Sn/g
			DPhT	7.6 ng Sn/g
			TPhT	6.9 ng Sn/g
Cui ve diğerleri (2014)	GC – MSMS	SPE, Propyl magnezyum bromide	Bütil, Fenilkalay	0.1 ng Sn/g
Nichols ve diğerleri (2014)	LC MSMS	ASE	TBT	1.25 ng Sn/g
Bishop ve diğerleri (2015)	HPLC – ID – ICPMS	SPE	MBT	5 µg/L
			DBT	3.5 µg/L
			TBT	5 µg/L
			MPhT	5 µg/L
			DPhT	1.6 µg/L
			TPhT	3.7 µg/L
Castro ve diğerleri (2015)	GC/MS	LLE, Fenilmagnezyum bromide türevlendirmesi	MBT	0.7 ng Sn /ml
			DBT	1.0 ng Sn/ ml
			TBT	2.5 ng Sn/ ml
Mao ve diğerleri (2015)	HPLC – ICPMS	SBSE	MBT	29.4 ng /L
			DBT	15.7 ng/L
			TBT	9.2 ng/L
Bravo ve diğerleri (2017a)	GC - PFPD	Dispersive Liquid Liquid Extra (DLLE)	Bütil Fenilkalay	0.3 – 1.0 µg/L

Tablo 7. Devamı

Bravo ve diğerleri (2017b)	GC – PFPD	Mikrodalga, asit ekstraksiyonu	MMT	2.4 ng/g
			DMT	2.0 ng/g
			MBT	1.0 ng/g
			DBT	0.1 ng/g
			TBT	0.4 ng/g
			MPhT	0.3 ng/g
			DPhT	0.2 ng/g
			TPhT	0.3 ng/g
Noventa ve diğerleri (2017)	GC / Ion Trap	SPME	TBT	0.2 ng Sn /g
Cole ve diğerleri (2018)	GC/MS	Diffusive gradient in thin films (DGT) metanolik asetik asit ekstraksiyonu	MBT	1.7 ng
			DBT	0.9 ng
			TBT	0.4 ng
			DPhT	1.4 ng
			TPhT	0.6 ng
ISO 23161 : 2018	GC/AED/MS/FPD	LLE, Asit ekstraksiyonu	TBT	0.01 – 6.0 mg/kg

1.11. Antifouling Olarak Kullanılan Pestisitlerin Analiz Yöntemleri:

Matriks olarak sedimentte organik güçlendirici biositlerin (organic booster biocides) ektraksiyon yöntemleri; mikrodalga (microwave – assisted extraction, MAE), süperkritik akışkan ekstraksiyonu (supercritical fluid extraction, SFE) ve katı faz mikro ekstraksiyonu (Solid Phase Micro Extraction, SPME) dur. Yayınlanan literatürde daha fazla analiz yöntemi olarak GC/MSD kullanılmakta, LC/MSD sistemi daha az kullanılmıştır. GC de elektron iyonizasyon (electron impact (EI)) mod en fazla kullanılan tekniktir, kimyasal iyonizasyon (chemical ionization (CI)) chlorothalonil için uygulanmaktadır. Keza chlorothalonil in analizi için ECD ile yapılmış çalışmalar vardır. LC' de ters faz (reversed phase) C18 en sık tercih edilen yöntem dir. MSD dışında, Irgarol 1051 LC – UV (224 – 230 nm) ve Diuron LC – UV (244 nm.) de analizi mümkündür. Eğer Diuron, Irgarol 1051, Chlorothalonil birlikte tayini yapılacaksa UV – 220 nm. dalga boyunda analizi yapılır (Hernando ve diğerleri, 2006; Thomas ve Langford, 2009a). LC – DAD ile yapılan çalışmada ise ultrasonik ekstraksiyon ve SPE clean-up işlemi sonrasında Diuron 244 nm dalga boyunda 3.1 ng/g LOD, %96.6 geri kazanım elde edilirken; Irgarol için 224 nm dalga boyunda 2.8 ng/g LOD, %102.6 geri kazanım elde edilmiştir (Gatidou ve diğerleri, 2004).

LC/MSD sistemlerinde ise iyon kaynağı olarak; Irgarol için APCI (Atmospheric pressure chemical ionization) kullanılırken, Diuron, Chlorothalonil, Dichlofluanid, DCOIT için APCI Negatif mod kullanılır. En sık kullanılan biositlerden Irgarol 1051, Diuron, DCOIT, TCMTB, Dichlofluanid, Chlorothalonil in deniz suyunda analiz yöntemleri üzerinde daha fazla çalışma bulunmaktadır. Sedimantın ekstraksiyonu için diklorometan (DCM), aseton organik çözücü, clean – up içinse florosil en sık tercih edilen yöntemdir. Soxhlet ekstraksiyonu ile yapılan çalışmalar mevcuttur ancak geri kazanım oranları genelde düşük bulunmuştur (Irgarol 1051, %61). MAE' da sedimentte su bulunması antifouling biositlerin ekstrakte edilmesinde fayda sağlamaktadır. (Hernando ve diğerleri, 2006; Thomas ve Langford, 2009a).

Deniz sedimentinde organik güçlendirici biositlerin (organic booster biocides) analizinde geleneksel yöntem olarak, sıvı sıvı ekstraksiyon ardından SPE kullanılmasına rağmen, yeni yöntemlerlede yapılmış çalışmalar mevcuttur. Chlorothalonil, Dichlofluanid, DCOIT ve Irgarol ün analizinde, sediment aseton ile muamele edilip daha sonra SPME ile ekstraksiyonu yapılarak

düşük LOD seviyeleri (0.5 – 6.0 ng/g) ve iyi bir geri kazanım oranı (73 – 92 %), yüksek organik madde içeren örneklerde dahi, elde edilmiştir (Lambropoulou ve diğerleri, 2003). Garcia ve diğerleri (2020) ise ultrasonik ekstraksiyon, SPE ve ardından SBSE (Stir Bar sorptive extraction) yöntemi kullanılarak sediment numunelerini TDU – GC/MSMS yöntemi ile Chlorothalonil, Dichlofluanid, DCOIT, Irgarol, TCMTB' yi deniz sedimentlerinde analiz etmişlerdir. Güçlendirici biositlerin (booster biocides) LOD seviyelerini 0.02 – 2.2 ng/g, geri kazanım oranlarınıda ortalama %86 olarak bildirmişlerdir (Garcia ve diğerleri, 2020). Irgarol' ün HPLC – MSMS kullanılarak analizinde ise ultrasonik ekstraksiyon ardından SPE işlemi ile 8.8 pg/g LOD seviyesi ve %89.8 geri kazanım oranı rapor edilmiştir (Tsang ve diğerleri, 2009). Ultrasonik ekstraksiyona alternatif olarak daha düşük oranda çözücü kullanıldığı için süperktirik akışkan ekstraksiyonu (supercritical fluid extraction, SFE) da kullanılmaktadır. Irgarol' ün deniz sedimentinden SFE – Immunoaffinity Chromatography ekstraksiyonu methanol ve trifluoroasetik asit (TFA) (ikincil modifier; düzenleyici) kullanıldığında 3 ng/g LOD seviyesi ve %87 oranında geri kazanım sağlanabilmektedir (Carrasco ve diğerleri, 2003).

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Çalışma Bölgesi:

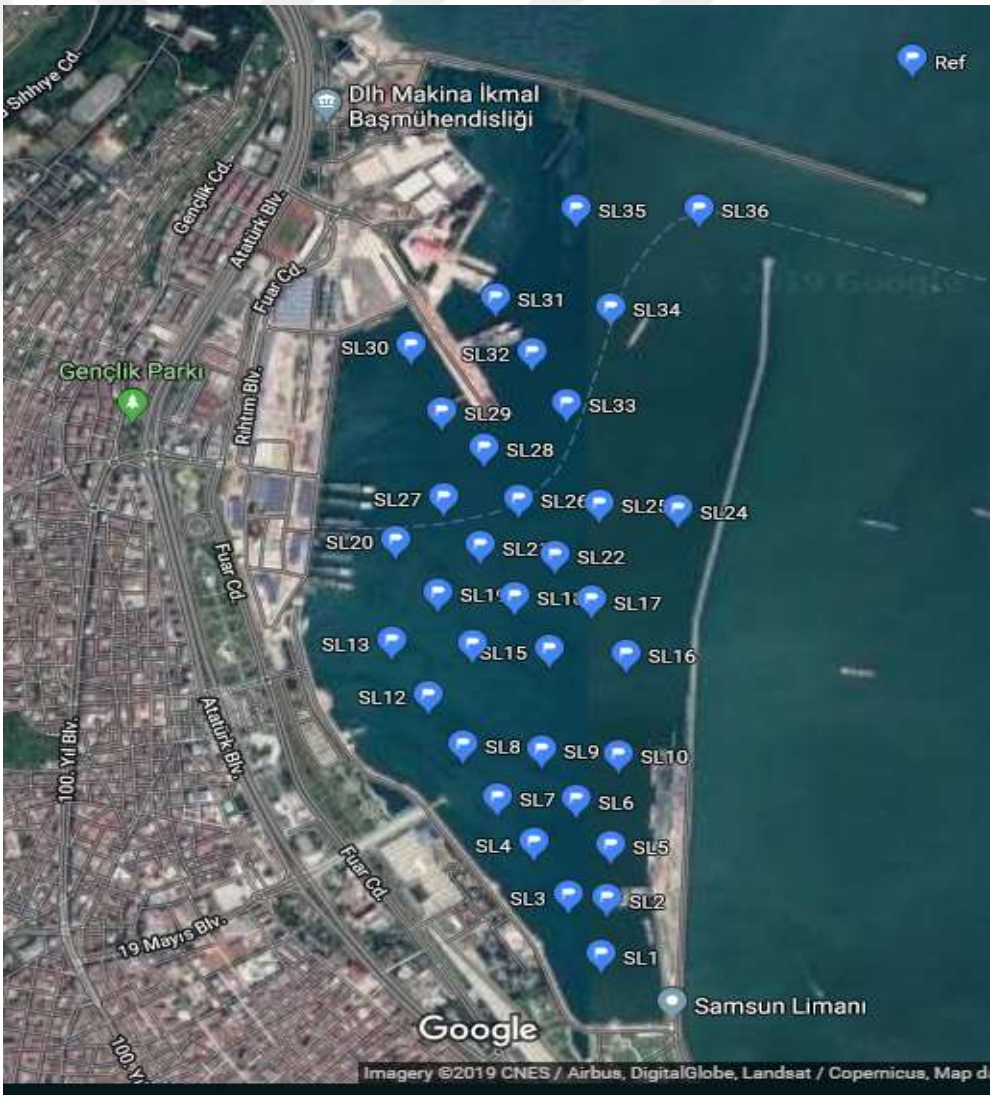
Samsun Limanı, Türkiye ile Karadenize kıyısı bulunan tüm ülkeler arasında deniz taşımacılığının yapıldığı Türkiye'nin Karadeniz'deki en büyük limanıdır (Şekil 9). Samsun Limanına yalnız 2018 yılında 1156 Türk bayraklı, 1932 yabancı bayraklı toplam 3088 gemi gelmiştir. Ayrıca, Türkiye'nin en fazla ithalat/ihracat yapan limanları arasında yer almaktadır. Ro-Ro limanı olarak Karadeniz'de Türkiye'ye gelen/giden araç olarak toplamda 11460 araç ile %19.90 lık pay sahibidir. Samsun Limanının bir diğer önemli özelliği de demir yolu ile bağlantılı olmasıdır. Türkiye'nin 2023 hedefleri kapsamında liman Kruvaziyer Liman olması için programa alınmış bir Liman dır (Deniz Ticaret Odası Raporu, 2019).



Şekil 9. Samsun Limanı karadan görünüş (Samsunport, Deniz Ticaret Odası, 2019).

2.2. Örnekleme:

Samsun Liman bölgesinden, Eylül 2014'te 'Deniz Dip Tarama Uygulamaları ve Tarama Malzemesinin Çevresel Yönetimi' başlıklı TUBİTAK KAMAG 1007 proje çalışmasına ait örnekleme seferi sırasında grap sediment (Van ween) örnekleyicisi kullanılarak 35 noktadan toplanan örnekler ile çalışılmıştır. Örneklemeye ait harita, koordinatlar, ve istasyon derinlik bilgileri aşağıda verilmiştir (Şekil 10 ve Tablo 8).



Şekil 10. Samsun Liman içi örnekleme noktaları (Google map üzerinden).

Tablo 8. Sediment örnekleme noktası derinlik (m) ve konumları.

İstasyon	Enlem (N)	Boylam (E)	Derinlik (m)
SL1	41˚17'16.67''	36˚20'43.74''	4
SL2	41˚17'22.25''	36˚20'44.50''	5
SL3	41˚17'22.53''	36˚20'39.99''	4.5
SL4	41˚17'27.78''	36˚20'36.25''	4.5
SL5	41˚17'27.55''	36˚20'44.98''	13
SL6	41˚17'32.07''	36˚20'40.91''	13
SL7	41˚17'32.34''	36˚20'31.92''	4.5
SL8	41˚17'37.60''	36˚20'28.05''	5
SL9	41˚17'37.06''	36˚20'36.98''	6.5
SL10	41˚17'36.55''	36˚20'45.79''	14
SL12	41˚17'42.51''	36˚20'24.06''	5
SL13	41˚17'47.81''	36˚20'19.96''	5
SL14	41˚17'47.50''	36˚20'29.20''	5.5
SL15	41˚17'46.99''	36˚20'37.84''	6.5
SL16	41˚17'46.64''	36˚20'46.73''	13
SL17	41˚17'51.93''	36˚20'42.70''	13
SL18	41˚17'52.35''	36˚20'33.92''	11
SL19	41˚17'52.66''	36˚20'25.25''	11
SL20	41˚17'57.91''	36˚20'20.48''	11
SL21	41˚17'57.31''	36˚20'30.00''	11
SL22	41˚17'56.48''	36˚20'38.50''	11
SL24	41˚18'1.00''	36˚20'52.55''	10
SL25	41˚18'1.57''	36˚20'43.54''	11
SL26	41˚18'2.03''	36˚20'34.38''	10
SL27	41˚18'2.17''	36˚20'25.86''	11
SL28	41˚18'7.11''	36˚20'30.40''	10
SL29	41˚18'10.69''	36˚20'25.72''	9
SL30	41˚18'17.27''	36˚20'22.26''	9
SL31	41˚18'22.08''	36˚20'31.89''	6
SL32	41˚18'16.63''	36˚20'35.96''	10
SL33	41˚18'11.55''	36˚20'39.80''	10
SL34	41˚18'21.10''	36˚20'44.91''	11
SL35	41˚18'30.91''	36˚20'41.01''	12
SL36	41˚18'30.90''	36˚20'54.85''	13
Ref1	41˚18'45.78''	36˚20'22.19''	12

2.3. Analizler İçin Ön Hazırlık İşlemleri

2.3.1 Tane boyutu analizi:

Numuneler behere alınmış, distile su ile mekanik karıştırıcı içinde en az 4 saat karıştırılmış daha sonra 3 kere yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Islak numuneler 40 ˚C' de etüvde kurutulmuştur.

Ağırlıkları ölçülüp kaydedilmiş, üzerine %10 $(NaPO_3)_6$ ilave edilmiş, 24 saat bekletilmiştir. Bekletilen numuneler 63 µm'lik gözenek açıklığındaki elek yardımıyla süzülmüş ve kaba (kum kısmı) ve ince (silt+kil kısmı) taneleri ayrılmıştır. Yıkama işlemi esnasında kaba ve ince kısımlar toplanmıştır. Eleğin üst kısmında kalan kısım başka bir kaba alınarak etüvde 100 ˚C' de kurutulmuştur. Kurutulan numune tartıldıktan sonra numunenin tane boyutu yüzde (%) cinsinden hesaplanmıştır.

2.3.2. pH ve Redoks ölçümü:

Sediment numunelerinin pH'ı WTW 526 model pH metre; Redoks potansiyeli ise, Thermo Scientific marka Orion Star A221 model ORP (Oxidation reduction potential) cihazı kullanılarak örneklemeden hemen sonra gemi laboratuarında yapılmıştır.

2.3.3 Toplam organik karbon (TOC) analizi:

Samsun Liman içi sedimentleri Shimadzu marka TOC-L model TOC Analyzer cihazında İZSU laboratuarında yapılmıştır. 100 mg numune alınıp, 3 tekrarlı ölçülüp ortalama değeri yüzde (%) sonuç olarak kaydedilmiştir.

2.3.4. Elemental madde (CHN-S) analizi:

Numuneler 45˚C de etüvde kurutulduktan sonra, porselen kap içinde toz haline gelinceye kadar öğütülmüştür. Numunelerden yaklaşık 0.5 mg alınarak 500 ml erlen içinde üzerine 10ml 1N $K_2Cr_2O_7$ ve 20 ml H_2SO_4 ilave edilmiş 30 dakika karıştırılmıştır. Son hacim 200 ml ye seyreltilir ve 10 ml H_3PO_4, 0.2g NaF ve 1ml difenilanilin eklendi. Numuneler saf su ile yıkanıp santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonrası asit kalmadığından emin olunduktan sonra petri kabına alıp, cihaza verilmek üzere kurutulmuştur. İstanbul Üniversitesi Merkez Laboratuvarında Thermo Finnigan Flash EA 1112 seri marka cihaz ile numunelerin CHN-S analizi yapılmıştır.

2.3.5. Kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) analizi:

Örneklere ait $CaCO_3$ analizleri Deniz bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü Deniz Biyokimyası Laboratuvarında yapılmıştır. Numuneler 105°C' de kurutulup ve agat havanda öğütüldükten sonra 1 gramı alınarak, üzerine 5 mL 4N HCI ilave edilmiştir. Reaksiyon sonucunda açığa çıkan CO_2 gazı, düzeneğin üzerinde bulunan gösterge çizelgesinden (cm birim) değeri ölçülmüştür. Açığa

çıkan gaz miktarına göre, aşağıdaki formül kullanılarak numunelerdeki toplam $CaCO_3$ içeriği hesaplanmıştır. 1g $CaCO_3$'a eşdeğer standart miktarına; belirli konsantrasyonlarda hazırlanan bir seri $CaCO_3$ standartları kullanılarak ulaşılmıştır.

$CaCO_3$ (%)=100× V/W
(V=*Açığa çıkan CO_2 gazının cm olarak değeri* W=*$CaCO_3$ miktarının 1 gram eşdeğeri*)

2.4. Antifouling Organokalaylı Bileşiklerin ve Pestisitlerin Hazırlanışı:

Bu çalışmada, antifouling organokalaylı bileşikler ve pestisitlerin sedimentteki analizi için kullanılan standartlar, sarf malzemeler ve cihazlar aşağıdaki Tabloda verilmiştir. Kullanılan standardlar Ehrenstorfer dan temin edilmiş; Kimyasallar analitik saflıktadır.

Tablo 9. Analizlerde kullanılan standart, sarf malzeme ve cihazlar.

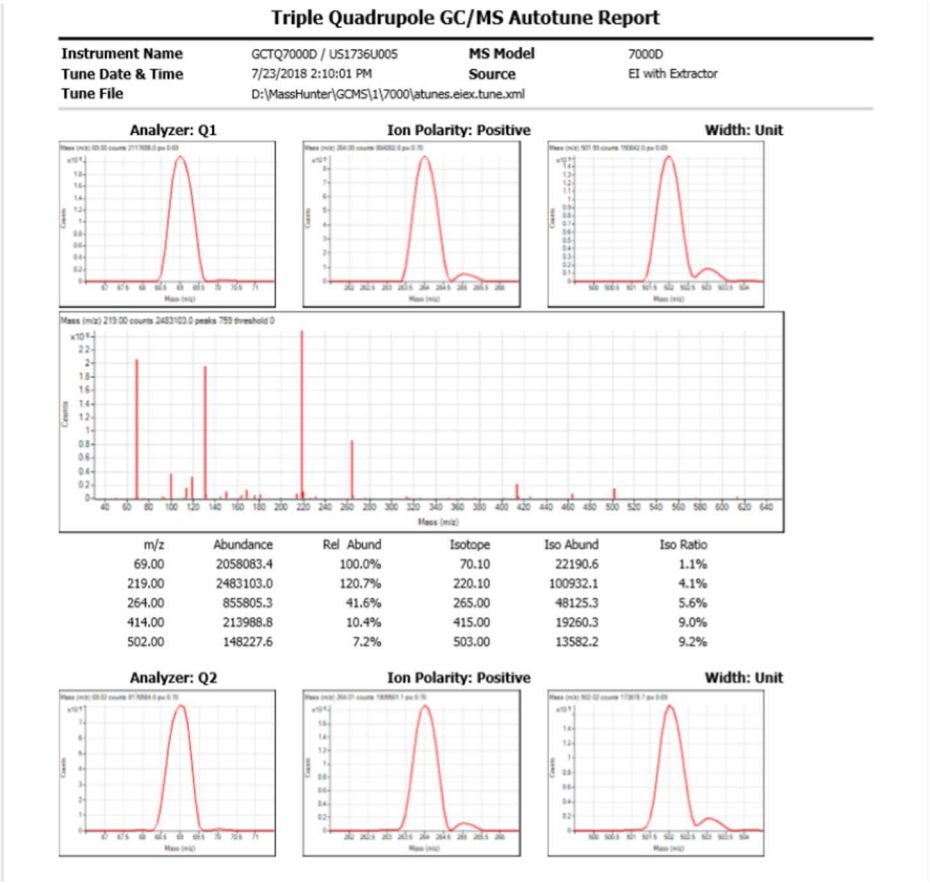
Standartlar	Sarf malzemeler	Cihazlar
* Sodyum tetra etil borat * %20 in THF (Tetra hidrofuran) * Tropolone * Tri-n-propilkalay * Bütilkalay triklorit * Dibütilkalay diklorit * Tribütilkalay klorit * Tetrabütilkalay * Fenilkalay triklorit * Difenilkalay diklorit * Trifenilkalay klorit * Chlorothalonil * Dichlofluanid * Diuron * Irgarol 1051 * Folpet * Phthalamide * Chlortion * DCOIT (SeaNine 211) 4,5 dichloro 2-octyl- 3 isothiazolone	* Asetik asit (Merck) * Metanol (Merck) * Asetonitril (Merck) * Pastör pipet * Aseton (Merck) * Cam kap ve vialler * Heksan (Merck) * Amonyak (Merck) * Ph 4 Tampon çözeltisi (Potasyum hidrojen fitalat, JT Baker)	* Hassas terazi (Sartorious) * pH metre(Hach Lange) * Ultrasonik Banyo (Vhelp) * GC/MSMS 7890B/7000D (Agilent) * GC / QTOF 7890B/7200(Agilent)

2.5. Antifouling Pestisitlerin Standartlarının Hazırlanışı ve GC/MSMS Metot Parametreleri:

Antifouling pestisit standartlarının (Diclofluanid, Irgarol, Diuron, Chlorthion, Chlorothalonil, Folpet, Phthalamide ve DCOIT) her biri 1000 ppm (µg/ml) olacak şekilde tartılıp, Heksan /Aseton (1:1) karışımında çözüldü. Hazırlanan 1000 ppm lik çözeltilerden 50 ppm olacak şekilde Heksan/Aseton (1:1) ile seyretildi. Daha sonra 50 ppm lik standartdan 1 ppm olacak şekilde karışım hazırlandı. Chlorthion ISTD olarak 1 ppm lik hazırlanıp daha sonra hazırlanan pestisit karışımının içine dahil edilmiştir. Kalibrasyon eğrisini oluşturmak için 10 – 25 - 50 – 75 – 100 ve 250 ppb (ng/ml) konsantrasyonlarında çözeltiler hazırlandı. 7000D GC/MSMS sistemine enjekte edilmeden önce cihaz autotune yapılmıştır (Şekil 11). Pestisitlerin yer belirleme ve iyon geçişlerin optimizasyonu için GC/MSMS sistemine enjekte edildi (Şekil 12). Kullanılan MRM (Multiple Reaction Monitoring) geçişleri Tablo 10 da verilmiştir. GC/MSMS'de kullanılan metot parametreleri ise; Inlet (PTV) 300 °C, Mode Split 20:1, Enjeksiyon hacmi 5 µl, Kolon HP5MS (30m x 0.25 mm x 0.25 µm), Backflush (0.7 m x 0.15 mm x 0 µm), akışlar 1.7 ml/min (19.395 psi) , 3.5 ml/dk. (3 psi), Fırın programı 50 °C (1dk.) 40 °C /dk. ile 170 °C (0 dk.) 10 °C /min artış ile 300 °C (0min), geri yıkama (backflush) 3 dk., 310 °C. Toplam süre 17 dk. analiz + 3 dak. geri yıkama (backflush) = 20 dk. dır. Çarpışma hücresi (Collision cell ; CC) He akışı 2.35 ml/dk., N_2 akışı 1.5 ml/dk.; Auxilary MS sıcaklığı 300 °C şeklindedir.

Tablo 10. Antifouling pestisitlerin GC/MSMS cihazında sürüklenme zamanları (R.t., dk.), MRM geçişleri, r^2, S/N, LOD, LOQ (ng/ml), ve Geri Kazanım (G.K, n=3, %) değerleri.

Bileşik	**R.t.(dk.)**	**MRM Geçişleri**			**r^2**	**S/N**	**S/N LOD**	**S/N LOQ**	**G.K (100 ppb)**
		Precursor Ion	**CE**	**Product Ion**					
Diuron	5.329	158.9	10	123.9	0.9921	9282.4	0.0032	0.0107	80.24 ±11.4
		186.9	20	124.0					
		186.9	10	158.8					
Phthalamide	6.148	104.0	10	76.1	0.9860	19.4	1.5463	5.1546	105.39 ±11.8
		147.0	25	76.1					
		147.0	5	103.1					
Chlorothalonil	8.832	263.8	25	168.0	0.9861	549.4	0.054	0.1820	51.27 ±6.0
		263.8	20	229.0					
		265.8	20	231.0					
Dichlofluanid	9.990	123.0	20	77.1	0.9784	3475.0	0.0086	0.0287	55.99 ±8.3
		223.9	10	123.1					
		226.0	10	123.1					
Chlorthion (ISTD)	10.362	109.1	10	79.0	-	28207.0			-
		125.1	10	47.1					
		125.1	5	79.0					
DCOIT	10.680	168.9	15	126.0	0.9672	356.9	0.0840	0.2801	68.75 ±13.7
		168.9	31	91.0					
		181.6	15	155.0					
		181.6	39	82.9					
Irgarol (Cybutryne)	10.685	182.2	10	109.1	0.9918	367.7	0.081	0.2719	102.15 ±7.7
		182.2	10	140.1					
		238.2	10	182.1					
Folpet	11.054	259.8	15	130.1	0.9870	1249.2	0.060	0.2001	109.66 ±12.5
		259.8	5	232.0					
		261.8	15	130.1					



Triple Quadrupole GC/MS Autotune Report

Instrument Name	GCTQ7000D / US1736U005	**MS Model**	7000D
Tune Date & Time	7/23/2018 2:10:01 PM	**Source**	EI with Extractor
Tune File	D:\MassHunter\GCMS\1\7000\atunes.eiex.tune.xml		

Analyzer: Q1 | **Ion Polarity: Positive** | **Width: Unit**

m/z	Abundance	Rel Abund	Isotope	Iso Abund	Iso Ratio
69.00	2058083.4	100.0%	70.10	22190.6	1.1%
219.00	2483103.0	120.7%	220.10	100932.1	4.1%
264.00	855805.3	41.6%	265.00	48125.3	5.6%
414.00	213988.8	10.4%	415.00	19260.3	9.0%
502.00	148227.6	7.2%	503.00	13582.2	9.2%

Analyzer: Q2 | **Ion Polarity: Positive** | **Width: Unit**

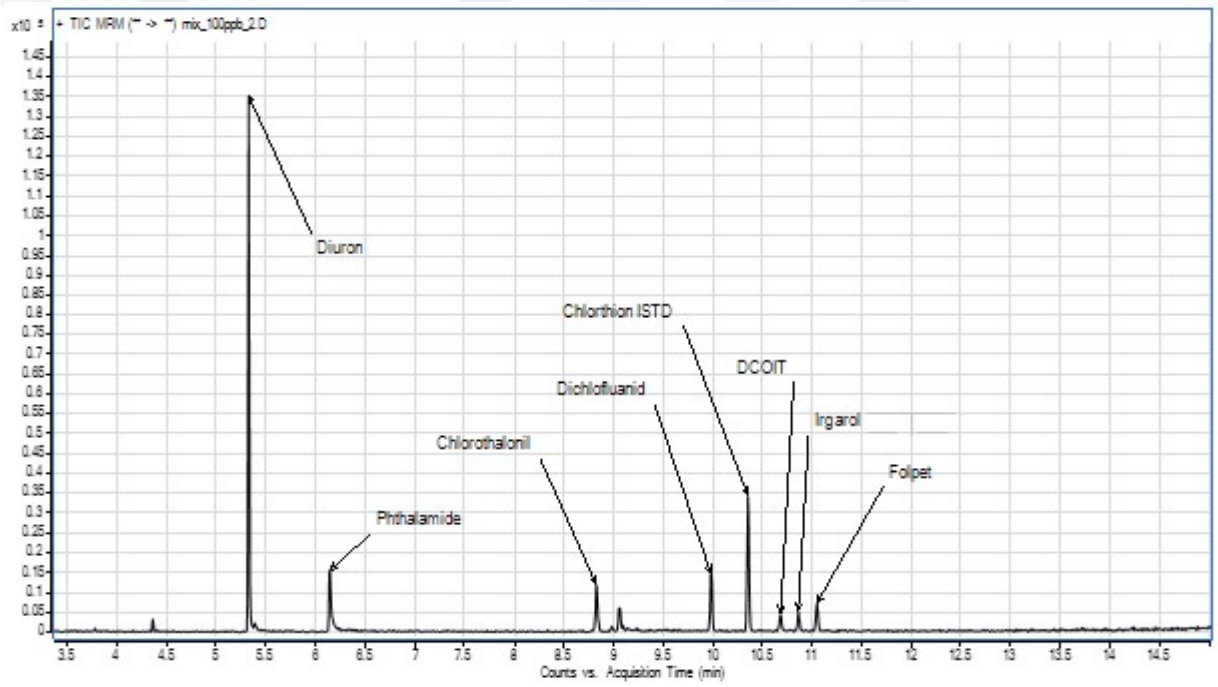
Şekil 11. GC/MSMS sisteminden alınan Autotune Raporu.



Şekil 12. Agilent 7890B/7000D GC/MSMS Sistemi.

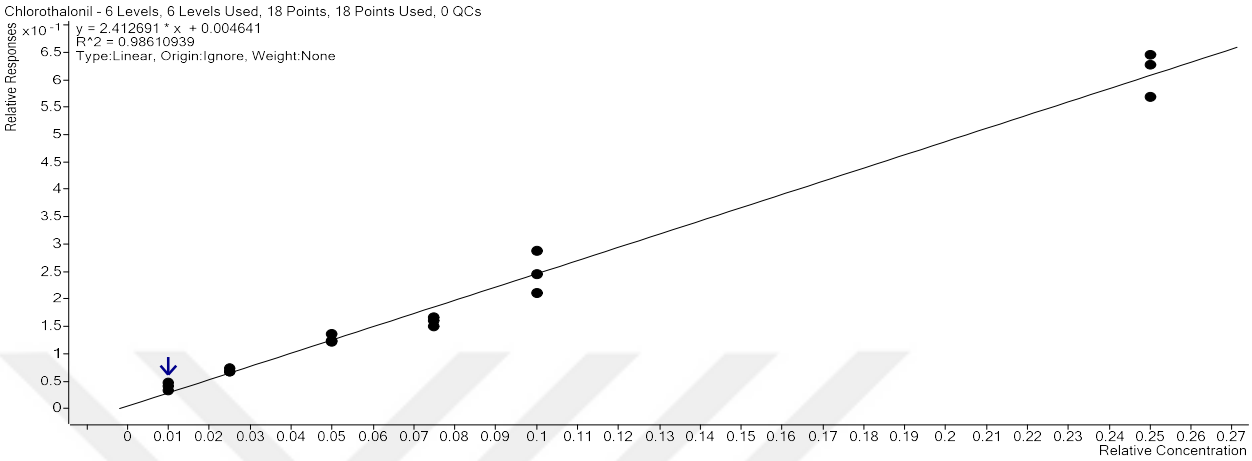
2.6. Antifouling Pestisitlerin GC/MSMS Cihazından Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisi ve Kromatogramları:

Antifouling pestisit standartları (10-25-50-75-100-250 ppb (ng/ml)) GC/MSMS sisteminde 3'er li tekrarlarla okutulmuş ve ortalama değerler alınıp kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Elde edilen sonuçlar kalibrasyon eğrisi üzerinde gösterilmiştir. Standart karışımının genel GC/MSMS kromatogramı Şekil 13 da verilmiştir. Her bir standarta ait iyon dağılım kromatogramı minimum ve maksimum konsantrasyon noktaları (10 ve 250 ppb (ng/ml)) için verilmiştir (Şekil 14 – 35).

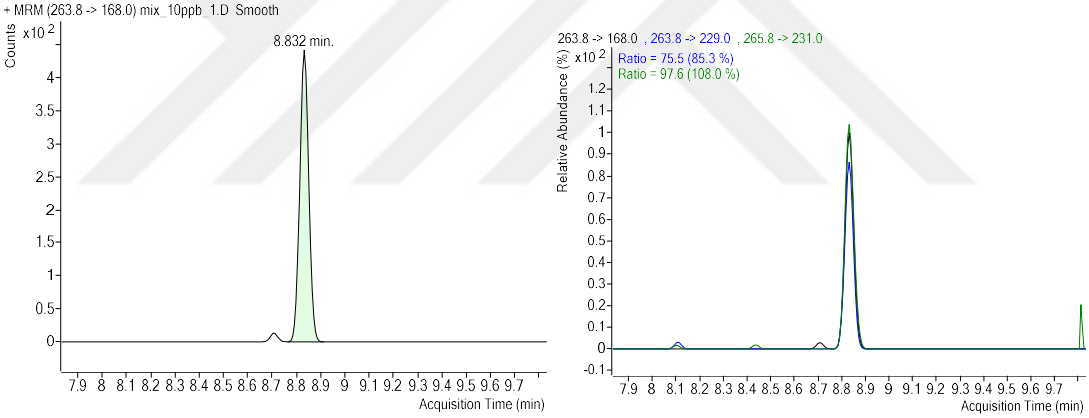


Şekil 13. Antifouling pestisit standartlarına ait GC/MSMS total iyon kromatogramı (TIC).

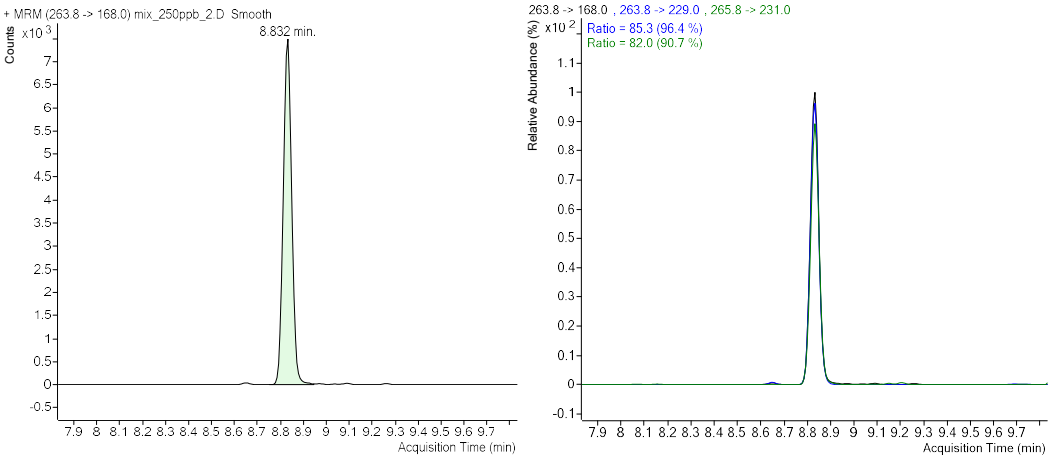
Chlorothalonil



Şekil 14. Chlorothalonil standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi.

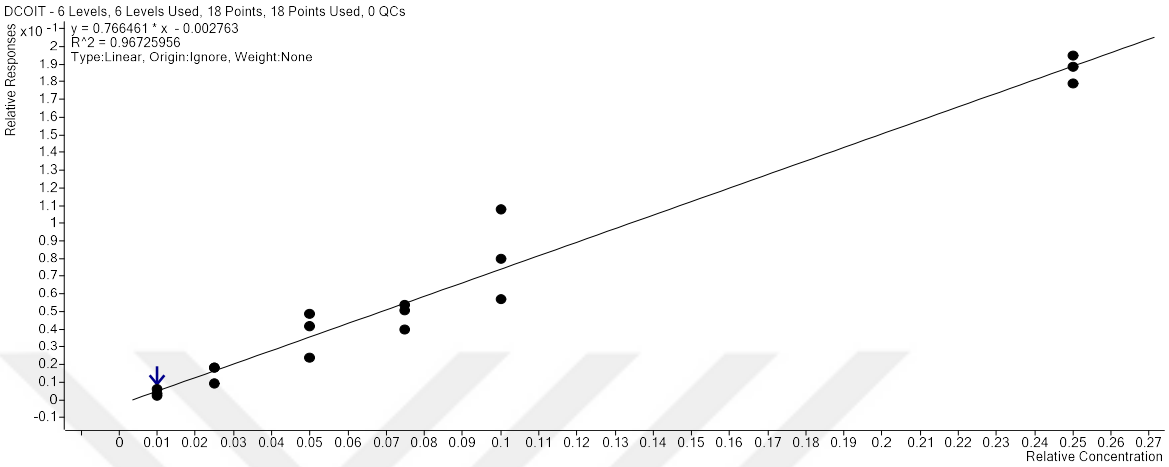


Şekil 15. 10 ppb Chlorothalonil standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.

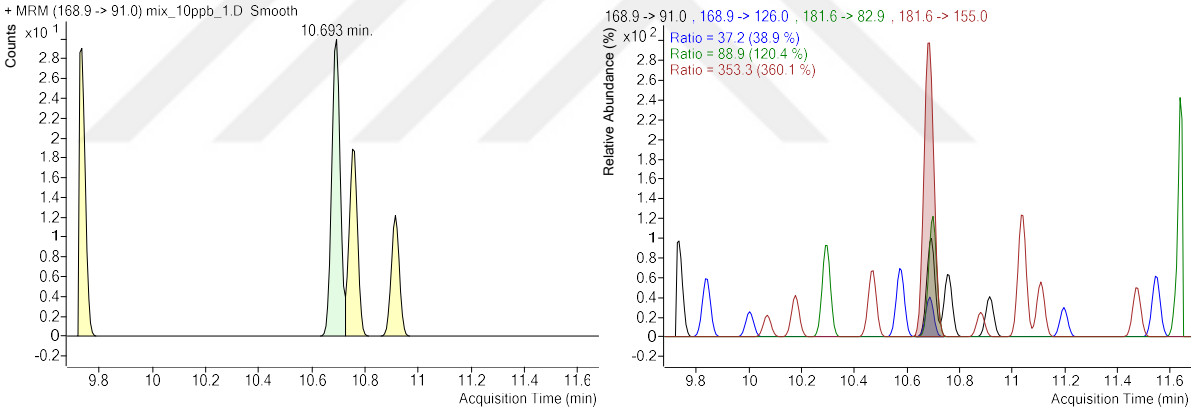


Şekil 16. 250 ppb Chlorothalonil standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.

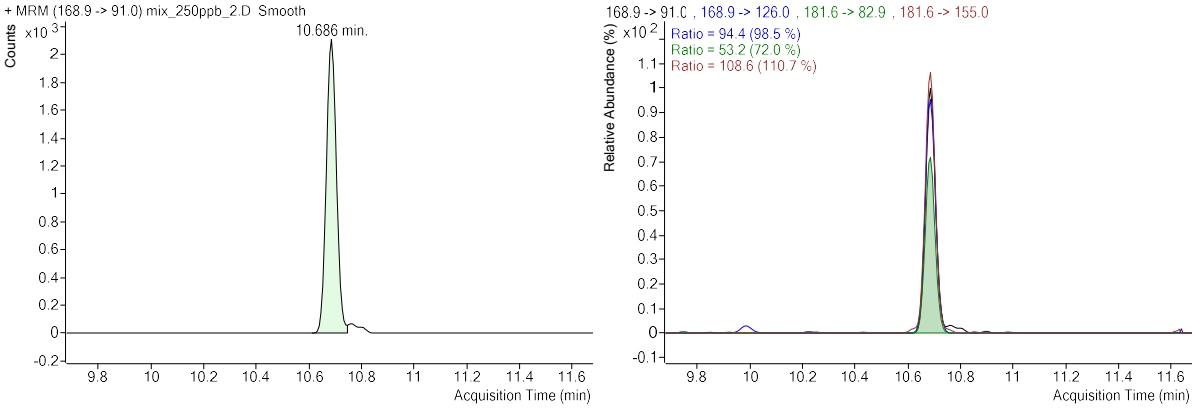
DCOIT



Şekil 17. DCOIT standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi.

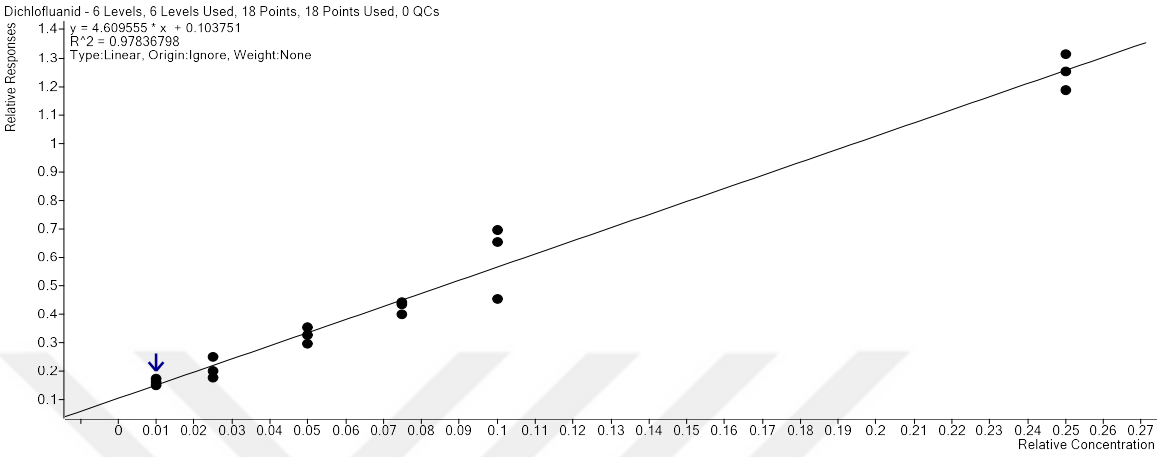


Şekil 18. 10 ppb DCOIT standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.

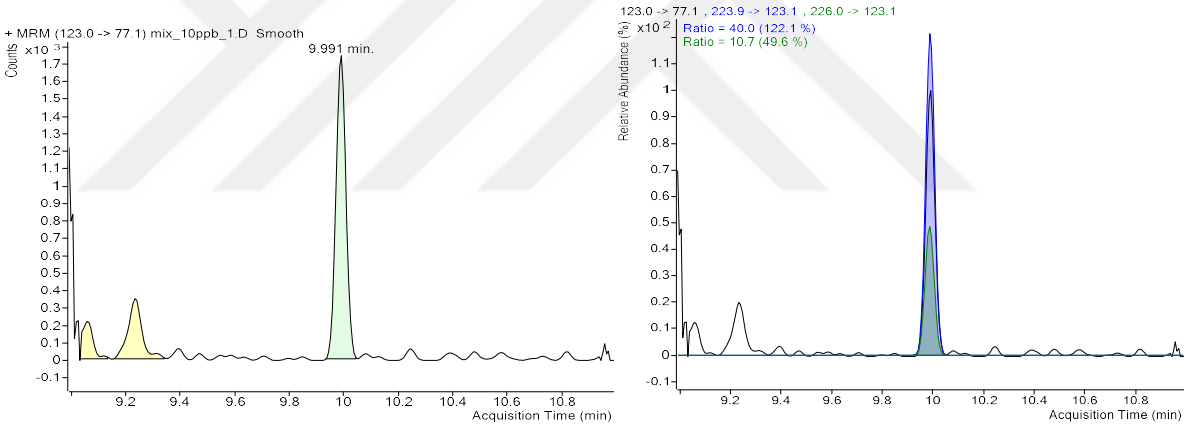


Şekil 19. 250 ppb DCOIT standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.

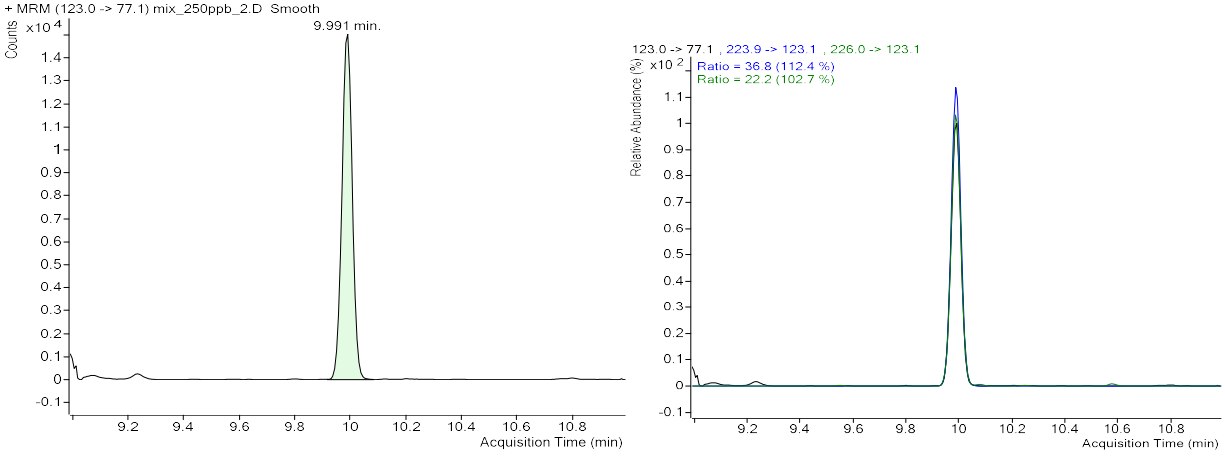
Dichlofluanid



Şekil 20. Dichlofluanid standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi.

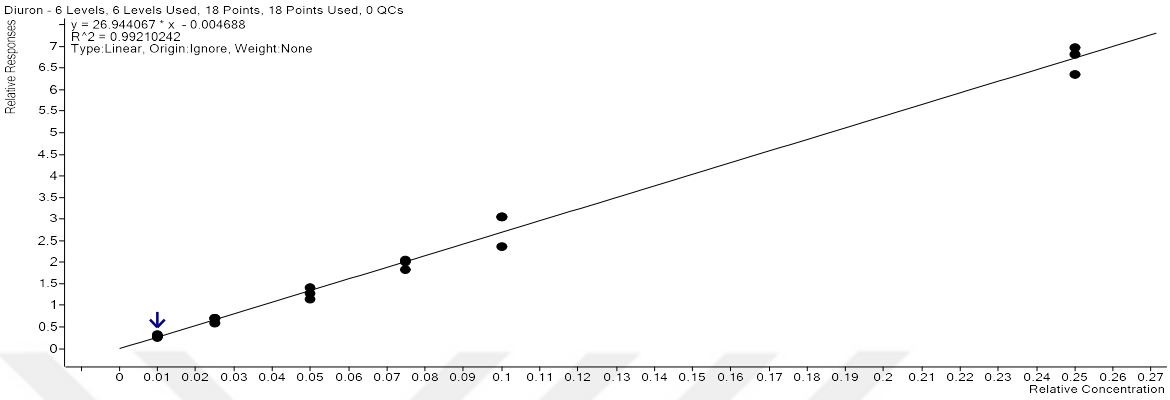


Şekil 21. 10 ppb Dichlofluanid standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.

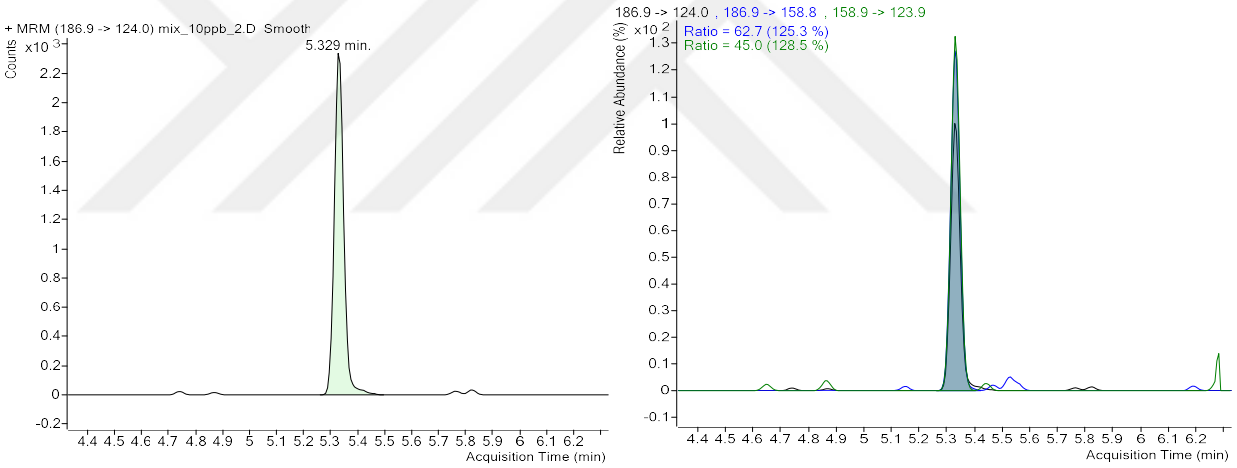


Şekil 22. 250 ppb Dichlofluanid standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.

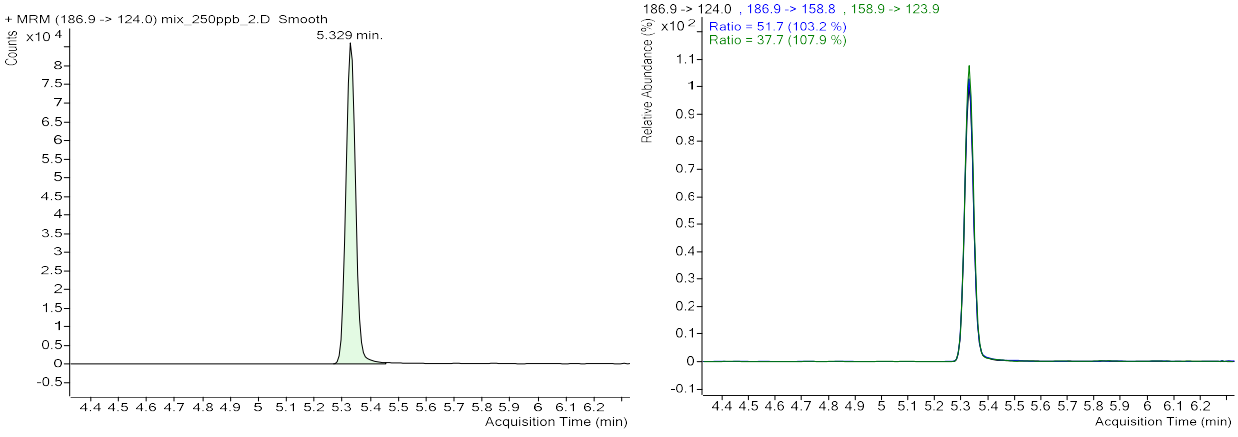
Diuron



Şekil 23. Diuron standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi.

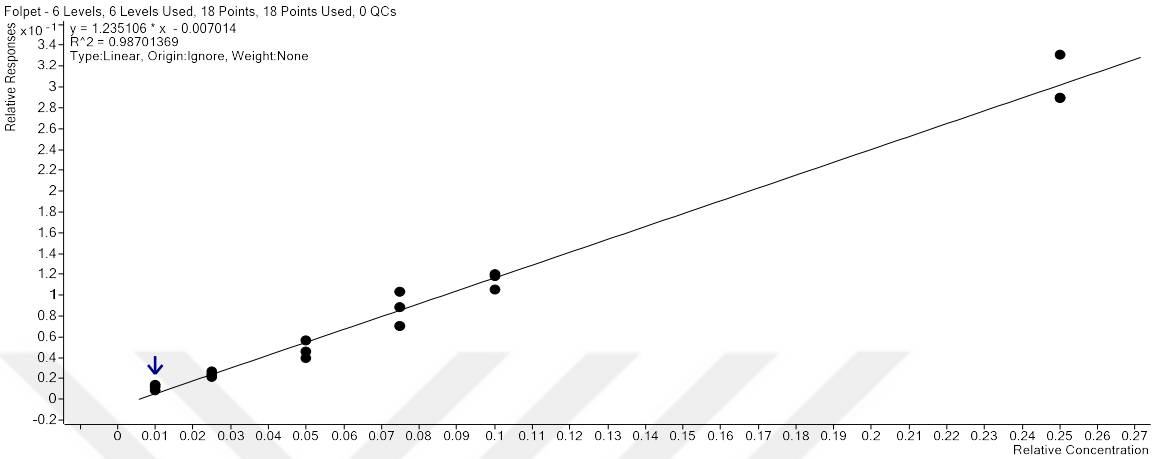


Şekil 24. 10 ppb Diuron standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.

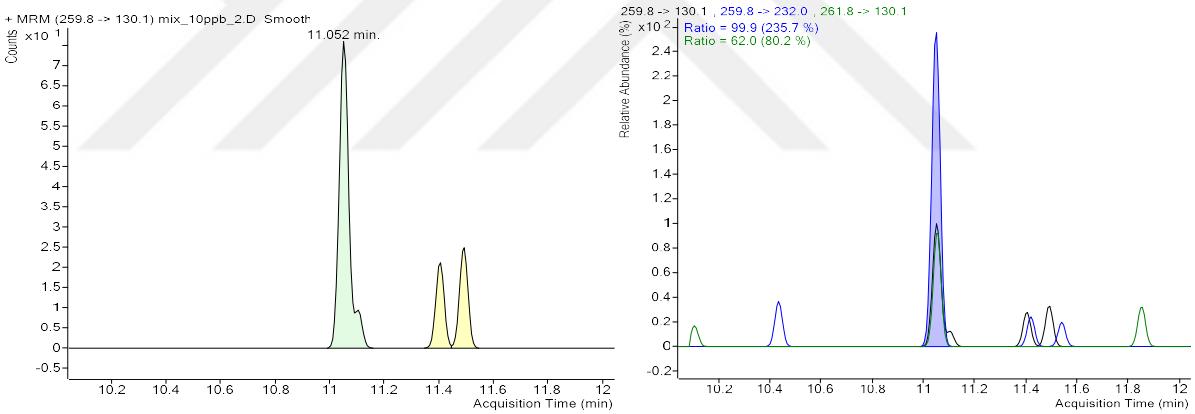


Şekil 25. 250 ppb Diuron standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.

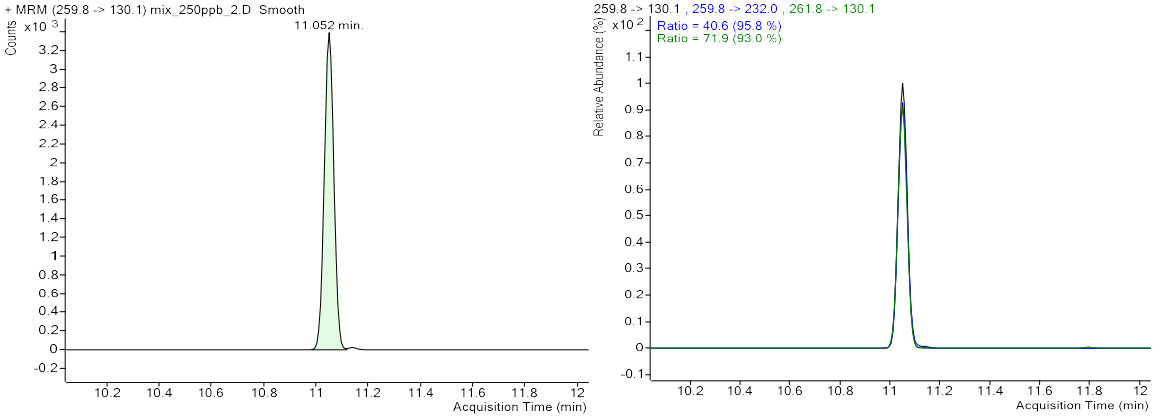
Folpet



Şekil 26. Folpet standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi.

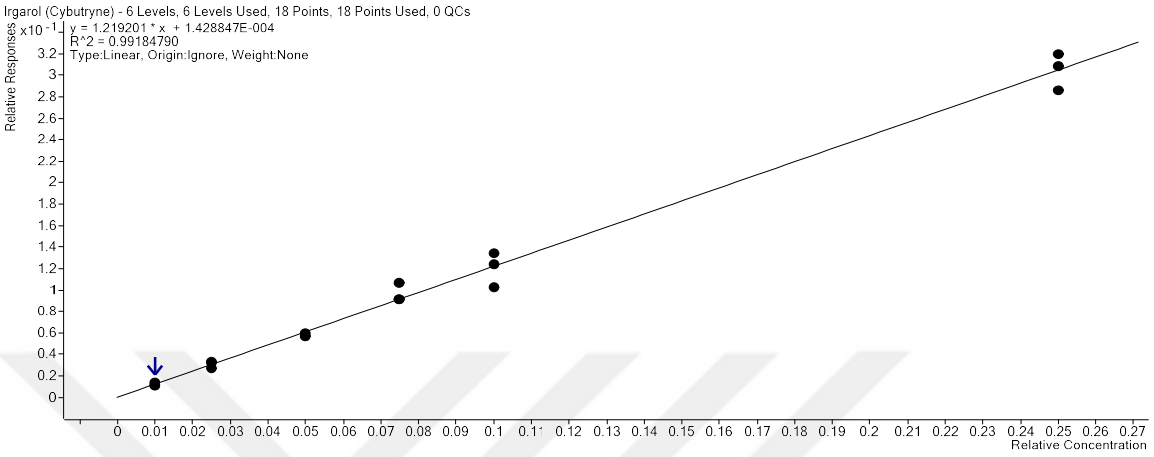


Şekil 27. 10 ppb Folpet standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.

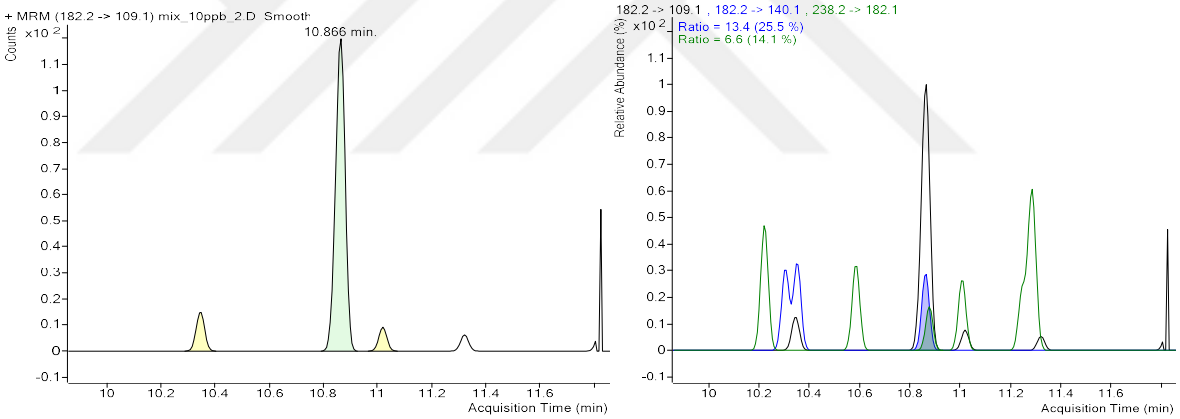


Şekil 28. 250 ppb Folpet standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.

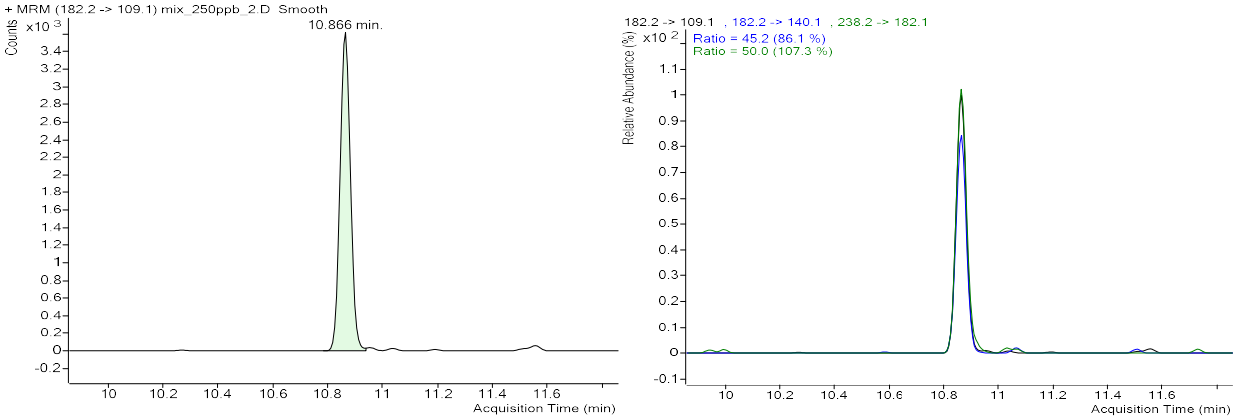
Irgarol (Cybutryne)



Şekil 29. Irgarol standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi.

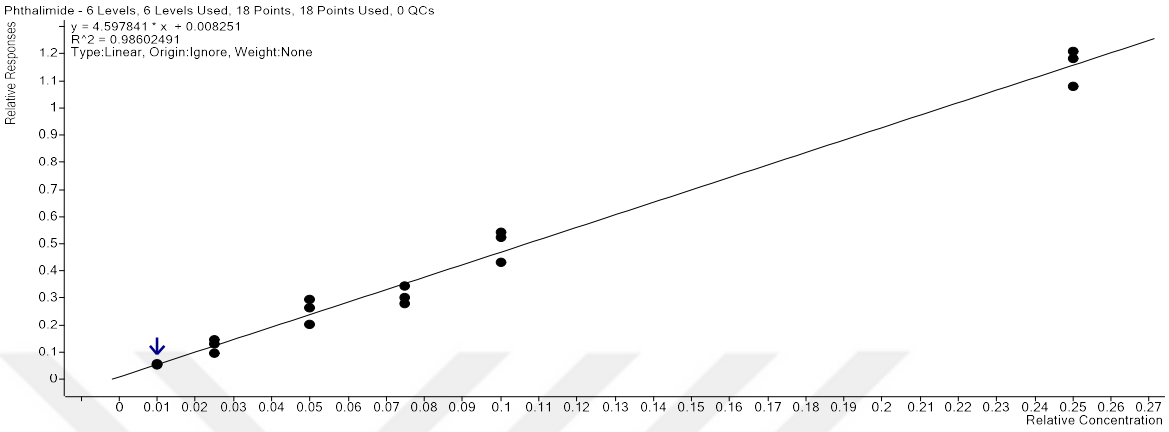


Şekil 30. 10 ppb Irgarol standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.

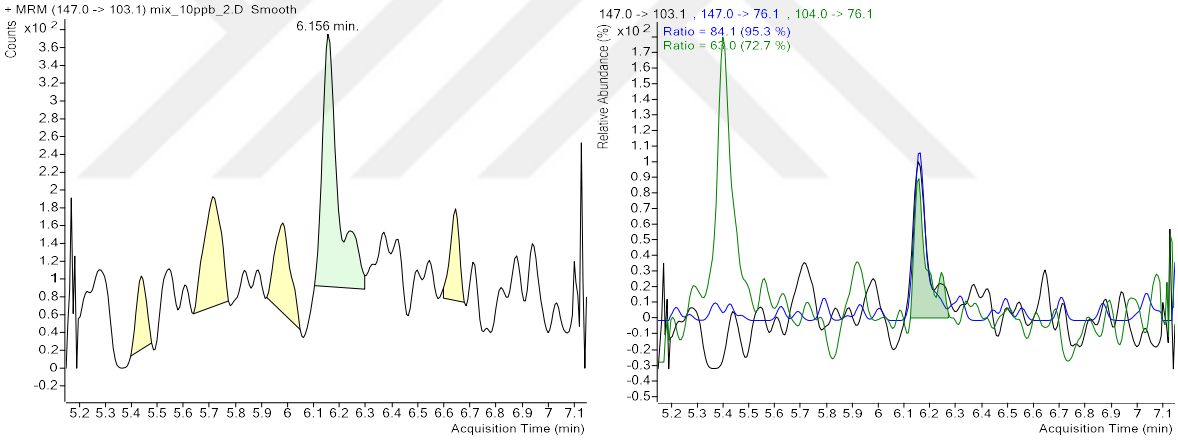


Şekil 31. 250 ppb Irgarol standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.

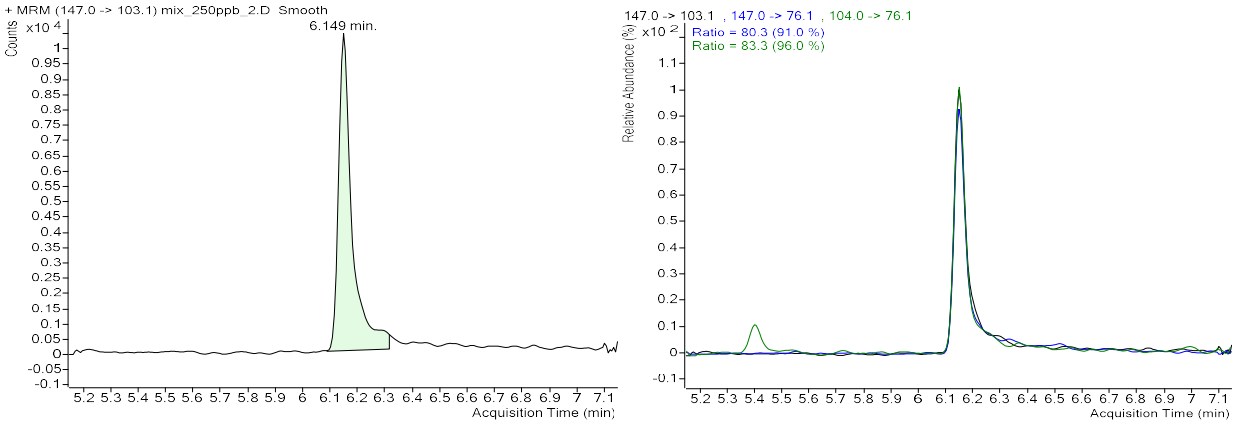
Phthalamide



Şekil 32. Phthalamide standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi.

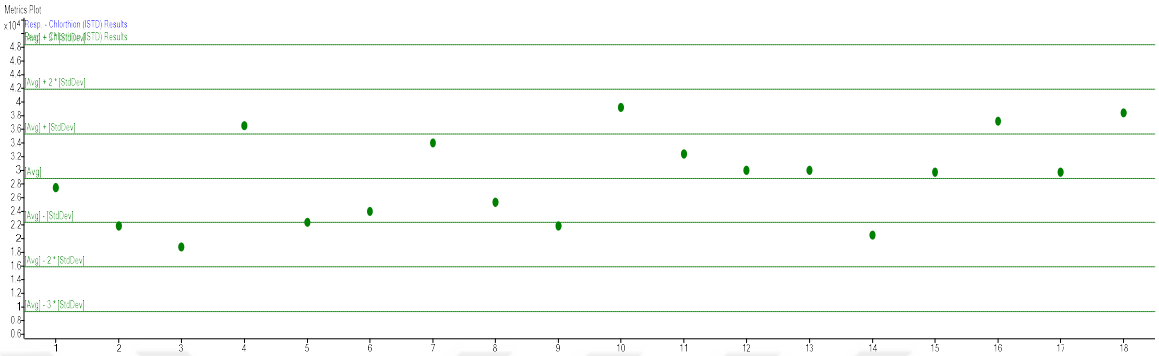


Şekil 33. 10 ppb Phthalamide standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.



Şekil 34. 250 ppb Phthalamide standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.

Chlorthion



Şekil 35. Chlorthion (ISTD) standartına ait Response 3σ dağılımı.

2.7. Antifouling Organokalaylı Bileşik Standartlarının Hazırlanışı ve GC/MSMS Metot Parametreleri:

Antifouling organokalaylı bileşik standartlarından Tri – n – propil kalay (TProT), Bütilkalay (MBT), Dibütilkalay (DBT), Tribütilkalay (TBT), Tetrabütilkalay (TeBT), Fenilkalay (MPhT), Difenilkalay (DPhT), ve Trifenilkalay (TPhT) 1000 ppm (µg/ml) konsantrasyonda olacak şekilde Heksan / Aseton (1:1) karışımında hazırlandı. Her bir standarta ait çözelti 10 ppm olarak Heksan /Aseton (1:1) karışım çözeltisi ile seyreltildi. Organokalaylı bileşiklerin türevlenmesi için 10 ppm lik standart viale aktarılarak üzerine 200 µl uygulanan yöntemde; pH 4 tampon ve 100 µl $NaEt_4B$ ilave edilip 30 dakika çalkalandı. Daha sonra üzerine 1 ml heksan eklendi ve 15 dakika çalkanıp ardından faz oluşması beklendi. Üst faz alınıp GC/MSMS de analiz edildi. Kalibrasyon eğrisi 10 – 25 – 50 – 75 – 100 ve 250 ppb (ng/ml) konsantrasyonlarda hazırlandı. GC/MSMS sisteminde kullanılan MRM geçişleri Tablo 11 de verilmiştir. Ekstraksiyon öncesinde kullanılan internal standart (ISTD) TProT (1ppm); enjeksiyon da kullanılan ISTD TeBT (1ppm) dir. GC/MSMS de kullanılan metot parametreleri ise; Inlet (PTV) 300 $^{\circ}$C, Mode Split 20:1, Enjeksiyon hacmi 5 µl, Kolon HP5MS (30m x 0.25 mm x 0.25 µm), Backflush (0.7 m x 0.15 mm x 0 µm), akışlar 1.7 ml/dk. (20.043 psi) , 3.5 ml/dk. (3 psi), Fırın programı 60 $^{\circ}$C (2 dk.) 8 $^{\circ}$C /min ile 270 $^{\circ}$C (0 dk.) 15 ^{0}C/dk.artış ile 300 $^{\circ}$C (1dk.), geri yıkama (backflush) 3 dk., 310 $^{\circ}$C. Toplam süre 31.25 dk. analiz + 3 dk. geri yıkama (backflush) = 33.25 dk. dır. Çarpışma hücresi (Collision cell; CC) He akışı 2.35 ml/dk., N_2 akışı 1.5 ml/-dk.; Auxilary MS sıcaklığı 300 $^{\circ}$C şeklindedir.

Tablo 11. Antifouling Organokalaylı bileşiklerin GCMSMS de sürüklenme zamanı (Rt.,dk.), MRM geçişleri, r^2, S/N, LOD, LOQ (ng/ml), ve geri kazanım (G.K., n=3, %) değerleri.

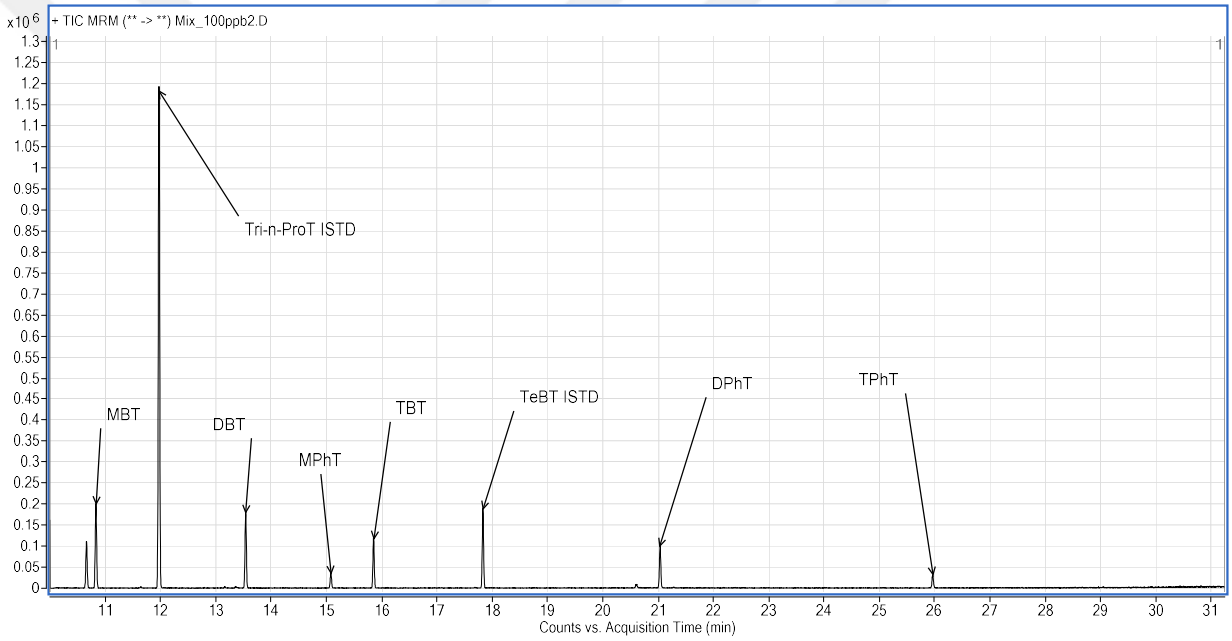
Bileşik	**R.t.(dk.)**	**MRM Geçişleri**			**r^2**	**S/N**	**S/N LOD**	**S/N LOQ**	**G.K (100 ppb)**
		Precursor Ion	**CE**	**Product Ion**					
MBT	10.841	235.0	5	178.7	0.9978	71593.0	0.000419	0.0013	106.19 ±12.4
		235.0	15	150.8					
		178.8	5	150.9					
		178.8	10	123.1					
		148.7	10	120.9					
TProT (ISTD)	11.980	235.0	10	150.9	RSD = %14.76 n=18	1525254.5			
		235.0	5	193.1					
		192.9	5	150.9					
		192.9	10	122.8					
		247.2	5	163.0					
		247.2	25	120.9					
DBT	13.546	179.0	5	151.0	0.9983	61277.1	0.00049	0.0016	82.04 ±11.6
		179.0	10	122.8					
		263.0	10	150.9					
		263.0	25	122.9					
		150.7	5	121.7					
MPhT	15.087	255.0	15	199.1	0.9982	29222.4	0.001027	0.0034	87.91 ±11.0
		255.0	5	227.1					
		226.9	10	198.8					
TBT	15.859	291.0	15	178.7	0.9975	40180.8	0.000747	0.0024	98.19 ±10.9
		291.0	25	123.1					
		263.0	15	151.0					
		177.0	10	120.8					

Tablo 11. Devamı

TeBT (ISTD)	17.839	291.0	10	179.1		70767.5			
		291.0	25	122.9					
		235.0	5	178.9					
		235.0	15	122.9					
		178.8	10	122.9					
DPhT	21.044	302.8	10	274.9	0.9873	126562.9	0.000237	0.0007	89.11 ±6.9
		302.8	25	197.1					
		274.7	10	196.9					
		196.9	15	119.9					
TPhT	25.970	350.8	25	196.9	0.9725	52269.6	0.000574	0.0019	106.60 ±10.4
		350.8	25	119.7					
		196.8	15	119.7					

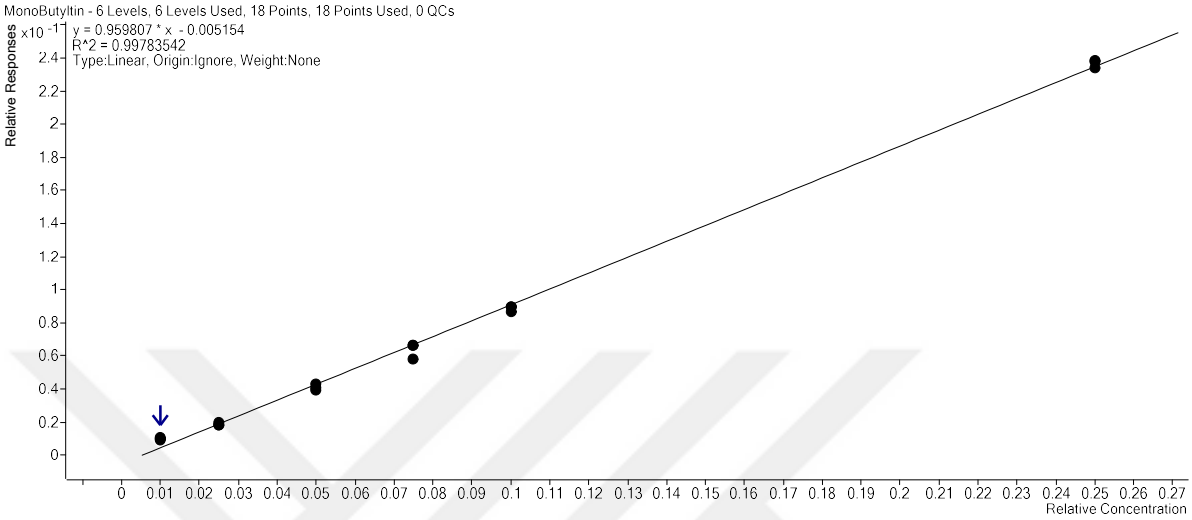
2.8. Antifouling Organokalaylı Bileşiklerin GC/MSMS Sisteminden Alınan Kalibrasyon Eğrisi ve Kromatogramları:

GC/MSMS sisteminde standartlar (hazırlanan 10-25-50-75-100 ve 250 ppb (ng/ml) konsantrasyonlarında) 3'er kere okutulmuş ve ortalama değerler alınıp kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Standart karışımının genel kromatogramı Şekil 36'de verilmiştir. Her bir standarta ait iyon dağılım kromatogramı minimum ve maksimum konsantrasyon noktaları (10 ve 250 ppb (ng/ml)) için verilmiştir (Şekil 37 – 62).

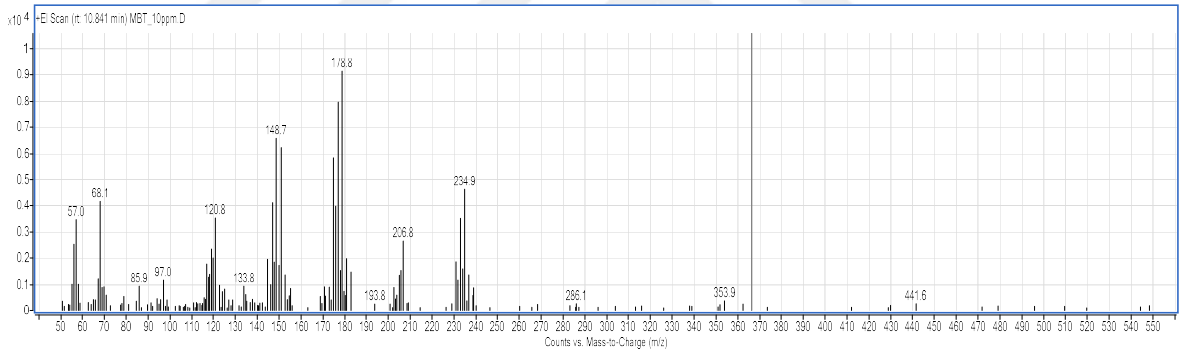


Şekil 36. Organokalaylı bileşiklerin GC/MSMS TIC kromatogramı (100 ppb).

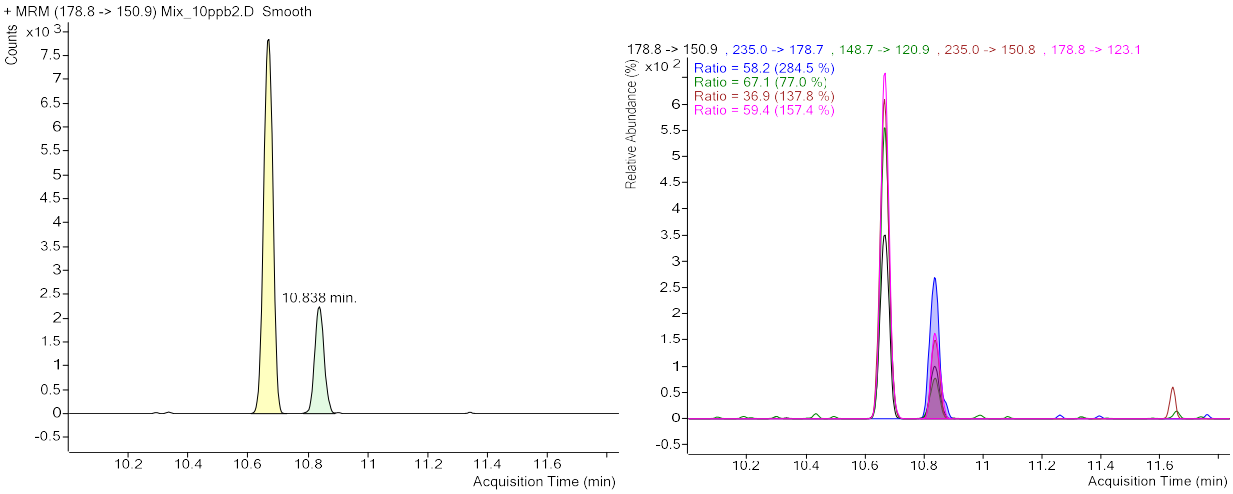
MBT



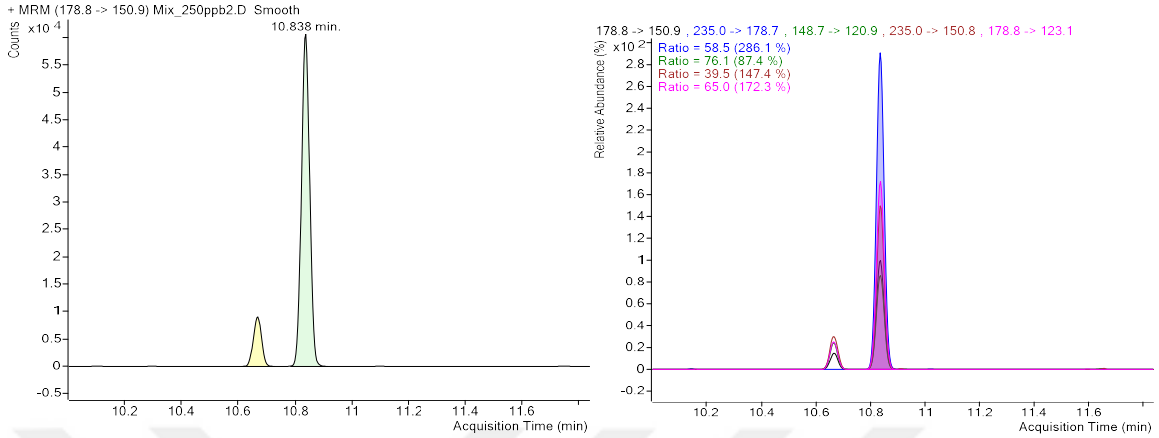
Şekil 37. MBT standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi.



Şekil 38. MBT standartına ait GC/MSMS spektrumu.

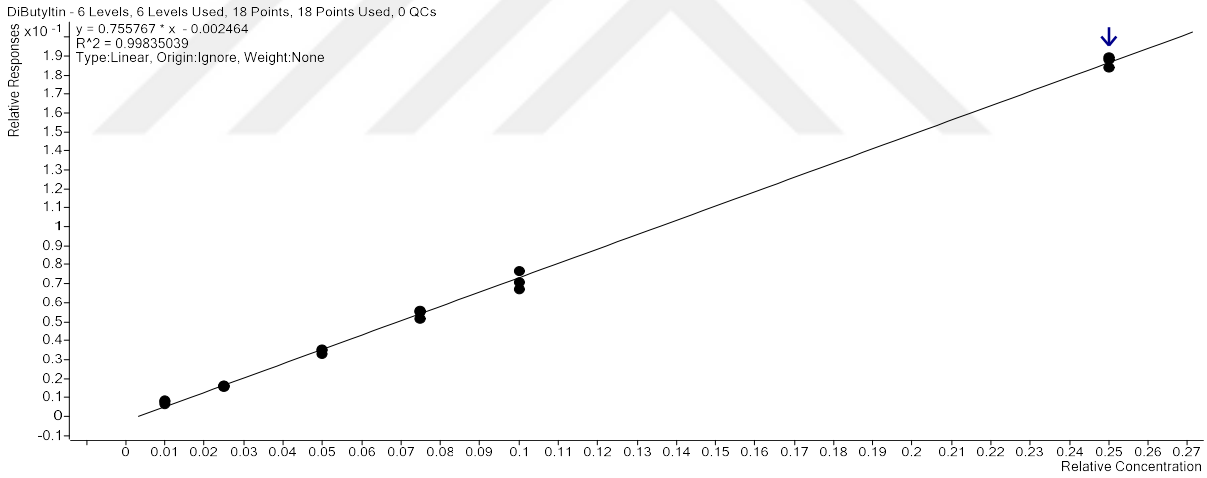


Şekil 39. 10 ppb MBT standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.

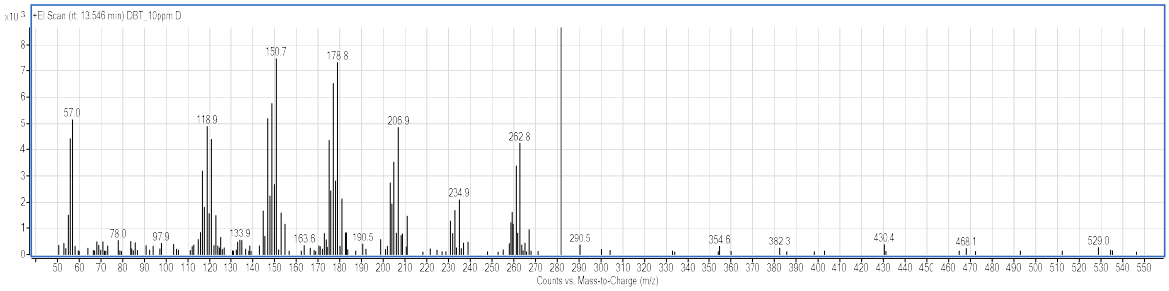


Şekil 40. 250 ppb MBT standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.

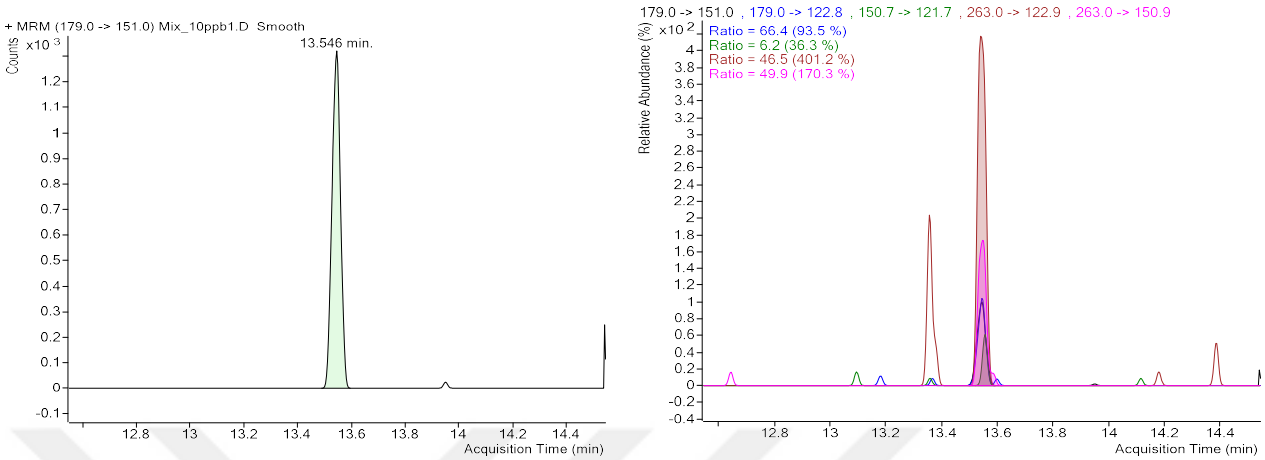
DBT



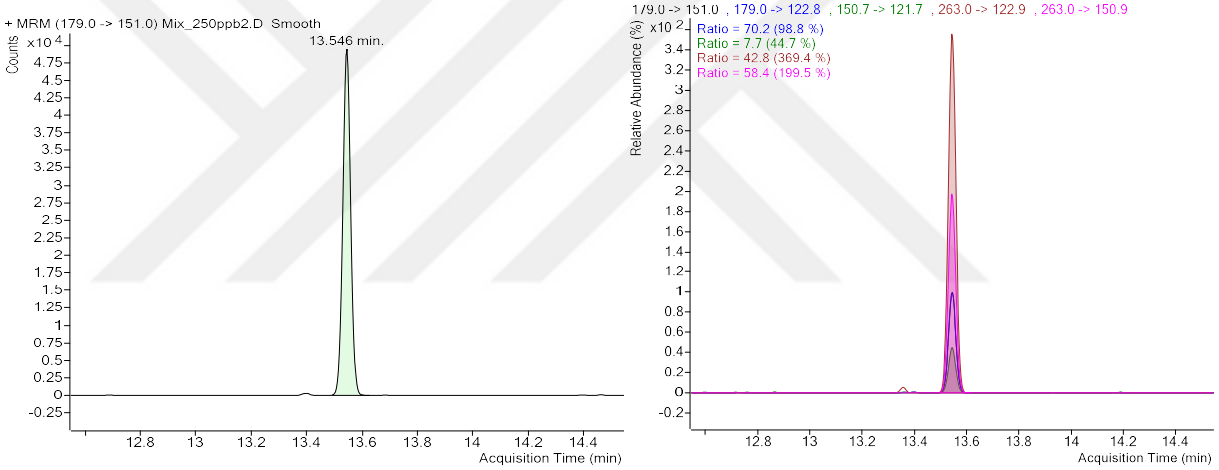
Şekil 41. DBT standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi.



Şekil 42. DBT standartına ait GC/MSMS spektrumu.

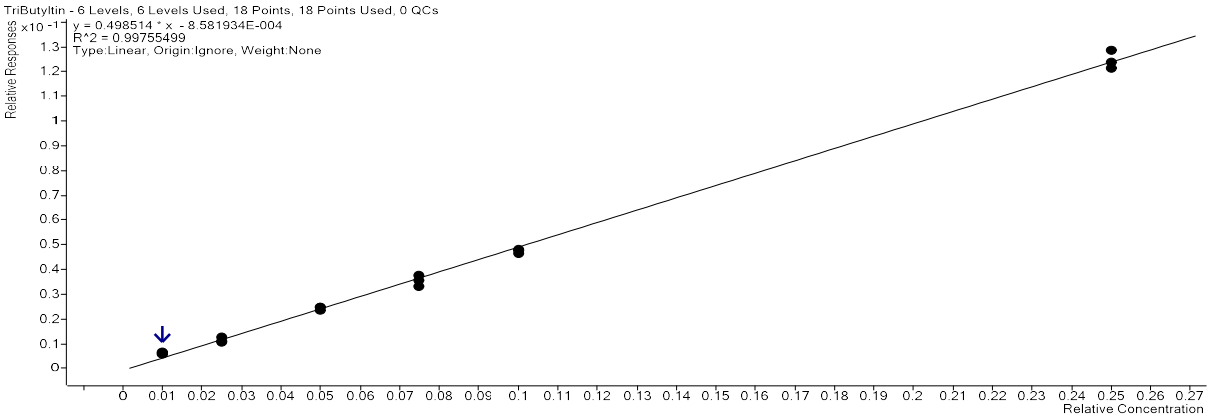


Şekil 43. 10 ppb DBT standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.

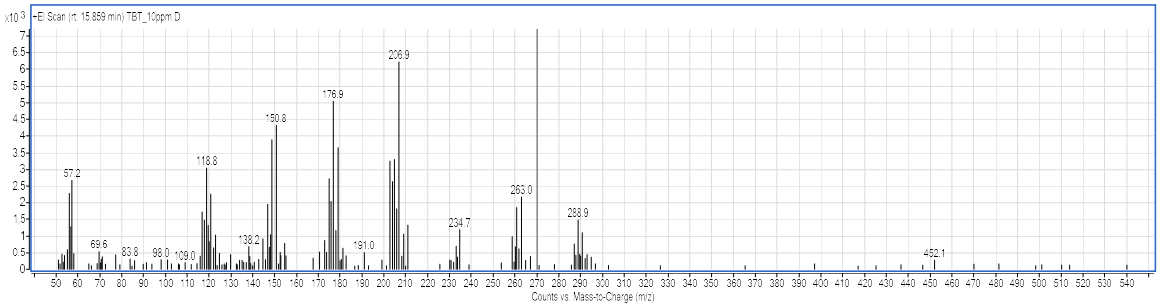


Şekil 44. 250 ppb DBT standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.

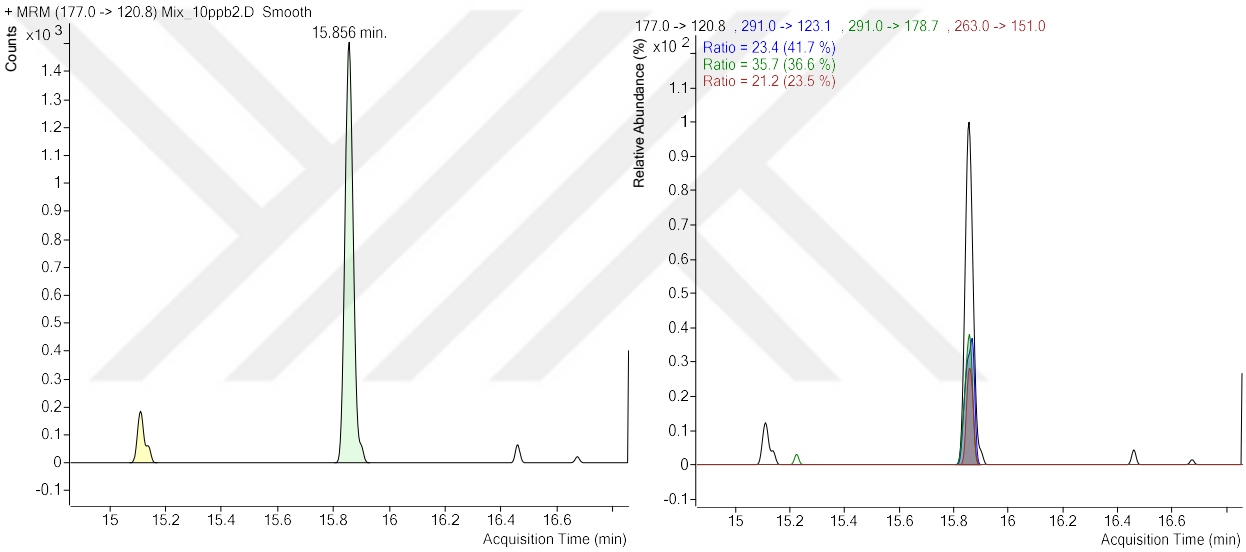
TBT



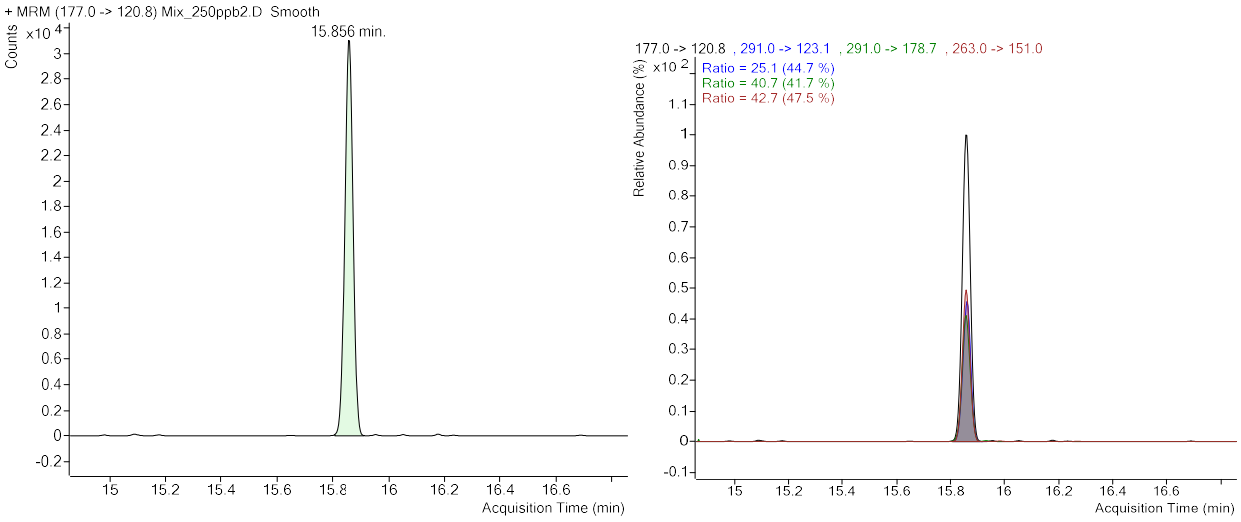
Şekil 45. TBT standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi.



Şekil 46. TBT standartına ait GC/MSMS spektrumu.

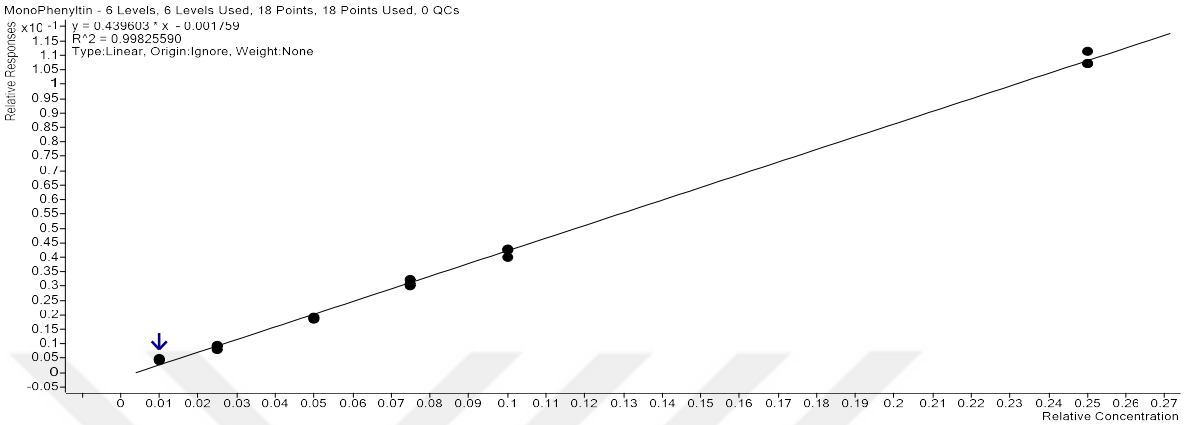


Şekil 47. 10 ppb TBT standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.

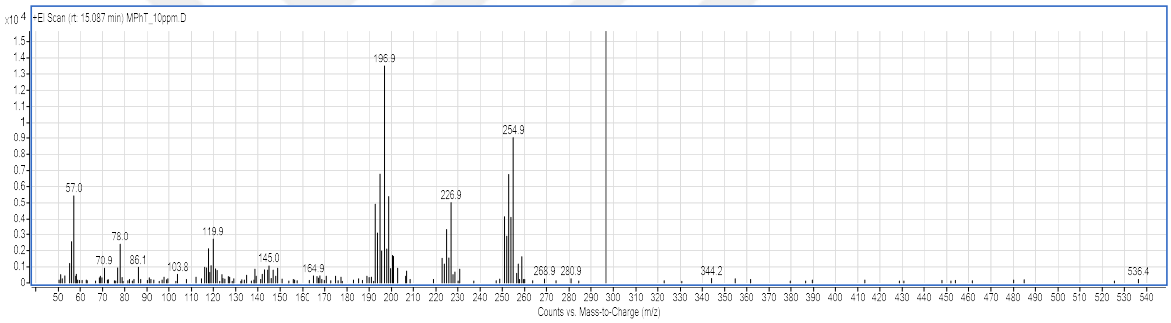


Şekil 48. 250 ppb TBT standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.

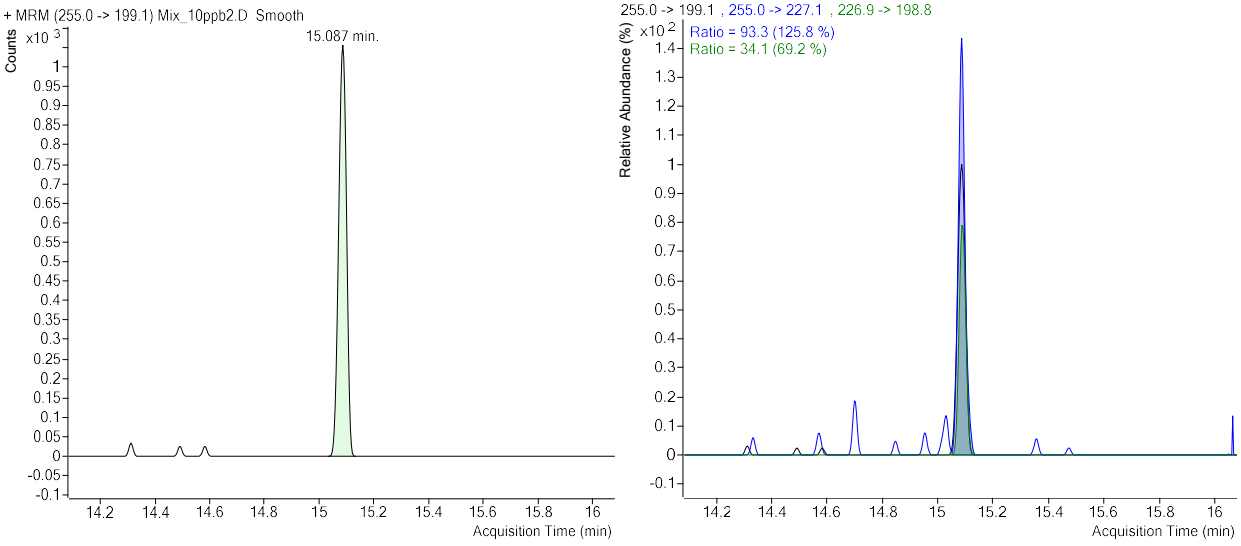
MPhT



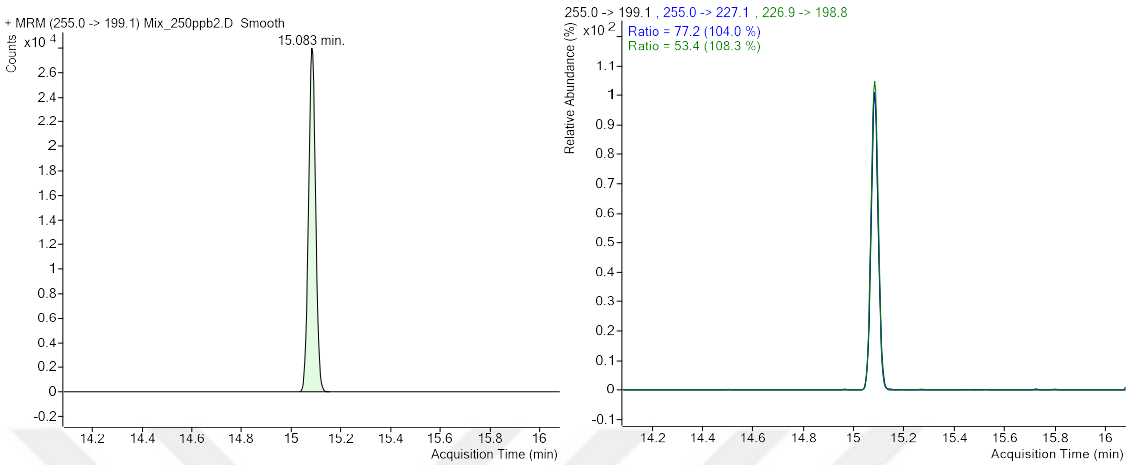
Şekil 49. MPhT standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi.



Şekil 50. MPhT standartına ait GC/MSMS spektrumu.

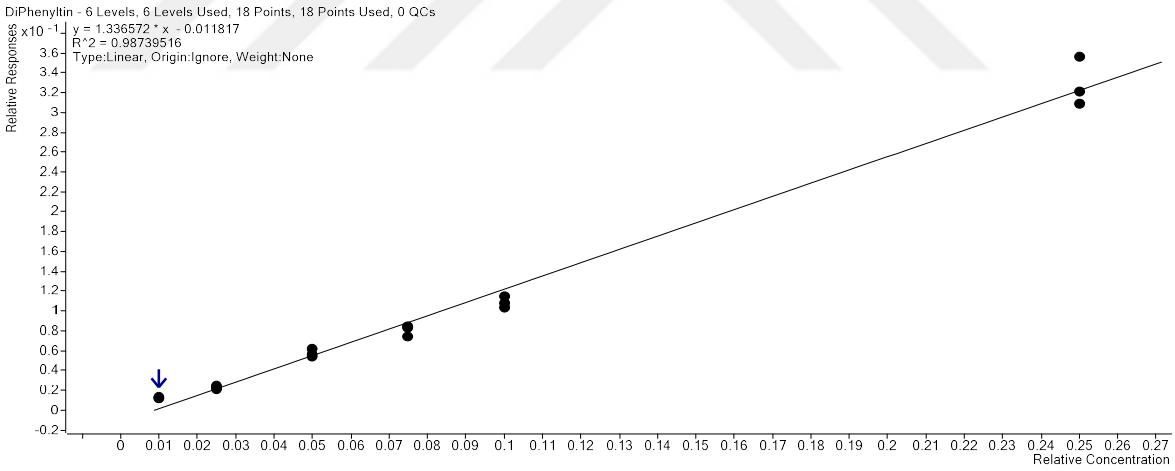


Şekil 51. 10 ppb MPhT standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.

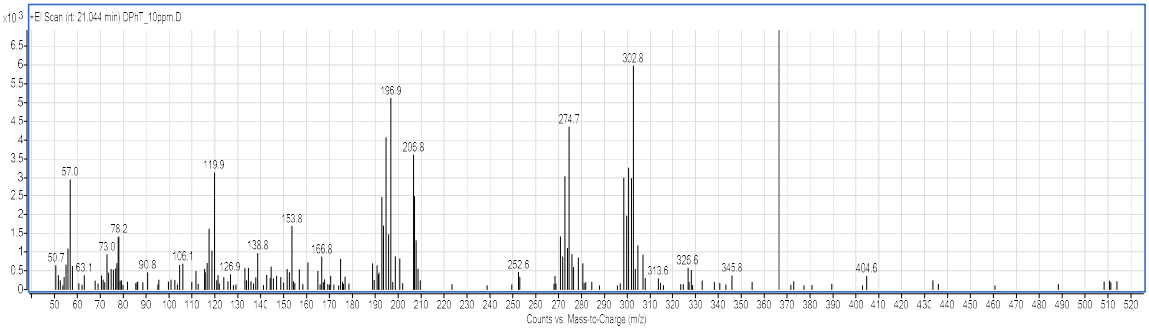


Şekil 52. 250 ppb MPhT standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.

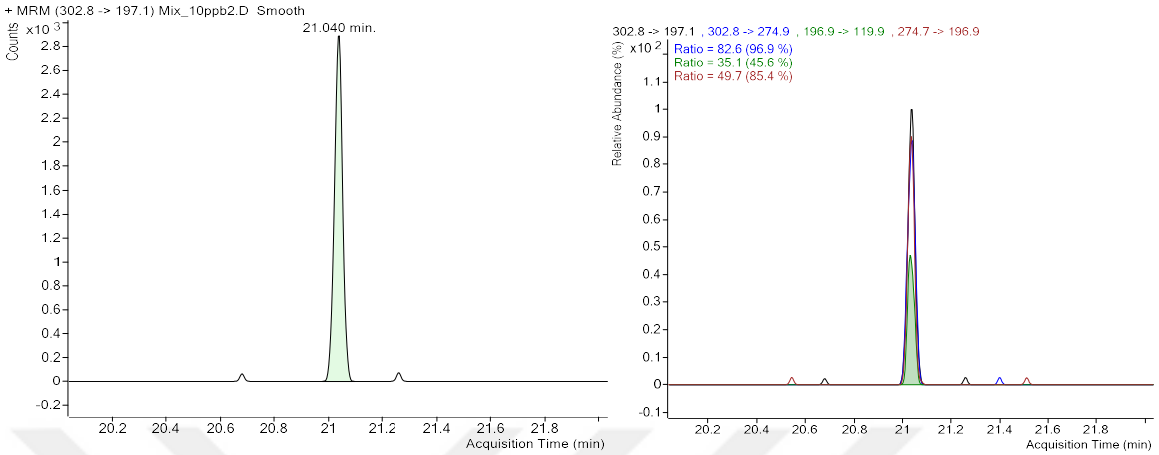
DPhT



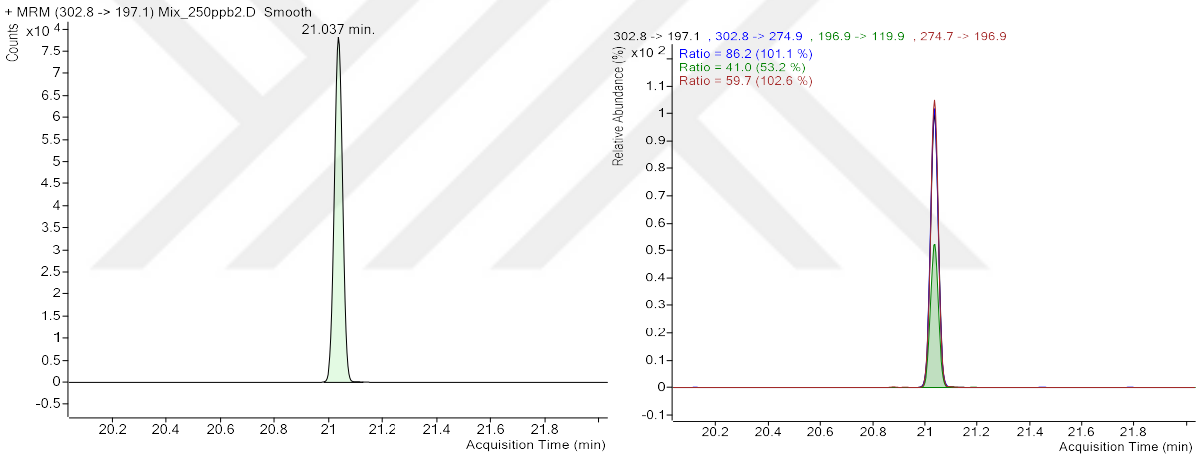
Şekil 53. DPhT standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi.



Şekil 54. DPhT standartına ait GC/MSMS spektrumu.

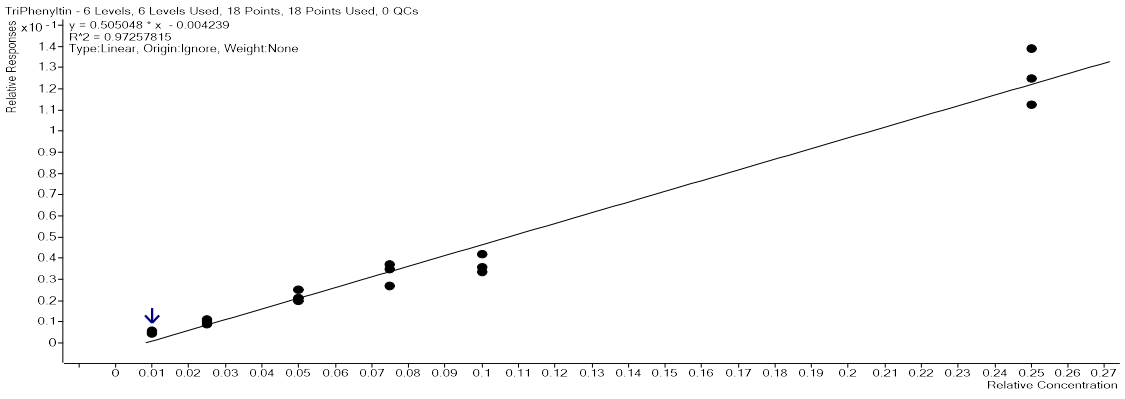


Şekil 55. 10 ppb DPhT standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.

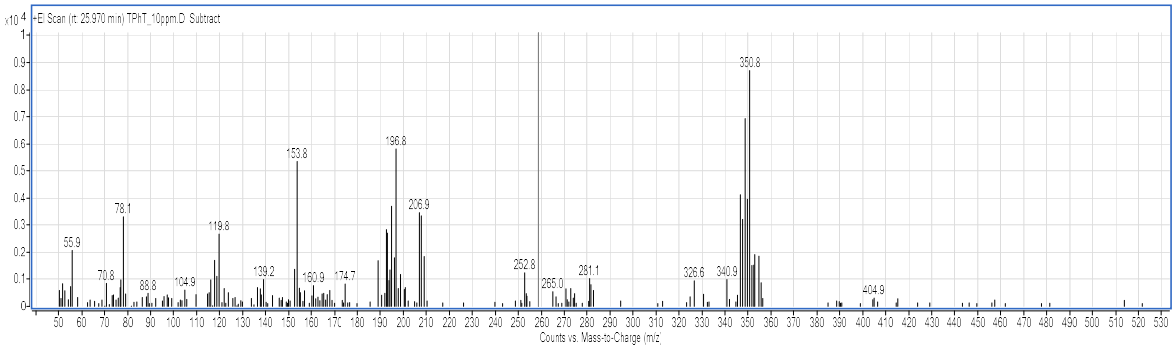


Şekil 56. 250 ppb DPhT standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.

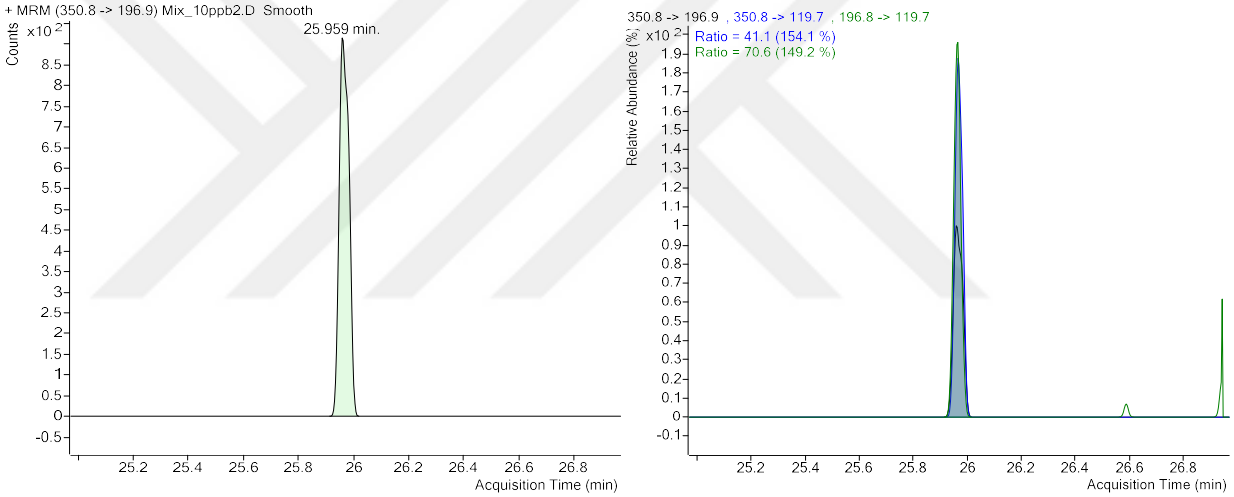
TPhT



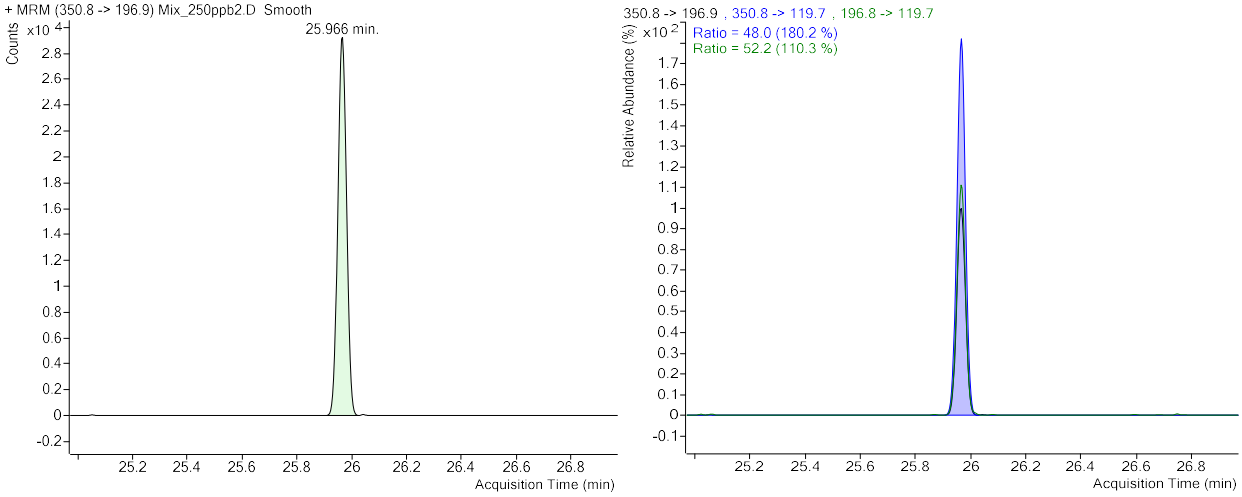
Şekil 57. TPhT standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi.



Şekil 58. TPhT standartına ait GC/MSMS spektrumu.

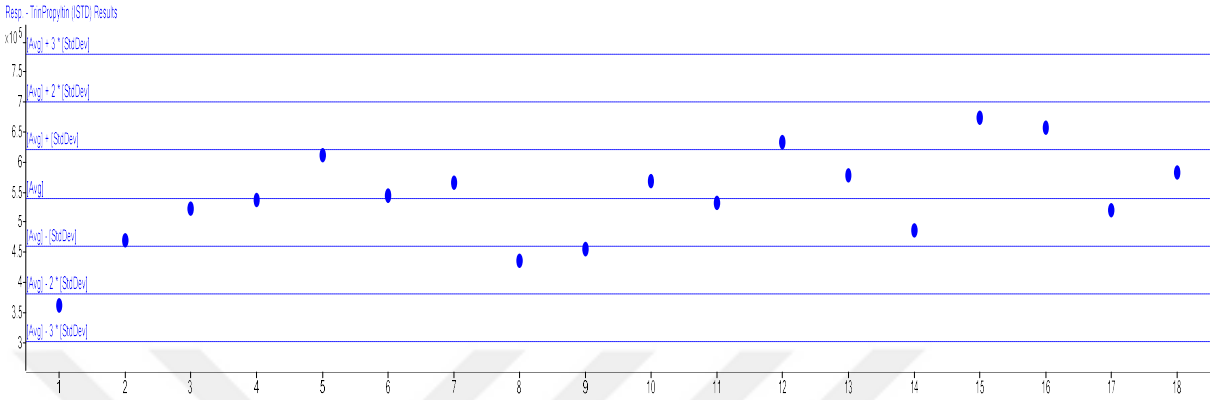


Şekil 59. 10 ppb TPhT standartına ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.

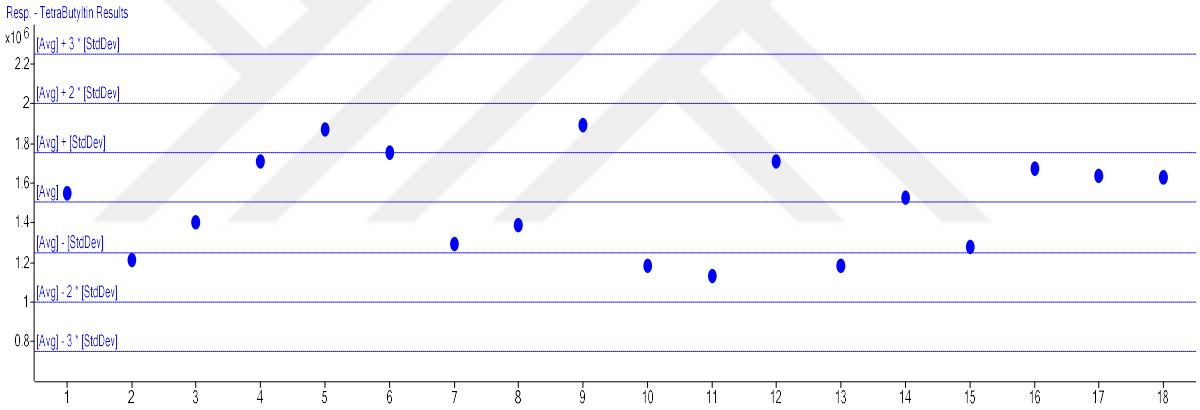


Şekil 60. 250 ppb TPhT standartına ait ppb Precursor ve Product Iyon dağılımı.

ISTD



Şekil 61. Tri – n – Propil Kalay (ISTD) Response 3σ dağılımı.



Şekil 62. Tetra Bütil Kalay (ISTD) Response 3σ dağılımı.

2.9. Referans Materyal BCR 463 Sonuçları:

Belçika, IRMM (Institute for Reference Materials and Measurements)' dan alınan BCR 462 nolu sediment numunesi ile ekstraksiyon metotunun uygunluğunu valide etmek için çalışılmıştır. Elde edilen değerler sertifika değerlerinin kabul değeri arasındadır. Bu sonuca göre, tez çalışmasında kullanılan ekstraksiyon ve analiz metodunun geçerli olduğu saptanmıştır (Tablo 12). MBT sertifikali numune üreticilerinde genellikle stabil olmadığı ve geniş bir konsantrasyon aralığında bulunduğu için genellikle verilmemektedir. Ceulemans ve diğerleri (1995), değişik ekstraksiyon yöntemlerinin etkisini incelemiş ve ekstraksiyon yönteminin MBT nin sediment numunesinde bulunmasında anahtar rol oynadığını belirtmiştir. Sertifikada belirtilmemesine rağmen, bu

çalışmada MBT 102.94 ± 1.78 ng/g olarak bulunmuştur. Bu sonuç daha önce MBT' yi aynı CRM numnesinde çalışan diğer araştırmacılar içinde benzer sonuç olduğu gözlenmiştir (Ceulemans ve diğerleri, 1995).

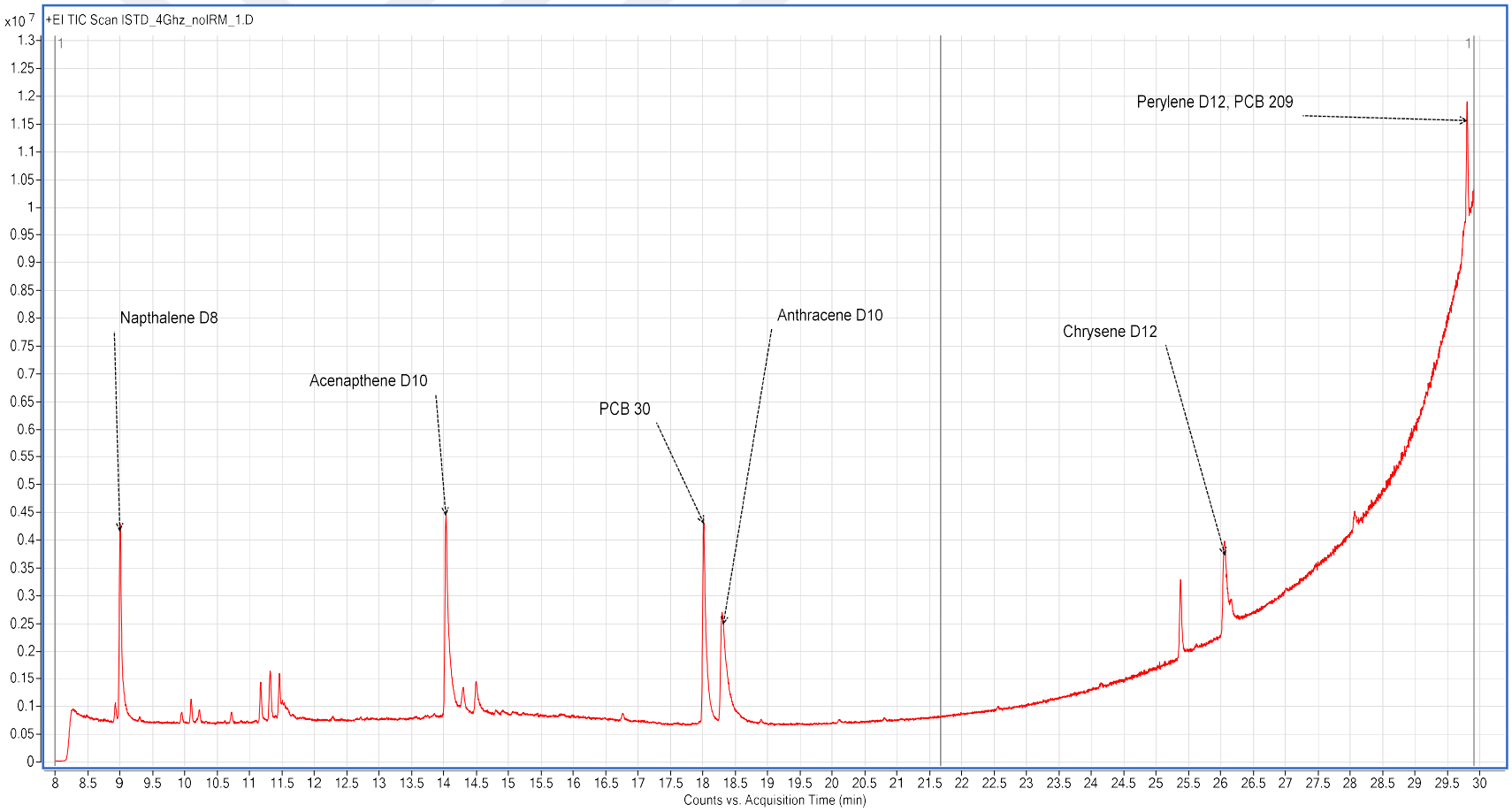
Tablo 12. BCR 462 Sertifikalı Referans sediment numunesi sonuçları.

Bileşik	Ölçüm-1 (ng/g)	Ölçüm-2 (ng/g)	Ölçüm-3 (ng/g)	Ortalama (ng/g)	Sertifika Değeri (ng/g)
DBT	66.93	66.62	72.03	68.52 ± 3.03	68 ± 12
TBT	52.62	44.47	57.80	51.63 ± 6.71	54 ± 15
TeBT	%92.9	% 85.9	% 91.2	-	-

2.10. GC/Q-TOF Sisteminde Kütle Doğruluğu (mass accuracy) ve Kütle Çözünürlük (mass resolution) Optimizasyonu:

GC/Q-TOF sisteminde kütle doğruluğu hesaplamaları için sistem ilk önce autotune alınmış daha sonrada kütle kalibrasyonu (Mass Calibration) yapılmıştır. Her iki işlem içinde sistemde kurulu bulunan PFTBA (perfluorotributylamine) maddesi kullanılmıştır. Standartlar ve numunelerin enjeksiyonundan önce döteryumlu PAH ve özellikle isotopların ayırımlarınıda kontrol etmek için PCB 30, ve PCB 209 içeren karışım standart çözeltisi sisteme, 4GHz yüksek çözünürlük (high resolution) modda IRM (Internal Referance Material) kullanılmadan verilmiştir. Döteryumlu ve Klor içeren standardın seçilmesinin nedeni uzun süre bozunmaması ve stabilitesinin uzun olmasıdır. Enjeksiyon sonucunda elde edilen spektrumlar ve hesaplamalar aşağıda verilmiştir (Tablo 13, Şekil 63 – 70). GC/Q-TOF sisteminin üretici tarafından kabul edilen standart kütle hata payı 5 – 10 ppm arasında olduğudur. TOF ve Q-TOF modlarında sistem çalıştırıldığında kütle doğruluğu açısından bir fark olmadığı belirtilmektedir. Benzer durum bu çalışmada da gözlenmiştir. Ancak Tablo 13 den de anlaşılacağı üzere döteryumlu olan standartlarda dahi belirli bir kaymanın olduğu tespit edilmiş, benzer kayma oranlarınında, çalışma konusu olan organokalaylı bileşikler ve pestisitler de olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, bu kütle hata payının tekrarlanabilirliğide çalışılmış (Tablo 14, 15); elde edilen RSD değerlerinin çok düşük olduğu, yapılan 15 enjeksiyon sonucunda kayma miktarının, çalışma esnasındaki kütle hata paylarıyla benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir. GC/Q-TOF sisteminde IRM (Internal Referance Mass) kullanılarak kütle hata payı azaltılmaktadır.

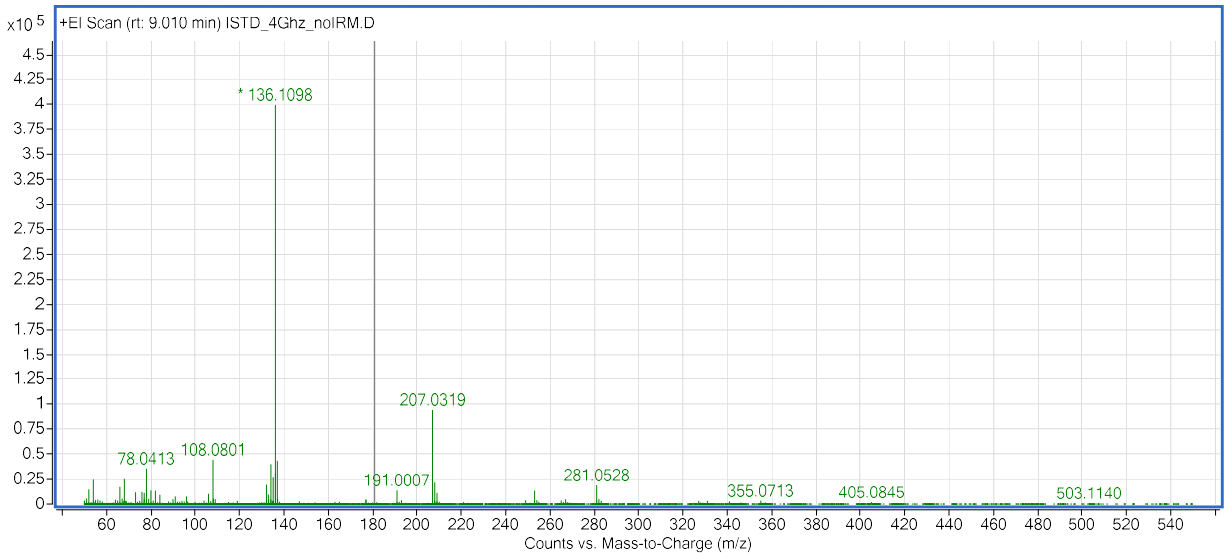
Sistemde hazır olan IRM maddesi *tris (pentafluoroethyl)-s-triazine* (CAS: 858-46, MW: 435.09 exact mass: 434.9852) dir. IRM maddesi kullanılarak yapılan enjeksiyonlar hem organokalaylı bileşikler hemde pestisitler için kütle hata sonuçlarında anlamlı bir düşüş gözlenmemiştir. Daha sonraki çalışmalarda muhtemelen organokalaylı bileşikler için benzer yapıda bir IRM maddesi kullanılması önerilmektedir. Data elde edilmesi sonrasında da Agilent MassHunter Software yazılımı kullanılarak, kütle düzeltmesi yapılabilinir olmasına rağmen, bu opsiyon kullanılmamış sistemin matriks etkisi altında gerçek cevabı araştırılmıştır.



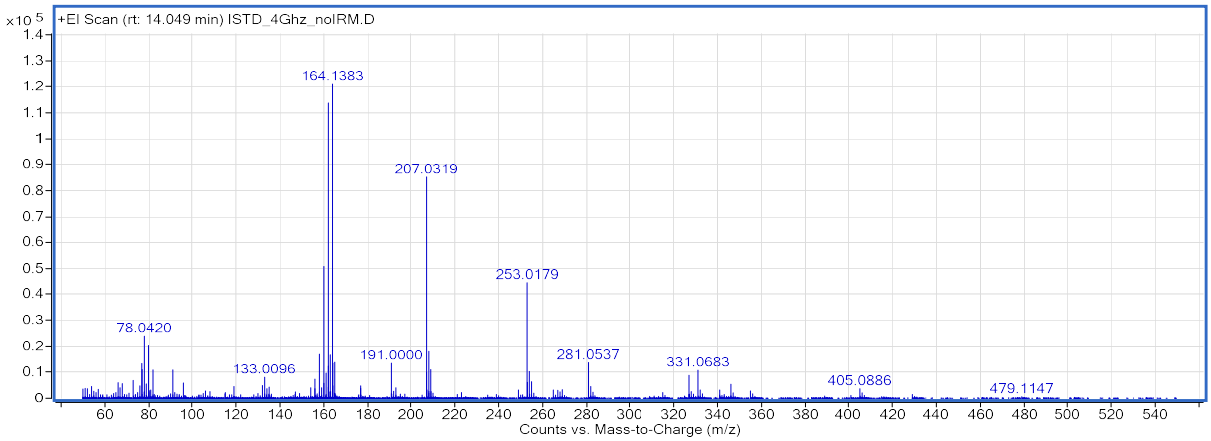
Şekil 63. Döteryumlu PAH, PCB30, ve PCB209 içeren karışımın GC/Q-TOF Kromatogramı.

Tablo 13. GC/Q-TOF sisteminde döteryumlu PAH bileşikleri, PCB 30 ve PCB 209 içeren standart karışımın kütle doğrulukları.

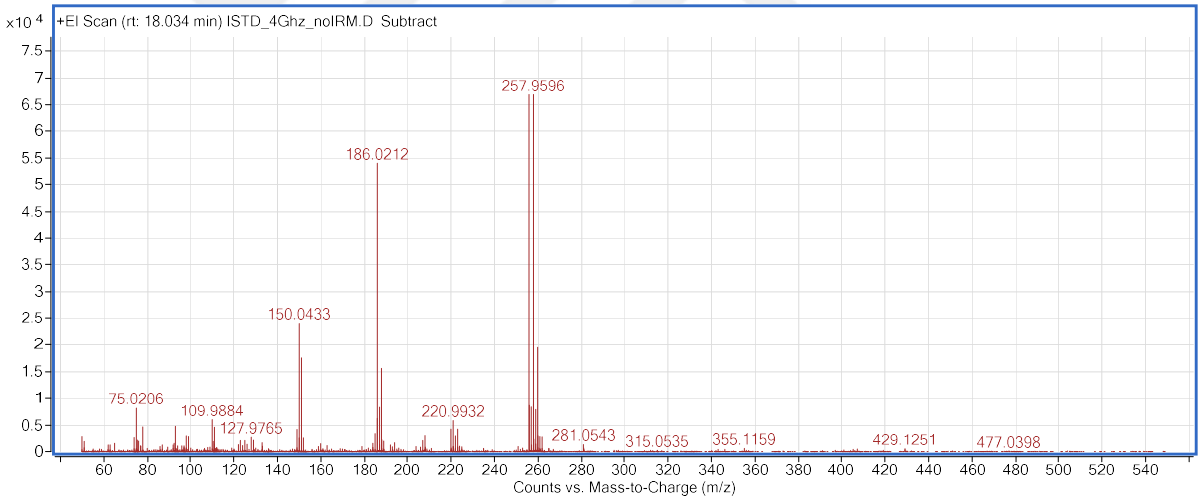
Bileşik	Beklenen (expected)	Ölçülen (Measured)	Doğruluk (Accuracy) (Da)	Doğruluk (Accuracy) (ppm)
Naphthalene D8	136.1128	136.1098	-0.0030	-22.0405
Acenaphthene D10	164.1410	164.1383	-0.0027	-16.4493
Anthracene D10	188.1410	188.1389	-0.0021	-11.1618
Chrysene D12	240.1692	240.1722	0.0030	12.4912
Perylene D12	264.1692	264.1717	0.0025	9.4636
PCB 30	255.9613	255.9617	0.0004	1.5627
PCB 209	497.6830	497.6903	0.0073	14.6680



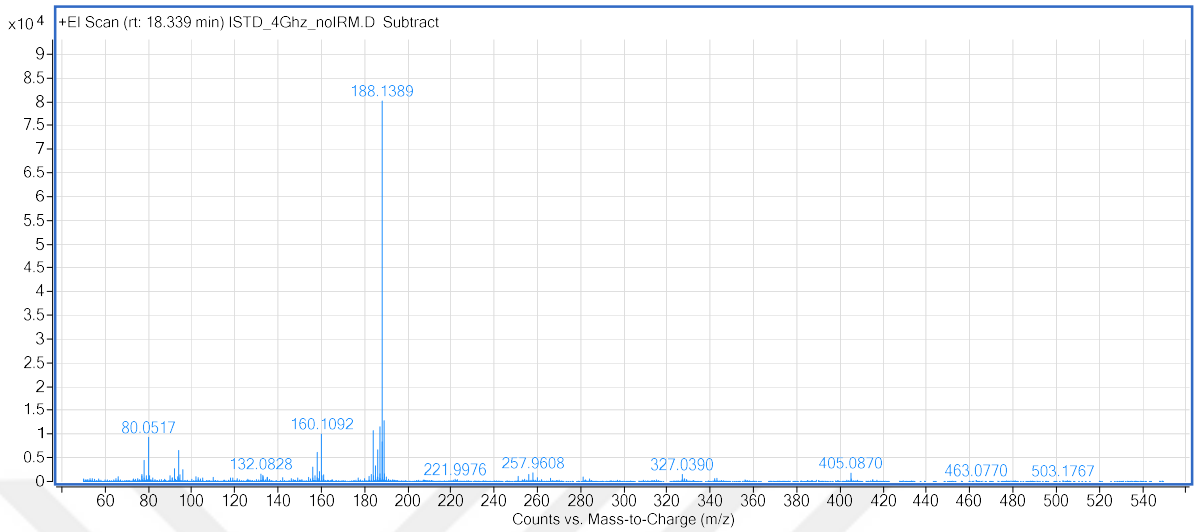
Şekil 64. Naphthalene D8'e ait GC/Q-TOF kütle spektrumu.



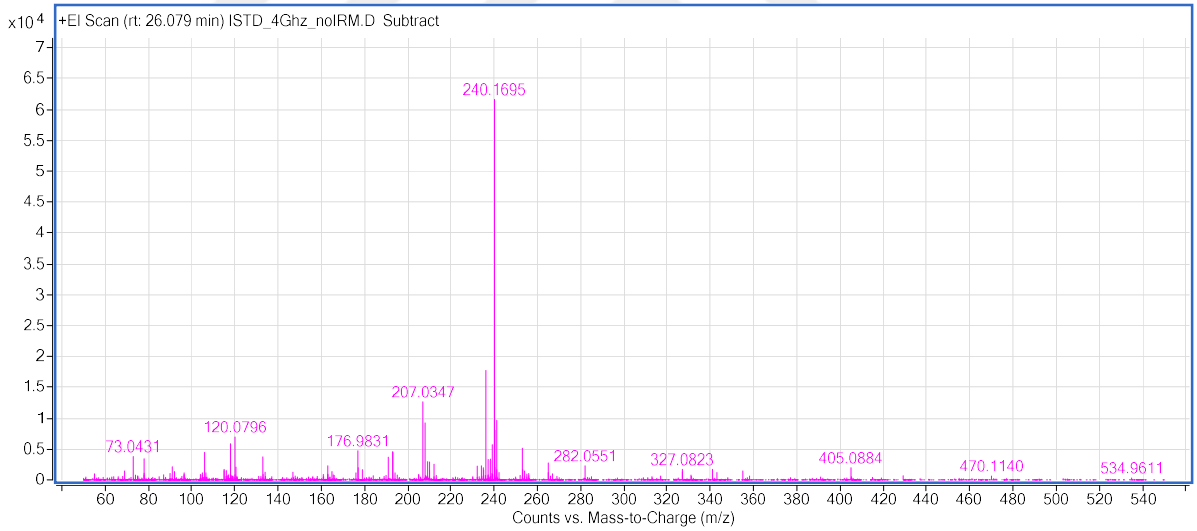
Şekil 65. Acenaphthene D10'a ait GC/Q-TOF kütle spektrumu.



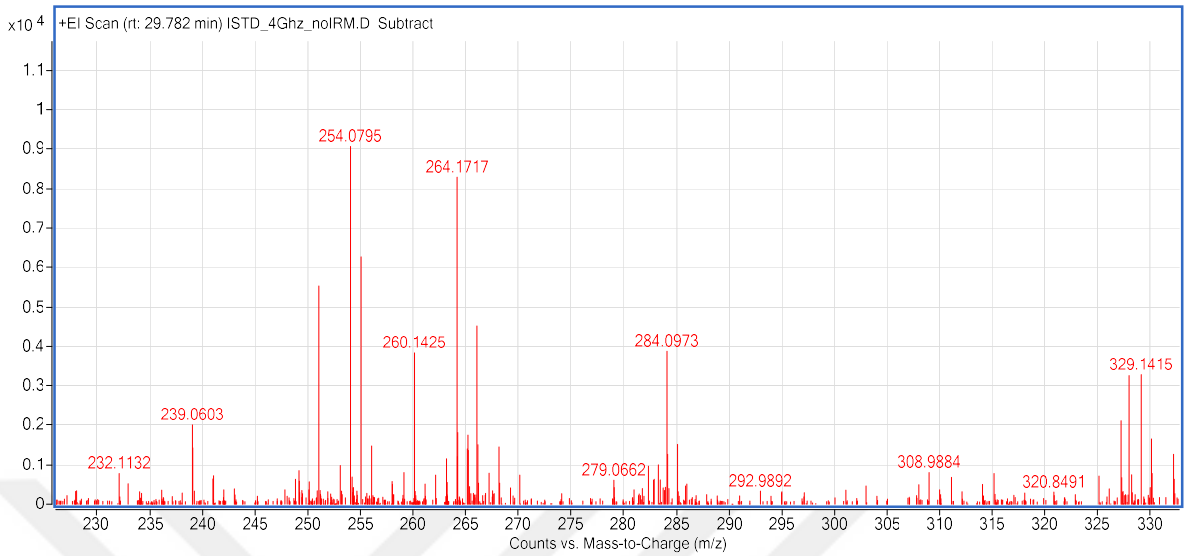
Şekil 66. PCB 30'a ait GC/Q-TOF kütle spektrumu.



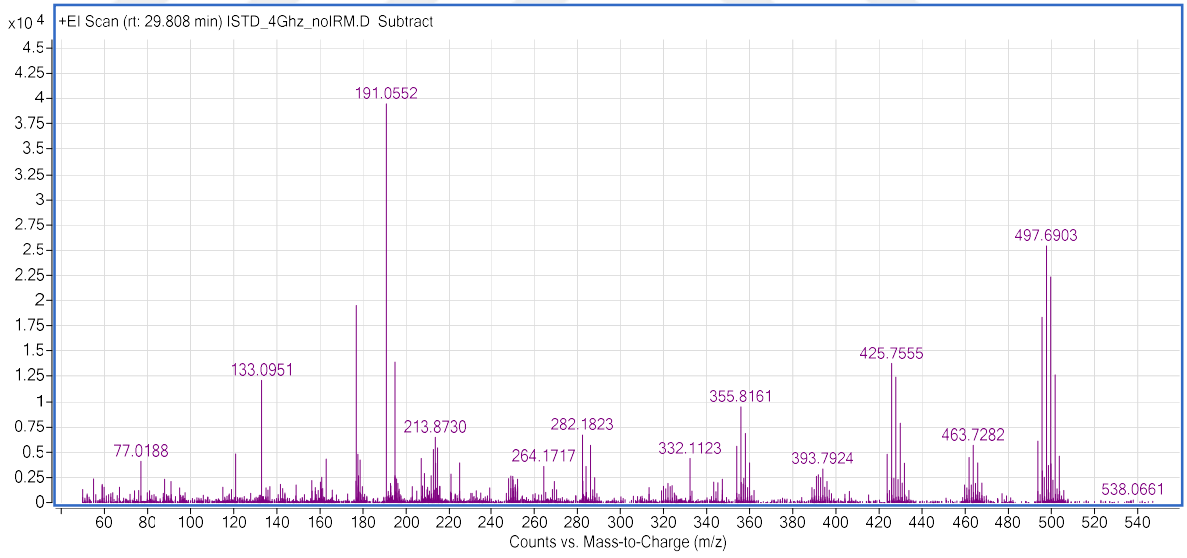
Şekil 67. Anthracene D10'a ait GC/Q-TOF kütle spektrumu.



Şekil 68. Chrysene D12' ait GC/Q-TOF kütle spektrumu.



Şekil 69. Perylene D12'e ait GC/Q-TOF kütle spektrumu.



Şekil 70. PCB 209'a ait GC/Q-TOF kütle spektrumu.

Tablo 14. Organokalaylı bileşiklerin GC/Q-TOF sistemindeki kütle tekrarlanabilirliği.

Enjeksiyon Sayısı	**MBT**				**TProT (ISTD)**					
1	235.0546	178.9889	150.9557	122.9184	249.0703	235.0539	193.0056	164.9719	150.9559	122.9214
2	235.0545	178.9890	150.9557	122.9188	249.0711	235.0540	193.0057	164.9720	150.9560	122.9216
3	235.0547	178.9889	150.9559	122.9189	249.0712	235.0546	193.0059	164.9723	150.9562	122.9220
4	235.0545	178.9893	150.9561	122.9197	249.0708	235.0543	193.0055	164.9720	150.9562	122.9217
5	235.0547	178.9893	150.9560	122.9189	249.0713	235.0544	193.0057	164.9721	150.9562	122.9218
6	235.0546	178.9893	150.9557	122.9188	249.0710	235.0542	193.0059	164.9722	150.9562	122.9217
7	235.0547	178.9889	150.9560	122.9191	249.0706	235.0543	193.0057	164.9722	150.9560	122.9216
8	235.0542	178.9890	150.9557	122.9179	249.0704	235.0547	193.0059	164.9721	150.9563	122.9220
9	235.0538	178.9894	150.9559	122.9190	249.0703	235.0541	193.0058	164.9719	150.9562	122.9212
10	235.0545	178.9892	150.9561	122.9192	249.0706	235.0542	193.0058	164.9721	150.9560	122.9216
11	235.0542	178.9891	150.9558	122.9188	249.0708	235.0544	193.0060	164.9720	150.9563	122.9213
12	235.0550	178.9897	150.9564	122.9187	249.0714	235.0550	193.0068	164.9727	150.9566	122.9222
13	235.0550	178.9900	150.9563	122.9197	249.0712	235.0551	193.0065	164.9726	150.9567	122.9218
14	235.0550	178.9901	150.9566	122.9194	249.0710	235.0550	193.0068	164.9727	150.9567	122.9219
15	235.0552	178.9901	150.9563	122.9192	249.0718	235.0552	193.0069	164.9729	150.9569	122.9222
Ortalama	235.0546	178.9893	150.9560	122.9190	249.0709	235.0545	193.0060	164.9722	150.9563	122.9217
Standart Sapma	0.000364	0.000432	0.000285	0.000464	0.000432	0.000418	0.000471	0.000322	0.000298	0.000299
RSD	0.000155	0.000242	0.000189	0.000377	0.000173	0.000177	0.000244	0.000195	0.000197	0.000243
İlk – Son Mass farkı	0.0006	0.0012	0.0006	0.0008	0.0015	0.0013	0.0013	0.0010	0.0010	0.0008
Ortalama Kütle Hatası (Da–ppm)	0.0043 / 18.29	0.0014 / 7.82	(-)0.0007 / 4.63	(-)0.0065 / 52.87	0.0050 / 20.07	0.0042 / 17.86	0.0025 / 12.95	(-)0010 / 0.6	(-)0.0004 / 2.64	(-)0.0038 / 30.91
Beklenen	235.0503	178.9879	150.9567	122.9255	249.0659	235.0503	193.0035	164.9723	150.9567	122.9255

Tablo 14. devamı

Enjeksiyon Sayısı	**DBT**				**TBT**				
1	263.0876	178.9886	150.9564	122.9210	291.1194	263.0876	178.9883	150.9558	122.9218
2	263.0872	178.9888	150.9564	122.9208	291.1205	263.0872	178.9884	150.9560	122.9214
3	263.0875	178.9888	150.9565	122.9211	291.1204	263.0872	178.9885	150.9561	122.9218
4	263.0879	178.9888	150.9565	122.9209	291.1197	263.0875	178.9884	150.9559	122.9218
5	263.0875	178.9889	150.9564	122.9208	291.1203	263.0874	178.9883	150.9562	122.9215
6	263.0877	178.9883	150.9569	122.9200	291.1205	263.0875	178.9885	150.9563	122.9223
7	263.0873	178.9887	150.9564	122.9204	291.1200	263.0870	178.9885	150.9560	122.9218
8	263.0874	178.9890	150.9567	122.9207	291.1206	263.0875	178.9887	150.9560	122.9217
9	263.0871	178.9890	150.9567	122.9202	291.1200	263.0876	178.9889	150.9563	122.9222
10	263.0874	178.9886	150.9566	122.9205	291.1202	263.0871	178.9885	150.9558	122.9218
11	263.0881	178.9891	150.9568	122.9207	291.1197	263.0873	178.9882	150.9560	122.9217
12	263.0883	178.9898	150.9574	122.9210	291.1209	263.0879	178.9891	150.9567	122.9218
13	263.0880	178.9894	150.9574	122.9207	291.1208	263.0874	178.9890	150.9564	122.9220
14	263.0884	178.9895	150.9574	122.9210	291.1205	263.0872	178.9891	150.9565	122.9222
15	263.0883	178.9898	150.9576	122.9206	291.1205	263.0875	178.9890	150.9566	122.9216
Ortalama	263.0877	178.9891	150.9568	122.9207	291.1203	263.0874	178.9886	150.9562	122.9218
Standart Sapma	0.000425	0.000400	0.000431	0.000312	0.000428	0.000231	0.000312	0.000284	0.000254
RSD	0.000161	0.000223	0.000285	0.000254	0.000147	0.000087	0.000174	0.000188	0.000207
İlk – Son Mass farkı	0.0007	0.0012	0.0012	(-)0.0004	0.0011	(-) 0.0001	0.0007	0.0008	(-)0.0002
Ortalama Kütle Hatası (Da – ppm)	0.0062 / 23.56	0.0012 / 6.70	0.0001 / 0.66	(-)0.0048 / 39.04	0.0076 / 26.10	0.0059 / 22.42	0.0007 / 3.91	(-) 0.0005 / 3.31	(-) 0.0037 / 30.09
Beklenen	263.0815	178.9879	150.9567	122.9255	291.1127	263.0815	178.9879	150.9567	122.9255

Tablo 14. devamı

Enjeksiyon Sayısı	**MPhT**				**TeBT (ISTD)**			
1	255.0228	226.9911	198.9557	120.9080	291.1204	235.0552	178.9898	122.9224
2	255.0231	226.9906	198.9562	120.9077	291.1209	235.0551	178.9899	122.9225
3	255.0232	226.9909	198.9578	120.9073	291.1206	235.0556	178.9903	122.9226
4	255.0236	226.9913	198.9567	120.9070	291.1201	235.0550	178.9895	122.9224
5	255.0232	226.9903	198.9570	120.9079	291.1210	235.0553	178.9902	122.9226
6	255.0231	226.9911	198.9573	120.9085	291.1210	235.0557	178.9903	122.9229
7	255.0238	226.9911	198.9580	120.9079	291.1209	235.0557	178.9904	122.9225
8	255.0223	226.9900	198.9571	120.9055	291.1206	235.0557	178.9904	122.9223
9	255.0221	226.9902	198.9564	120.9078	291.1210	235.0557	178.9907	122.9226
10	255.0231	226.9904	198.9565	120.9073	291.1205	235.0555	178.9903	122.9225
11	255.0219	226.9905	198.9572	120.9074	291.1208	235.0555	178.9905	122.9223
12	255.0231	226.9912	198.9580	120.9078	291.1210	235.0560	178.9911	122.9227
13	255.0226	226.9916	198.9567	120.9085	291.1211	235.0558	178.9912	122.9229
14	255.0237	226.9909	198.9573	120.9076	291.1215	235.0561	178.9917	122.9230
15	255.0235	226.9918	198.9576	120.9075	291.1214	235.0565	178.9921	122.9228
Ortalama	255.0230	226.9909	198.9570	120.9076	291.1209	235.0556	178.9906	122.9226
Standart Sapma	0.000571	0.000521	0.000672	0.000709	0.000368	0.000393	0.000702	0.000220
RSD	0.000224	0.000229	0.000338	0.000586	0.000126	0.000167	0.000392	0.000179
İlk – Son Mass farkı	0.0007	0.0007	0.0019	(-) 0.0005	0.0010	0.0013	0.0023	0.0004
Ortalama Kütle Hatası (Da – ppm)	0.0039 / 15.29	0.0030 / 13.21	0.0003 / 1.50	(-) 0.0024 / 19.84	0.0082 / 28.16	0.0053 / 22.54	0.0027 / 15.08	(-) 0.0029 / 23.59
Beklenen	255.0191	226.9879	198.9567	120.9100	291.1127	235.0503	178.9879	122.9255

Tablo 14. devamı

Enjeksiyon Sayısı	**DPhT**			**TPhT**		
1	303.0281	274.9944	196.9430	351.0311	196.9425	119.8995
2	303.0280	274.9942	196.9432	351.0312	196.9429	119.8998
3	303.0284	274.9949	196.9435	351.0315	196.9432	119.8999
4	303.0281	274.9949	196.9431	351.0313	196.9432	119.9002
5	303.0281	274.9940	196.9432	351.0316	196.9430	119.9000
6	303.0285	274.9945	196.9432	351.0312	196.9428	119.8999
7	303.0277	274.9944	196.9431	351.0316	196.9427	119.9001
8	303.0286	274.9944	196.9431	351.0314	196.9427	119.8998
9	303.0284	274.9945	196.9434	351.0317	196.9429	119.9001
10	303.0285	274.9945	196.9431	351.0310	196.9426	119.8999
11	303.0287	274.9949	196.9434	351.0321	196.9429	119.9003
12	303.0292	274.9952	196.9439	351.0328	196.9433	119.9004
13	303.0291	274.9951	196.9438	351.0325	196.9433	119.8999
14	303.0292	274.9955	196.9437	351.0330	196.9434	119.9004
15	303.0299	274.9957	196.9442	351.0339	196.9434	119.9004
Ortalama	303.0286	274.9947	196.9434	351.0319	196.9430	119.9000
Standart Sapma	0.000577	0.000483	0.000357	0.000837	0.000297	0.000264
RSD	0.000190	0.000175	0.000181	0.000238	0.000150	0.000220
İlk – Son Mass farkı	0.0018	0.0013	0.0012	0.0028	0.0009	0.0009
Ortalama Kütle Hatası (Da – ppm)	0.0095 / 31.35	0.0068 / 24.72	0.0023 / 11.67	0.0128 / 36.46	0.0019 / 9.64	(-)0.0021 / 17.51
Beklenen	303.0191	274.9879	196.9411	351.0191	196.9411	119.9021

Tablo 15. Antifouling Pestisitlerin GC/Q-TOF sistemindeki kütle tekrarlanabilirliği.

Enjeksiyon Sayısı	**Diuron**		**Phthalamide**		**Chlorothalonil**	
1	186.9604	158.9642	147.0320	103.0398	265.8862	263.8882
2	186.9601	158.9637	147.0328	103.0401	265.8869	263.8892
3	186.9601	158.9638	147.0328	103.0398	265.8866	263.8889
4	186.9604	158.9641	147.0334	103.0401	265.8871	263.8889
5	186.9605	158.9636	147.0330	103.0402	265.8873	263.8893
6	186.9609	158.9640	147.0330	103.0402	265.8873	263.8892
7	186.9601	158.9635	147.0326	103.0398	265.8864	263.8887
8	186.9610	158.9641	147.0337	103.0403	265.8877	263.8895
9	186.9607	158.9645	147.0335	103.0403	265.8872	263.8893
10	186.9607	158.9638	147.0330	103.0399	265.8870	263.8888
11	186.9605	158.9637	147.0330	103.0400	265.8867	263.8886
12	186.9601	158.9634	147.0331	103.0398	265.8874	263.8893
13	186.9606	158.9639	147.0334	103.0399	265.8878	263.8898
14	186.9602	158.9632	147.0327	103.0396	265.8866	263.8887
15	186.9608	158.9635	147.0337	103.0402	265.8885	263.8901
Ortalama	186.9605	158.9638	147.0330	103.0400	265.8871	263.8891
Standart Sapma	0.000308	0.000342	0.000452	0.000217	0.000597	0.000488
RSD	0.000165	0.000215	0.000307	0.000211	0.000224	0.000185
İlk – Son Mass farkı	0.0004	(-)0.0007	0.0017	0.0004	0.0023	0.0019
Ortalama Kütle Hatası (Da – ppm)	(-) 0.0014 / 7.48	(-)0.0004 / 2.51	0.0010 / 6.80	0.0217 / 210.64	0.0056 / 21.06	0.0076 / 28.80
Beklenen	186.9591	158.9642	147.0320	103.0183	265.8815	263.8815

Tablo 15. devamı

Enjeksiyon Sayısı	Dichlofluanid		Chlorthion (ISTD)		
1	223.9541	123.0136	296.9706	124.9815	109.0039
2	223.9546	123.0140	296.9718	124.9820	109.0042
3	223.9541	123.0138	296.9712	124.9816	109.0040
4	223.9544	123.0145	296.9712	124.9824	109.0046
5	223.9542	123.0142	296.9714	124.9825	109.0045
6	223.9548	123.0142	296.9719	124.9823	109.0046
7	223.9542	123.0140	296.9714	124.9822	109.0044
8	223.9546	123.0144	296.9719	124.9829	109.0050
9	223.9545	123.0142	296.9716	124.9825	109.0048
10	223.9543	123.0143	296.9718	124.9825	109.0046
11	223.9541	123.0140	296.9714	124.9822	109.0044
12	223.9544	123.0145	296.9715	124.9827	109.0050
13	223.9541	123.0146	296.9716	124.9828	109.0050
14	223.9539	123.0141	296.9708	124.9821	109.0041
15	223.9545	123.0150	296.9720	124.9832	109.0053
Ortalama	223.9543	123.0142	296.9715	124.9824	109.0046
Standart Sapma	0.000246	0.000345	0.000403	0.000458	0.000408
RSD	0.000110	0.000281	0.000136	0.000366	0.000374
İlk – Son Mass farkı	0.0004	0.0014	0.0014	0.0017	0.0014
Ortalama Kütle Hatası (Da – ppm)	0.0040 / 17.86	0 – 0	(-)0.0085 / 28.62	(-) 0.0002 / 1.60	(-)0.0038 / 34.85
Beklenen	223.9503	123.0142	296.9630	124.9826	109.0084

Tablo 15. devamı

Enjeksiyon Sayısı	DCOIT		Irgarol		Folpet	
1	181.9241	168.9160	238.1173	182.0521	261.9364	259.9395
2	181.9242	168.9158	238.1176	182.0528	261.9373	259.9402
3	181.9241	168.9159	238.1173	182.0526	261.9363	259.9398
4	181.9245	168.9161	238.1179	182.0530	261.9368	259.9402
5	181.9247	168.9160	238.1176	182.0528	261.9369	259.9400
6	181.9246	168.9161	238.1181	182.0534	261.9370	259.9405
7	181.9248	168.9160	238.1176	182.0530	261.9369	259.9402
8	181.9241	168.9162	238.1181	182.0536	261.9373	259.9409
9	181.9243	168.9160	238.1181	182.0533	261.9369	259.9401
10	181.9242	168.9163	238.1178	182.0533	261.9378	259.9407
11	181.9245	168.9155	238.1174	182.0528	261.9364	259.9399
12	181.9241	168.9159	238.1177	182.0533	261.9377	259.9408
13	181.9246	168.9158	238.1180	182.0536	261.9377	259.9403
14	181.9237	168.9153	238.1170	182.0526	261.9361	259.9397
15	181.9245	168.9164	238.1181	182.0537	261.9372	259.9407
Ortalama	181.9243	168.9160	238.1177	182.0531	261.9370	259.9402
Standart Sapma	0.000297	0.000282	0.000349	0.000450	0.000529	0.000420
RSD	0.000163	0.000167	0.000147	0.000247	0.000202	0.000161
İlk – Son Mass farkı	0.0004	0.0004	0.0008	0.0016	0.0008	0.0012
Ortalama Kütle Hatası (Da – ppm)	0.0009 / 4.94	0.0005 / 2.96	0.0051 / 21.41	0.0031 / 17.02	0.0031 / 11.83	0.0063 / 24.23
Beklenen	181.9234	168.9155	238.1126	182.0500	261.9339	259.9339

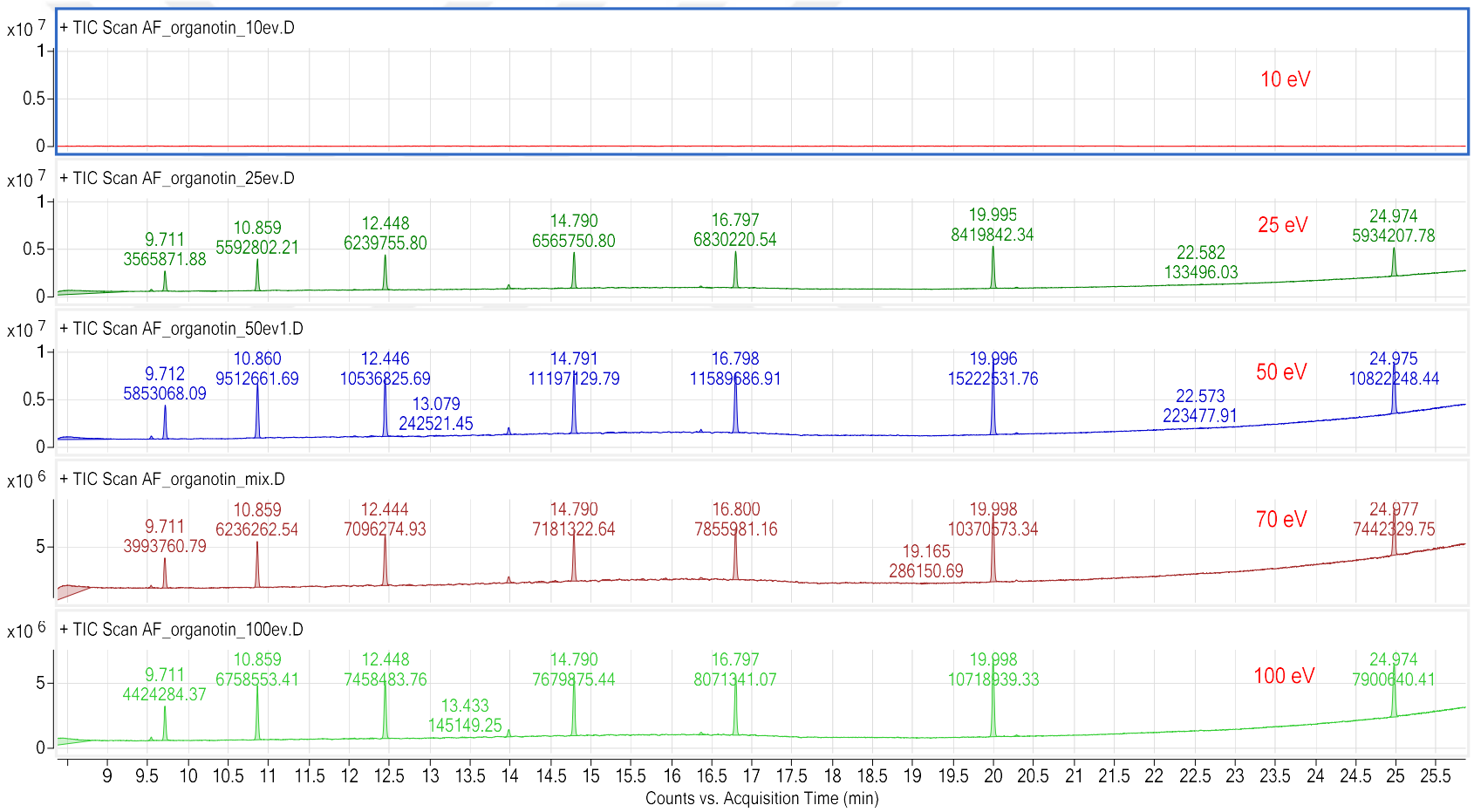
2.11. Antifouling Organokalaylı Bileşiklerin Analizi İçin GC/Q-TOF Sistemindeki Optimizasyon Parametreleri :

2.11.1. Elektro Voltaj (Electron Volt) optimizasyonu:

1 ppm lik karışım standart hazırlanıp, 10 – 100 eV arasındaki çeşitli enerji seviyeleri kullanılarak yapılan enjeksiyonlar sonucunda; organokalaylı bileşikler için en ideal elektro voltaj 50eV olarak bulunmuş-ve 10 (eV) elektro voltajda data elde edilememiştir (Tablo 16 , Şekil 71).

Tablo 16. Organokalaylı bileşiklerin GC/Q-TOF sistemindeki elektro voltaj (eV) Alan değerleri.

Bileşik	**25 eV**	**50 eV**	**70 eV**	**100 eV**
MBT	3565871.88	5853068.09	3993760.79	4424284.37
TProT	5592802.21	9512661.69	6236262.54	6758553.41
DBT	6239755.80	10536825.69	7096274.93	7458483.76
MPhT	714647.66	1318286.77	1042928.91	905043.38
TBT	6565750.80	11197129.79	7181322.64	7679875.44
TeBT	6830220.54	11589686.91	7855981.16	8071341.07
DPhT	8419842.34	15222531.76	10370573.34	10718939.33
TPhT	5934207.78	10822248.44	7442329.75	7900640.41



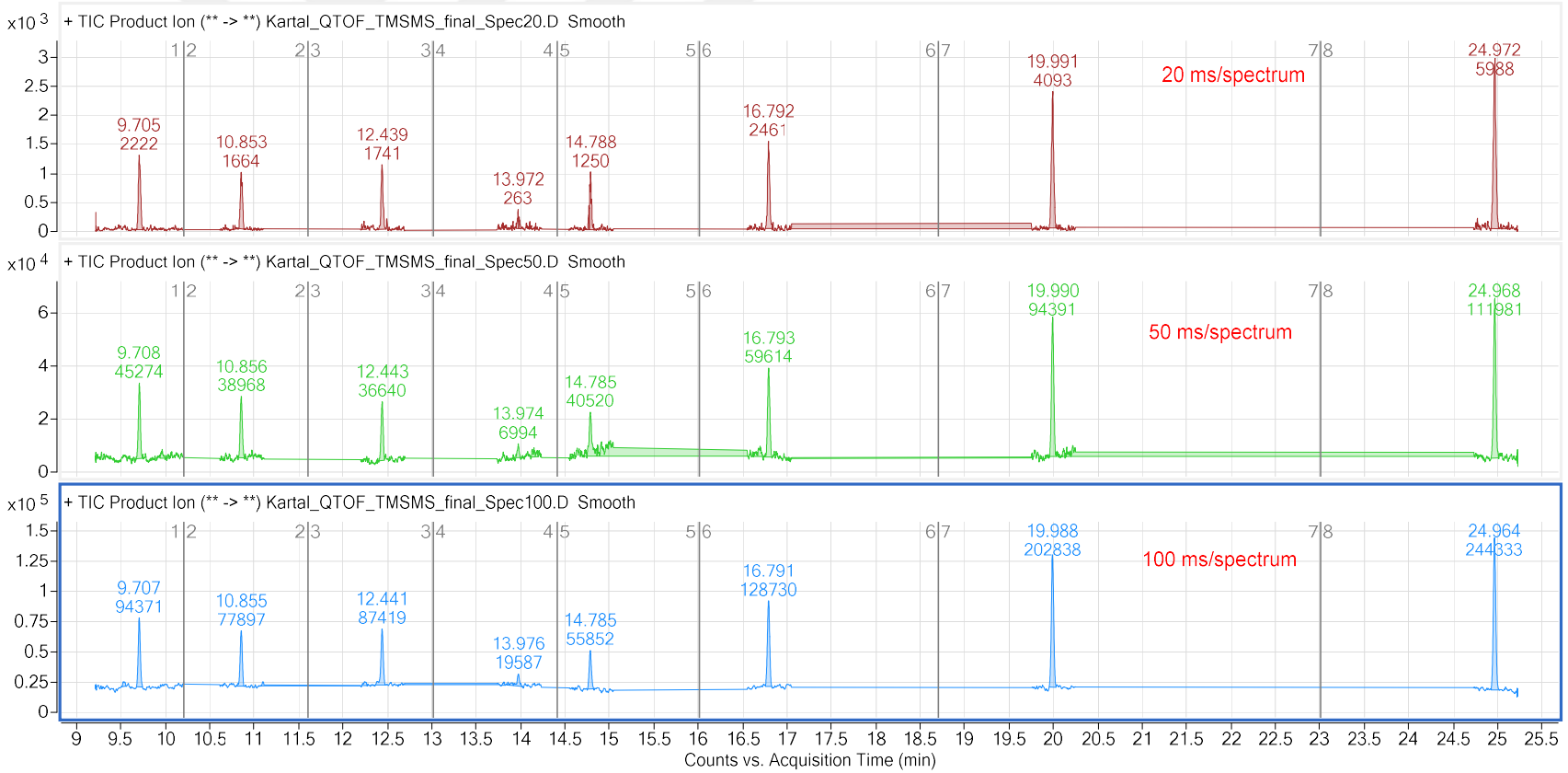
Şekil 71. GC/Q-TOF sistemi ile organokalaylı bileşiklerin farklı (eV) elektro voltaj düzeylerinde oluşan kromatogramları.

2.11.2. Spektrum toplama zamanı optimizasyonu:

1 ppm lik karışım standartı hazırlanıp, 20- 100 ms/spektrum arasındaki spektrum toplama zamanları kullanılarak yapılan enjeksiyonlar sonucunda; organokalaylı bileşikler için en ideal spektrum toplama 100 ms/spektrum olarak bulunmuştur (Tablo 17 , Şekil 72).

Tablo 17. Organokalaylı bileşiklerin GC/Q-TOF sistemi ile 20, 50 ve 100 ms/spektrumda toplanan Alan değerleri.

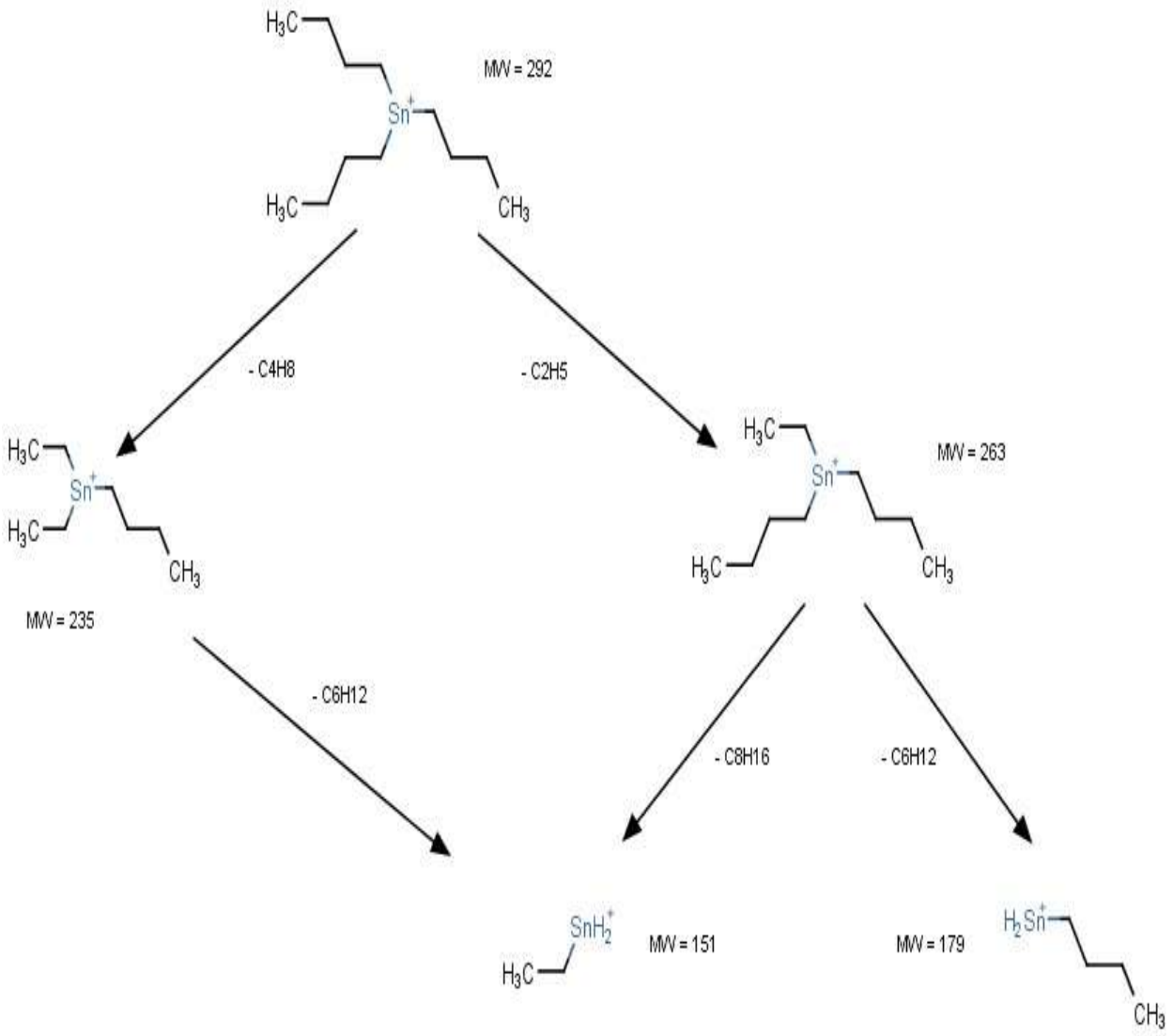
Bileşik	**20 ms/spektrum**	**50 ms/spektrum**	**100 ms/spektrum**
MBT	2222	45274	94371
TProT	1664	38968	77897
DBT	1741	36640	87419
MPhT	263	6994	19587
TBT	1250	40520	55852
TeBT	2461	59614	128730
DPhT	4093	94391	202838
TPhT	5988	111981	244333



Şekil 72. GC/Q-TOF sistemi ile organokalaylı bileşiklerin 20, 50 ve 100 ms/spectrum düzeylerindeki TIC kromatogramları.

2.12. Antifouling Organokalaylı Bileşiklerin Muhtemel Parçalanma Yapıları:

Her iki GC Tandem MS kullanıldığında uygulanan çarpıştırma (Collision) enerjileri sonucu elde edilen kütlelerin oluşturduğu iyonlarla ilgili yapısal parçalanma ürünleri ve muhtemel kayıpları aşağıda bütil ve fenil fraksiyonları için şematize edilmiştir (Şekil 73, 74).

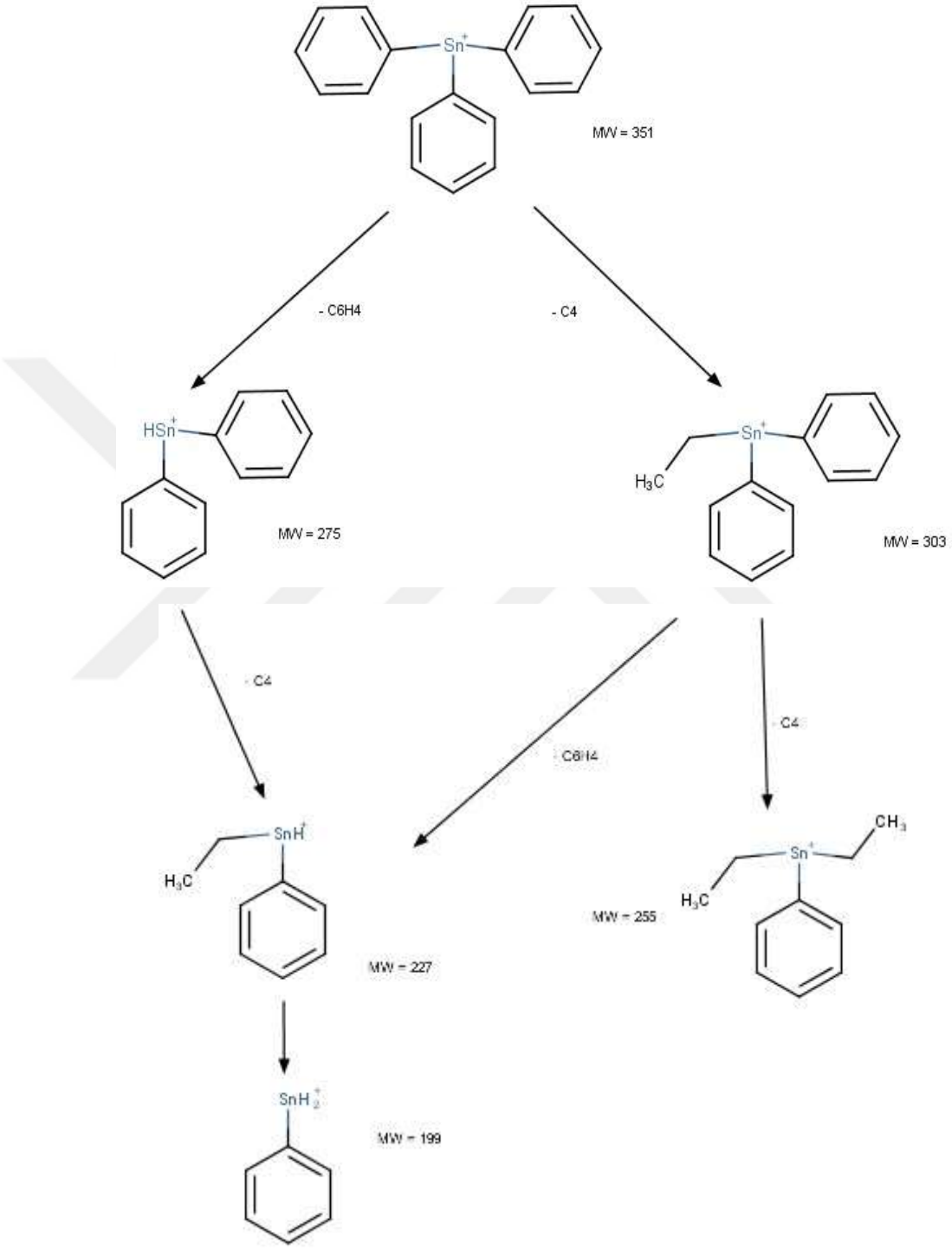


Şekil 73. Organokalaylı bileşiklerden bütil fraksiyonunun Tandem GC/MS sistemindeki parçalanma yapıları ve muhtemel fragment iyonları.

Organokalaylı bileşiklerin GC/MSD sistemindeki fragment oluşumu Meija ve diğerleri (2005) tarafından ilk kez açıklanmıştır. Bütil kalay fraksiyonunda genellikle alkil ve alken grupların kayıpları gözlenmektedir. Bu kayıplar türevlendirme ajanındaki etil eklenmesi sonrası moleküle bağlanan yapılardır. Tek bir kalay elementinin etrafında bir bağlanma yapısı olduğu için isotop ayırımını görmek başka bir değişle fragmenta olan iyonlardaki kalayın isotop dağılımını görmek daha kolaydır. Aynı yapı fenil substituentleri içinde gözlenmiştir. Türevlendirme sonucu oluşan organokalaylı bileşiklerden genellikle C_2H_5 (29 *m/z*), C_4H_8 (56 *m/z*), ve C_6H_4 (76 *m/z*) yapıları ayrılmaktadır. Elemental isotop ayırımı genelde EI spektrumda C,H, N, ve O elementlerinin yapıda olmasından dolayı zordur ancak, bu problem kalayın isotop olarak dağılımı sırasında rahatlıkla çözülebilir. Trialkilkalay (291) ve Dialkilkalay (R_2SnH^+, $C_8H_{19}Sn$) de isobarik olarak diğer molekküllerden girişimlerin az olduğudur. Özellikle isotop seyreltme (Isotop dilution (ID)) çalışmalarında Meija ve diğerlerine (2005) göre, (RSnH) ve (HSnH) kullanılmamalıdır. Bu çalışmada da bazı iyonların isotop dağılımlarında beklenen değerden farklı değerler elde edildiği görülmektedir. Ancak, yüksek moleküllü iyonlarda bu duruma daha az rastlanılmıştır (Meija ve diğerleri, 2005). Elde edilen bu fragmante iyonlar göstermiştir ki; parçalanma için çarpıştırma hücresinde (collision cell) uygulanan enerjiler ile genellikle molekülden alifatik ve aromatik grupların kayıpları oluşmaktadır.

Fenil substituentlerinde, halkanın açılması gibi bir iyona rastlanılmamıştır. Uygulanan enerjinin oluşturduğu fragment iyonlar, moleküller üzerinde büyük bir kayba ve yapı değişikliğine sebep olmamış, soft iyonizasyon halinde gözlenmiştir.

İstotopların yüksek intensitelerinden dolayı organokalaylı bileşiklerin sediment analizlerinde kalay (Sn) atomu etrafındaki fragmante iyonların izlenmesi özellikle TOF/Q-TOF sisteminde olası bir matriks veya iyon baskılanması (ion suppresion) durumunda bile kalay isotoplarınında üzerinden miktarlandırmayı / izlenebilmesini mümkün kılmaktadır.



Şekil 74. Organokalaylı bileşiklerden fenil fraksiyonunun Tandem GC/MS sistemindeki parçalanma yapıları ve muhtemel fragment iyonları.

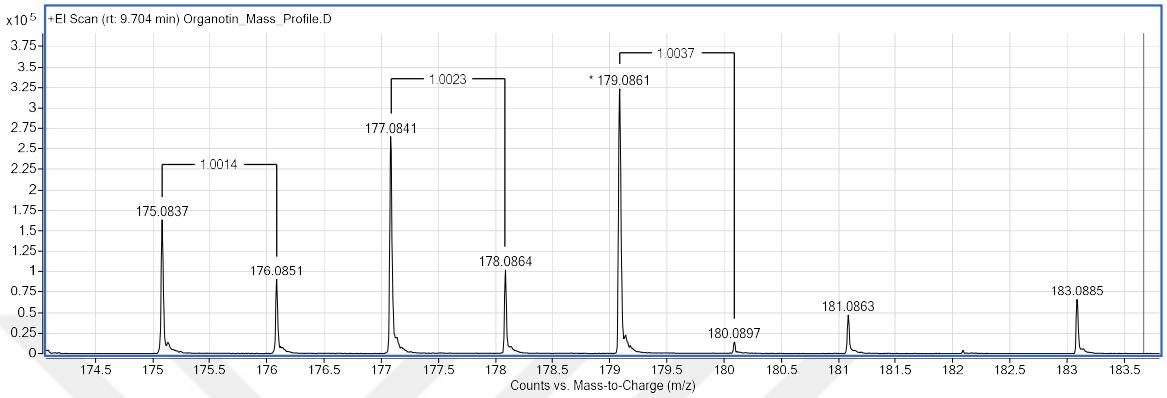
2.13. Antifouling Organokalaylı Bileşiklerin GC/Q-TOF Sistemindeki Kütle Çözünürlükleri (mass resolution):

Antifouling olarak kullanılan organokalaylı bileşiklerin, GC/Q-TOF sisteminden elde edilmiş olan kütle çözünürlükleri (mass resolution) ve yarı yükseklikteki tam genişlik (FWHM; Full width at half maximum) değerleri Şekil 75 – 97 de verilmiştir. Organokalaylı bileşiklerin isotoplarının yüzde dağılımının teorik olan değerlerine yakın değerler bulunmuştur (Tablo 18). Ayrıca, TOF sistemleri ile çalışılırken genellikle kimyasal ve matriks etkisinin en az düzeyde olması için çözünürlük >10.000 üzerinde beklenmektedir. Bu Tez çalışması ile; TeBT' nin 179.0680 iyonunun 2 isotopu dışında diğer tüm bileşikler, bu değerin üzerinde elde edilmiştir. Bu durum sistemdeki yüksek hassasiyet sonucunda pik genişliğinin doygun (sature) olduğunu düşündürmüştür çünkü, isotopun pik genişlik değeri diğer isotoplara göre daha fazladır, bu durum çözünürlük değerini düşürmüştür. Ayrıca, olası bir matriks etkisi (matrix effect) veya iyon baskılanması (ion suppresion) durumunda miktarlandırma yada izleme için isotop kütlelerde yüksek iyon şiddetinden (intensity) dolayı güvenli bir şekilde kullanılabilinir olduğu yönündedir. Bu metot ve sistem yüksek matriks etkisinde bulunan numunelerde rahatça çalışmaktadır.

Tablo 18. Kalayın Kütle Isotopik Dağılım Yüzdesi (Davies, 2004).

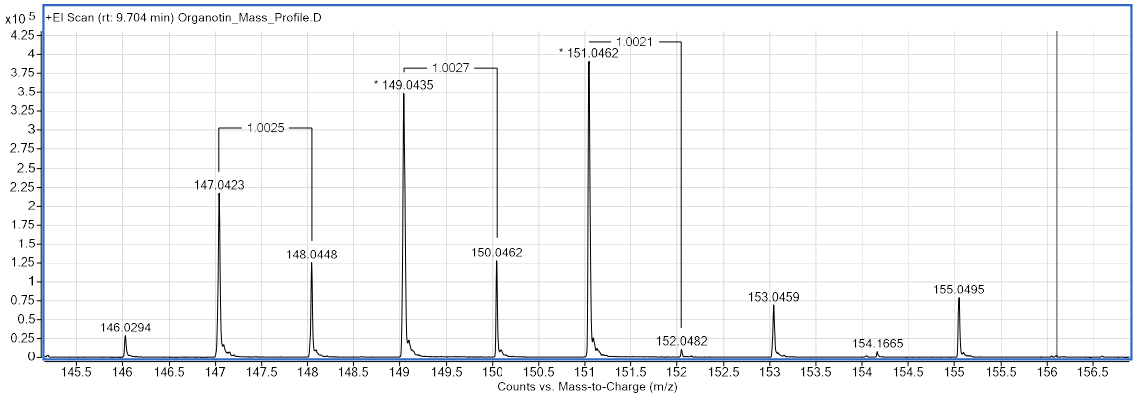
Isotop	Kütle (m/z)	Yüzde (%)
^{112}Sn	111.904826	0.97
^{114}Sn	113.902784	0.65
^{115}Sn	114.903348	0.36
^{116}Sn	115.901744	14.70
^{117}Sn	116.902954	7.70
^{118}Sn	117.901607	24.30
^{119}Sn	118.903310	8.60
^{120}Sn	119.902199	32.40
^{122}Sn	121.903440	4.60
^{124}Sn	123.905271	5.60

MBT bileşiğine ait 178.9893 (*m/z*) - 150.9557(*m/z*) ve 235.0547(*m/z*) kütlelerinin GC/Q-TOF spektrumu ve İsotop Dağılımları



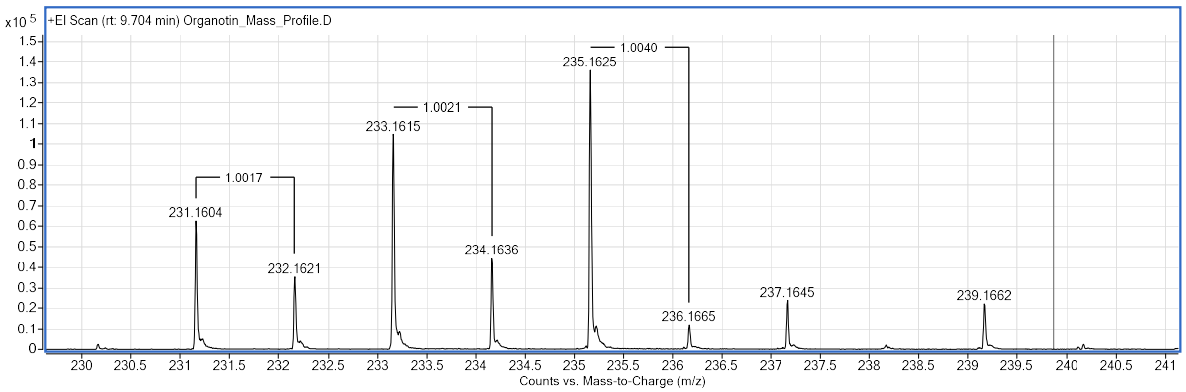
Bileşik	Kütle (*m/z*)	İsotopik aralık	Beklenen Oran	Hesaplanan Oran	FWHM	Çözünürlük
MBT	178.9893	^{116}Sn (4.0024)	14.70	8.01	0.0098	17766.49740
		^{117}Sn (3.0026)	7.70	9.07	0.0090	19447.5138
		^{118}Sn (2.0020)	24.30	24.57	0.0105	16857.1428
		^{119}Sn (0.9997)	8.60	10.62	0.0090	19777.7777
		^{120}Sn	32.40	36.66	0.0116	15372.1974
		^{122}Sn (2.0002)	4.60	4.98	0.0095	18952.8795
		^{124}Sn (4.0024)	5.60	6.06	0.0097	18865.9793

Şekil 75. 178.9893(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı.



Bileşik	Kütle (*m/z*)	İsotopik aralık	Beklenen Oran	Hesaplanan Oran	FWHM	Çözünürlük
MBT	150.9557	^{116}Sn (4.0039)	14.70	15.90	0.0105	14000.0000
		^{117}Sn (3.0014)	7.70	9.20	0.0088	16818.1818
		^{118}Sn (2.0027)	24.30	25.53	0.0115	12956.5217
		^{119}Sn (1.0000)	8.60	9.55	0.0079	18987.3417
		^{120}Sn	32.40	28.80	0.0115	13073.5930
		^{122}Sn (1.9997)	4.60	5.08	0.0089	17094.9720
		^{124}Sn (4.0033)	5.60	5.93	0.0083	18674.6987

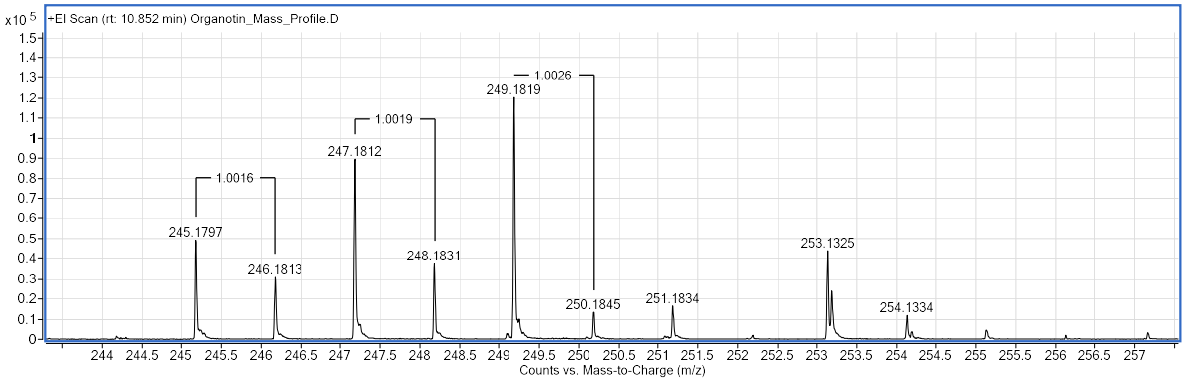
Şekil 76. 150.9557(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı.



Bileşik	Kütle (*m/z*)	İsotopik aralık	Beklenen Oran	Hesaplanan Oran	FWHM	Çözünürlük
MBT	235.0547	^{116}Sn (4.0021)	14.70	14.47	0.0104	22105.26310
		^{117}Sn (3.0004)	7.70	8.25	0.0110	21090.90900
		^{118}Sn (2.0010)	24.30	24.77	0.0108	21474.65430
		^{119}Sn (0.9989)	8.60	10.31	0.0111	20986.54700
		^{120}Sn	32.40	31.47	0.0114	20524.01740
		^{122}Sn (2.0020)	4.60	5.52	0.0098	24060.91370
		^{124}Sn (4.0037)	5.60	5.22	0.0160	22441.31450

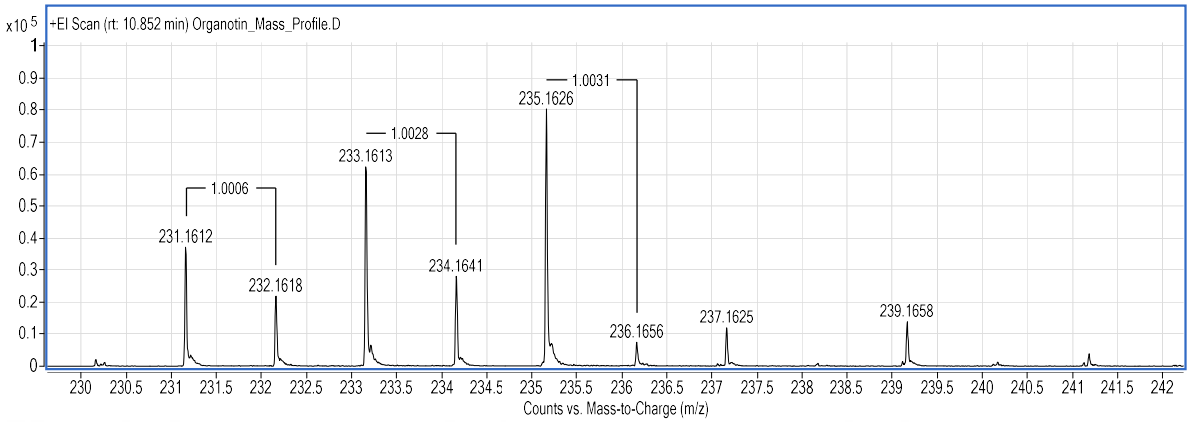
Şekil 77. 235.0547 (*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı.

TProT bileşiğine ait 249.0714 (*m/z*) - 235.0545 (*m/z*) – 193.0059 (*m/z*) kütlelerinin GC/Q-TOF spektrumu ve İsotop Dağılımları



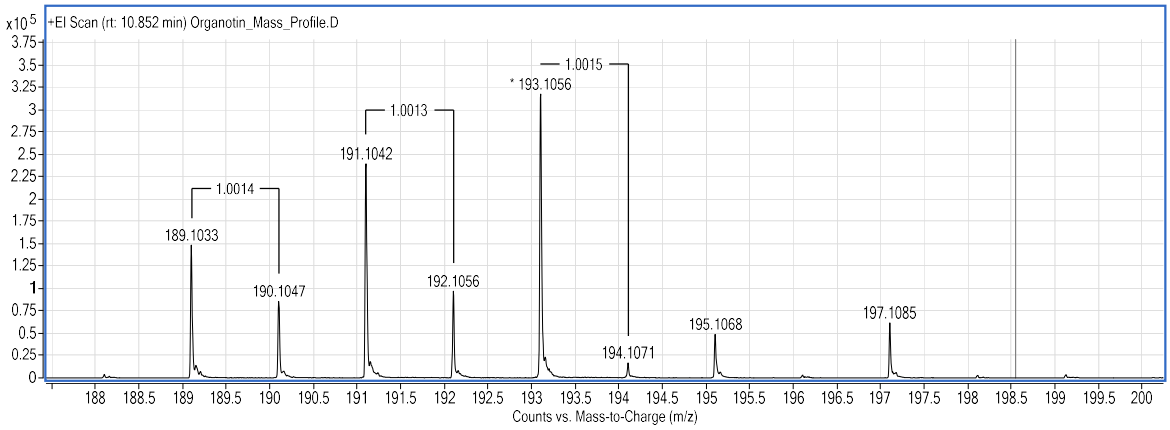
Bileşik	Kütle (*m/z*)	İsotopik aralık	Beklenen Oran	Hesaplanan Oran	FWHM	Çözünürlük
TProT	249.0714	^{116}Sn (4.0022)	14.70	13.37	0.0110	22272.7272
		^{117}Sn (3.0006)	7.70	8.42	0.0112	21964.2857
		^{118}Sn (2.0007)	24.30	24.50	0.0114	21666.6666
		^{119}Sn (0.9988)	8.60	10.14	0.0112	22044.4444
		^{120}Sn	32.40	32.39	0.0117	21191.4893
		^{122}Sn (2.0015)	4.60	4.58	0.1100	22174.9321
		^{124}Sn (4.0030)	5.60	6.59	0.0114	22096.0698

Şekil 78. 249.0714(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı.



Bileşik	Kütle (*m/z*)	İsotopik aralık	Beklenen Oran	Hesaplanan Oran	FWHM	Çözünürlük
TProT	235.0545	^{116}Sn (4.0014)	14.70	14.53	0.0106	21792.4528
		^{117}Sn (3.0008)	7.70	8.60	0.0109	20366.9724
		^{118}Sn (2.0013)	24.30	24.53	0.0116	20000.0000
		^{119}Sn (0.9985)	8.60	11.05	0.0112	20892.8571
		^{120}Sn	32.40	31.13	0.0112	20982.1428
		^{122}Sn (2.0001)	4.60	4.66	0.0104	22679.4258
		^{124}Sn (4.0032)	5.60	5.50	0.0107	22870.8133

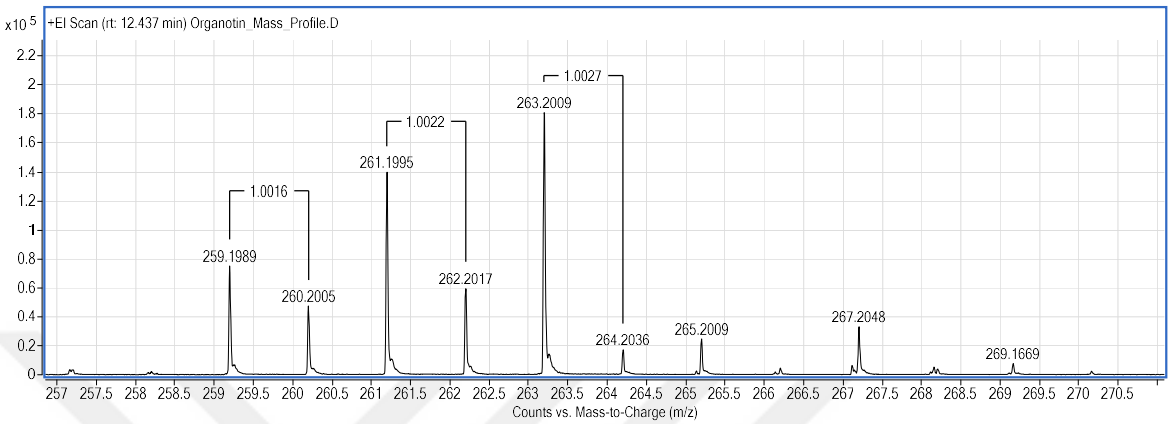
Şekil 79. 235.0545 (*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı.



Bileşik	Kütle (*m/z*)	İsotopik aralık	Beklenen Oran	Hesaplanan Oran	FWHM	Çözünürlük
TProT	193.0059	^{116}Sn (4.0023)	14.70	14.78	0.1010	18712.8712
		^{117}Sn (3.0009)	7.70	8.51	0.0096	19791.6666
		^{118}Sn (2.0014)	24.30	24.02	0.0111	17207.2072
		^{119}Sn (1.0000)	8.60	9.73	0.0097	19793.8144
		^{120}Sn	32.40	31.98	0.0118	16286.9198
		^{122}Sn (2.0012)	4.60	4.84	0.0101	19306.9306
		^{124}Sn (4.0029)	5.60	6.14	0.0094	20957.4468

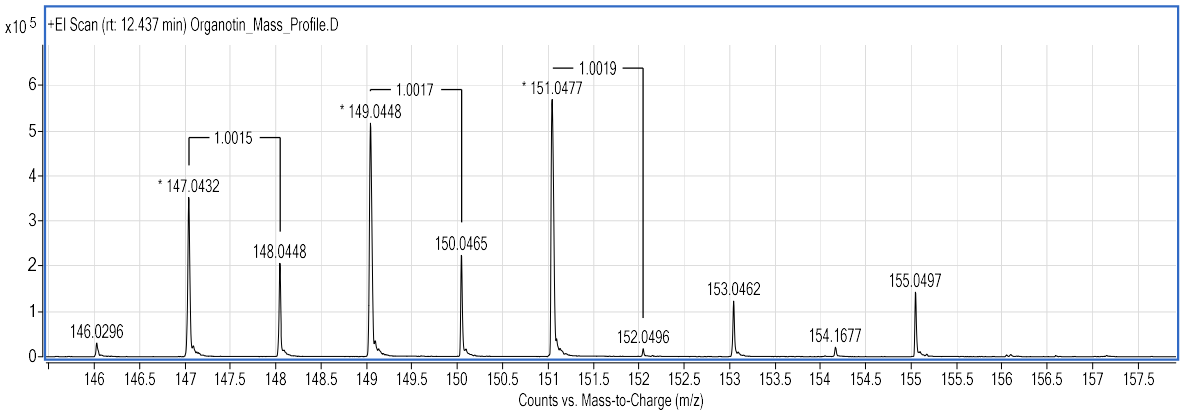
Şekil 80. 193.0059 (*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı.

DBT bileşiğine ait 263.0877 (*m/z*) - 150.9560 (*m/z*) ve 178.9888 (*m/z*) kütlelerinin GC/Q-TOF spektrumu ve İsotop Dağılımları



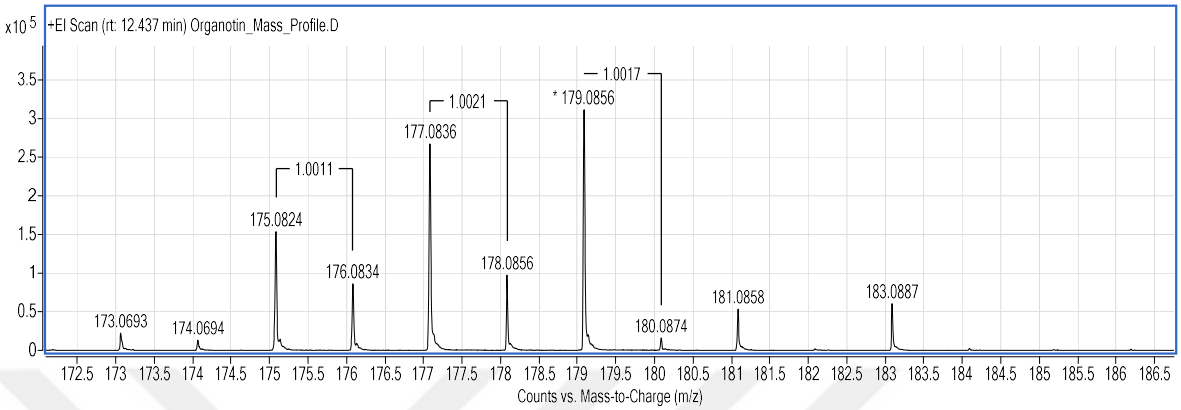
Bileşik	Kütle (*m/z*)	İsotopik aralık	Beklenen Oran	Hesaplanan Oran	FWHM	Çözünürlük
DBT	263.0877	^{116}Sn (4.0020)	14.70	13.32	0.0122	21229.5081
		^{117}Sn (3.0004)	7.70	8.38	0.0120	21666.6666
		^{118}Sn (2.0014)	24.30	24.77	0.0121	21570.2479
		^{119}Sn (0.9992)	8.60	10.62	0.0128	20468.7500
		^{120}Sn	32.40	32.63	0.0128	20456.8750
		^{122}Sn (2.0000)	4.60	4.36	0.0114	23245.6140
		^{124}Sn (4.0039)	5.60	5.92	0.0116	23017.2413

Şekil 81. 263.0877(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı.



Bileşik	Kütle (*m/z*)	İsotopik aralık	Beklenen Oran	Hesaplanan Oran	FWHM	Çözünürlük
DBT	150.9560	^{116}Sn (4.0045)	14.70	16.53	0.0115	12782.6086
		^{117}Sn (3.0029)	7.70	9.66	0.0096	15416.6666
		^{118}Sn (2.0029)	24.30	24.11	0.0146	10205.4794
		^{119}Sn (1.0012)	8.60	10.65	0.0091	16483.5164
		^{120}Sn	32.40	26.51	0.0150	10066.6666
		^{122}Sn (1.9985)	4.60	5.74	0.0093	16451.6129
		^{124}Sn (4.0020)	5.60	6.80	0.0085	18235.2941

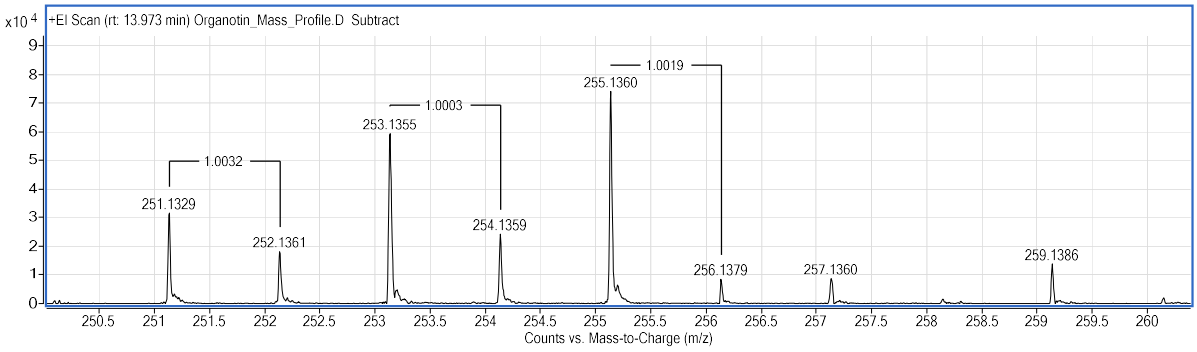
Şekil 82. 150.9560(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı.



Bileşik	Kütle (*m/z*)	İsotopik aralık	Beklenen Oran	Hesaplanan Oran	FWHM	Çözünürlük
DBT	178.9888	^{116}Sn (4.0032)	14.70	14.93	0.0107	16355.1401
		^{117}Sn (3.0022)	7.70	8.39	0.0099	17777.7777
		^{118}Sn (2.0020)	24.30	25.72	0.0118	15000.0000
		^{119}Sn (1.0000)	8.60	9.58	0.0092	19347.8260
		^{120}Sn	32.40	30.39	0.0117	15299.1452
		^{122}Sn (2.0002)	4.60	5.16	0.0093	19462.3655
		^{124}Sn (4.0031)	5.60	5.83	0.0093	19677.4193

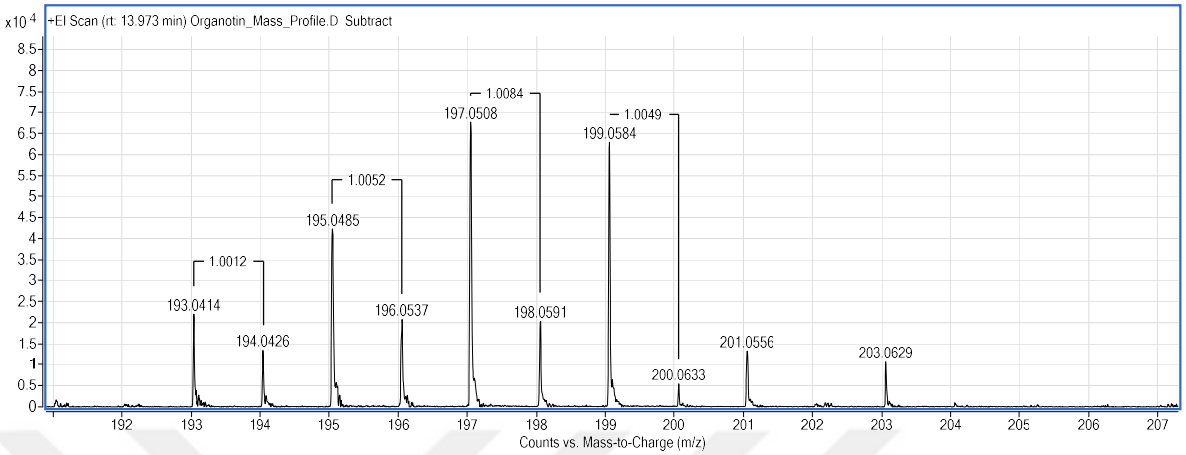
Şekil 83. 178.9888(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı.

MPhT bileşiğine ait 255.0229 (*m/z*) - 198.9578 (*m/z*) ve 226.9901 (*m/z*) kütlelerinin GC/Q-TOF spektrumu ve İsotop Dağılımları



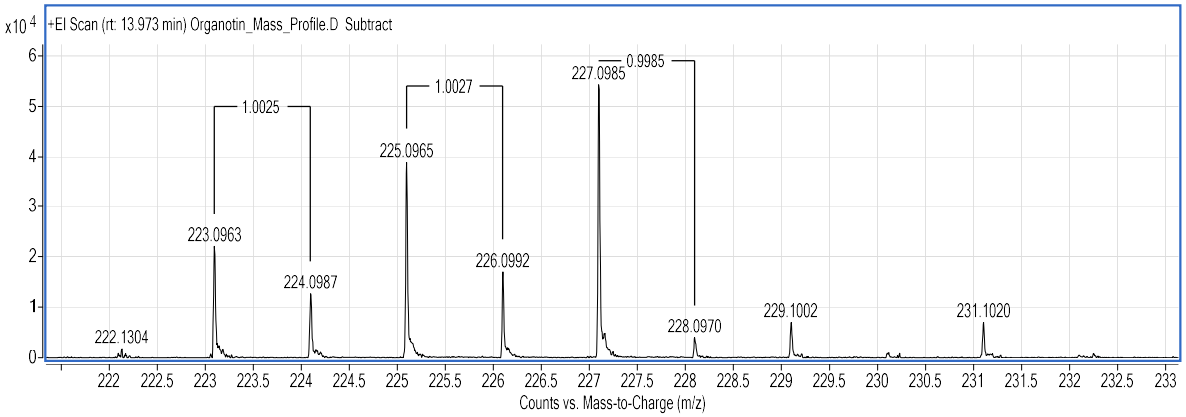
Bileşik	Kütle (*m/z*)	İsotopik aralık	Beklenen Oran	Hesaplanan Oran	FWHM	Çözünürlük
MPhT	255.0229	^{116}Sn (4.0031)	14.70	13.83	0.0107	23457.9439
		^{117}Sn (2.9999)	7.70	7.83	0.0116	21724.1379
		^{118}Sn (2.0005)	24.30	25.99	0.0143	17692.3076
		^{119}Sn (1.0001)	8.60	10.45	0.0114	22280.7017
		^{120}Sn	32.40	32.17	0.0116	21982.7586
		^{122}Sn (2.0000)	4.60	3.77	0.0136	18897.0588
		^{124}Sn (2.0026)	5.60	5.97	0.0106	24433.9622

Şekil 84. 255.0229(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı.



Bileşik	Kütle (*m/z*)	İsotopik aralık	Beklenen Oran	Hesaplanan Oran	FWHM	Çözünürlük
MPhT	198.9578	^{116}Sn (4.0099)	14.70	17.61	0.0152	12828.9473
		^{117}Sn (3.0047)	7.70	8.68	0.0145	13517.2413
		^{118}Sn (2.0076)	24.30	28.35	0.0145	13586.2068
		^{119}Sn (0.9993)	8.60	8.76	0.0101	19603.9603
		^{120}Sn	32.40	26.50	0.0103	19320.3883
		^{122}Sn (1.9972)	4.60	5.57	0.0133	15112.7819
		^{124}Sn (4.0045)	5.60	4.53	0.0088	23068.1818

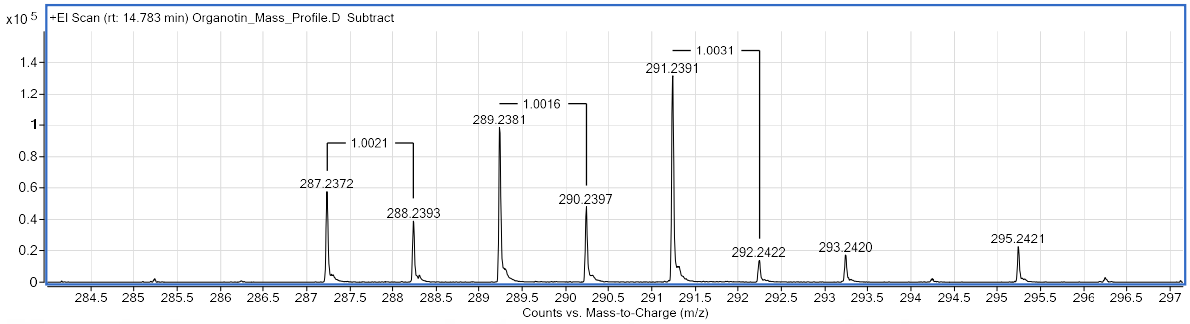
Şekil 85. 198.9578(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı.



Bileşik	Kütle (*m/z*)	İsotopik aralık	Beklenen Oran	Hesaplanan Oran	FWHM	Çözünürlük
MPhT	226.9901	^{116}Sn (4.0022)	14.70	13.83	0.0075	29733.3333
		^{117}Sn (2.9998)	7.70	8.03	0.0112	20000.0000
		^{118}Sn (2.0020)	24.30	24.36	0.0106	21226.4150
		^{119}Sn (0.9993)	8.60	10.69	0.0095	23789.4736
		^{120}Sn	32.40	34.38	0.0104	21826.9230
		^{122}Sn (2.0017)	4.60	4.34	0.0111	20630.6306
		^{124}Sn (4.0035)	5.60	4.38	0.0099	23333.3333

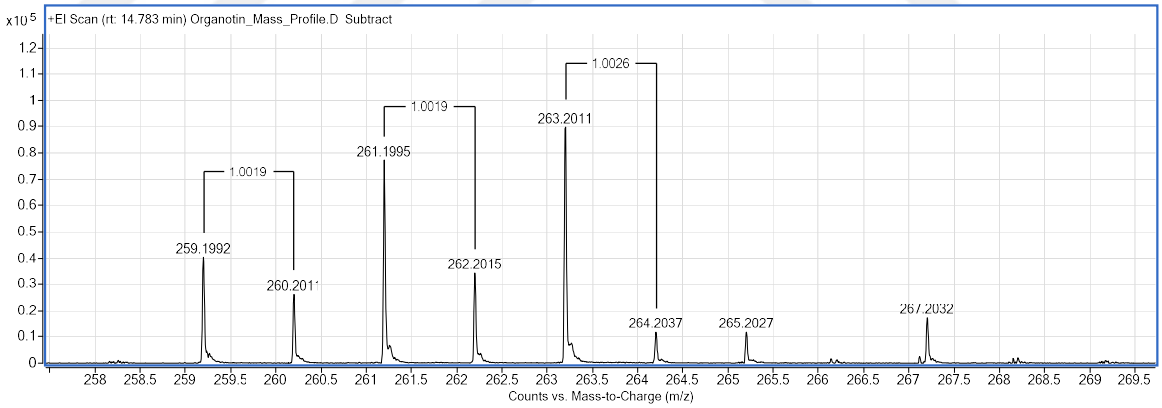
Şekil 86. 226.9901 (*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı.

TBT bileşiğine ait 291.1200 (*m/z*) - 263.0870 (*m/z*) ve 178.9881 (*m/z*) kütlelerinin GC/Q-TOF spektrumu ve İsotop Dağılımları



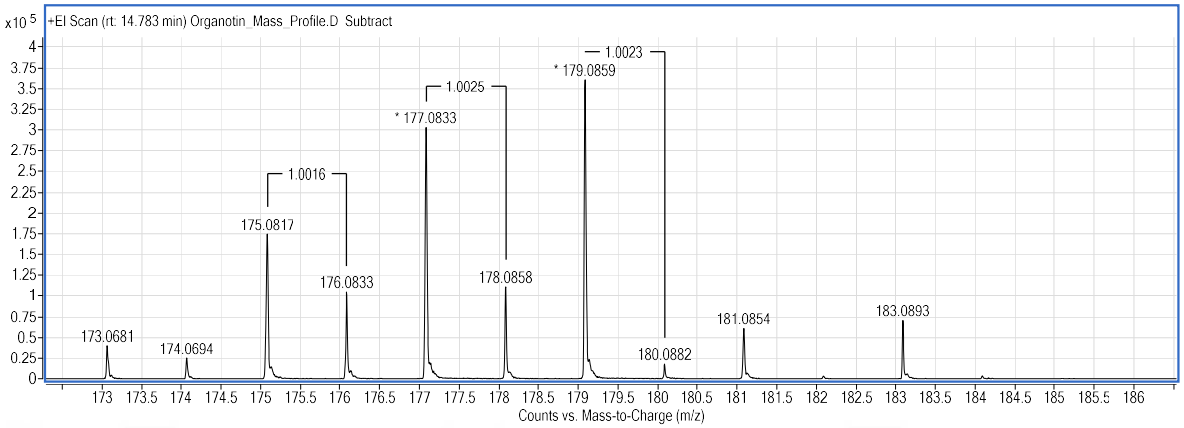
Bileşik	Kütle (*m/z*)	İsotopik aralık	Beklenen Oran	Hesaplanan Oran	FWHM	Çözünürlük
TBT	291.1200	^{116}Sn (4.0019)	14.70	13.75	0.0121	23719.0082
		^{117}Sn (2.9998)	7.70	9.44	0.0115	25043.4782
		^{118}Sn (2.0010)	24.30	23.78	0.0123	23495.9349
		^{119}Sn (0.9994)	8.60	11.44	0.0123	23577.2357
		^{120}Sn	32.40	31.91	0.0125	23280.0000
		^{122}Sn (2.0029)	4.60	4.18	0.0128	22890.6250
		^{124}Sn (4.0030)	5.60	5.51	0.0122	24180.3278

Şekil 87. 291.1200 (*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı.



Bileşik	Kütle (*m/z*)	İsotopik aralık	Beklenen Oran	Hesaplanan Oran	FWHM	Çözünürlük
TBT	263.0870	^{116}Sn (4.0019)	14.70	13.51	0.0121	21404.9586
		^{117}Sn (3.0000)	7.70	8.83	0.0113	23008.8495
		^{118}Sn (2.0016)	24.30	25.79	0.0110	23727.2727
		^{119}Sn (0.9996)	8.60	11.52	0.0114	22982.4561
		^{120}Sn	32.40	30.50	0.0128	20546.8750
		^{122}Sn (2.0016)	4.60	4.01	0.0119	22268.9075
		^{124}Sn (4.0021)	5.60	5.84	0.0122	21885.2459

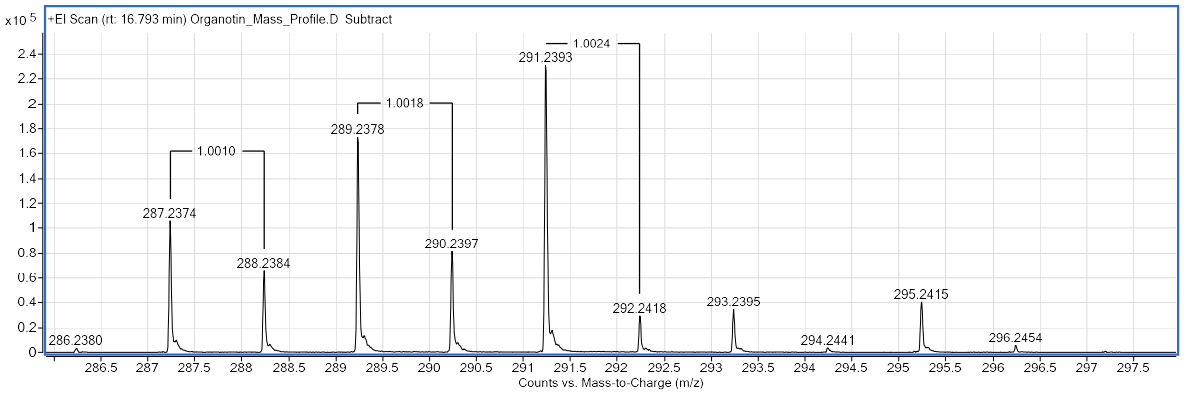
Şekil 88. 263.0870 (*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrum ve İsotop Dağılımı.



Bileşik	Kütle (*m/z*)	İsotopik aralık	Beklenen Oran	Hesaplanan Oran	FWHM	Çözünürlük
TBT	178.9881	^{116}Sn (4.0042)	14.70	14.83	0.0128	13671.8750
		^{117}Sn (3.0026)	7.70	8.87	0.0099	17777.7777
		^{118}Sn (2.0026)	24.30	25.40	0.0127	13937.0078
		^{119}Sn (1.0001)	8.60	9.48	0.0090	19777.7777
		^{120}Sn	32.40	30.41	0.0120	14916.6666
		^{122}Sn (1.9995)	4.60	5.08	0.0108	16759.2592
		^{124}Sn (4.0034)	5.60	5.92	0.0097	18865.9793

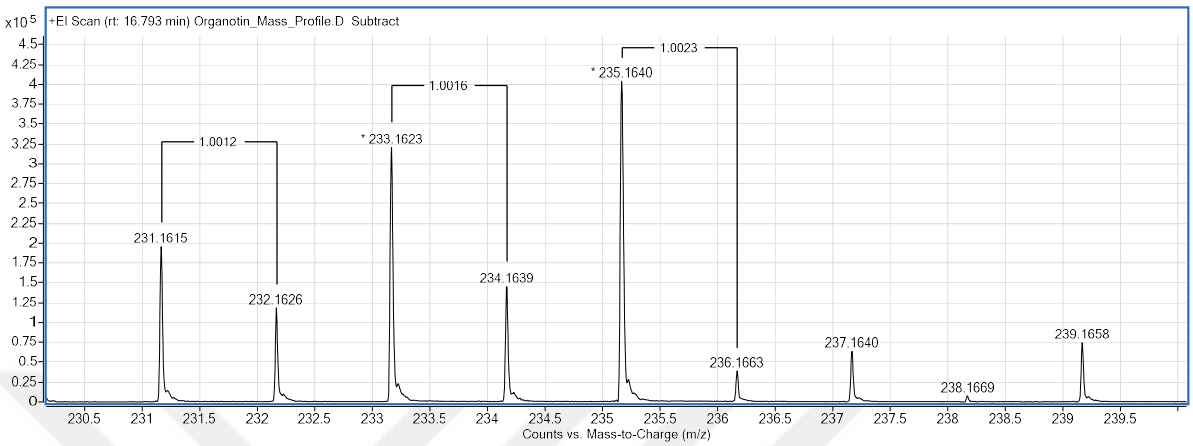
Şekil 89. 178.9881 (*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı.

TeBT bileşiğine ait 291.1208 (*m/z*) - 235.0554 (*m/z*) ve 178.9893 (*m/z*) kütlelerinin GC/Q-TOF spektrumu ve İsotop Dağılımları



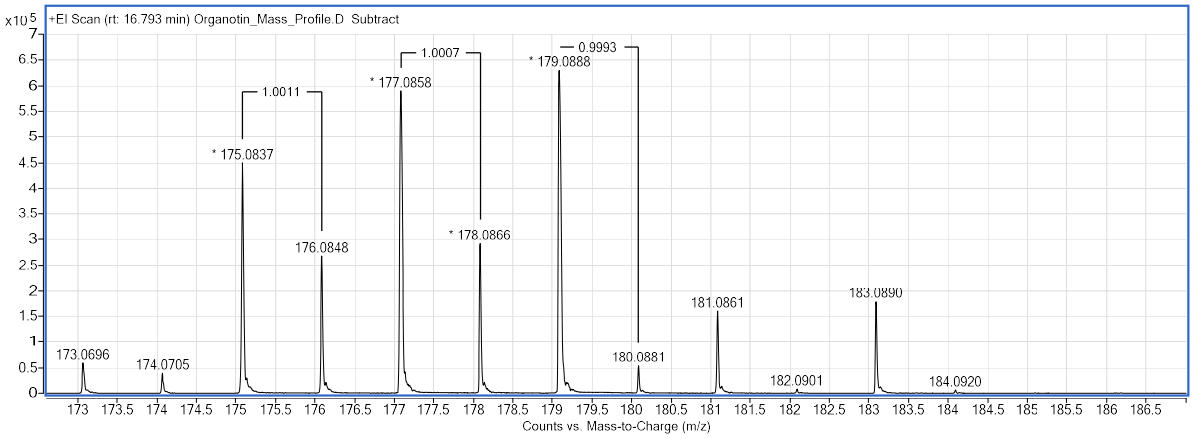
Bileşik	Kütle (*m/z*)	Isotopik aralık	Beklenen Oran	Hesaplanan Oran	FWHM	Çözünürlük
TeBT	291.1208	^{116}Sn (4.0019)	14.70	14.38	0.0125	22960.0000
		^{117}Sn (3.0009)	7.70	8.92	0.0124	23225.8064
		^{118}Sn (2.0015)	24.30	23.73	0.0130	22230.7692
		^{119}Sn (0.9996)	8.60	11.03	0.0131	22137.4045
		^{120}Sn	32.40	31.74	0.0142	20492.9577
		^{122}Sn (2.0002)	4.60	4.67	0.0125	23440.0000
		^{124}Sn (4.0022)	5.60	5.53	0.0129	22868.2170

Şekil 90. 291.1208(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı.



Bileşik	Kütle (*m/z*)	İsotopik aralık	Beklenen Oran	Hesaplanan Oran	FWHM	Çözünürlük
TeBT	235.0554	^{116}Sn (4.0025)	14.70	14.80	0.0116	19913.7931
		^{117}Sn (3.0014)	7.70	8.90	0.0109	21284.4036
		^{118}Sn (2.0017)	24.30	24.29	0.0132	17651.5151
		^{119}Sn (1.0001)	8.60	11.08	0.0117	20000.0000
		^{120}Sn	32.40	30.41	0.0154	15259.7402
		^{122}Sn (2.0000)	4.60	4.84	0.0115	20608.6956
		^{124}Sn (4.0018)	5.60	5.68	0.0106	22547.1698

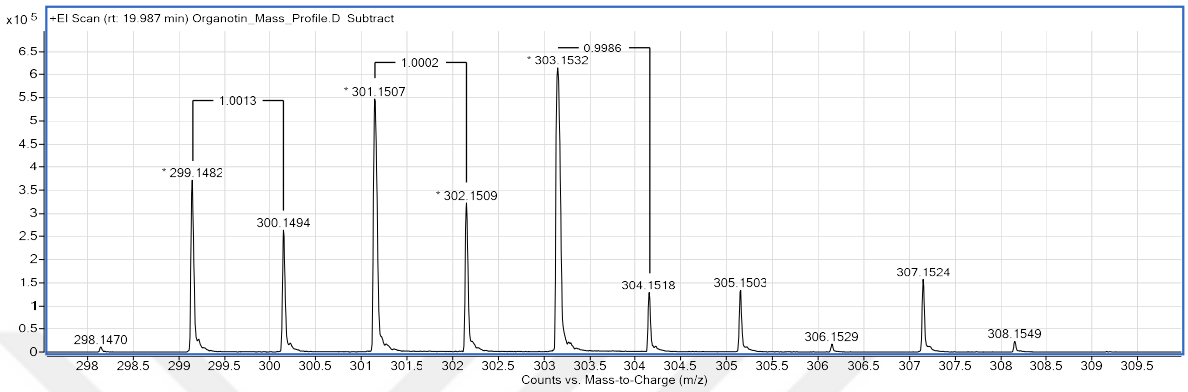
Şekil 91. 235.0554(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı.



Bileşik	Kütle (*m/z*)	İsotopik aralık	Beklenen Oran	Hesaplanan Oran	FWHM	Çözünürlük
TeBT	178.9893	^{116}Sn (4.0051)	14.70	17.48	0.0144	12152.7777
		^{117}Sn (3.0040)	7.70	10.53	0.0115	15304.3478
		^{118}Sn (2.0030)	24.30	22.90	0.0190	9315.7894
		^{119}Sn (1.0022)	8.60	11.44	0.0112	15892.8571
		^{120}Sn	32.40	24.48	0.0211	8483.4123
		^{122}Sn (1.9973)	4.60	6.22	0.0103	17572.8155
		^{124}Sn (4.0002)	5.60	6.95	0.0101	18118.8118

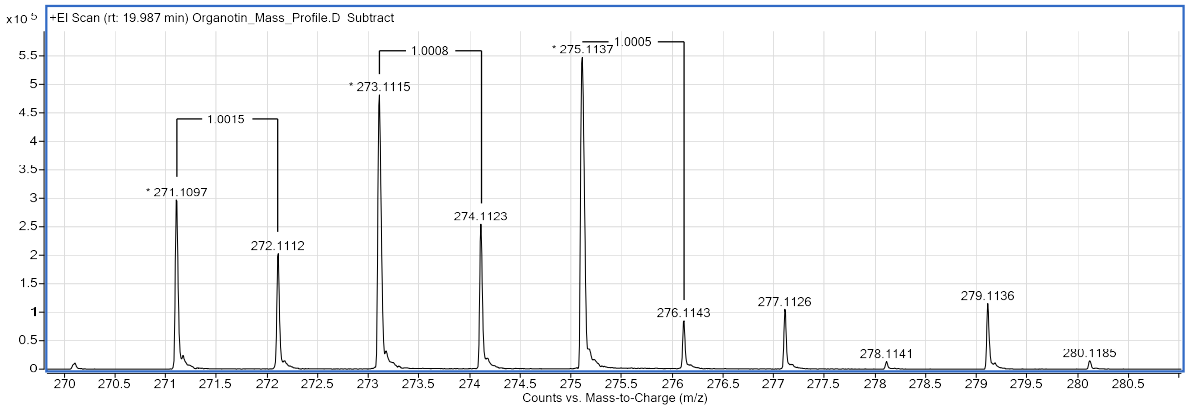
Şekil 92. 178.9893(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı.

DPhT bileşiğine ait 303.0279 (*m/z*) - 274.9947 (*m/z*) ve 196.9429 (*m/z*) kütlelerinin GC/Q-TOF spektrumu ve İsotop Dağılımları



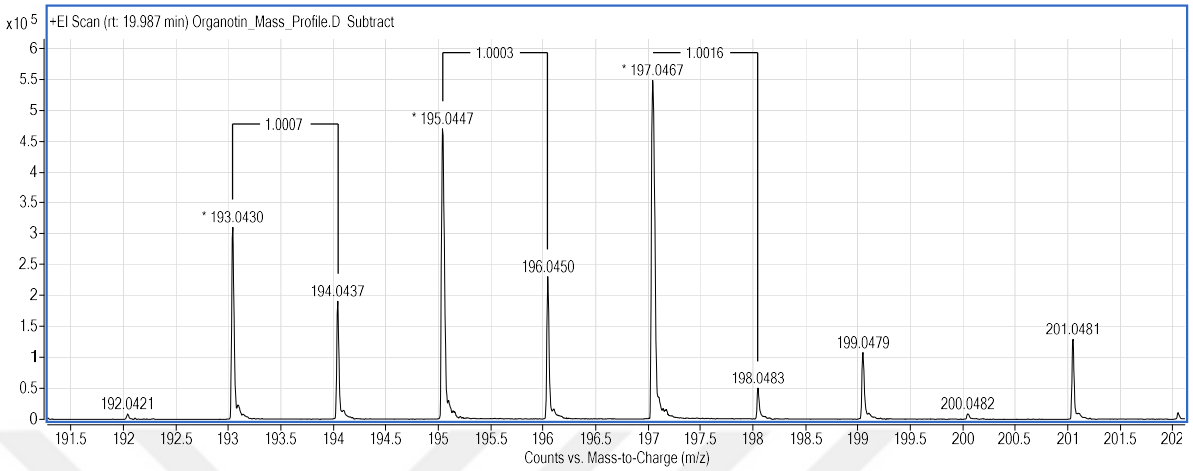
Bileşik	Kütle (*m/z*)	Isotopik aralık	Beklenen Oran	Hesaplanan Oran	FWHM	Çözünürlük
DPhT	303.0279	^{116}Sn (4.0050)	14.70	15.37	0.0168	17797.6190
		^{117}Sn (3.0038)	7.70	10.92	0.0147	20408.1632
		^{118}Sn (2.0025)	24.30	22.74	0.0229	13144.1048
		^{119}Sn (1.0023)	8.60	13.42	0.0160	18875.0000
		^{120}Sn	32.40	25.45	0.0272	11139.7058
		^{122}Sn (1.9971)	4.60	5.60	0.0135	22592.5925
		^{124}Sn (3.9992)	5.60	6.50	0.0133	23082.7067

Şekil 93. 303.0279 (*m/z*) GC/QTOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı.



Bileşik	Kütle (*m/z*)	Isotopik aralık	Beklenen Oran	Hesaplanan Oran	FWHM	Çözünürlük
DPhT	274.9947	^{116}Sn (4.0040)	14.70	14.99	0.0145	18689.6551
		^{117}Sn (3.0025)	7.70	10.18	0.0130	20923.0769
		^{118}Sn (2.0022)	24.30	23.96	0.0180	15166.6666
		^{119}Sn (1.0014)	8.60	12.69	0.0139	19712.2302
		^{120}Sn	32.40	27.22	0.0210	13095.2380
		^{122}Sn (1.9989)	4.60	5.24	0.0123	22520.3252
		^{124}Sn (3.9999)	5.60	5.73	0.0121	23057.8512

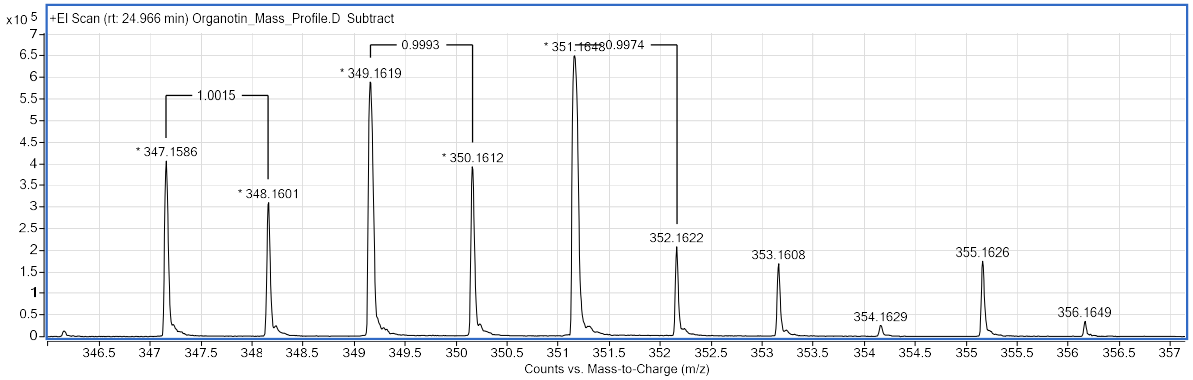
Şekil 94. 274.9947 (*m/z*) GC/QTOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı.



Bileşik	Kütle (*m/z*)	Isotopik aralık	Beklenen Oran	Hesaplanan Oran	FWHM	Çözünürlük
DPhT	196.9429	^{116}Sn (4.0067)	14.70	15.60	0.0116	16637.9310
		^{117}Sn (3.0060)	7.70	9.59	0.0107	18130.8411
		^{118}Sn (2.0050)	24.30	23.67	0.0153	12745.0980
		^{119}Sn (1.0047)	8.60	11.60	0.0109	17981.6513
		^{120}Sn	32.40	27.52	0.0183	10765.0273
		^{122}Sn (1.9982)	4.60	5.43	0.0118	16864.4067
		^{124}Sn (3.9984)	5.60	6.59	0.0105	19142.8571

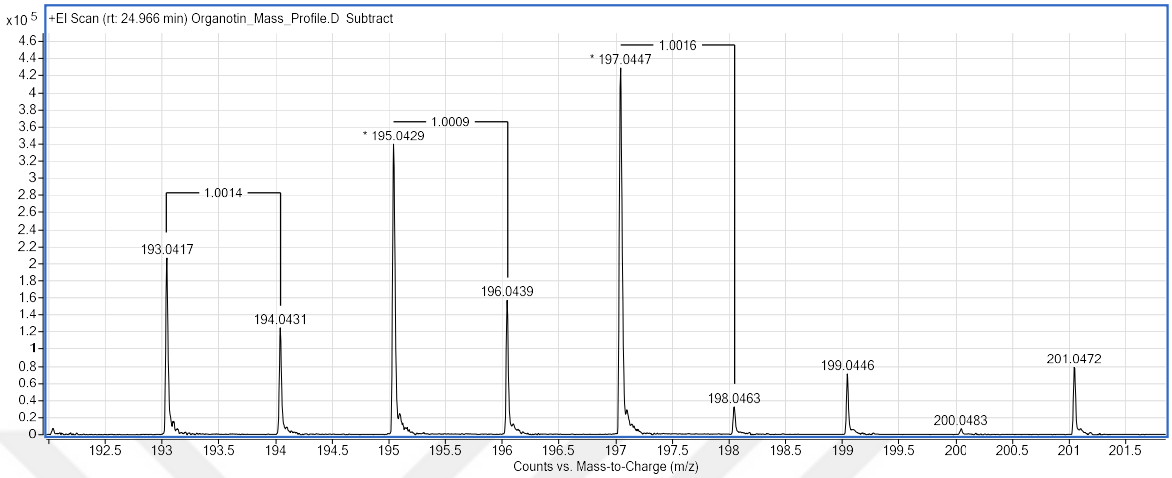
Şekil 95. 196.9429(*m/z*) GC/QTOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı.

TPhT bileşiğine ait 351.0312 (*m/z*) ve 196.9430 (*m/z*) kütlelerinin GC/Q-TOF spektrumu ve İsotop Dağılımları



Bileşik	Kütle (*m/z*)	Isotopik aralık	Beklenen Oran	Hesaplanan Oran	FWHM	Çözünürlük
TPhT	351.0312	^{116}Sn (4.0062)	14.70	15.05	0.0196	17704.0816
		^{117}Sn (3.0047)	7.70	11.55	0.0174	20000.0000
		^{118}Sn (2.0029)	24.30	21.94	0.0269	12973.9776
		^{119}Sn (1.0036)	8.60	14.66	0.0186	18817.2043
		^{120}Sn	32.40	24.07	0.0328	10701.2195
		^{122}Sn (1.9960)	4.60	6.25	0.0154	22922.0779
		^{124}Sn (3.9978)	5.60	6.47	0.0155	22903.2258

Şekil 96. 351.0312(*m/z*) GC/QTOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı.



Bileşik	Kütle (m/z)	Isotopik aralık	Beklenen Oran	Hesaplanan Oran	FWHM	Çözünürlük
TPhT	196.9430	^{116}Sn (4.0030)	14.70	14.84	0.0105	18380.9523
		^{117}Sn (3.0016)	7.70	8.84	0.0102	19019.6078
		^{118}Sn (2.0018)	24.30	24.06	0.0122	15983.6065
		^{119}Sn (1.0008)	8.60	11.13	0.0101	19405.9405
		^{120}Sn	32.40	30.37	0.0138	14275.3623
		^{122}Sn (1.9999)	4.60	5.07	0.0092	21630.4347
		^{124}Sn (4.0025)	5.60	5.69	0.0100	20100.0000

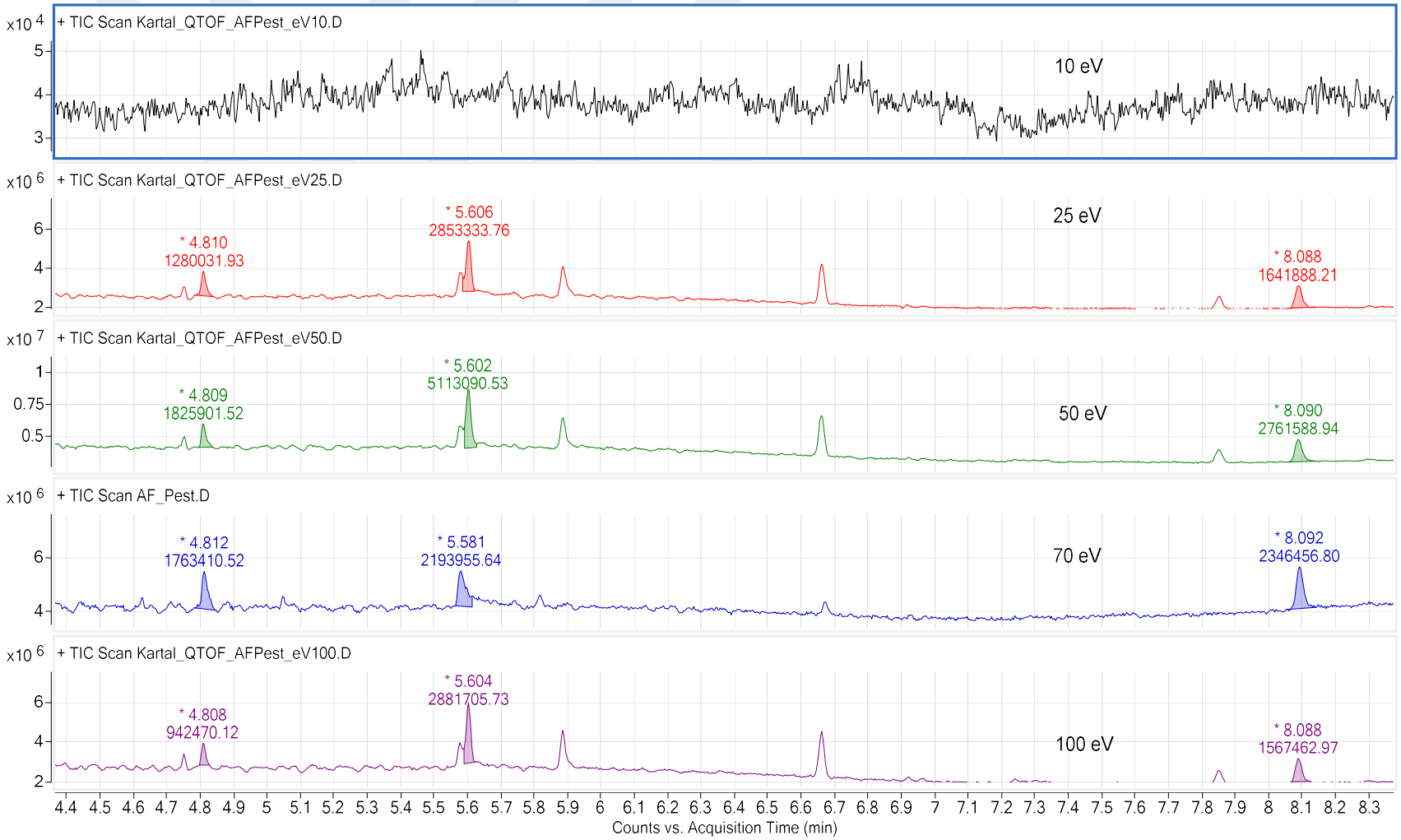
Şekil 97. 196.9430(m/z) GC/QTOF kütle spektrumu ve İsotop Dağılımı.

2.14. Antifouling Pestisitlerin GC/Q-TOF Sistemindeki Optimizasyon Parametreleri:

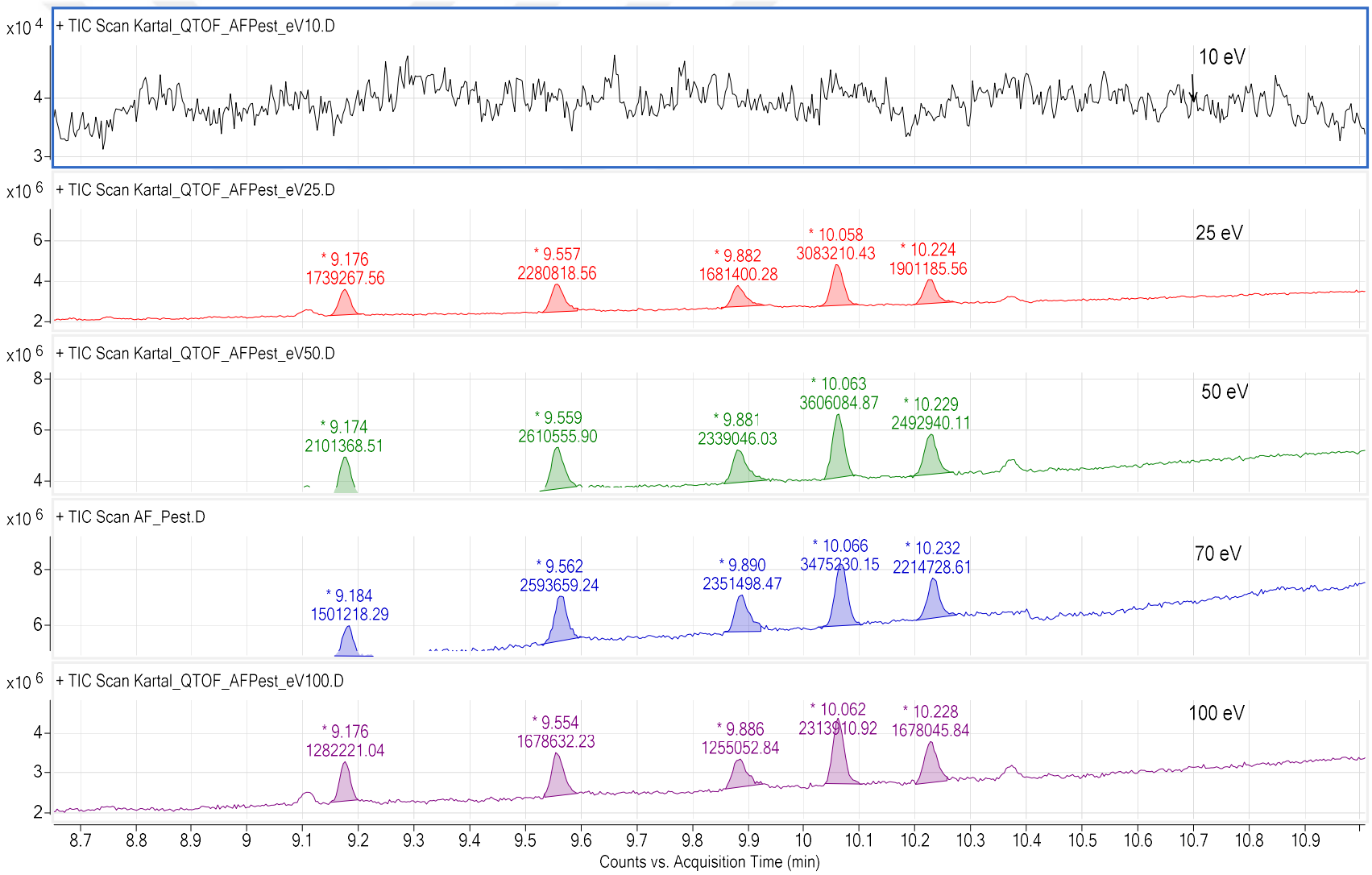
1 ppm lik karışım standartı hazırlanıp, 10 – 100 eV arasındaki enerji seviyelerinde yapılan enjeksiyonlar sonucunda; antifouling pestisitler için en ideal voltaj 50eV olarak bulunmuştur. 10 eV enerji seviyesinde data elde edilememiştir (Tablo 19, Şekil 98 – 99).

Tablo 19. Antifouling Pestisitlerin GC/Q-TOF sistemindeki elektro voltaj (eV) alan değerleri.

Bileşik	**25 eV**	**50 eV**	**70 eV**	**100 eV**
Diuron	1280031.93	1825901.52	1763410.52	942470.12
Phthalamide	2853333.76	5113090.53	2193955.64	2881705.73
Chlorothalonil	1641888.21	2761588.94	2346456.80	1567462.97
Dichlofluanid	1739267.56	2101368.51	1501218.29	1282221.04
Chlorthion	2280818.56	2610555.90	2593659.24	1678632.23
DCOIT	1681400.28	2339046.03	2351498.47	1255052.84
Irgarol	3083210.43	3606084.87	3475230.15	2313910.92
Folpet	1901185.56	2492940.11	2214728.61	1678045.84



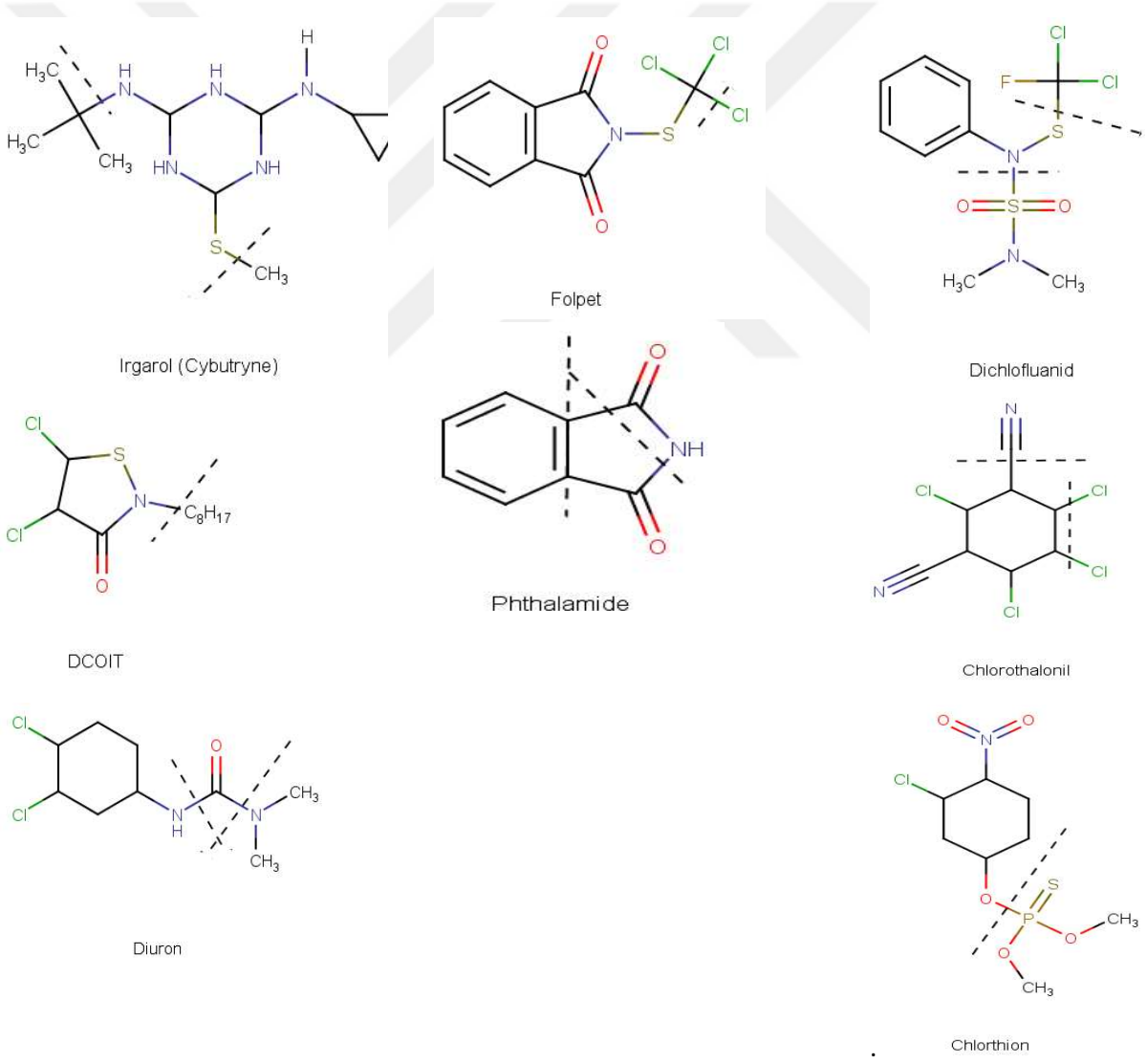
Şekil 98. Antifouling pestisitlerin GC/Q-TOF sistemindeki 10-100 eV arası optimizasyon kromatogramı (R.t. 4.40 – 8.40 dakika arası).



Şekil 99. Antifouling pestisitlerin GC/Q-TOF sistemindeki 10-100 eV arası optimizasyon kromatogramı (R.t. 9.00 – 11.00 dakika arası).

2.15. Antifouling Pestisitlerin Muhtemel Parçalanma Yapıları:

Antifouling olarak kullanılan pestisitlerin kimyasal yapıları ve kütle spektrometresinde iyon kaynağında elde edilen muhtemel parçalanma yapıları Şekil 100 da gösterilmiştir. Bütün pestisitlerde halkalı yapılar ve halkaya bağlı farklı fonksiyonel gruplar olduğu görülmektedir. Genellikle uygulanan enerji (50eV GC/Q-TOF; 70eV GC/MSMS) ile bu fonksiyonel yapılardan kopmalar olduğu ve sadece phthalamid de indol halkasının açılması sonucu elde edilen fragmante iyon kullanılmıştır, diğer pestisitlerde halkanın açılması sonucu elde edilen iyon gözlenmemiştir.

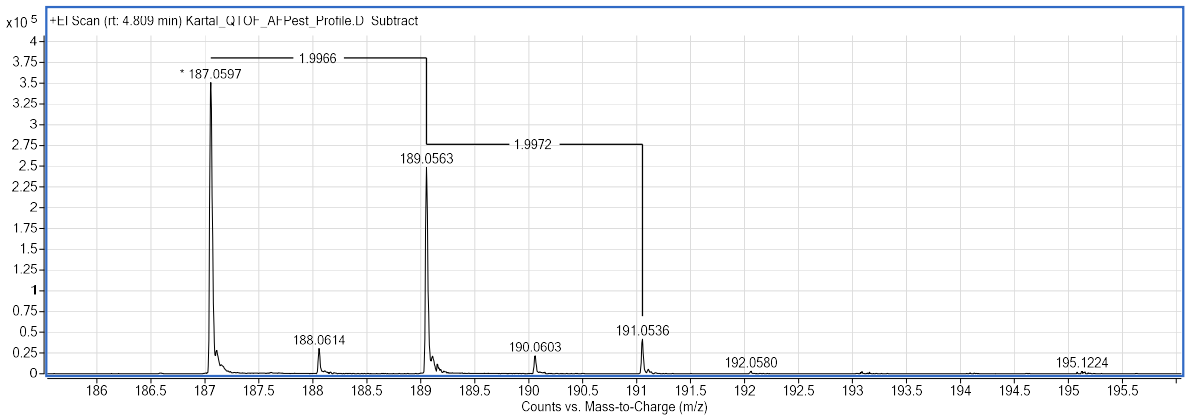


Şekil 100. Antifouling pestisitlerin kimyasal yapıları ve muhtemel yapıdan kopan bazı fonksiyel gruplar.

2.16. Antifouling Pestisitlerin GC/Q-TOF Sisteminde Kütle Çözünürlükleri (Mass Resolution):

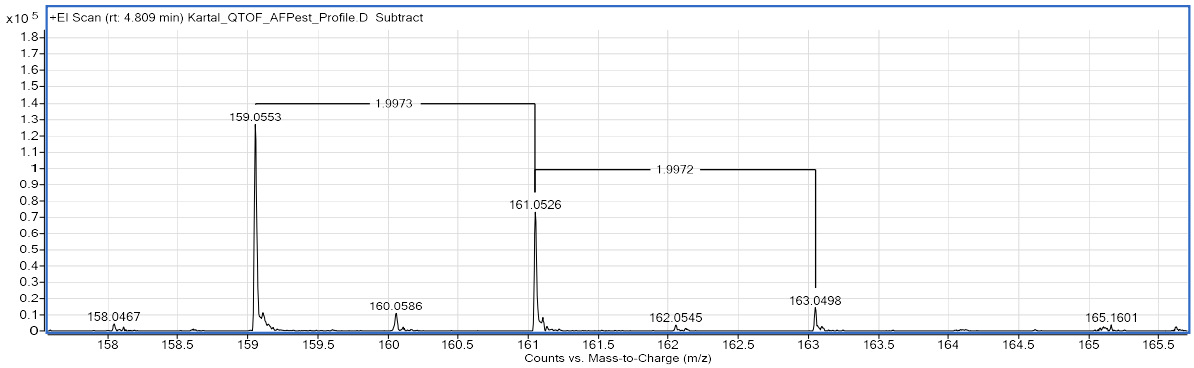
Antifouling olarak kullanılan pestisitlerin GC/Q-TOF sistemindeki hesaplanan kütle çözünürlükleri ve yarı yükseklikteki tam genişlik (FWHM; Full width at half maximum) değerleri Şekil 101 – 114 de verilmiştir. Phthalamide de C_{12} ve C_{13} isotop ayırımı sebebi ile hesaplama yapılmamıştır. Diğer tüm bileşiklerin isotop kütle ayırımlarında, kütle aralığındaki kayma kabul edilebilir düzeydedir. Hesaplanan herbir kütle ve isotop kütle için çözünürlük değeri 10.000 üzerindedir. Hesaplanan çözünürlük değerleri, kimyasal veya matriks etkisi altında dahi çalışılan antifouling pestisitlerin herhangi bir sorun olmadan çalışılabileceğini göstermiştir. İsotop oranlarında ise, tutarsızlıklar bulunmuştur. Özellikle Klor (Cl), Azot (N), ve Kükürt (S) kombinasyonunu içeren iyonlarda Cl üzerinden hesaplama yapılmıştır. Çünkü en yüksek isotopik fark oranı Cl_{35} / Cl_{37} olarak 75/25 oranındadır. Ancak, Diuron, Chlorothalonil (265 ve 167 *m/z*), Dichlofluanid (223 *m/z*), DCOIT, ve Folpet' in hesaplanan iyonlarında isotop oranları beklenenden farklı olduğu tespit edilmiştir. Bu durum hesaplanan iyonlarda Cl^- dışında diğer elementlerin isotoplarının da etkili olduğu ve isobarik kaplama (isobaric overlap) olduğunu düşündürmüştür. Chlorthion ve Irgarol yada sadece Kükürt (S) içeren, diğer antifouling pestisitlerin iyonlarında ise beklenen isotop oranı hesaplanmıştır.

Diuron bileşiğine ait 186.9602 (*m/z*) ve 158.9638 (*m/z*) kütlelerinin GC/Q-TOF spektrumu ve İsotop Dağılımları



Bileşik	Kütle*(m/z)*	Isotopik aralık	Beklenen Oran	Hesaplanan Oran	FWHM	Çözünürlük
Diuron	186.9602	Cl (35)	75	58.59	0.01335	14011.9624
$C_7H_3Cl_2NO$		Cl (37)	25	41.40	0.0116	16297.9568

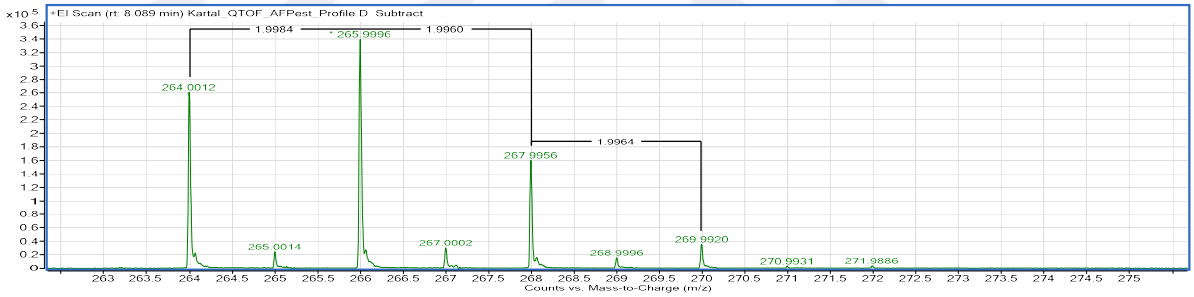
Şekil 101. 186.9602(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve isotop dağılımı.



Bileşik	Kütle*(m/z)*	Isotopik aralık	Beklenen Oran	Hesaplanan Oran	FWHM	Çözünürlük
Diuron	158.9638	Cl (35)	75	63.37	0.0091	17383.0929
$C_6H_3Cl_2N$		Cl (37)	25	36.62	0.0085	18947.3647

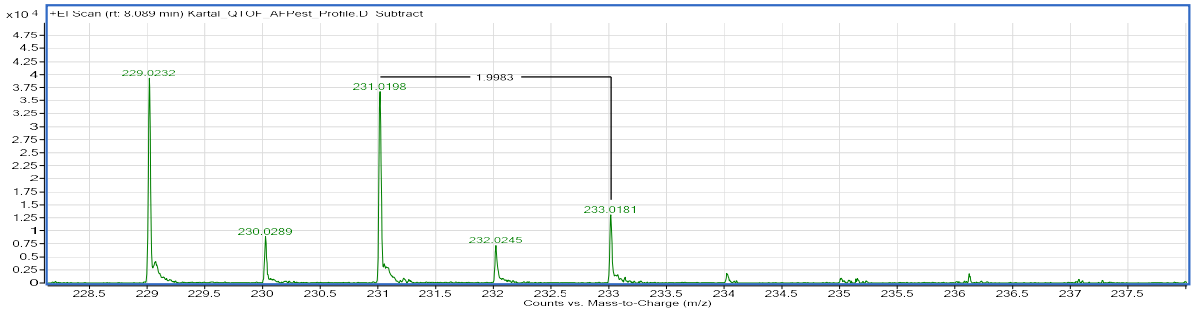
Şekil 102. 158.9638(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve isotop dağılımı.

Chlorothalonil bileşiğine ait 265.8854 (*m/z*) - 230.9125 (*m/z*) ve 167.9411*(m/z)* kütlelerinin GC/Q-TOF spektrumu ve İsotop Dağılımları



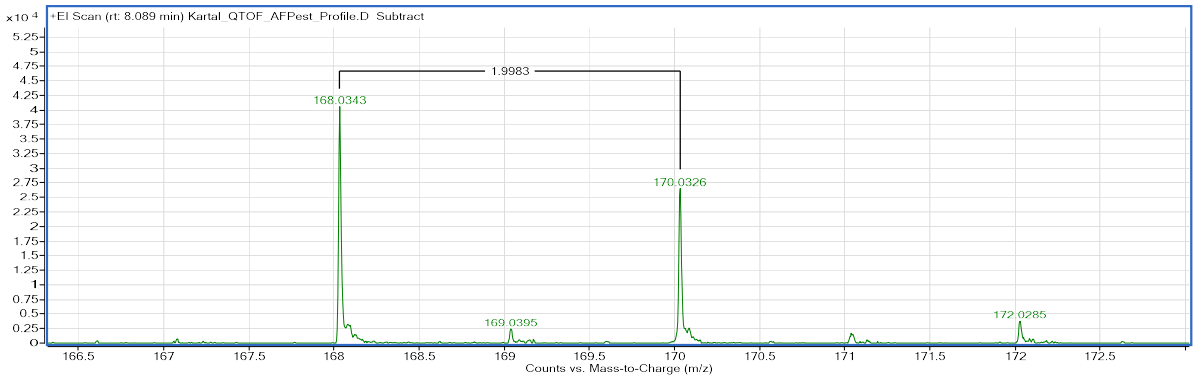
Bileşik	Kütle*(m/z)*	Isotopik aralık	Beklenen Oran	Hesaplanan Oran	FWHM	Çözünürlük
Chlorothalonil	265.8854	Cl (35)	75	67.68	0.0152	17442.5967
$C_8Cl_4N_2$		Cl (37)	25	32.32	0.0136	19705.5588

Şekil 103. 265.8854(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve isotop dağılımı.



Bileşik	Kütle*(m/z)*	Isotopik aralık	Beklenen Oran	Hesaplanan Oran	FWHM	Çözünürlük
Chlorothalonil	230.9125	Cl (35)	75	73.59	0.0108	21390.7222
$C_8Cl_3N_2$		Cl (37)	25	26.41	0.0097	23899.2923

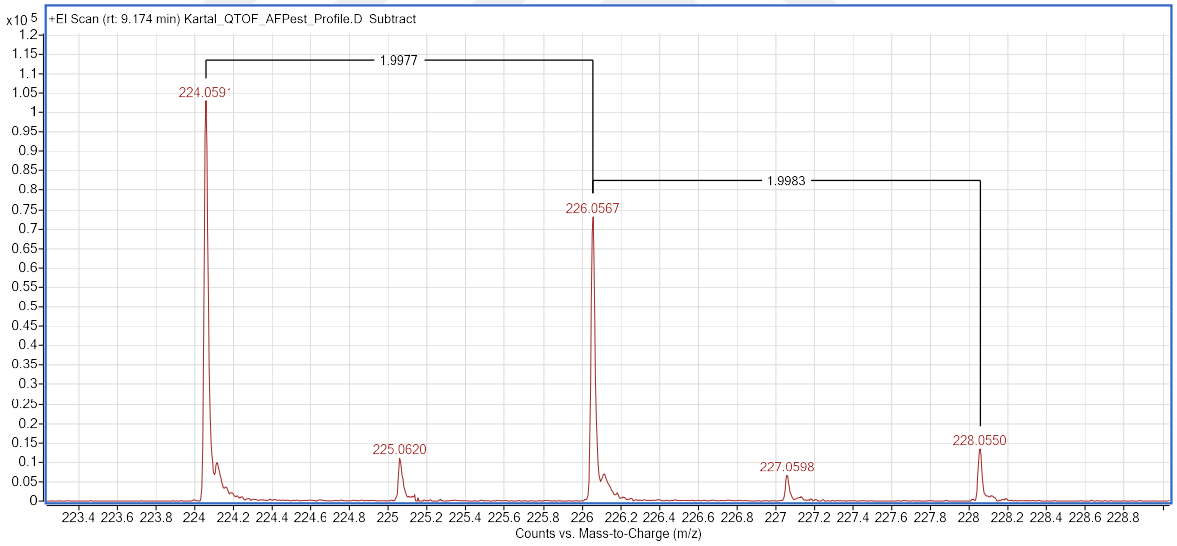
Şekil 104. 230.9125(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve isotop dağılımı.



Bileşik	Kütle*(m/z)*	Isotopik aralık	Beklenen Oran	Hesaplanan Oran	FWHM	Çözünürlük
Chlorothalonil	167.9411	Cl (35)	75	60.34	0.0083	20123.8682
C_7Cl_2N		Cl (37)	25	39.65	0.0080	21122.0621

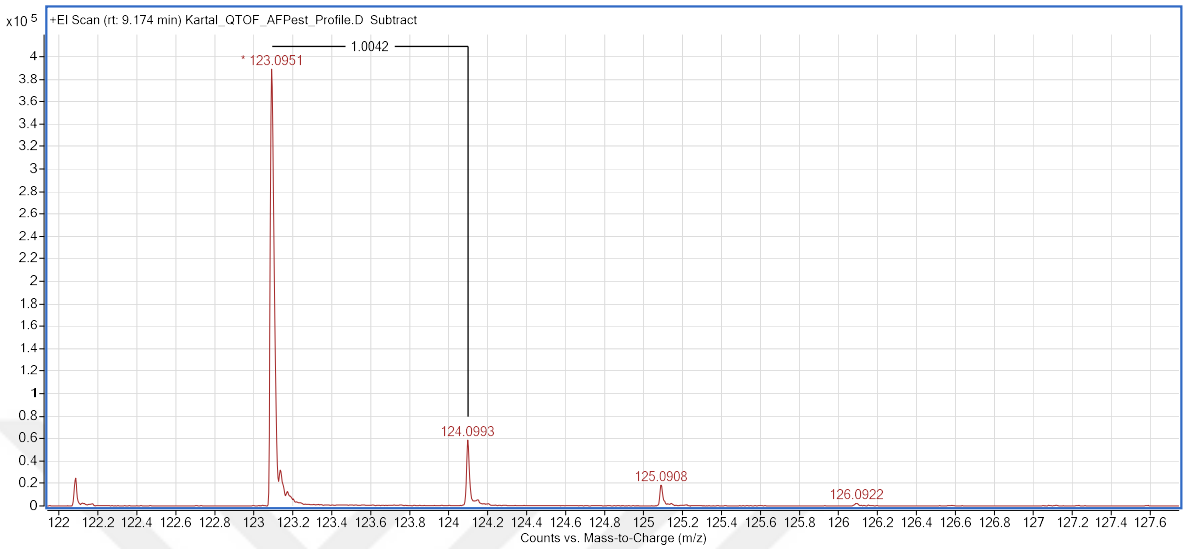
Şekil 105. 167.9411(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve isotop dağılımı.

Dichlofluanid bileşiğine ait 223.9567 (*m/z*) ve 123.0133 *(m/z)* kütlelerinin GC/Q-TOF spektrumu ve İsotop Dağılımları



Bileşik	Kütle*(m/z)*	Isotopik aralık	Beklenen Oran	Hesaplanan Oran	FWHM	Çözünürlük
Dichlofluanid	223.9567	Cl (35)	75	58.41	0.0112	20005.2768
$C_7H_5Cl_2FNS$		Cl (37)	25	41.58	0.0110	20457.6199

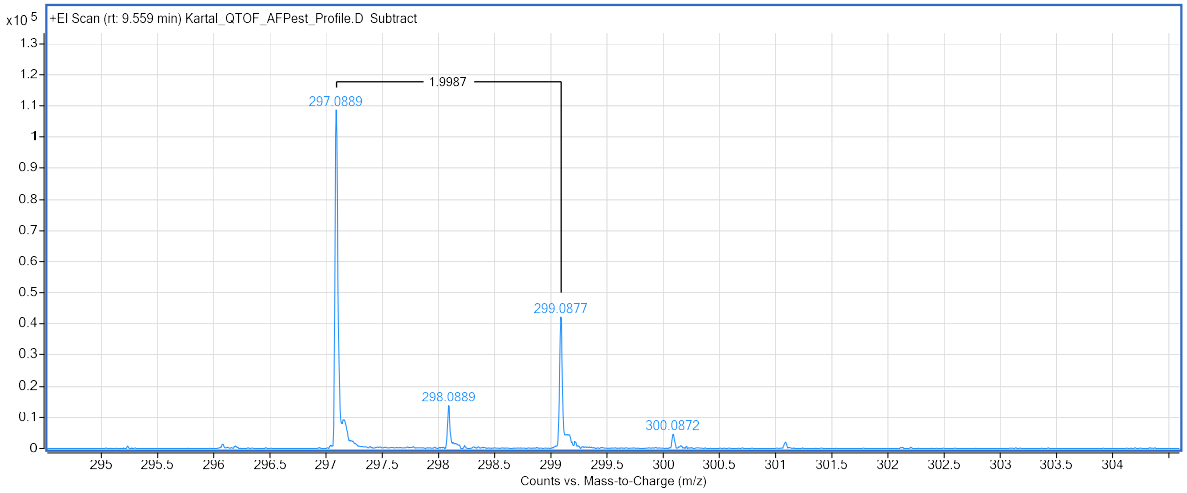
Şekil 106. 223.9567(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve isotop dağılımı.



Bileşik	Kütle*(m/z)*	Isotopik aralık	Beklenen Oran	Hesaplanan Oran	FWHM	Çözünürlük
Dichlofluanid	123.0133	S (32)	95	86.92	0.0108	11397.694
C_6H_5NS		S (34)	5	13.08	0.0080	15512.413

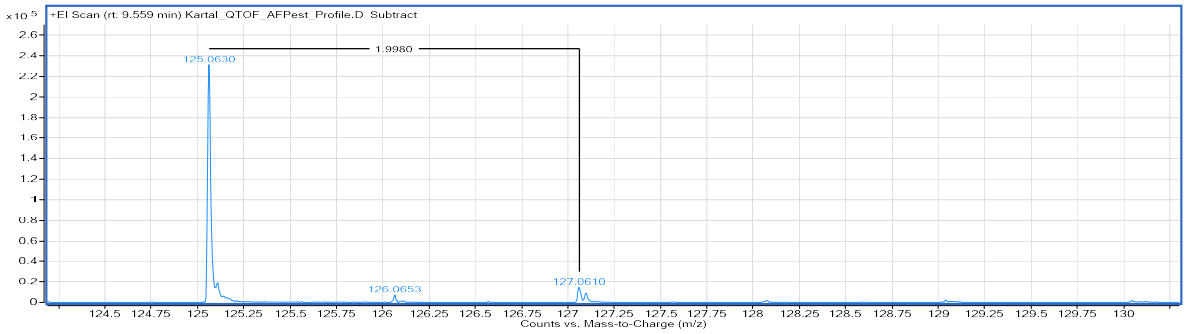
Şekil 107. 123.0133(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve isotop dağılımı.

Chlorthion bileşiğine ait 296.9704 (*m/z*) ve 124.9815 *(m/z)* kütlelerinin GC/Q-TOF spektrumu ve İsotop Dağılımları



Bileşik	Kütle*(m/z)*	Isotopik aralık	Beklenen Oran	Hesaplanan Oran	FWHM	Çözünürlük
Chlorthion	296.9704	Cl (35)	75	71.86	0.0134	22088.3941
$C_8H_9ClNO_5PS$		Cl (37)	25	28.13	0.0125	23927.0160

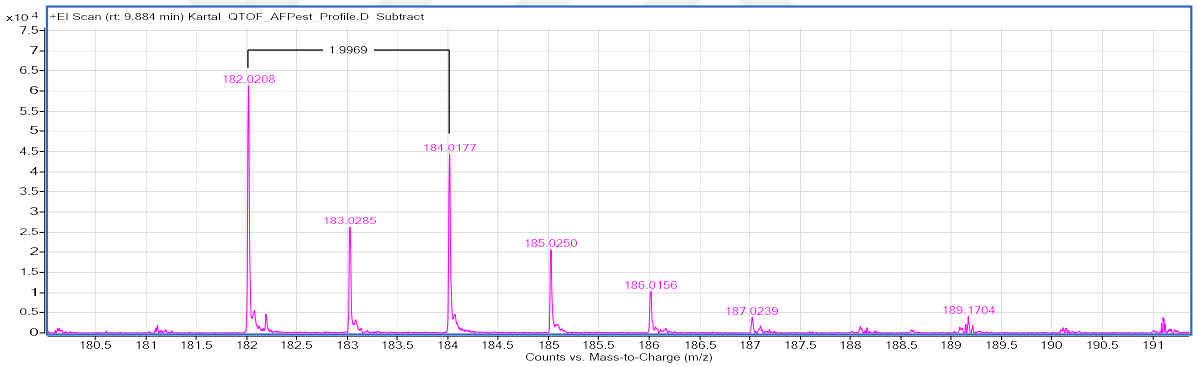
Şekil 108. 296.9704(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve isotop dağılımı.



Bileşik	Kütle*(m/z)*	Isotopik aralık	Beklenen Oran	Hesaplanan Oran	FWHM	Çözünürlük
Chlorthion	124.9815	S (32)	95	93.98	0.0087	14375.0575
$C_2H_6O_2PS$		S (34)	5	6.01	0.0084	15036.8047

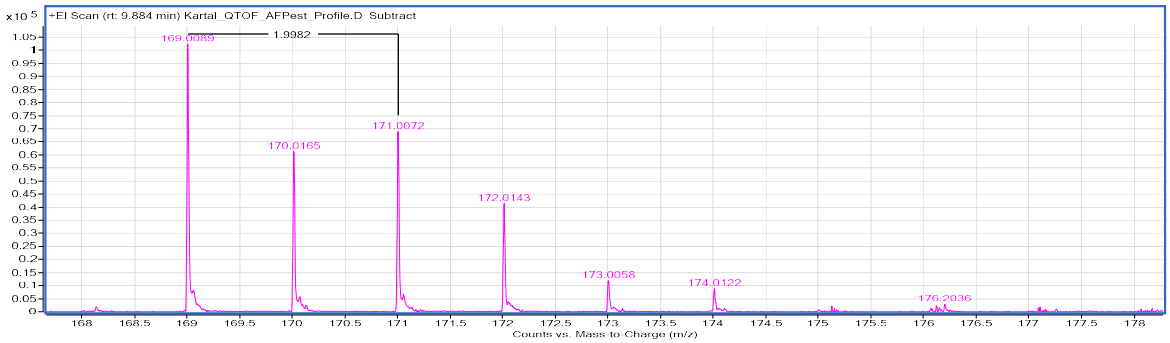
Şekil 109. 124.9815(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve isotop dağılımı.

DCOIT bileşiğine ait 181.9243 (*m/z*) ve 168.9159 (*m/z*) kütlelerinin GC/Q-TOF spektrumu ve İsotop Dağılımları



Bileşik	Kütle*(m/z)*	Isotopik aralık	Beklenen Oran	Hesaplanan Oran	FWHM	Çözünürlük
DCOIT	181.9243	Cl (35)	75	57.60	0.0089	20451.7753
$C_4H_2Cl_2NOS$		Cl (37)	25	42.39	0.0089	20792.9605

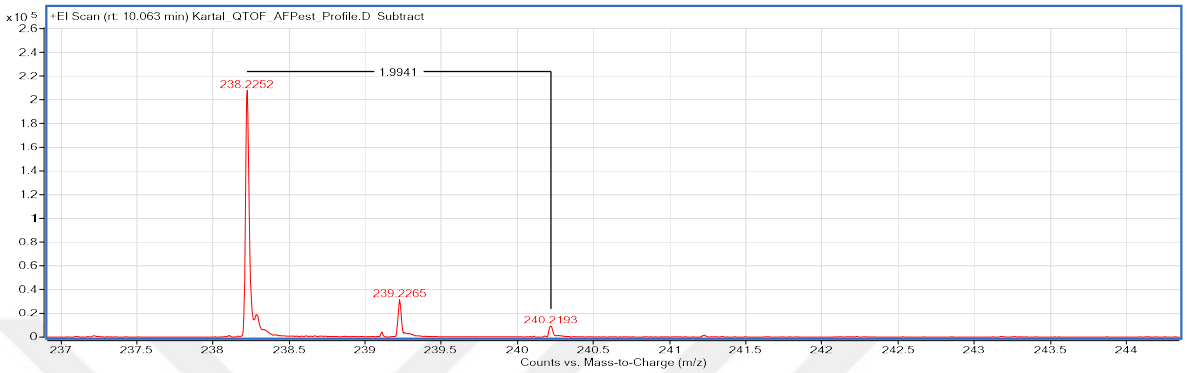
Şekil 110. 181.9243(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve isotop dağılımı.



Bileşik	Kütle*(m/z)*	Isotopik aralık	Beklenen Oran	Hesaplanan Oran	FWHM	Çözünürlük
DCOIT	168.9159	Cl (35)	75	59.80	0.0088	19205.5568
C_3HCl_2NOS		Cl (37)	25	40.20	0.0093	18387.8710

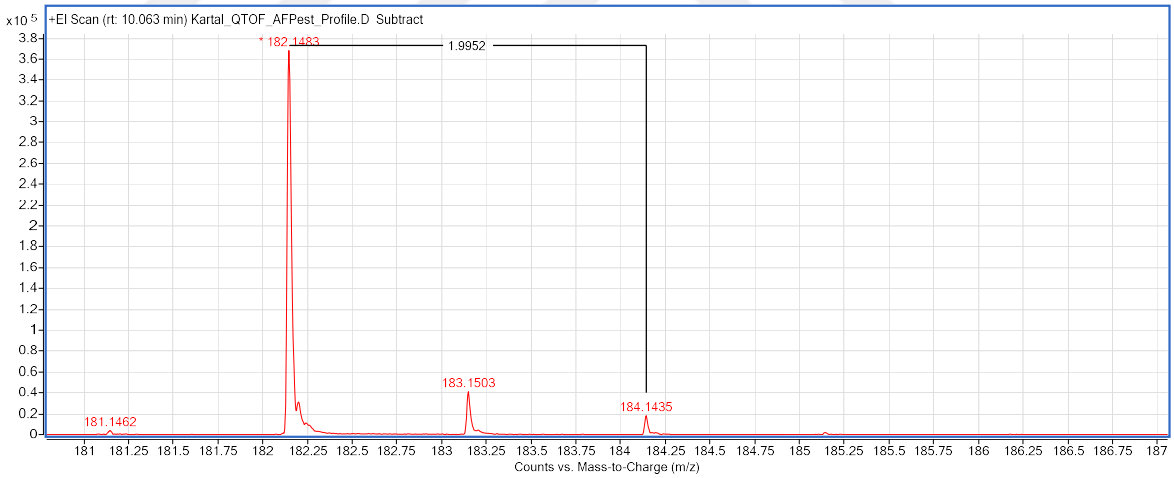
Şekil 111. 168.9159(*m/z*) GC/QTOF kütle spektrumu ve isotop dağılımı.

Irgarol bileşiğine ait 238.1179 (*m/z*) ve 182.0523 *(m/z)* kütlelerinin GC/Q-TOF spektrumu ve İsotop Dağılımları



Bileşik	Kütle*(m/z)*	Isotopik aralık	Beklenen Oran	Hesaplanan Oran	FWHM	Çözünürlük
Irgarol	238.1179	S (32)	95	95.87	0.0130	18235.0154
$C_{10}H_{16}N_5S$		S (34)	5	4.12	0.0130	18407.6092

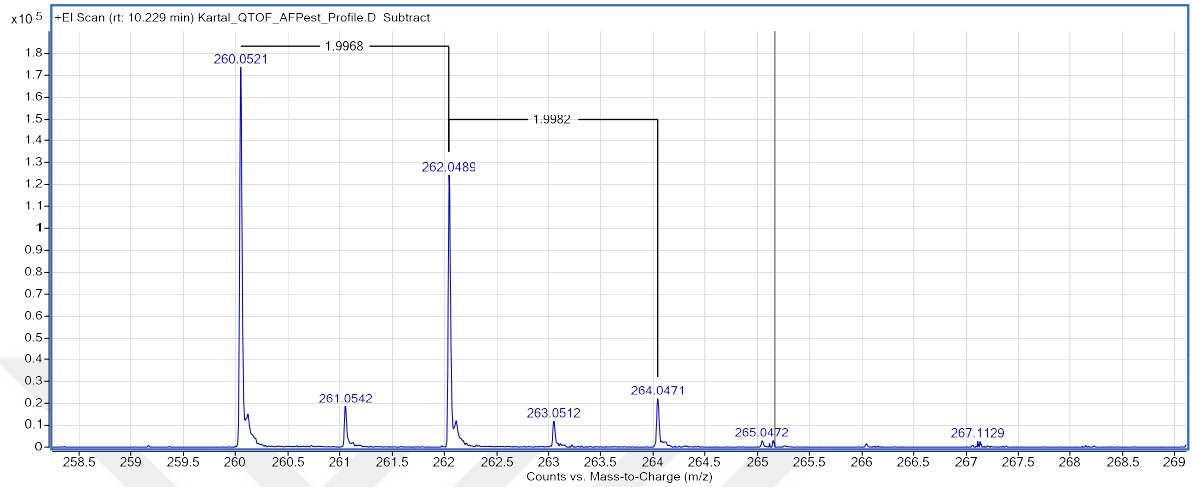
Şekil 112. 238.1179(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve isotop dağılımı.



Bileşik	Kütle*(m/z)*	Isotopik aralık	Beklenen Oran	Hesaplanan Oran	FWHM	Çözünürlük
Irgarol	182.0523	S (32)	95	95.23	0.0127	14286.1412
$C_6H_8N_5S$		S (34)	5	4.77	0.0094	19589.7340

Şekil 113. 182.0523(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve isotop dağılımı.

Folpet bileşiğine ait 259.9398 *(m/z)* kütlesinin GC/Q-TOF spektrumu ve İsotop Dağılımları



Bileşik	Kütle*(m/z)*	Isotopik aralık	Beklenen Oran	Hesaplanan Oran	FWHM	Çözünürlük
Folpet	259.9398	Cl (35)	75	58.07	0.0123	21056.8502
$C_9H_4Cl_2NO_2S$		Cl (37)	25	41.92	0.0118	22113.8312

Şekil 114. 259.9398(*m/z*) GC/Q-TOF kütle spektrumu ve isotop dağılımı.

2.17. Antifouling Pestisitlerin GC/QTOF Metot Parametreleri:

GC/Q-TOF (Agilent 7200) sisteminde enjeksiyon öncesi sistemden autotune alınmış daha sonra kütle kalibrasyonu (mass calibration) yapılmıştır (Şekil 115, 117). GC/MSMS için hazırlanan standartlar ile aynı konsantrasyonlarda GC/Q-TOF sistemine enjekte edilmiştir. Kullanılan gerçek kütleler (exact mass) Tablo 20 de verilmiştir. Standartlar tarama (Scan) modunda verilmiş kütle, sürüklenme zamanları (R.t) belirlendikten sonra spektrum toplama parametreleri optimize edilmiştir. Sistem Targeted MS/MS modunda segmentli olacak şekilde enjeksiyonlar yapılmıştır. Spektrum toplama hızı 100 ms/spektrum, kütle aralığı (mass range) 50 – 550, Delta R.t. ise 0.5 dk. , Kuadrupol çözünürlüğü (Quadrupole resolution Medium) (1.2 amu) olarak girilmiştir. GC/Q-TOF 4Ghz yüksek çözünürlüklü (High Resolution) modda > 13.500 çözünme gücünde (resolving power) enjeksiyonlar yapılmıştır. GC sisteminde kullanılan metot parametreleri ise; Inlet (MMI) 300 °C, Mode Split 20:1, enjeksiyon hacmi 5 µl, kolon HP5MS (30m x 0.25 mm x 0.25 µm), akış 1.7 ml/dk. (14.443 psi), fırın programı 50 °C (1 dk.) 40 °C /dk. ile 170 °C (0 dk.) 10 °C / dk. artış ile 300 °C (0 dk.). Toplam analiz süresi 17 dakikadır. Çarpışma hücresi (Collision cell ; CC) He akışı 2.35 ml/ dk., N_2 akışı 1.5 ml/ dk.; Auxilary MS sıcaklığı 300 °C şeklindedir.

Tablo 20. GC/Q-TOF sisteminde antifouling pestisitler için kullanılan iyonlar, kütle doğrulukları (Mass Accuracy), korelasyon, LOD değerleri.

Bileşik	R.t.	Molekül Formulü	Precursor Ion (Teorik)	Error (Da-/ ppm)	CE	Product Ion (Teorik)	Error (Da /-ppm)	Neutral Loss	Error (Da-/ ppm)	r^2	SN / LOD (ng/ml) (10ppb)
Diuron ($C_9H_{10}Cl_2N_2O$)	4.756	$C_7H_3Cl_2NO$	186.9602 (186.9591)	0.0011 / 5.88	10	158.9649 (158.9642)	0.0007 / 4.40	CO 27.9953 (27.9949)	0.0004 / 14.28	0.9955	833.0 / 0.0360
		$C_6H_3Cl_2N$	158.9638 (158.9642)	- 0.0004 / 2.52	10	123.9925 (123.9952)	- 0.0027 / - 21.77	Cl 34.9713 (34.9688)	0.0025 / 71.49		17216.0 / 0.0017
Phthalamide ($C_8H_5NO_2$)	5.526	$C_8H_5NO_2$	147.0315 (147.0320)	- 0.0005 / - 3.40	5	103.0393 (103.0183)	0.0021 / 203.84	CH2NO 43.9922 (44.0136)	- 0.0214 / - 486.21	0.9910	65.2 / 0.4601
		C_7H_3O	103.0399 (103.0183)	0.0216 / 209.67	10	76.0283 (76.0312)	- 0.0029 / - 38.14	CO 28.0189 (27.9949)	0.0240 / 857.29		36070.3 / 0.0008
Chlorothalonil ($C_8Cl_4N_2$)	7.941	$C_8Cl_4N_2$	265.8854 (265.8815)	0.0039 / 14.67	20	230.9125 (230.9127)	- 0.0002 / - 0.86	Cl 34.9729 (34.9688)	0.0041 / 117.24	0.9381	9308.1 / 0.0032
					20	167.9403 (167.9407)	- 0.0004 / - 2.38	CCl_2N 97.9451 (97.9407)	0.0044 / 44.92		
		$C_8Cl_4N_2$	263.8876 (263.8815)	0.0061 / 23.11	20	228.9157 (228.9127)	0.0030 / 13.11	Cl 34.9729 (34.9688)	0.0041 / 117.24		7215.2 / 0.0042
					20	167.9411 (167.9407)	0.0004 / 2.38	CCl_2N 95.9465 (95.9407)	0.0058 / 60.45		

Tablo 20. Devamı

Dichlofluanid ($C_9H_{11}Cl_2FN_2O_2S_2$)	9.049	$C_7H_5Cl_2FNS$	223.9567 (223.9503)	0.0064 / 28.58	10	123.0122 (123.0142)	- 0.0020 / -16.25	CCl_2F 100.9445 (100.9361)	0.0084 / 83.22	0.9983	5234.6 / 0.0057
		C_6H_5NS	123.0133 (123.0142)	- 0.0009 / - 7.31	20	77.0361 (77.0391)	- 0.0030 / - 38.94	NS 45.9772 (45.9751)	0.0021 / 45.67		17269.0 / 0.0017
Chlorthion ($C_8H_9ClNO_5PS$)	9.426	$C_8H_9ClNO_5PS$	296.9704 (296.9630)	0.0074 / 24.92	10	109.0033 (109.0084)	- 0.0051 / - 46.78	$C_3H_6ClO_3PS$ 187.9671 (187.9542)	0.0129 / 68.63		
		$C_2H_6O_2PS$	124.9815 (124.9826)	- 0.0011 / - 8.80	10	78.9914 (79.0105)	- 0.0191 / - 241.74				
			109.0037 (109.0084)	- 0.0047 / 43.11	10	78.9917 (79.0105)	- 0.0188 / - 237.94	NO 30.0120 (29.9979)	0.0141 / 470.03		
DCOIT ($C_{11}H_{17}Cl_2NOS$)	9.756	$C_4H_2Cl_2NOS$	181.9243 (181.9234)	0.0009 / 4.95	35	126.9132 (126.9176)	- 0.0044 / - 34.67	C_2HNO 55.0111 (55.0058)	0.0053 / 96.35	0.9946	4441.6 / 0.0067
						82.9426 (82.9829)	- 0.0403 / - 485.64	$CHCl_2O$ 98.9817 (98.9404)	0.0413 / 417.42		
		C_3HCl_2NOS	168.9159 (168.9155)	0.0004 / 2.37	35	90.9395 (90.9409)	- 0.0014 / - 15.39	CHClNO 77.9764 (77.9746)	0.0018 / 23.08		6287.4 / 0.0047

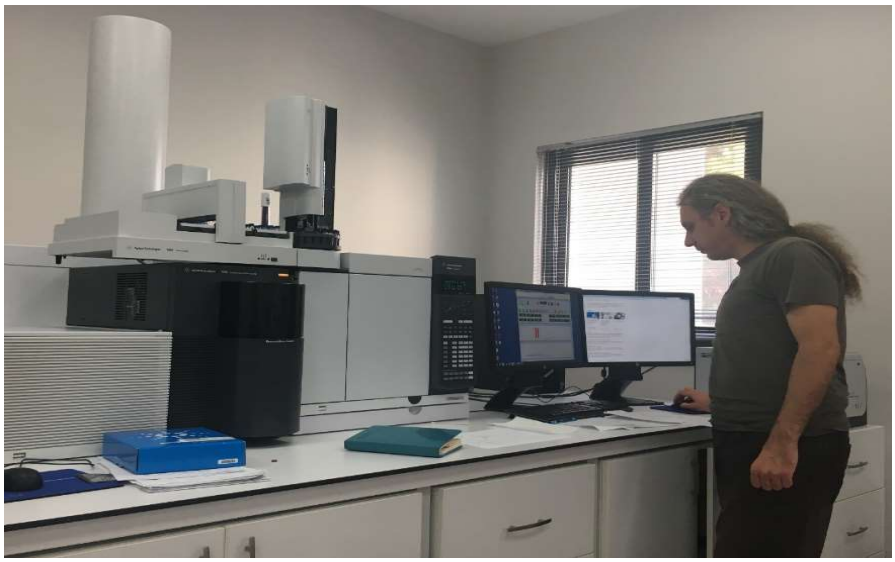
Tablo 20. Devamı

Irgarol ($C_{11}H_{19}N_5S$)	9.935	$C_{10}H_{16}N_5S$	238.1179 (238.1126)	0.0053 / 22.26	10	182.0503 (182.0500)	0.0003 / 1.65	C4H8 56.0676 (56.0626)	0.0050 / 89.18	0.9979	612.5 / 0.0489
		$C_6H_8N_5S$	182.0523 (182.0500)	0.0023 / 12.63	10	109.0487 (109.0388)	0.0099 / 90.79	C3H5S 73.0036 (73.0111)	- 0.0075 / - 102.72		111.0 / 0.2702
					10	140.0261 (140.0030)	0.0231 / 165.0	C3H6 42.0262 (42.0469)	- 0.0207 / - 492.30		
Folpet ($C_9H_4Cl_3NO_2S$)	10.088	$C_9H_4Cl_2NO_2S$	261.9365 (261.9339)	0.0026 / 9.93	15	130.0271 (130.0292)	- 0.0021 / - 16.15	CCl_2OS 131.9094 (131.9046)	0.0048 / 36.39	0.9854	1044.5 / 0.0287
		$C_9H_4Cl_2NO_2S$	259.9398 (259.9339)	0.0059 / 22.70	15	130.0271 (130.0292)	- 0.0021 / - 16.15	CCl_2OS 129.9127 (129.9046)	0.0081 / 62.35		2594.7 / 0.0115

GC/Q-TOF sisteminde antifouling pestisitlerin tarama (Scan) modda TOF olarak kullanılarak ulaşılan kütle doğruluğu (mass accuracy) sonuçları Tablo 21 de belirtilmiştir

Tablo 21. GC/QTOF sisteminde Antifouling pestisitlerin tarama (scan) mod ile ölçülen kütle doğrulukları (mass accuracy).

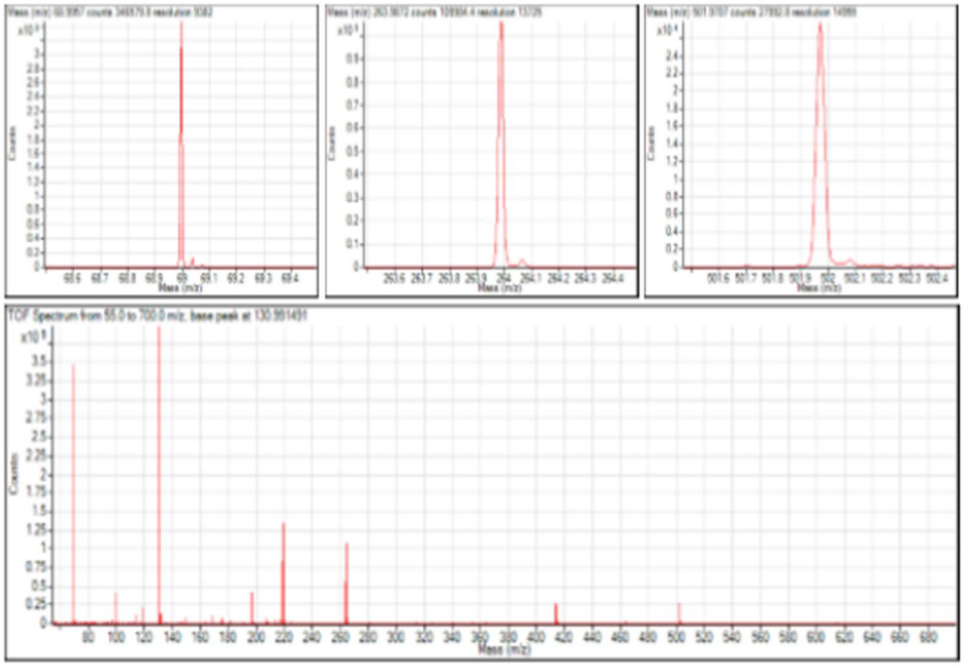
Bileşik	Beklenen (Expected)	Ölçülen (Measured)	Doğruluk (Accuracy) (Da)	Doğruluk (Accuracy) (ppm)
Diuron	186.9591	186.9602	0.0011	5.8836
	158.9642	158.9638	-0.0004	-2.5163
Phthalamide	147.0320	147.0315	-0.0005	-3.4006
	103.0183	103.0399	0.0216	209.6715
Dichlofluanid	223.9503	223.9537	0.0034	15.1819
	123.0142	123.0133	-0.0009	-7.3162
Chlorothalonil	263.8815	263.8876	0.0061	23.1164
	265.8815	265.8854	0.0039	14.6682
Irgarol	238.1126	238.1179	0.0053	22.2584
	182.0500	182.0523	0.0023	12.6339
Chlorthion	124.9826	124.9815	-0.0011	-8.8012
	296.9630	296.9704	0.0074	24.9189
Folpet	259.9339	259.9398	0.0059	22.6981
	261.9339	261.9365	0.0026	9.9262
DCOIT	181.9234	181.9243	0.0009	4.9471
	168.9155	168.9159	0.0004	2.3680



Şekil 115. Analizlerde kullanılan GC/Q-TOF sistemi (Agilent 7890B/7200) görüntüsü.

GC/Q-TOF EI Autotune Report

Instrument Name	GCQTOF / US1443X002	**MS Model**	7200A
Tune Date & Time	2/9/2016 11:56:59 AM		
Tune File	D:\MassHunter\GCMS\1\7200\atunes.ei.tune.xml		

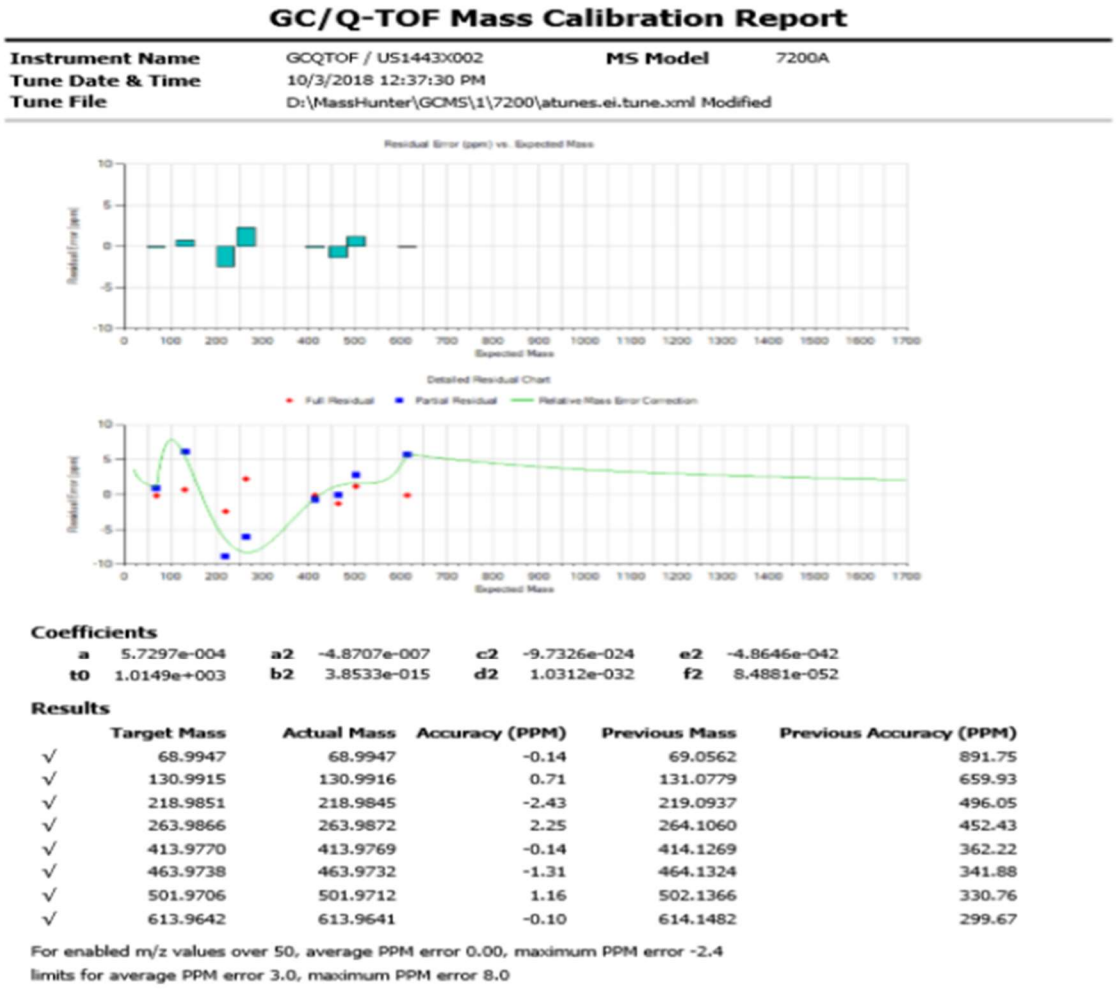


Enabled	Target Mass	Actual Mass	Accuracy (ppm)	Abundance	Resolution	Time of Flight (ns)
selected	68.9947	68.9957	15.7	346579.8	9382	15505.24
selected	130.9915	130.9916	0.8	405744.1	12248	20983.34
selected	218.9851	218.9850	-0.2	133121.3	13911	26835.25
selected	263.9866	263.9872	2.2	109984.4	13725	29365.12
selected	413.9770	413.9780	2.5	26846.8	14254	36518.68
selected	463.9738	463.9739	0.3	3512.1	12885	38601.88
selected	501.9706	501.9707	0.3	27992.8	14955	40110.95
selected	613.9642	613.9637	-0.7	1443.3	13327	44253.57

Coefficients

a	5.7297e-004	**a2**	2.0357e-007	**c2**	1.6004e-024	**e2**	5.8831e-043
t0	1.0082e+003	**b2**	-9.2994e-016	**d2**	-1.3732e-033	**f2**	-9.8924e-053

Şekil 116. GC/Q-TOF sisteminden alınan Autotune Raporu.



GC/Q-TOF Mass Calibration Report

Instrument Name	GCQTOF / US1443X002	**MS Model**	7200A
Tune Date & Time	10/3/2018 12:37:30 PM		
Tune File	D:\MassHunter\GCMS\1\7200\atunes.ei.tune.xml Modified		

Coefficients

a	5.7297e-004	**a2**	-4.8707e-007	**c2**	-9.7326e-024	**e2**	-4.8646e-042
t0	1.0149e+003	**b2**	3.8533e-015	**d2**	1.0312e-032	**f2**	8.4881e-052

Results

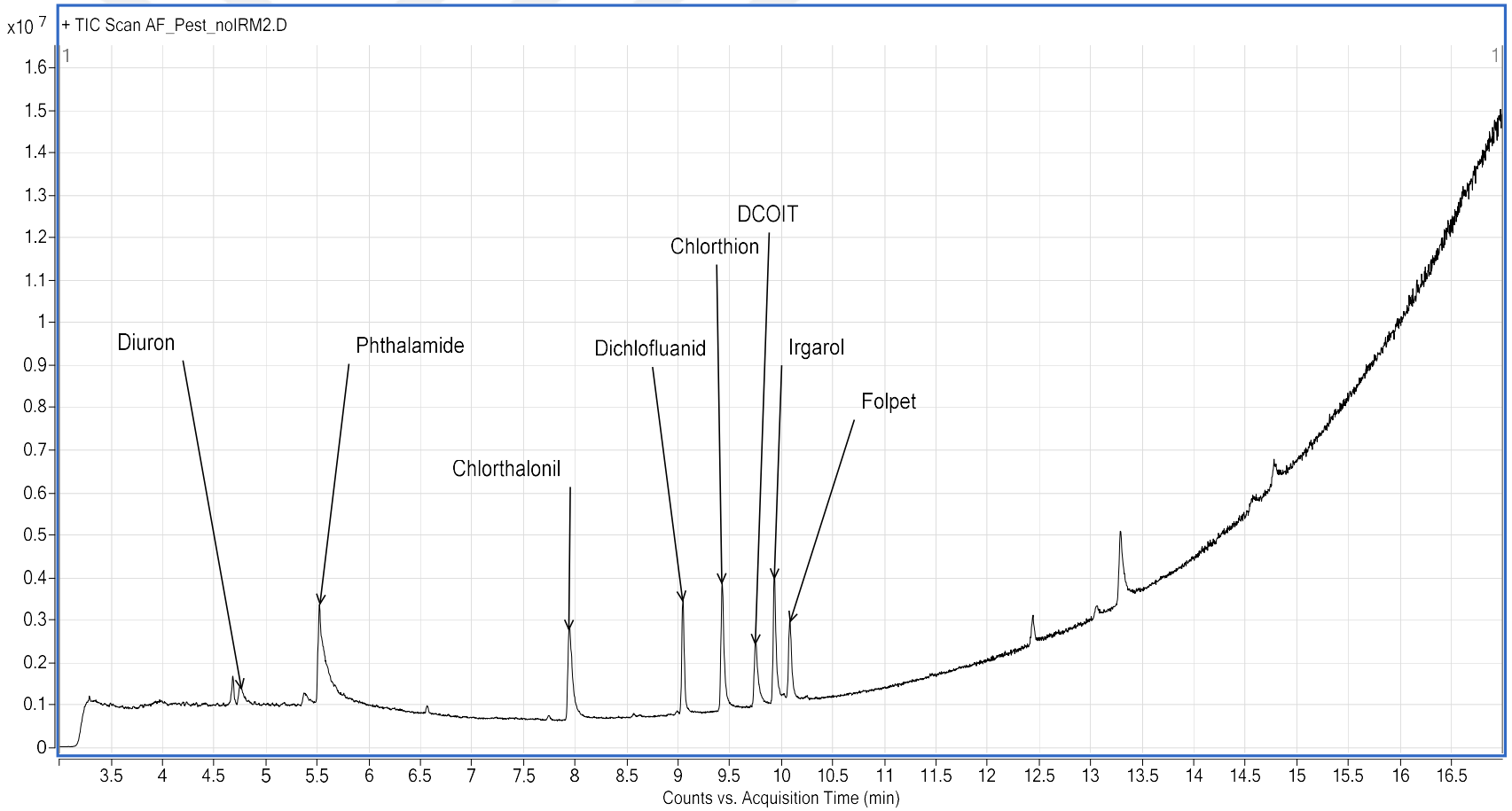
	Target Mass	Actual Mass	Accuracy (PPM)	Previous Mass	Previous Accuracy (PPM)
√	68.9947	68.9947	-0.14	69.0562	891.75
√	130.9915	130.9916	0.71	131.0779	659.93
√	218.9851	218.9845	-2.43	219.0937	496.05
√	263.9866	263.9872	2.25	264.1060	452.43
√	413.9770	413.9769	-0.14	414.1269	362.22
√	463.9738	463.9732	-1.31	464.1324	341.88
√	501.9706	501.9712	1.16	502.1366	330.76
√	613.9642	613.9641	-0.10	614.1482	299.67

For enabled m/z values over 50, average PPM error 0.00, maximum PPM error -2.4
limits for average PPM error 3.0, maximum PPM error 8.0

Şekil 117. GC/Q-TOF sisteminden alınan Kütle Kalibrasyon (Mass Calibration) Raporu.

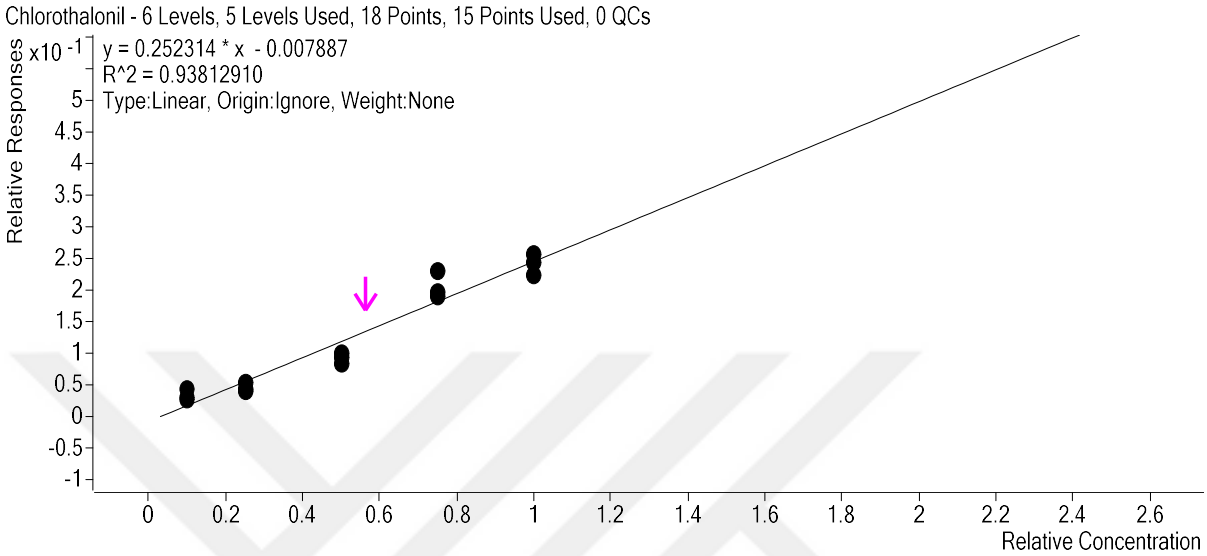
2.18. Antifouling Pestisitlerin GC/Q-TOF Sisteminden Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisi ve Kromatogramları:

10 – 250 ppb (ng/ml) konsantrasyon aralığında 6 noktalı (10-25-50-75-100 ve 250 ppb) hazırlanan standartlar GC/Q-TOF sisteminde 3'er kere okutulmuş ve ortalama değerler alınıp kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Elde edilen sonuçlar kalibrasyon eğrisi üzerinde gösterilmiştir. Standart karışımının genel kromatogramı verilmiştir (Şekil 118). Her bir standartın kromatogramı 10 ve 250 ppb (ng/ml) olarak gösterilmiştir (Şekil 119 – 173).

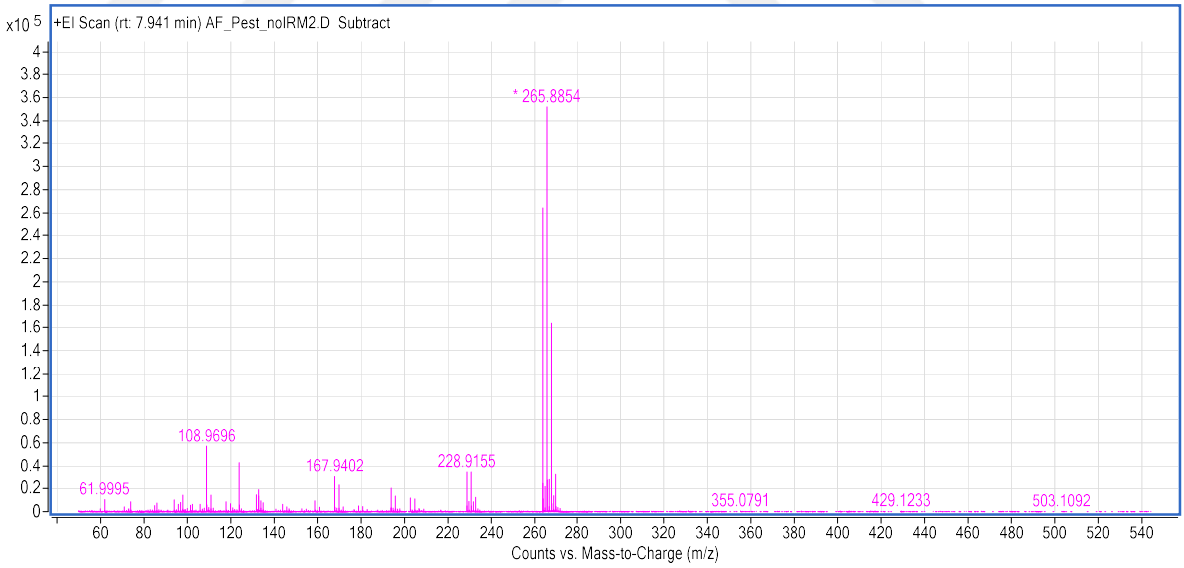


Şekil 118. Antifouling Pestisitlerin GC/Q-TOF sisteminden alınan Total İyon Kromatogramı (TIC).

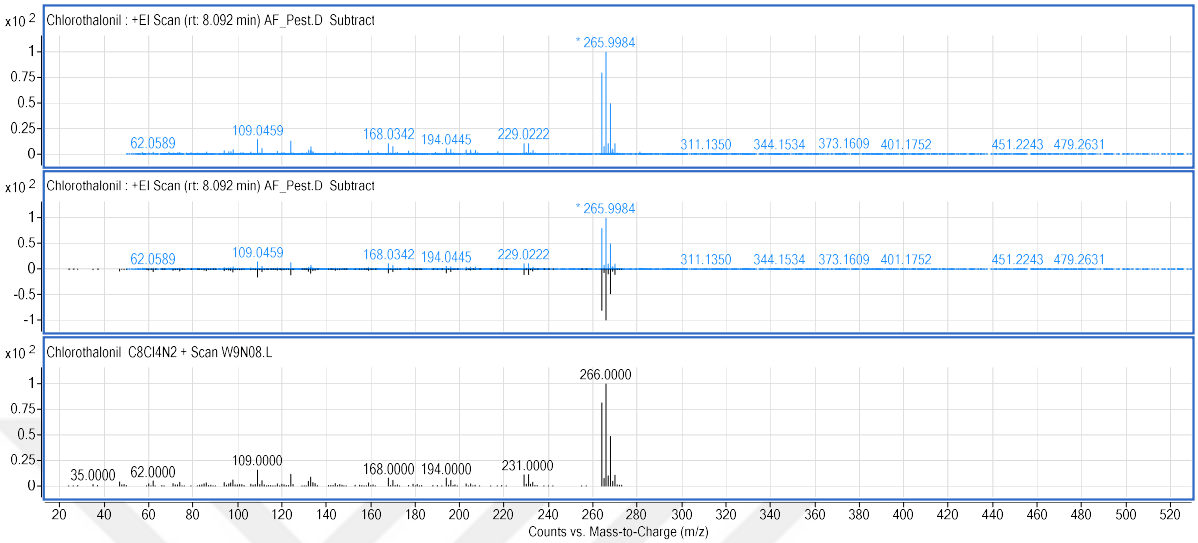
Chlorothalonil



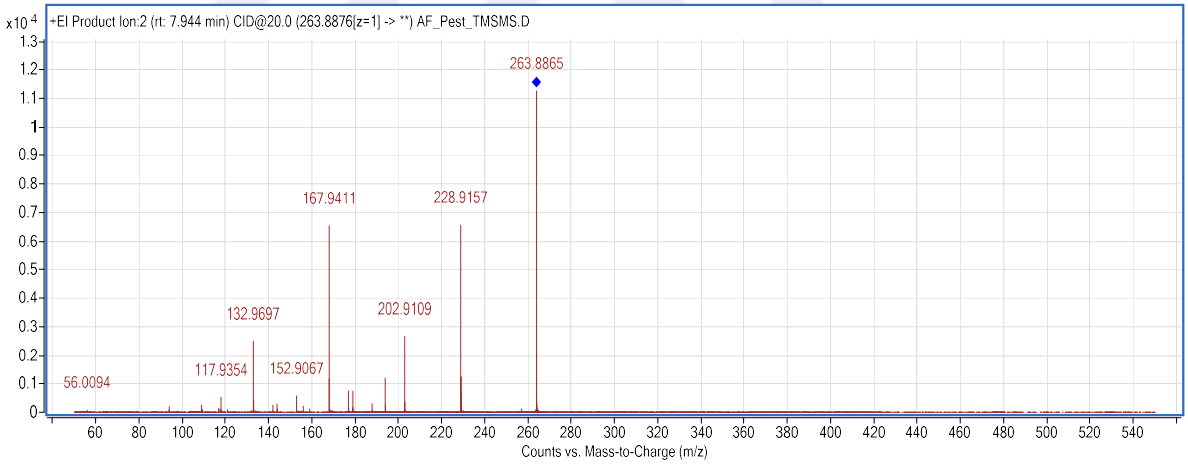
Şekil 119. Chlorothalonil standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi.



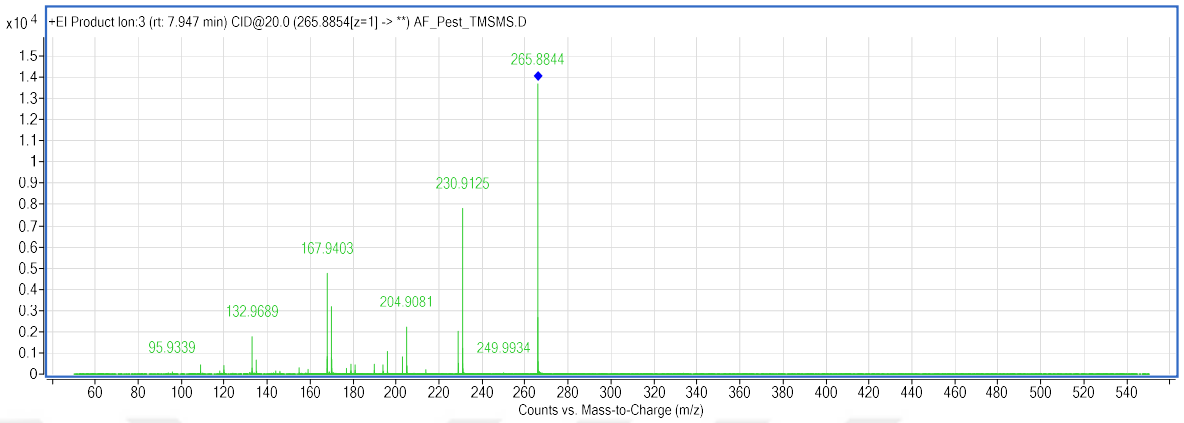
Şekil 120. Chlorothalonil standartına ait GC/Q-TOF spektrumu.



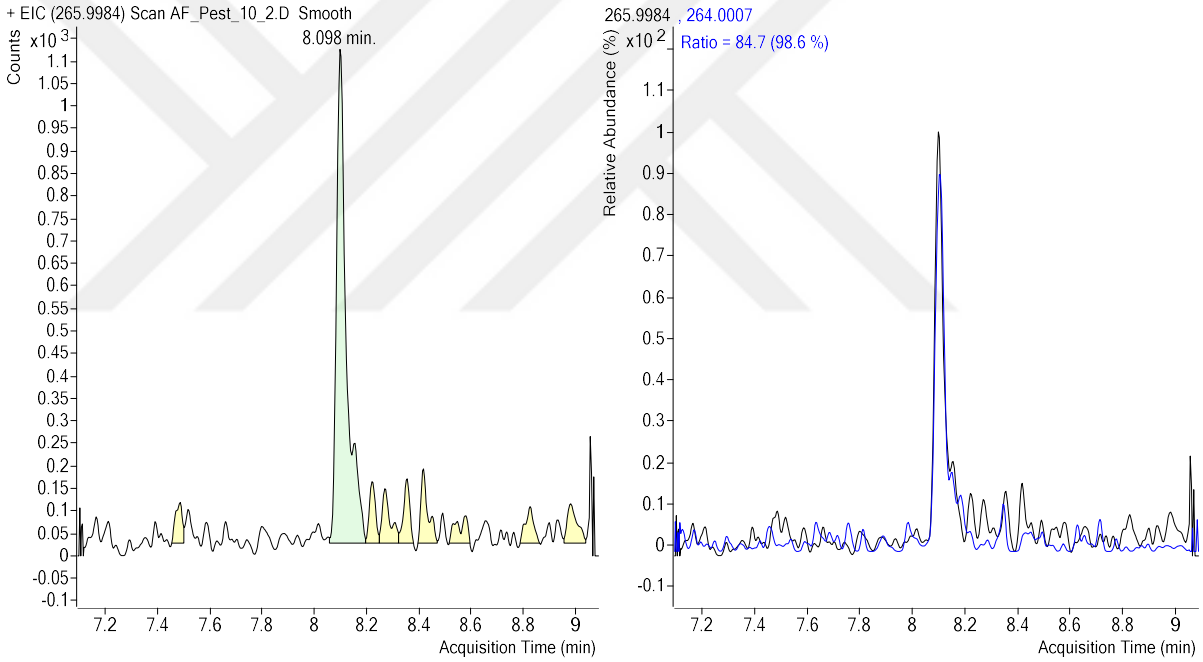
Şekil 121. Chlorothalonil standartına ait GC/Q-TOF Nist/Willey 2010 kütüphane karşılaştırma sonucu.



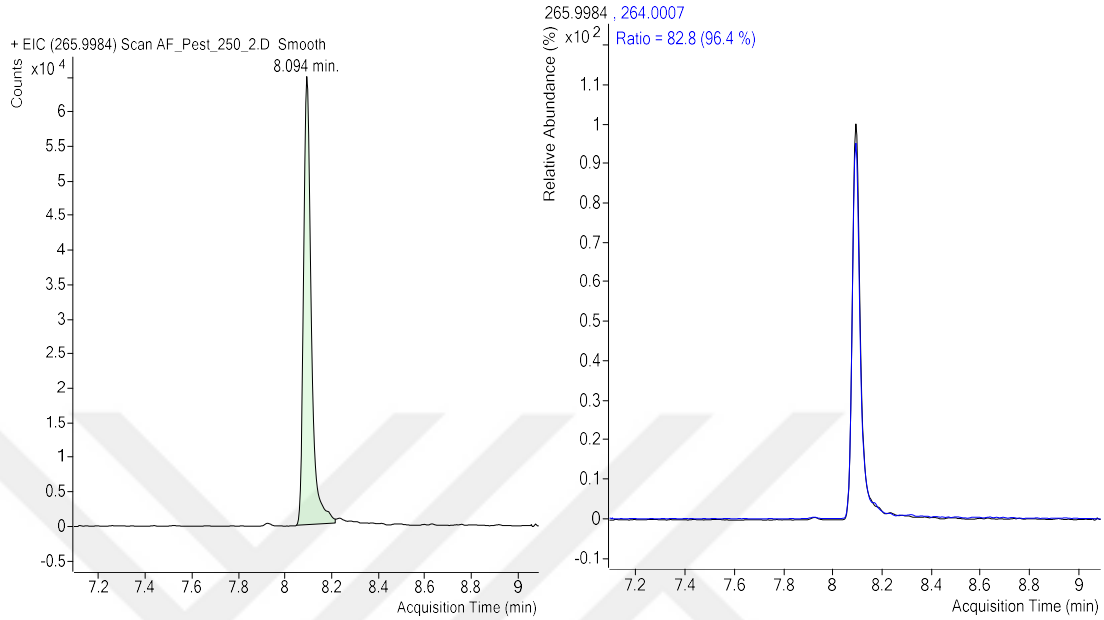
Şekil 122. Chlorothalonil 263.8876 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS spektrumu.



Şekil 123. Chlorothalonil 265.8854 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS spektrumu.

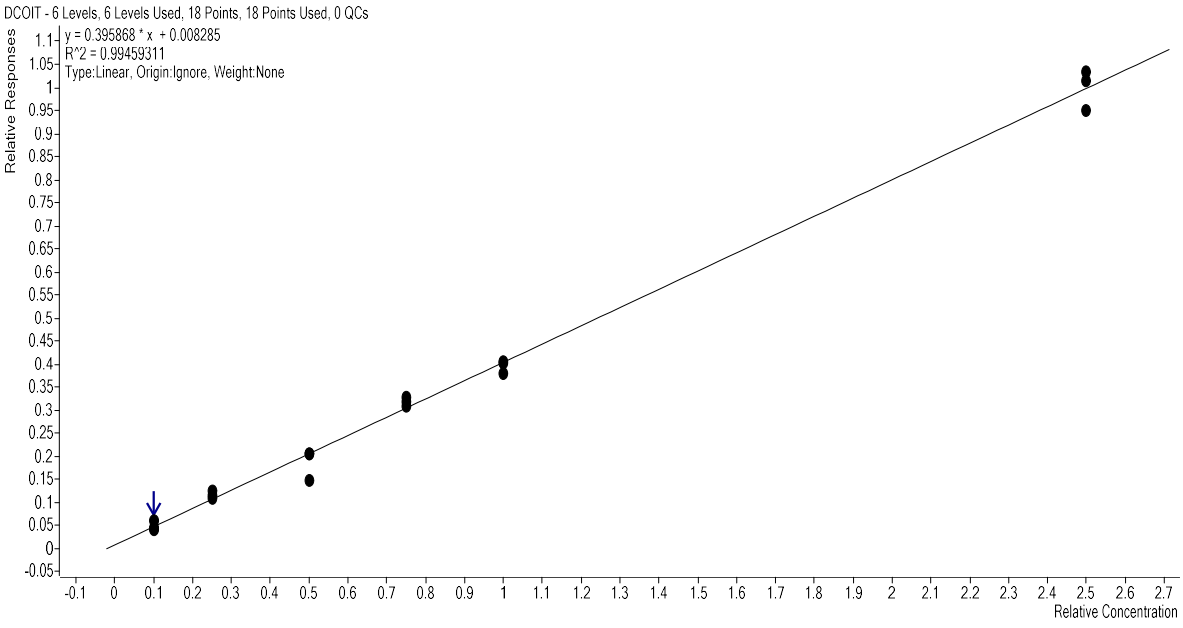


Şekil 124. Chlorothalonil standartına (10 ppb) ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.

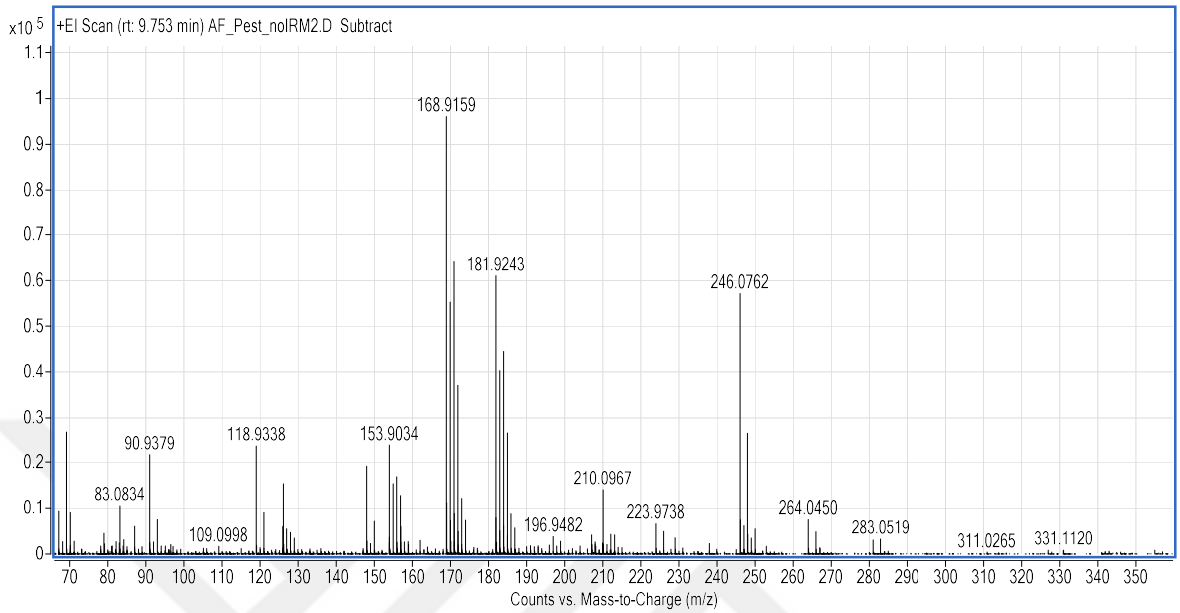


Şekil 125. Chlorothalonil standartına (250 ppb) ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.

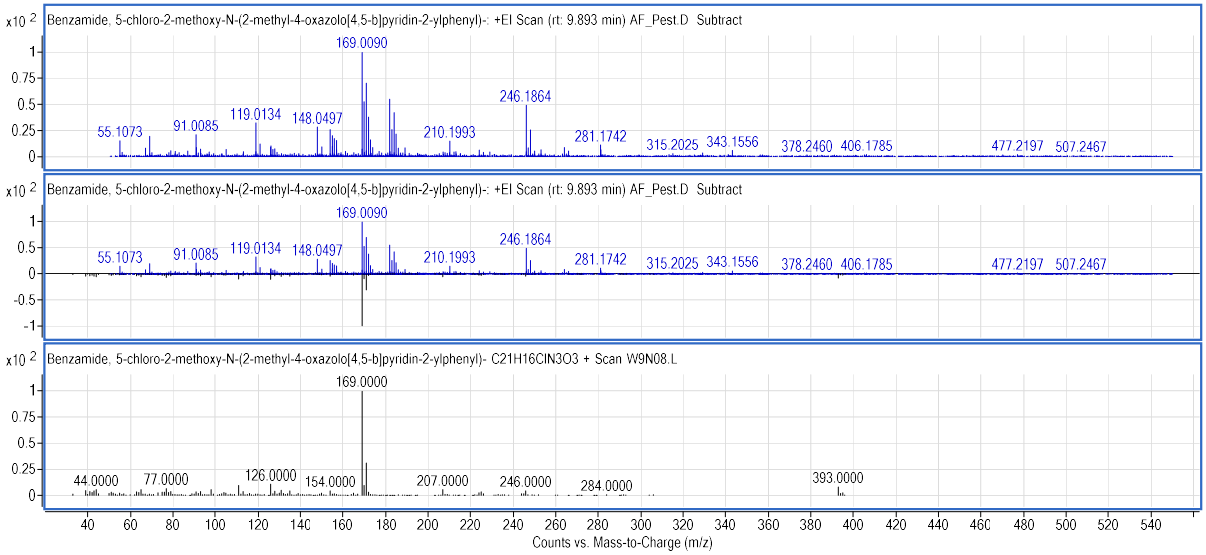
DCOIT



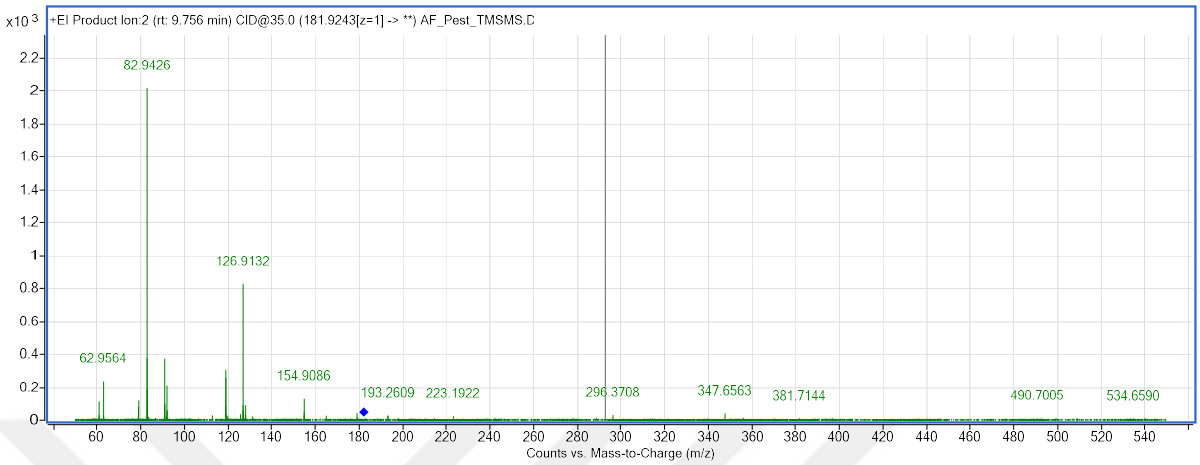
Şekil 126. DCOIT standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi.



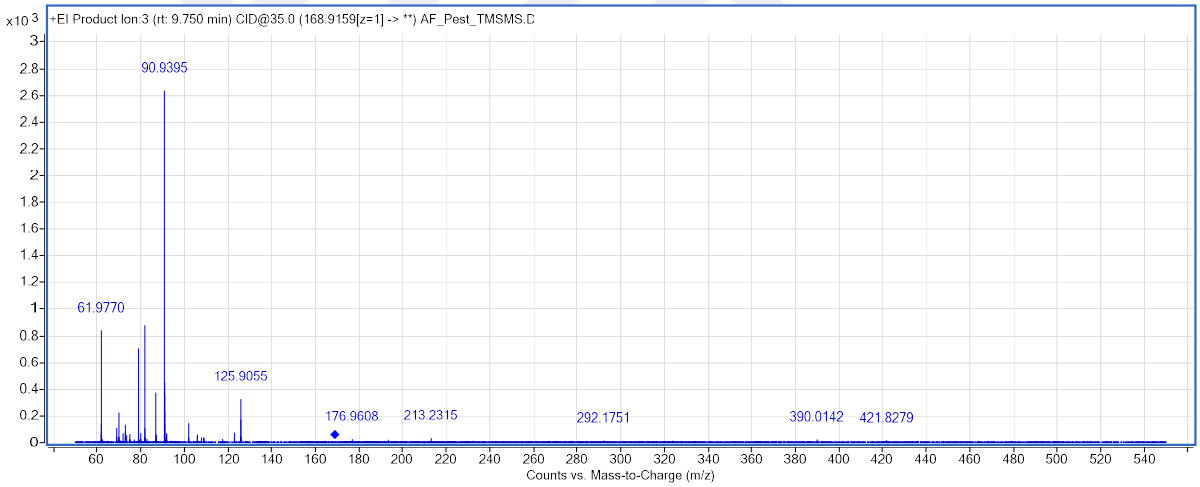
Şekil 127. DCOIT standartına ait GC/Q-TOF spektrumu.



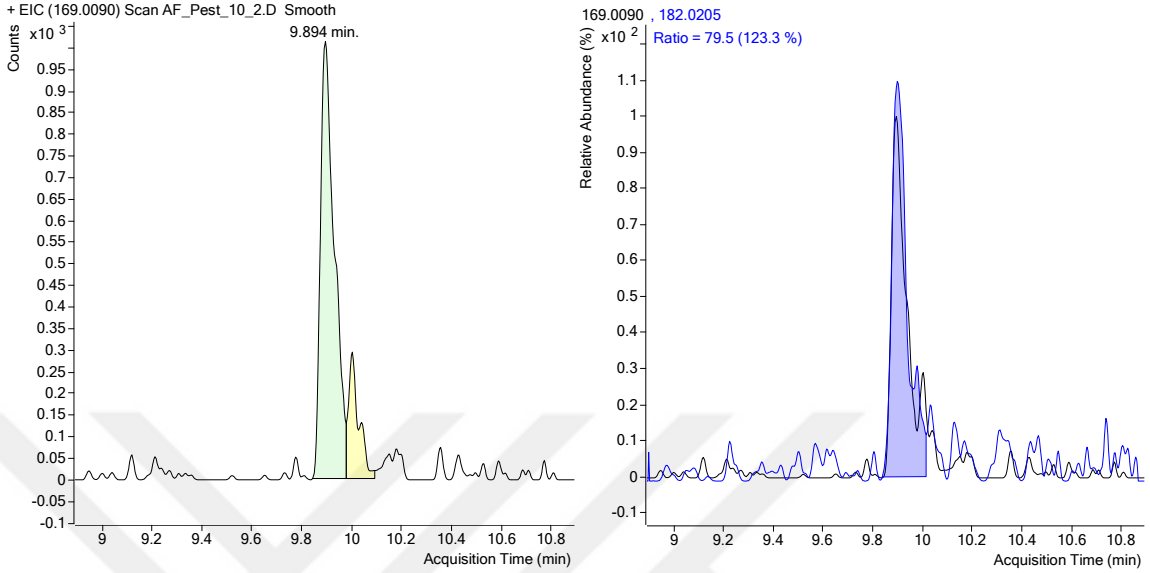
Şekil 128. DCOIT standartına ait GC/Q-TOF Nist/Willey 2010 kütüphane karşılaştırma sonucu.



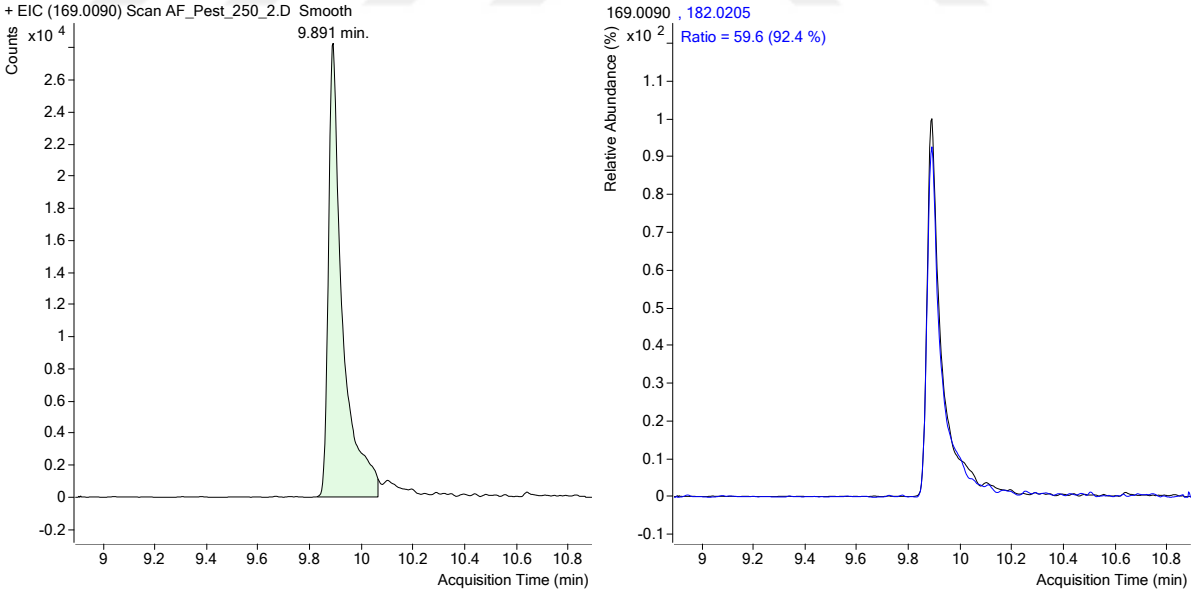
Şekil 129. DCOIT 181.9243 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS spektrumu.



Şekil 130. DCOIT 168.9159 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS spektrumu.

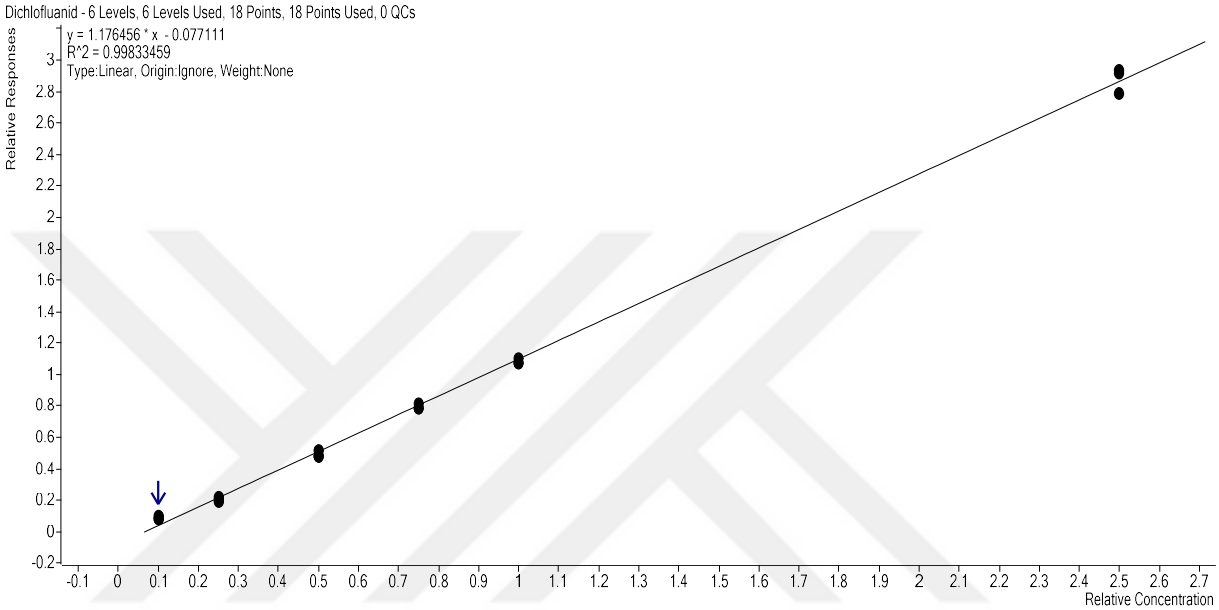


Şekil 131. DCOIT standartına (10 ppb) ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.

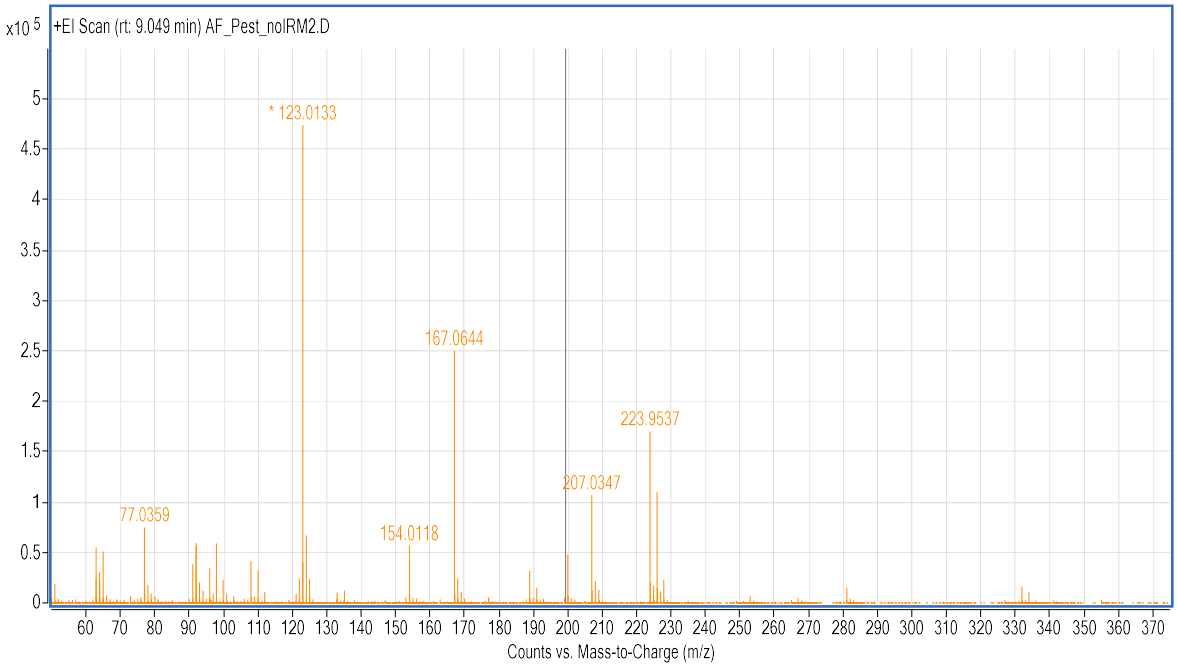


Şekil 132. DCOIT standartına (250 ppb) ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.

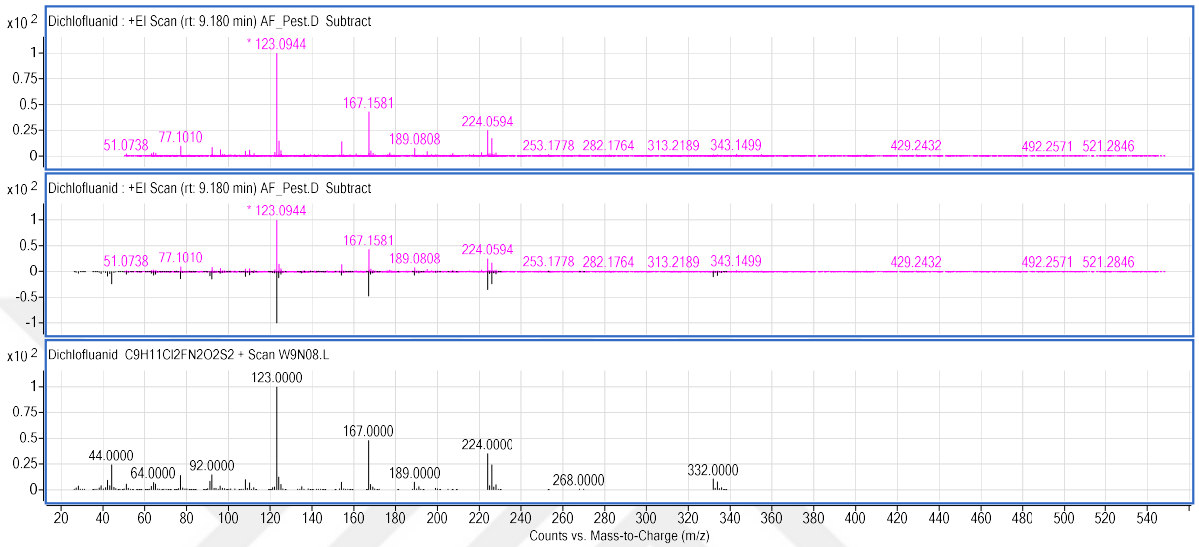
Diclofluanid



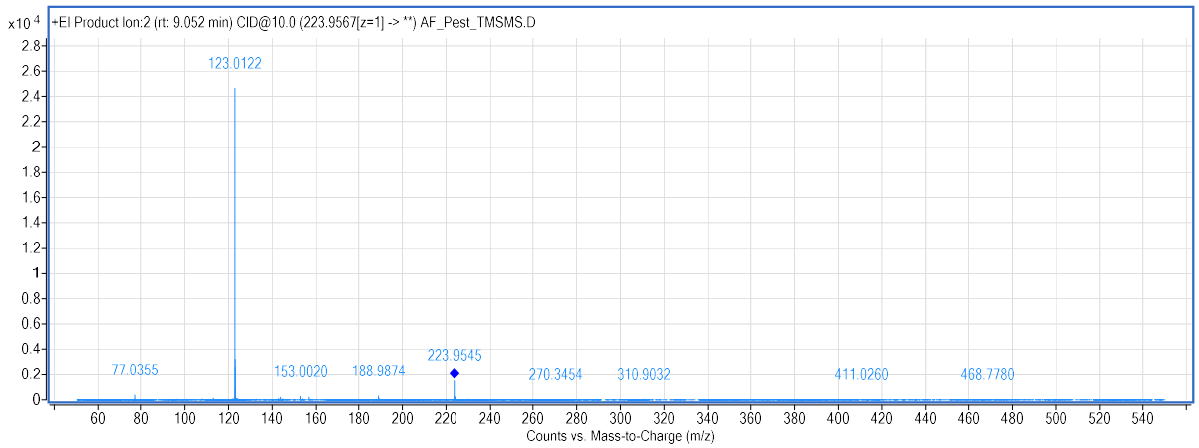
Şekil 133. Dichlofluanid standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi.



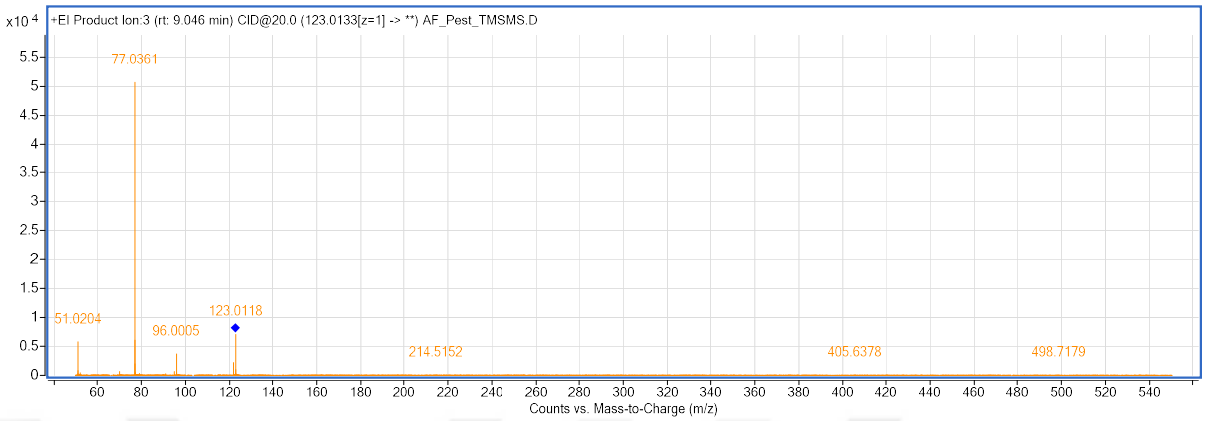
Şekil 134. Dichlofluanid standartına ait GC/Q-TOF spektrumu.



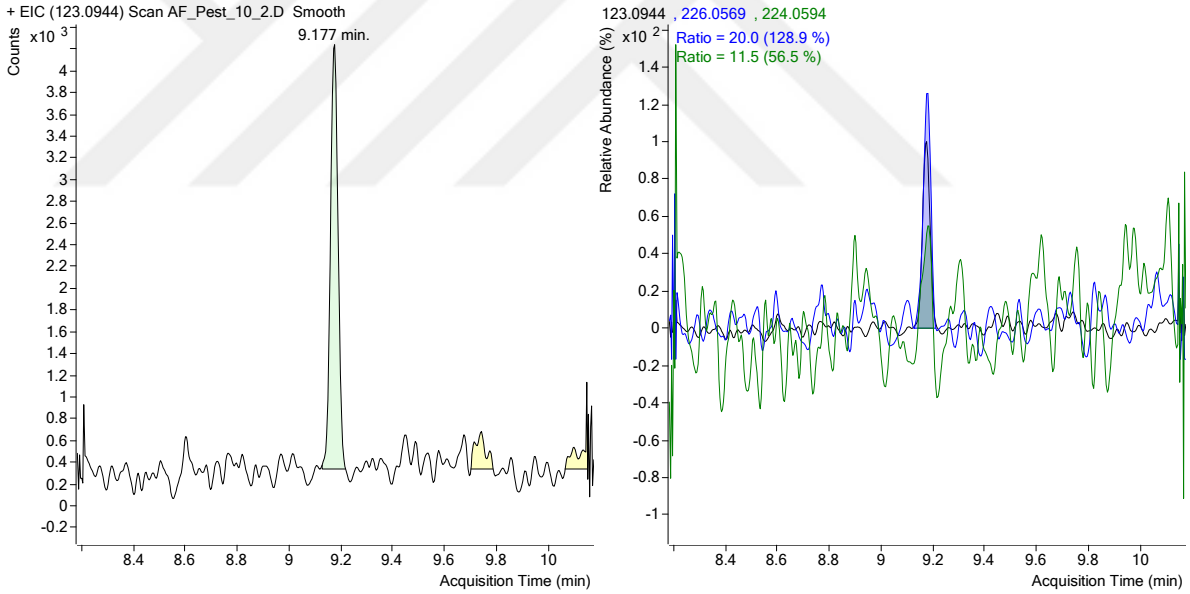
Şekil 135. Dichlofluanid standartına ait GC/Q-TOF Nist/Willey 2010 kütüphane karşılaştırma sonucu.



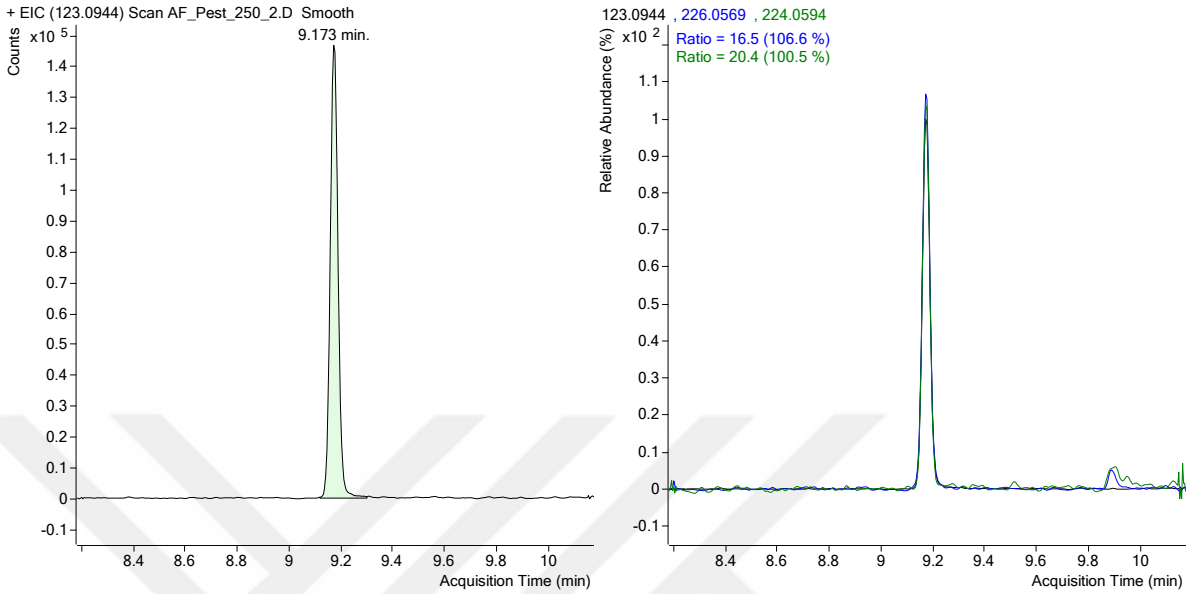
Şekil 136. Dichlofluanid 223.9567 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS spektrumu.



Şekil 137. Dichlofluanid 123.0133 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS spektrumu.

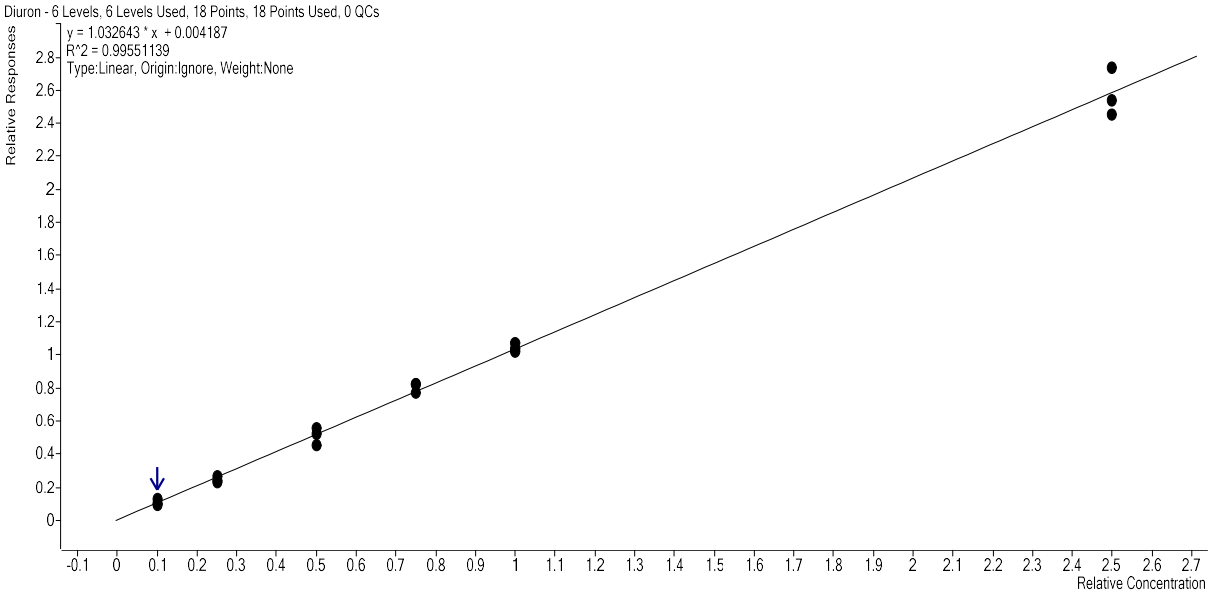


Şekil 138. Dichlofluanid standartına (10 ppb) ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.

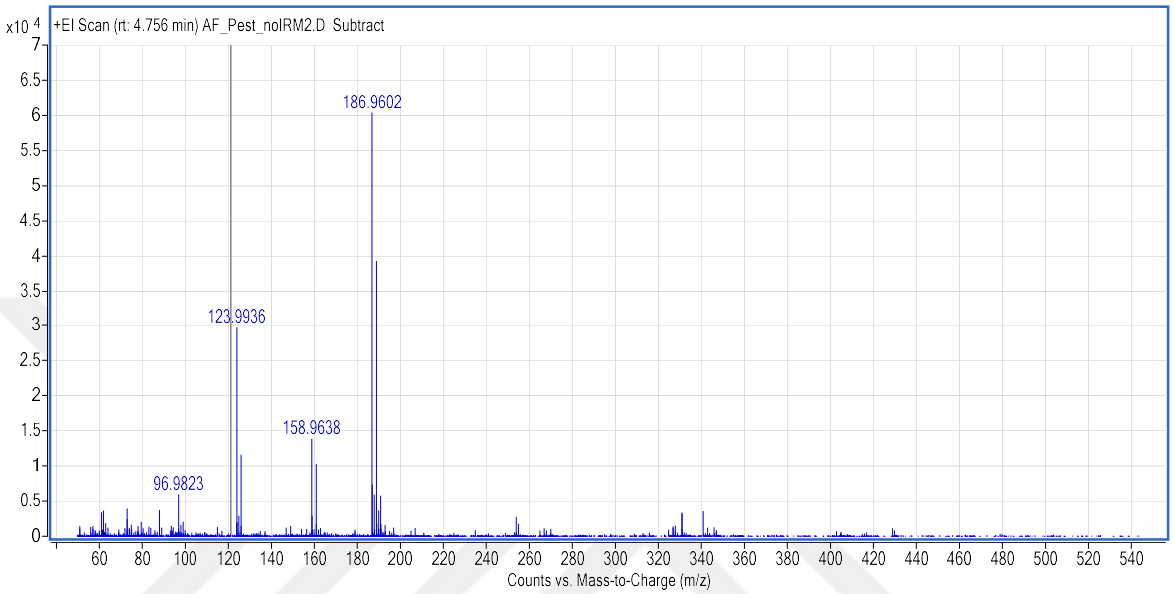


Şekil 139. Dichlofluanid standartına (250 ppb) ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.

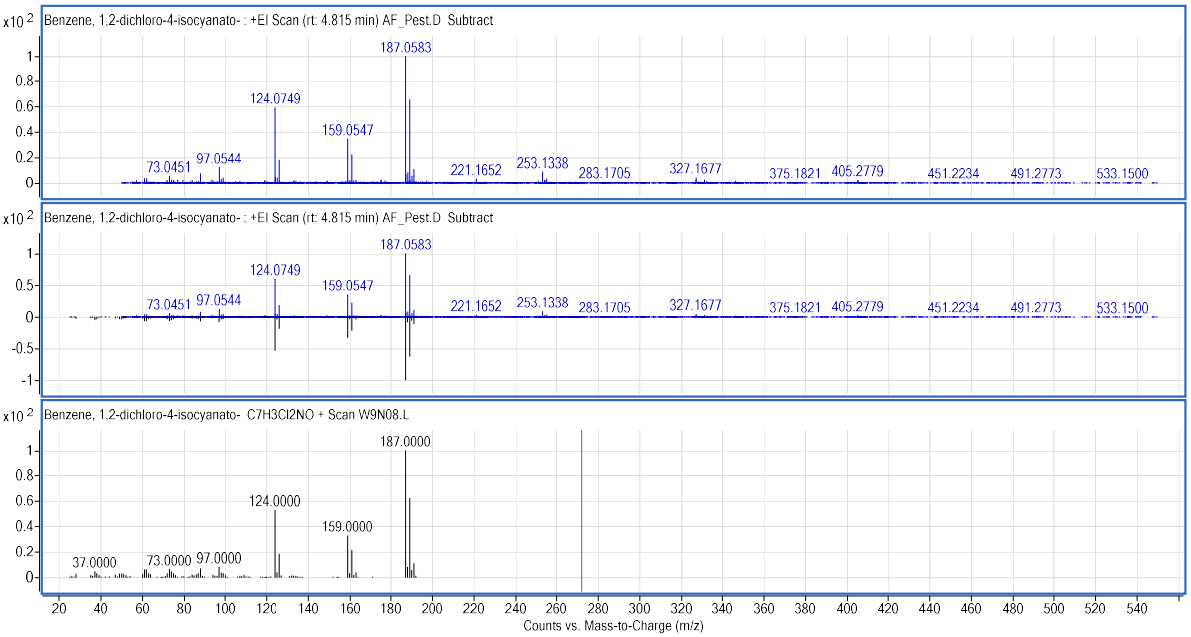
Diuron



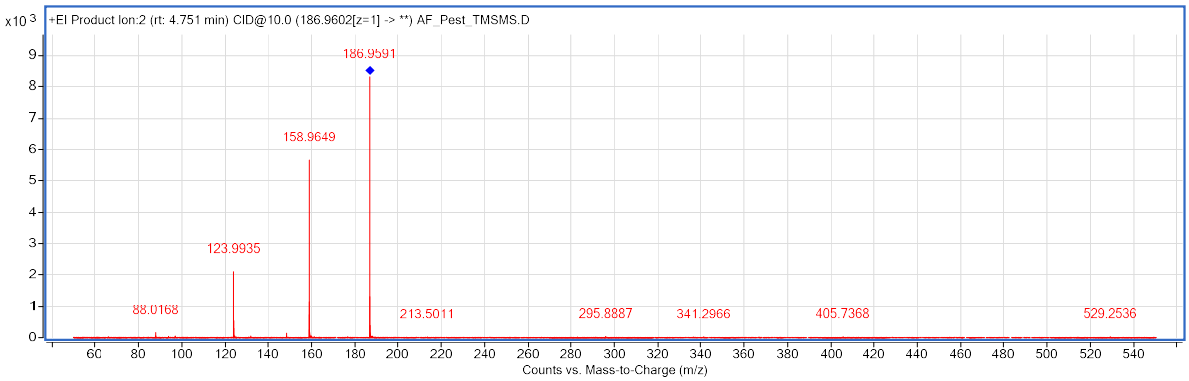
Şekil 140. Diuron standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi.



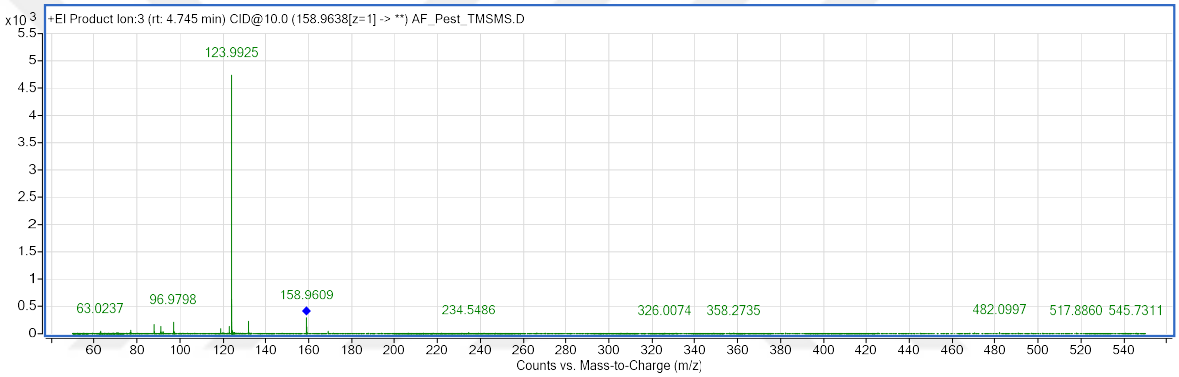
Şekil 141. Diuron standartına ait GC/Q-TOF spektrumu.



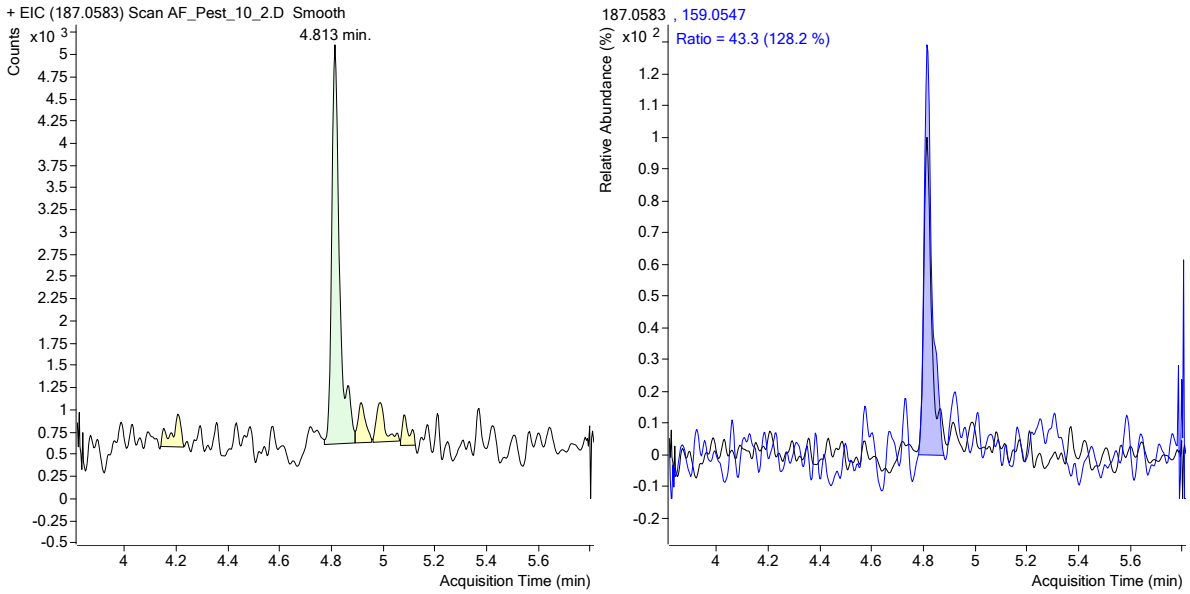
Şekil 142. Diuron standartına ait GC/Q-TOF Nist/Willey 2010 kütüphane karşılaştırma sonucu.



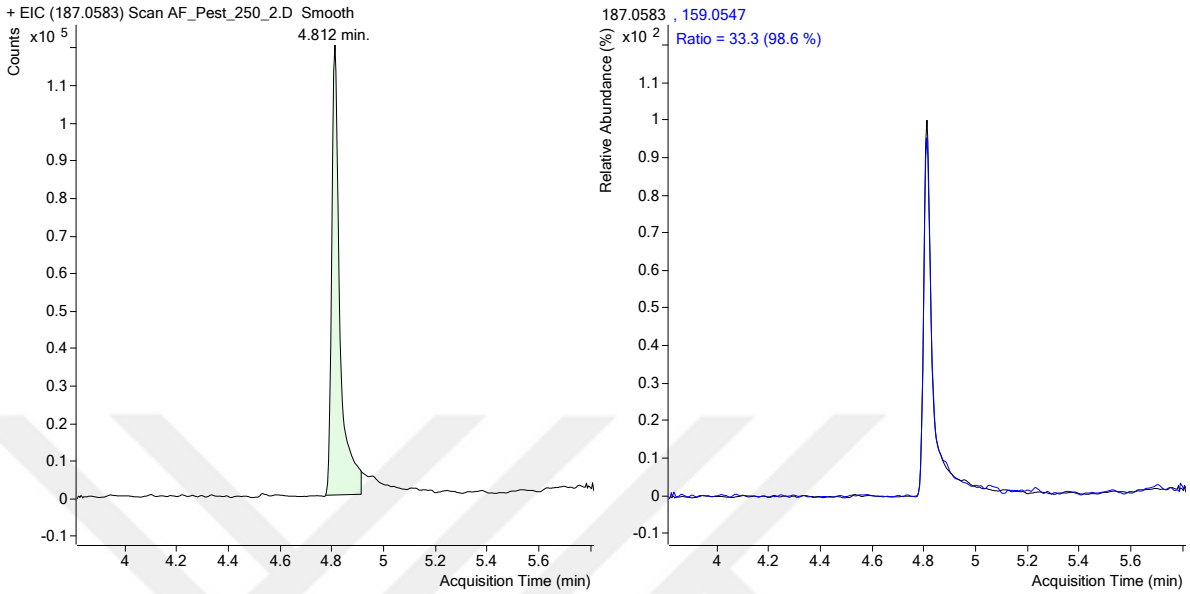
Şekil 143. Diuron standartına ait 186.9602 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS spektrumu.



Şekil 144. Diuron standartına ait 158.9638 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS spektrumu.

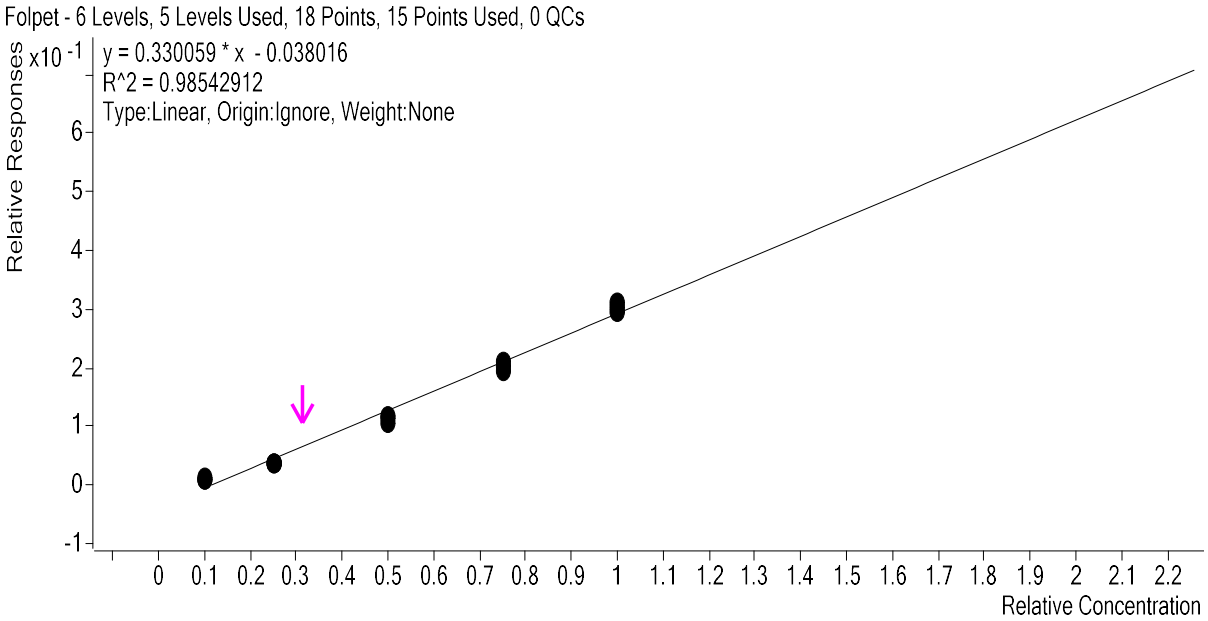


Şekil 145. Diuron standartına (10 ppb) ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.

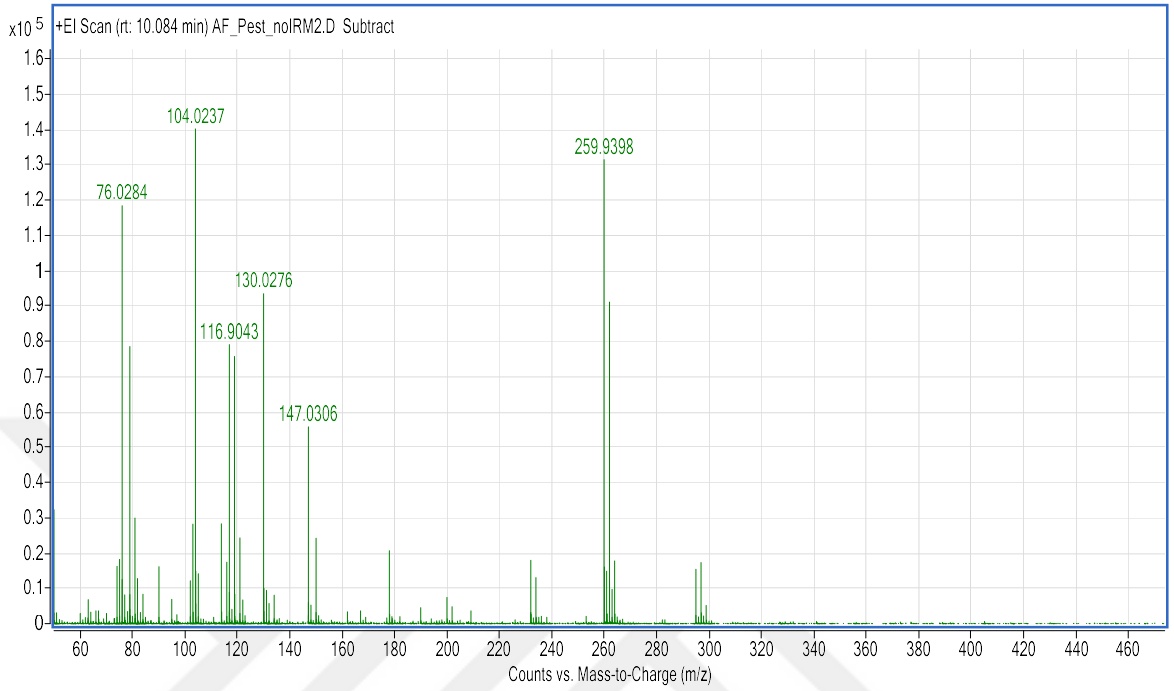


Şekil 146. Diuron standartına (250 ppb) ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.

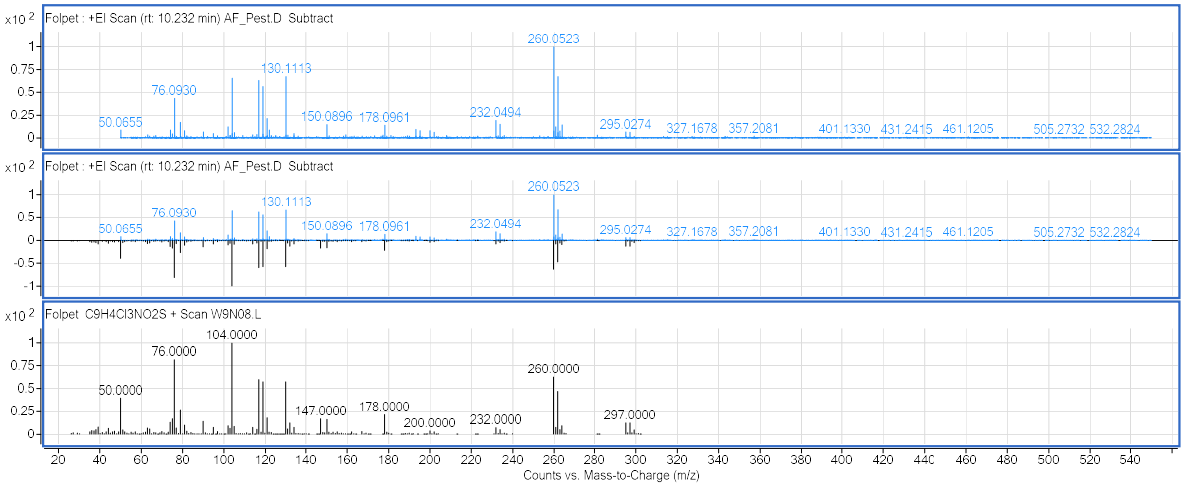
Folpet



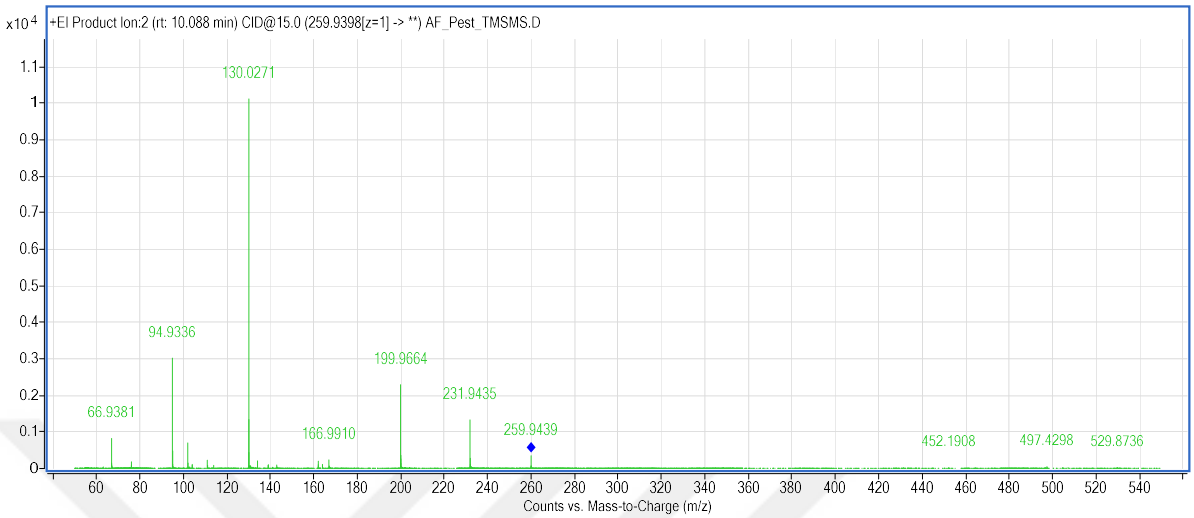
Şekil 147. Folpet standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi.



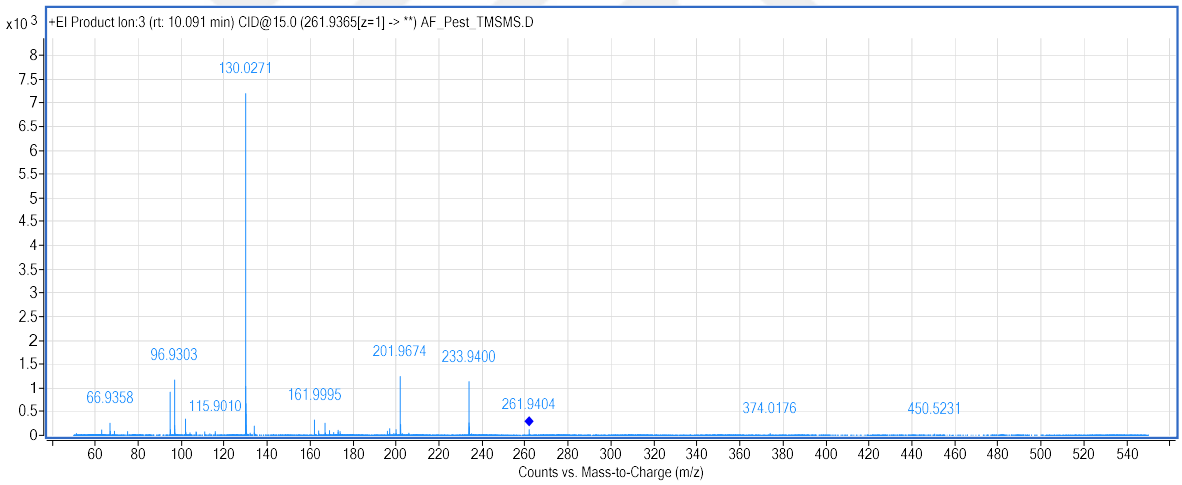
Şekil 148. Folpet standartına ait GC/Q-TOF spektrumu.



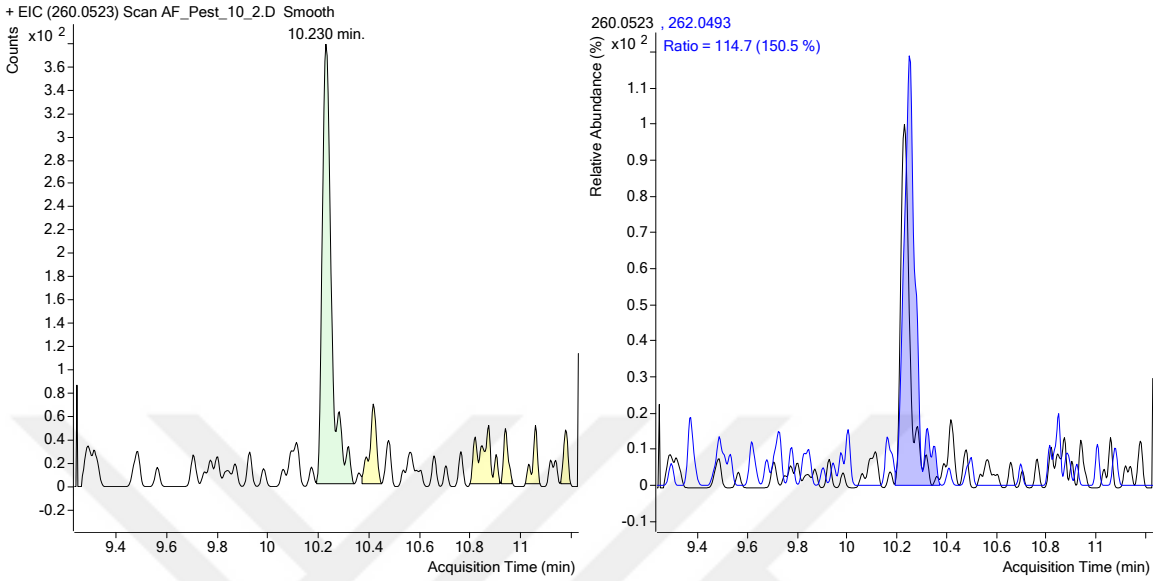
Şekil 149. Folpet standartına ait GC/Q-TOF Nist/Willey 2010 kütüphane karşılaştırma sonucu.



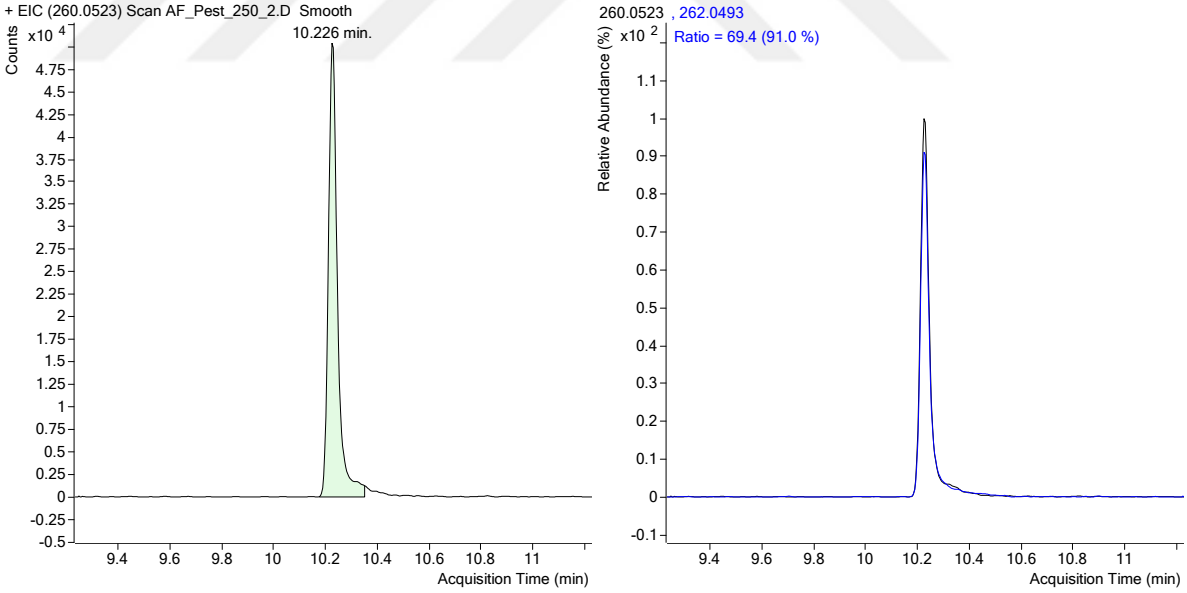
Şekil 150. Folpet standartına ait 259.9398 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS spektrumu.



Şekil 151. Folpet standartına ait 261.9365 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS spektrumu.

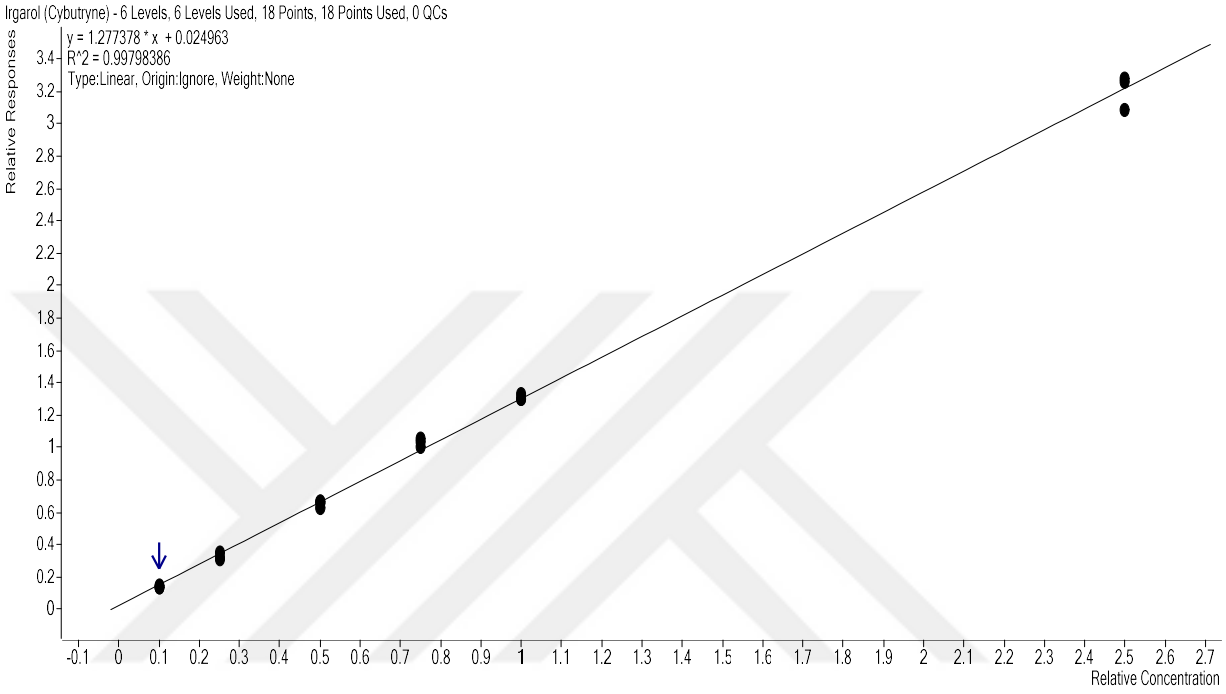


Şekil 152. Folpet standartına (10 ppb) ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.

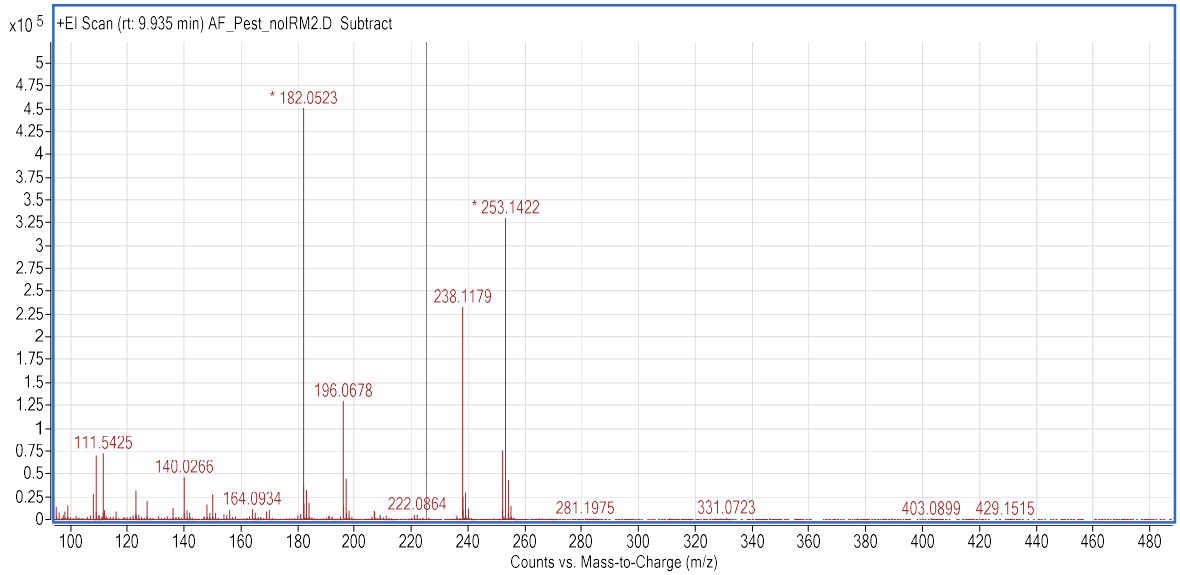


Şekil 153. Folpet standartına (250 ppb) ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.

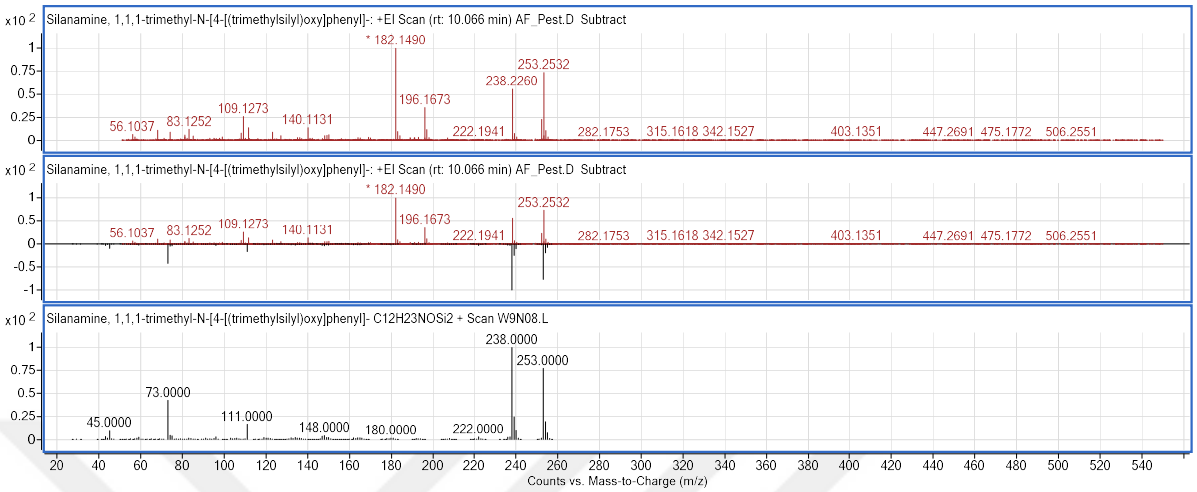
Irgarol



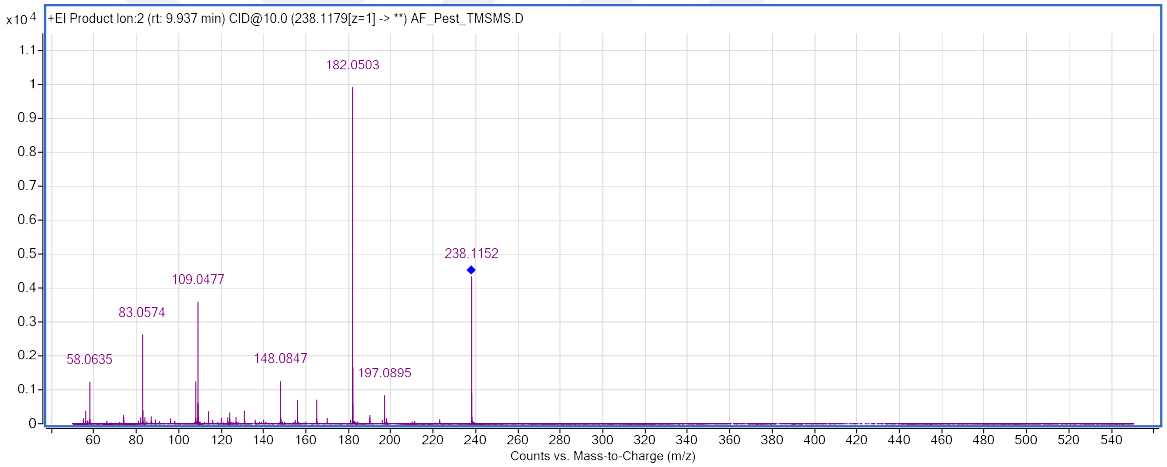
Şekil 154. Irgarol standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi.



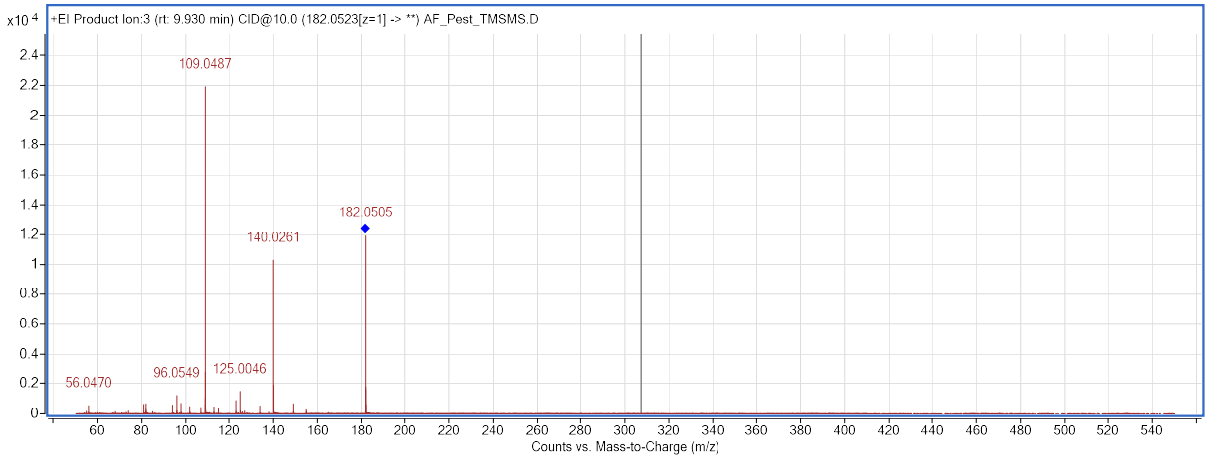
Şekil 155. Irgarol standartına ait GC/Q-TOF spektrumu.



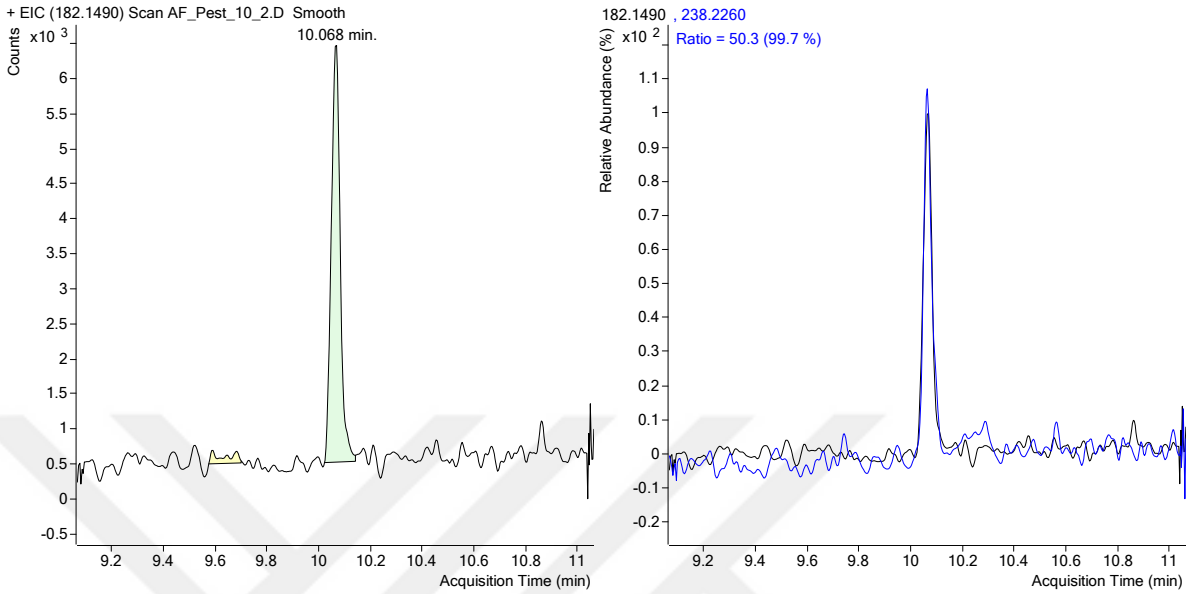
Şekil 156. Irgarol standartına ait GC/Q-TOF Nist/Willey 2010 kütüphane karşılaştırma sonucu.



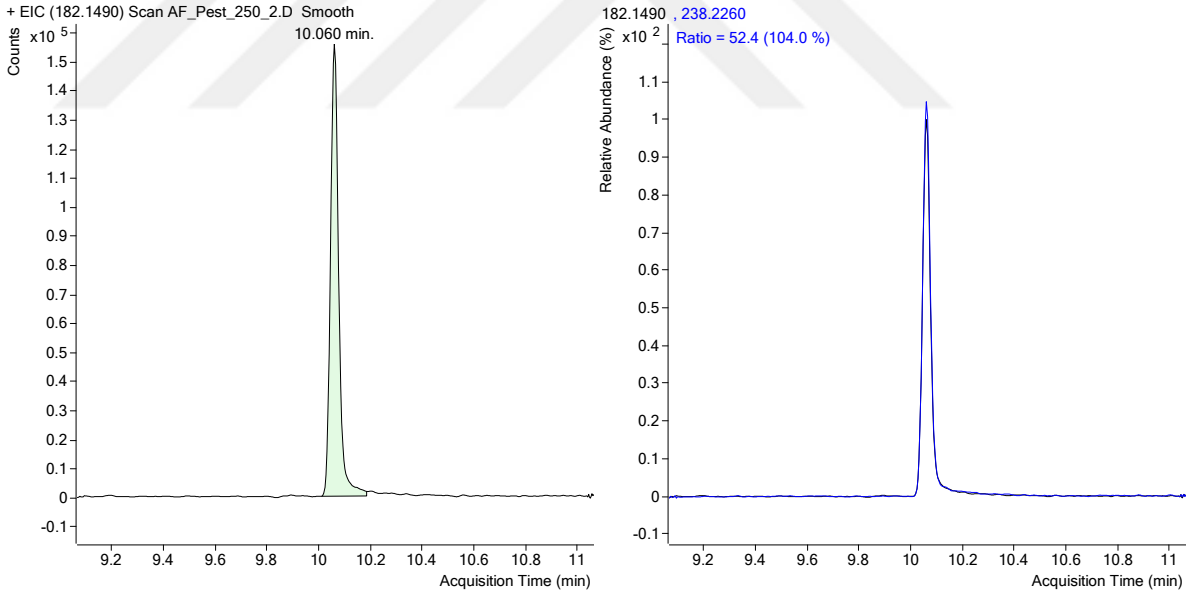
Şekil 157. Irgarol standartına ait 238.1179 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS spektrumu.



Şekil 158. Irgarol standartına ait 182.0523 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS spektrumu.

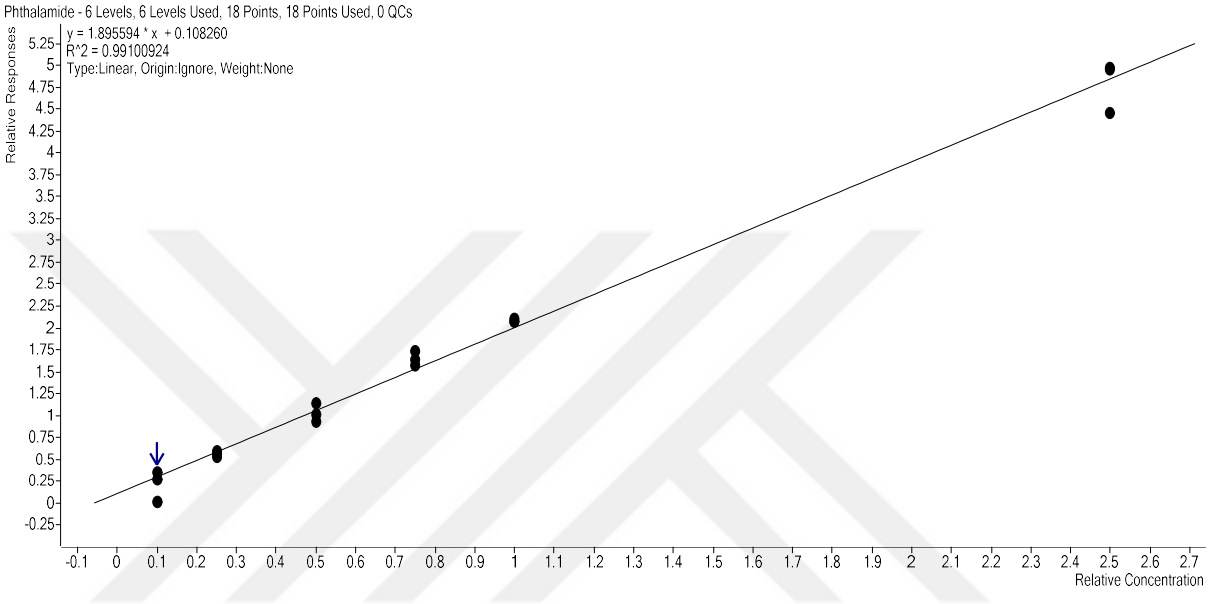


Şekil 159. Irgarol standartına (10 ppb) ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.

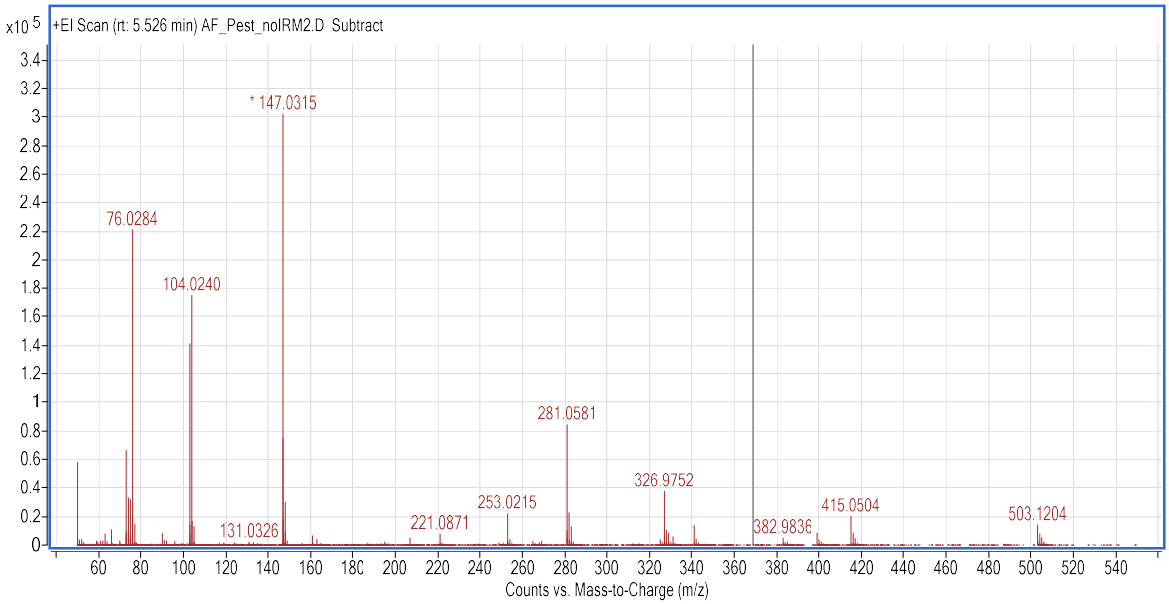


Şekil 160. Irgarol standartına (250 ppb) ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.

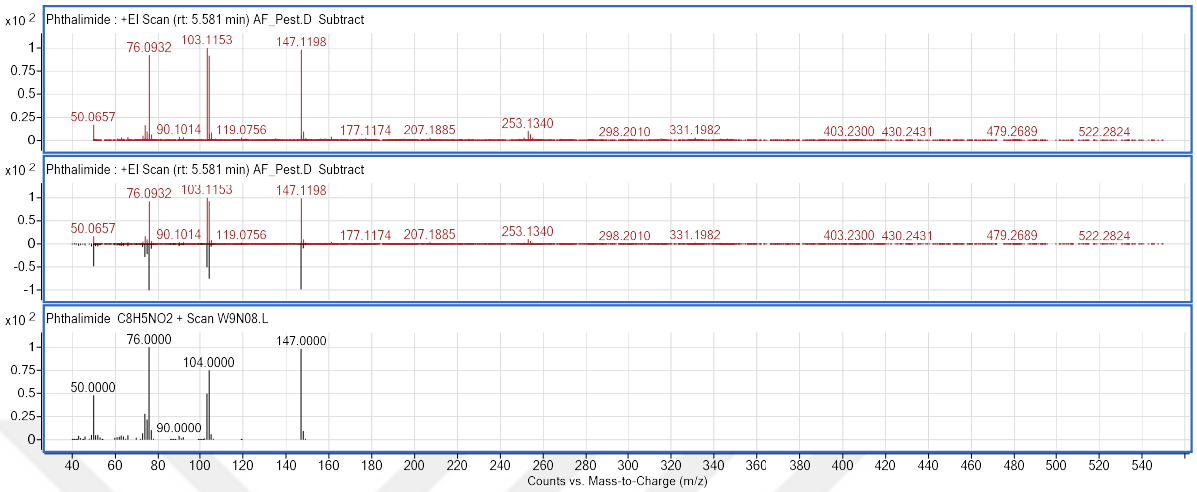
Phthalamide



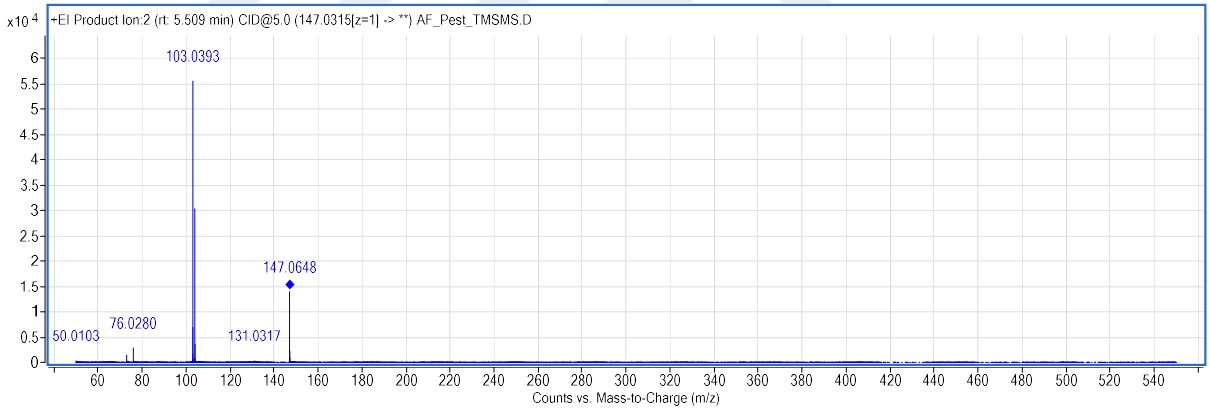
Şekil 161. Phthalamide standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi.



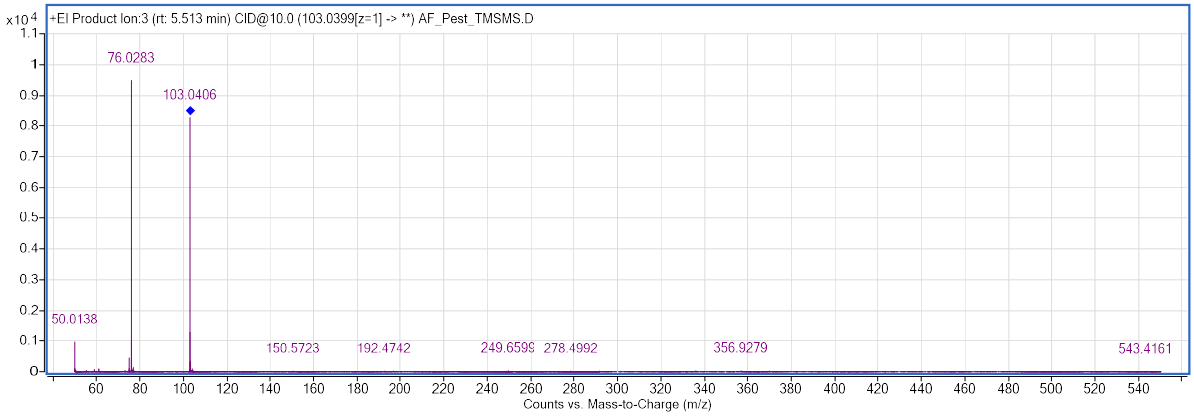
Şekil 162. Phthalamide standartına ait GC/Q-TOF spektrumu.



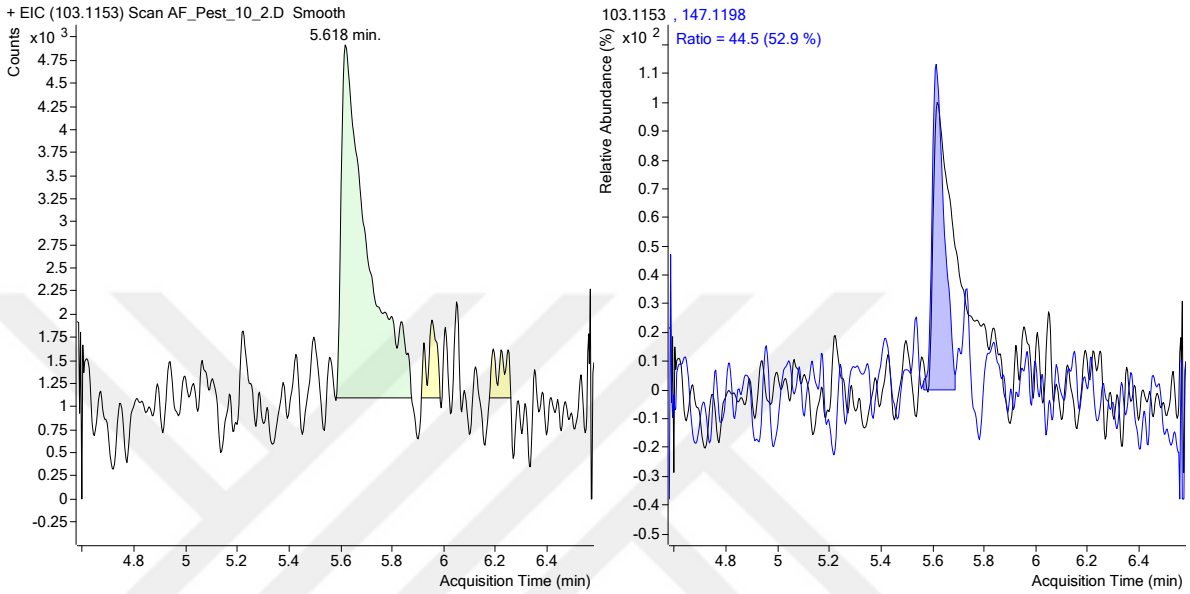
Şekil 163. Phthalamide standartına ait GC/Q-TOF Nist/Willey 2010 kütüphane karşılaştırma sonucu.



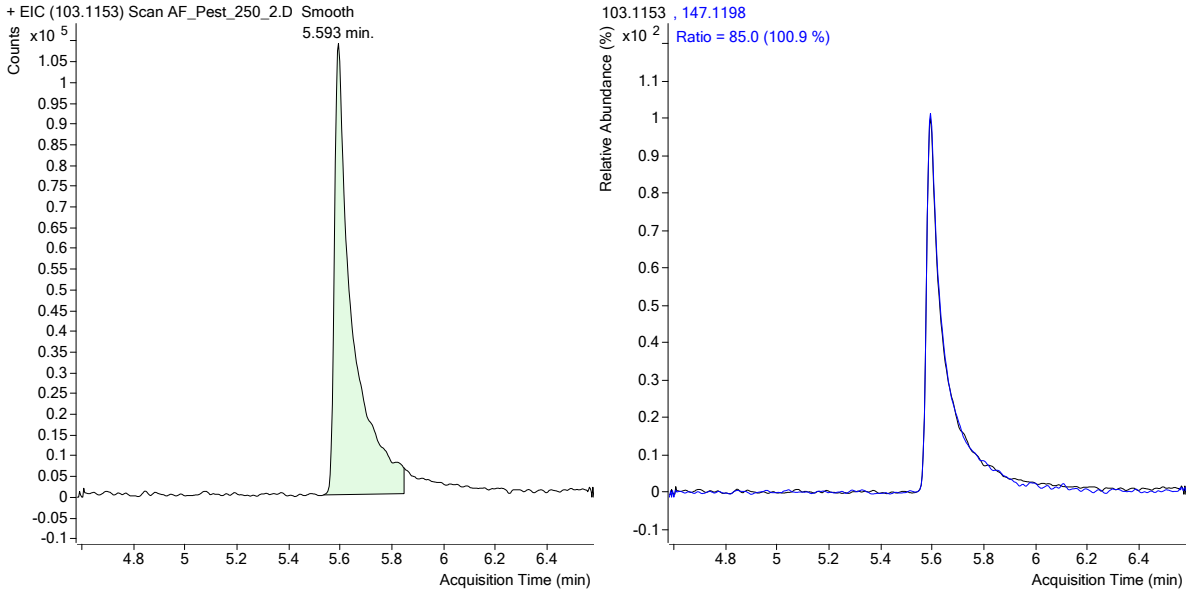
Şekil 164. Phthalamide standartına ait 147.0315 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS spektrumu.



Şekil 165. Phthalamide standartına ait 103.0399 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS spektrumu.

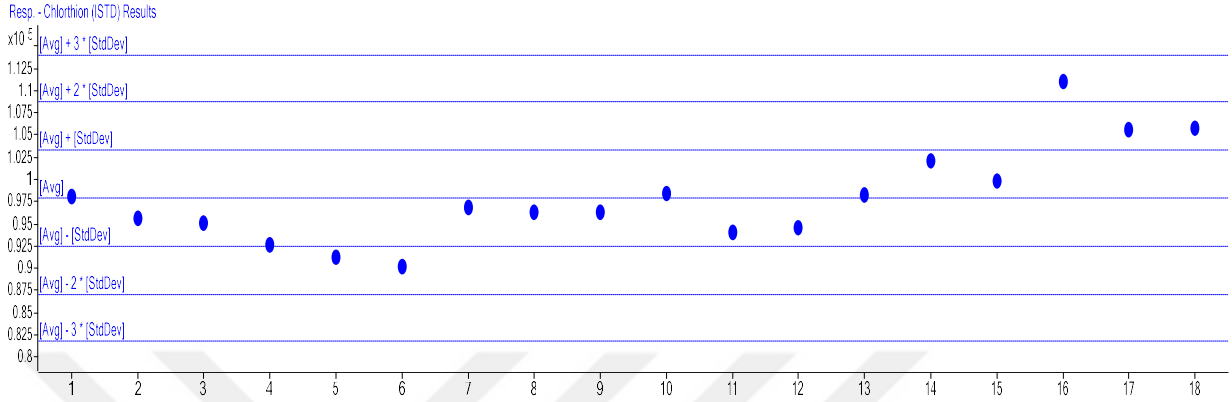


Şekil 166. Phthalamide standartına (10 ppb) ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.

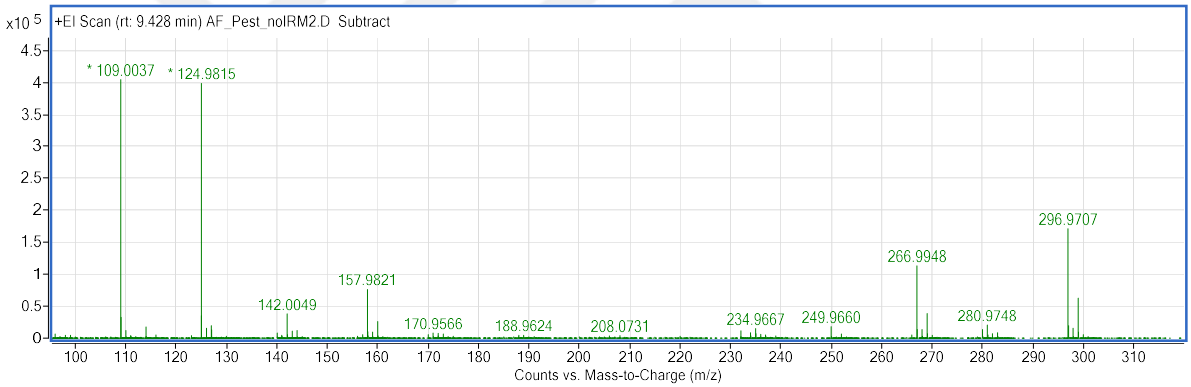


Şekil 167. Phthalamide standartına (250 ppb) ait Precursor ve Product Iyon dağılımı.

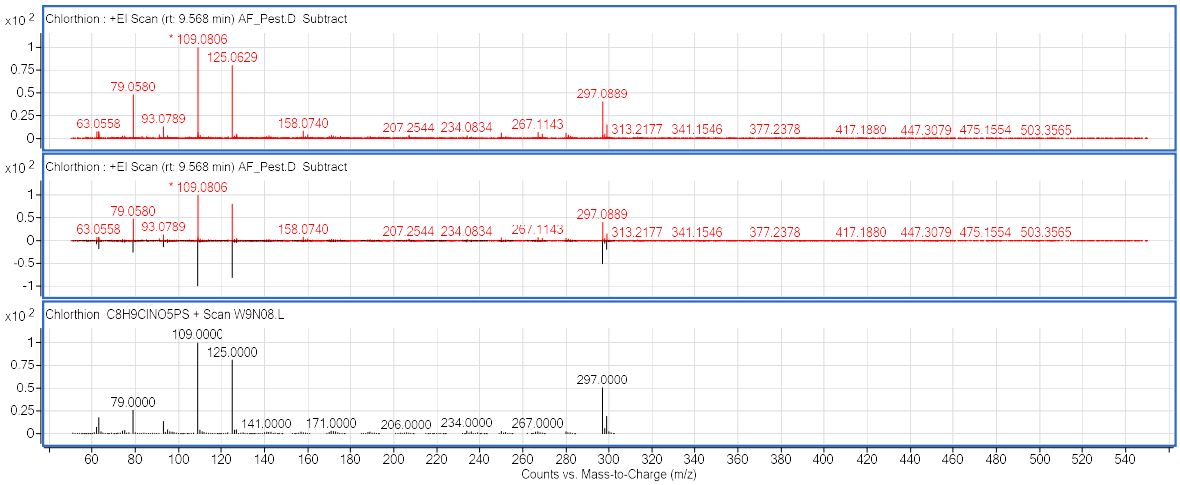
Chlorthion



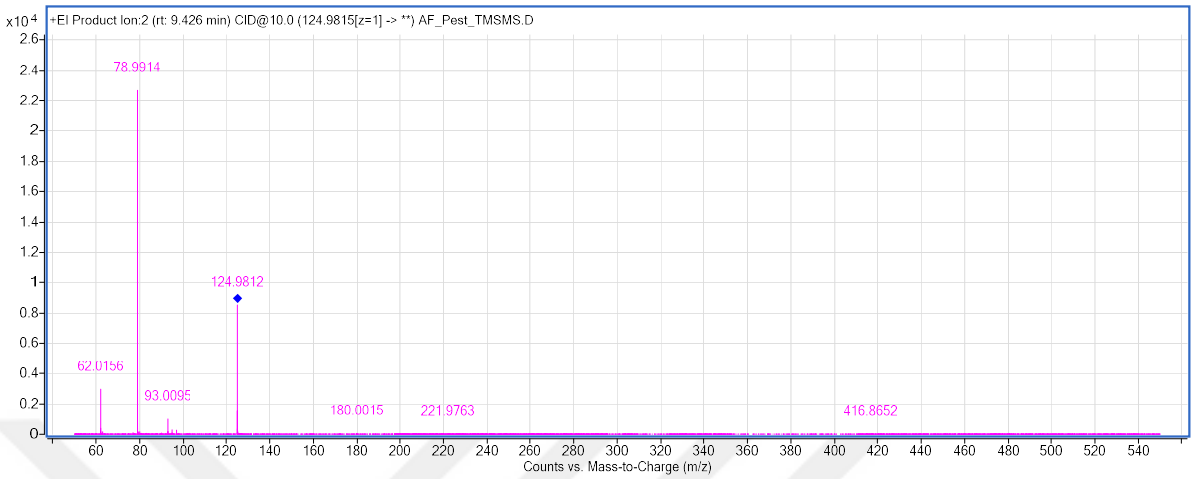
Şekil 168. Chlorthion (ISTD) Response 3σ dağılımı.



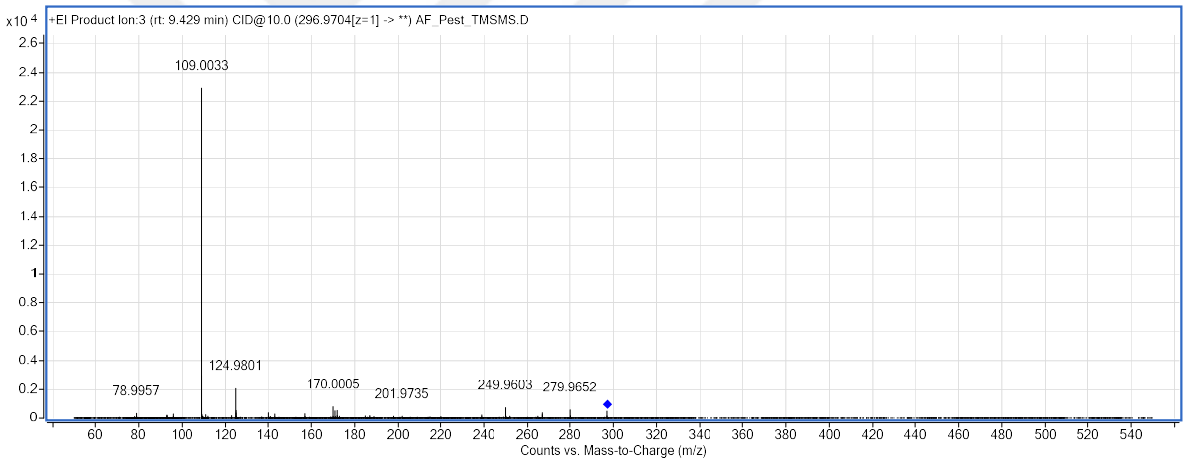
Şekil 169. Chlorthion standartına ait GC/Q-TOF spektrumu.



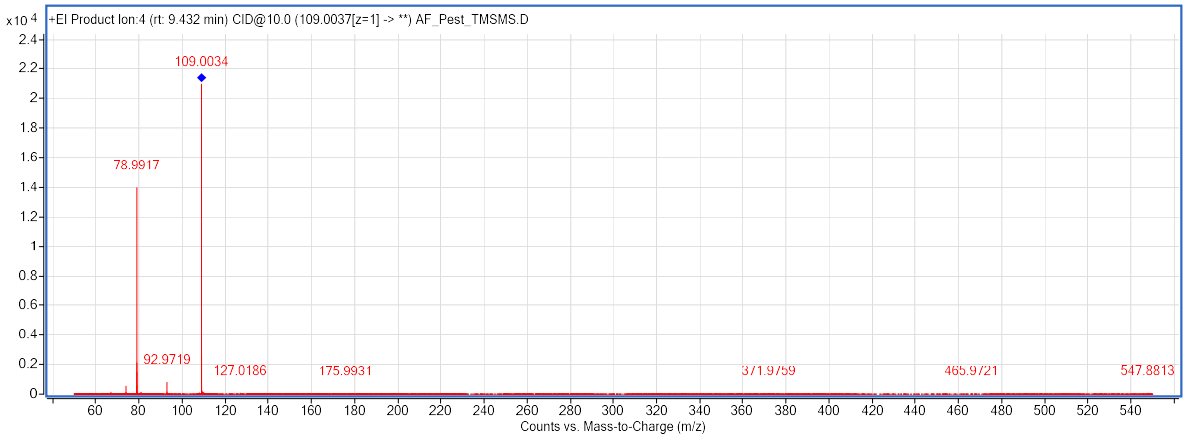
Şekil 170. Chlorthion standartına ait GC/Q-TOF Nist/Willey 2010 kütüphane karşılaştırma sonucu.



Şekil 171. Chlorthion standartına ait 124.9815 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS spektrumu.



Şekil 172. Chlorthion standartına ait 296.9704 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS spektrumu.



Şekil 173. Chlorthion standartına ait 109.0037 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS spektrumu.

2.19. Antifouling Organokalaylı Bileşiklerin GC/Q-TOF Sistemindeki Metot Parametreleri:

GC/MSMS için hazırlanan standartlar aynı konsantrasyonlarda GC /Q-TOF sistemine enjekte edilmiştir. Kullanılan gerçek/hesaplanan (accurate/measured) ve sistemde görünen kütleler Tablo 22 de verilmiştir. Standartlar tarama modunda (scan mod) verilmiş, kütle ve sürüklenme zamanları (R.t.) belirlendikten sonra spektrum toplama parametreleri optimize edilmiştir. Sistem Targeted MS/MS modunda segmentli olacak şekilde enjeksiyonlar yapılmıştır. Spektrum toplama hızı 100 ms/spektrum, kütle aralığı (mass range) 50 – 550, Delta R.T. ise 0.5 dk. , Kuadrupol çözünürlüğü (Quadrupole resolution Medium) (1.2 amu) olarak girilmiştir. GC/Q-TOF sistemi 4Ghz yüksek çözünürlük (High resolution) modda yaklaşık > 13.500 çözünürlükte çalıştırılmıştır. GC sisteminde kullanılan metot parametreleri ise; Inlet (MMI) 300 °C, Mode Split 20:1, enjeksiyon hacmi 5 µl, kolon HP5MS (30m x 0.25 mm x 0.25 µm), akış 1.7 ml/dk. (15.198 psi), fırın programı 60 °C (2dk.) 8 °C /dk. ile 270 °C (0 dk.) 15 °C /dk. artış ile 300 °C (1 dk.), toplam analiz süresi 28 dakikadır. Çarpışma hücresi (Collision cell ; CC) He akışı 2.35 ml/dk., N_2 akışı 1.5 ml/dk.; Auxilary MS sıcaklığı 300 °C dir.

Tablo 22. GC/Q-TOF sisteminde organokalaylı bileşiklerin iyonları, kütle doğrulukları (Mass Accuracy), korelasyon ve LOD değerleri.

Bileşik	R.t.	Molekül Formulü	Precursor Ion (Teorik)	Error (Da-/ ppm)	CE	Product Ion (Teorik)	Error (Da /-ppm)	Neutral Loss	Error (Da-/ ppm)	r^2	SN / LOD (ng/ml)
MBT	9.714	$C_8H_{19}Sn^+$	235.0547 (235.0503)	0.0044 / 18.71	10	178.9885 (178.9879)	0.0006 / 3.35	C_4H_8 56.0662 (56.0624)	0.0038 / 67.78	0.99083	958.8 / 0.0312
					10	150.9569 (150.9567)	0.0002 / 1.32	C_6H_{12} 84.0978 (84.0936)	0.0042 / 49.94		
		$C_4H_{11}Sn^+$	178.9893 (178.9879)	0.0014 / 7.82	10	122.9243 (122.9255)	- 0.0012 / - 9.76	C_4H_8 56.0650 (56.0624)	0.0026 / 46.37		17988.6 / 0.0016
		$C_2H_7Sn^+$	150.9557 (150.9567)	- 0.0010 / - 6.62	5	122.9238 (122.9255)	- 0.0017 / - 13.82	C_2H_4 28.0319 (28.0312)	0.0007 / 24.97		1393.4 / 0.0215
TProT	10.861	$C_9H_{21}Sn^+$	249.0714 (249.0659)	0.0055 / 22.08	15	122.9247 (122.9255)	- 0.0008 / 6.51	C_9H_{18} 126.1467 (126.1404)	0.0063 / 49.94	RSD = 6.550 (n=18)	
					10	164.9726 (164.9723)	0.0003 / 1.82	C_6H_{12} 84.0988 (84.0936)	0.0052 / 61.83		
		$C_8H_{19}Sn^+$	235.0545 (235.0503)	0.0042 / 17.86	5	193.0044 (193.0035)	0.0009 / 4.66	C_3H_6 42.0501 (42.0468)	0.0033 / 78.48		
					10	150.9566 (150.9567)	- 0.0001 / - 0.66	C_6H_{12} 84.0979 (84.0936)	0.0043 / 51.13		
		$C_5H_{13}Sn^+$	193.0059 (193.0035)	0.0024 / 12.43	10	122.9246 (122.9255)	- 0.0009 / - 7.32	C_5H_{10} 70.0813 (70.0780)	0.0033 / 47.09		
DBT	12.447	$C_{10}H_{23}Sn^+$	263.0877 (263.0815)	0.0062 / 23.56	25	122.9236 (122.9255)	- 0.0019 / - 15.45	$C_{10}H_{20}$ 140.1641 (140.1560)	0.0081 / 57.79	0.99342	49.1 / 0.6109
					25	150.9544 (150.9567)	- 0.0023 / - 15.23	C_8H_{16} 112.1333 (112.1248)	0.0085 / 75.81		
		$C_2H_7Sn^+$	150.9560 (150.9567)	- 0.0007 / - 4.63	5	122.9235 (122.9255)	- 0.0020 / - 16.27	C_2H_4 28.0325 (28.0312)	0.0013 / 46.37		3141.9 / 0.0095
		$C_4H_{11}Sn^+$	178.9888 (178.9879)	0.0009 / 5.02	20	122.9234 (122.9255)	- 0.0021 / - 17.08	C_4H_8 56.0654 (56.0624)	0.0030 / 53.51		4891.6 / 0.0061

Tablo 22. Devamı

MPhT	13.983	$C_{10}H_{15}Sn^+$	255.0229 (255.0191)	0.0038 / 14.90	10	226.9934 (226.9879)	0.0055 / 24.23	C_2H_4 28.0295 (28.0312)	- 0.0017 / - 60.64	0.98149	
					10	198.9596 (198.9567)	0.0029 / 14.57	C_4H_8 56.0633 (56.0624)	0.0009 / 16.05		
		$C_6H_7Sn^+$	198.9578 (198.9567)	0.0011 / 5.52	15	120.9074 (120.9100)	- 0.0026 / - 21.50	C_6H_6 78.0504 (78.0468)	0.0036 / 46.12		1352.7 / 0.0221
		$C_8H_{11}Sn^+$	226.9901 (226.9879)	0.0022 / 9.69	5	198.9615 (198.9567)	0.0048 / 24.12	C_2H_4 28.0264 (28.0312)	- 0.0048 / - 171.23		
TBT	14.792	$C_{12}H_{27}Sn^+$	291.1200 (291.1127)	0.0073 / 25.07	10	178.9890 (178.9879)	0.0011 / 6.14	C_8H_{16} 112.1310 (112.1248)	0.0062 / 55.29	0.991353	2256.0 / 0.0132
		$C_{10}H_{23}Sn^+$	263.0870 (263.0815)	0.0055 / 20.91	15	150.9567 (150.9567)	0.0000 / 0	C_8H_{16} 112.1303 (112.1248)	0.0055 / 49.05		423977.5 / 0.0007
					15	122.9215 (122.9255)	- 0.0040 / - 32.54	$C_{10}H_{20}$ 140.1655 (140.1560)	0.0095 / 67.78		
TeBT	16.799	$C_{12}H_{27}Sn^+$	291.1208 (291.1127)	0.0081 / 27.82	15	122.9236 (122.9255)	- 0.0019 / - 15.45	$C_{12}H_{24}$ 168.1972 (168.1872)	0.0100 / 59.45	RSD = 3.071 (n=18)	
					15	178.9881 (178.9879)	0.0002 / 1.12	C_8H_{16} 112.1327 (112.1248)	0.0079 / 70.45		
		$C_8H_{19}Sn^+$	235.0554 (235.0503)	0.0051 / 21.69	15	122.9240 (122.9255)	- 0.0015 / - 12.20	C_8H_{16} 112.1314 (112.1248)	0.0066 / 58.86		
					15	178.9885 (178.9881)	0.0004 / 2.23	C_4H_8 56.0669 (56.0624)	0.0045 / 80.27		
		$C_4H_{11}Sn^+$	178.9893 (178.9879)	0.0014 / 7.82	10	122.9237 (122.9255)	- 0.0018 / - 14.64	C_4H_8 56.0656 (56.0624)	0.0032 / 57.07		

Tablo 22. Devamı

DPhT	19.997	$C_{14}H_{15}Sn^+$	303.0279 (303.0191)	0.0088 / 29.04	10	274.9943 (274.9879)	0.0064 / 23.27	C_2H_4 28.0336 (28.0312)	0.0024 / 85.61	0.993216	137.2 / 0.2186
		$C_{12}H_{11}Sn^+$	274.9947 (274.9879)	0.0068 / 24.72	15	196.9426 (196.9411)	0.0015 / 7.62	C_6H_6 78.0521 (78.0468)	0.0053 / 67.91		10021.9 / 0.00299
		$C_6H_5Sn^+$	196.9429 (196.9411)	0.0018 / 9.13	20	119.9004 (119.9021)	- 0.0017 / - 14.17	C_6H_5 77.0425 (77.0390)	0.0035 / 45.43		1982.5 / 0.0151
TPhT	24.976	$C_{18}H_{15}Sn^+$	351.0312 (351.0191)	0.0121 / 34.47	20	196.9418 (196.9411)	0.0007 / 3.55	$C_{12}H_{10}$ 154.0894 (154.0780)	0.0114 / 73.99	0.99097	684.4 / 0.0438
					20	119.9001 (119.9021)	- 0.0020 / - 16.68	$C_{18}H_{15}$ 231.1311 (231.1170)	0.0141 / 61.01		
		$C_6H_5Sn^+$	196.9430 (196.9411)	0.0019 / 9.64	15	119.9004 (119.9021)	- 0.0017 / - 14.17	C_6H_5 77.0426 (77.0390)	0.0036 / 46.72		1112.7 / 0.0269

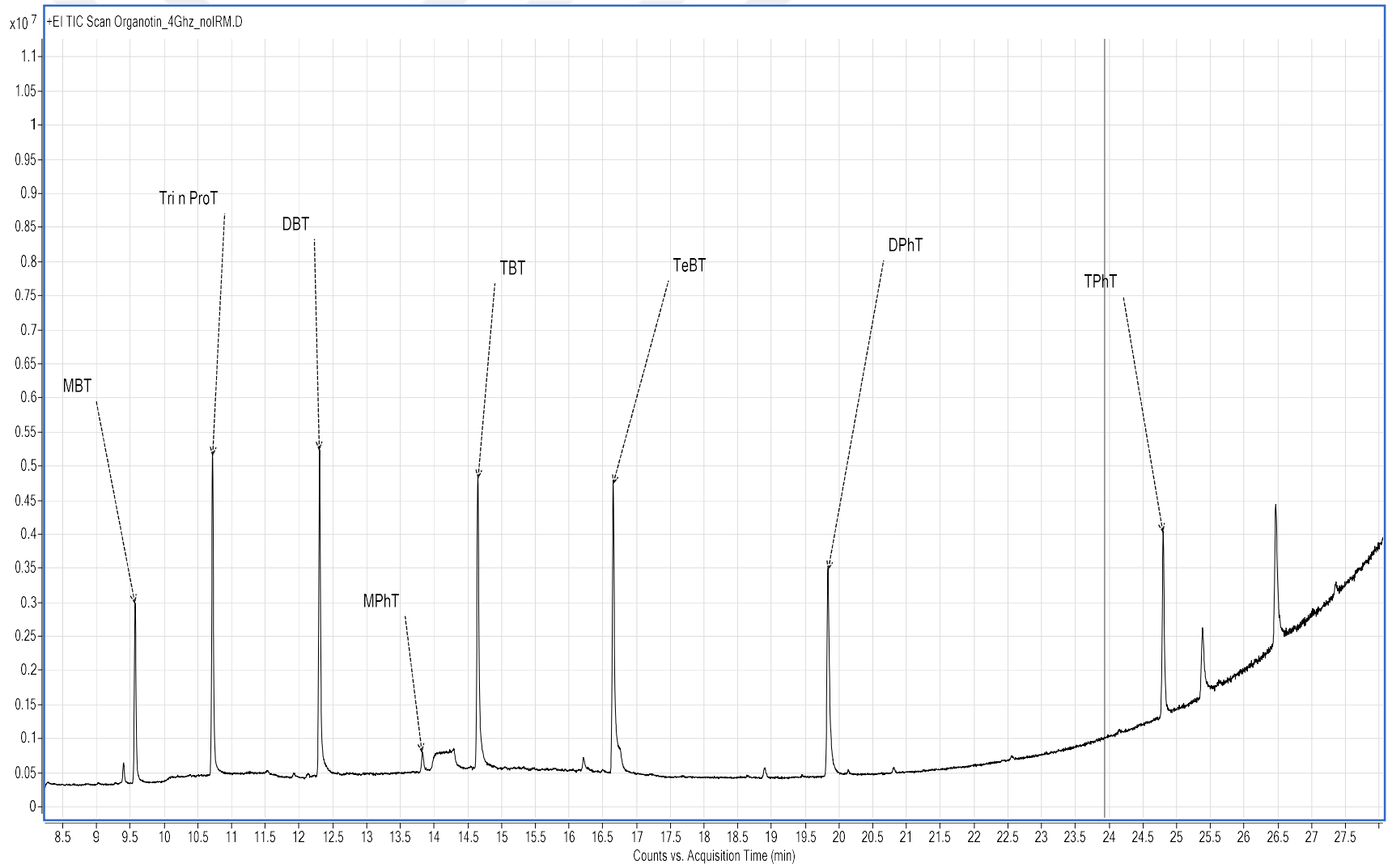
GC/Q-TOF sisteminde tarama (Scan) modda TOF olarak kullanıldığında elde edilen kütle doğruluğu (mass accuracy) sonuçları aşağıdaki tabloda belirtilmiştir (Tablo 23).

Tablo 23. GC/Q-TOF sisteminde tarama (Scan) modda ölçülen kütle doğruluğu (mass accuracy).

Bileşik	Beklenen (expected)	Ölçülen (Measured)	Doğruluk (Accuracy) (Da)	Doğruluk (Accuracy) (ppm)
MBT	235.0503	235.0547	0.0044	18.72
	178.9879	178.9893	0.0014	7.82
	150.9567	150.9557	-0.0010	-6.62
	122.9255	122.9187	-0.0068	-55.32
TProT (ISTD)	249.0659	249.0714	0.0055	22.08
	235.0503	235.0545	0.0042	17.87
	193.0035	193.0059	0.0024	12.44
	164.9723	164.9721	-0.0002	-1.21
	150.9567	150.9561	-0.0006	-3.97
	122.9255	122.9219	-0.0036	-29.29
DBT	263.0815	263.0877	0.0062	23.57
	178.9879	178.9888	0.0009	5.03
	150.9567	150.9560	-0.0007	-4.64
	122.9255	122.9205	-0.0050	-40.68
MPhT	255.0191	255.0229	0.0038	14.90
	226.9879	226.9901	0.0022	9.69
	198.9567	198.9578	0.0011	5.53
	120.9100	120.9073	-0.0027	-22.33
TBT	291.1127	291.1200	0.0073	25.08
	263.0815	263.0870	0.0055	20.91
	178.9879	178.9881	0.0002	1.12
	150.9567	150.9559	-0.0008	-5.30
	122.9255	122.9218	-0.0037	-30.10
TeBT (ISTD)	291.1127	291.1208	0.0081	27.82
	235.0503	235.0554	0.0051	21.70
	178.9879	178.9893	0.0014	7.82
	122.9255	122.9226	-0.0029	-23.59
DPhT	303.0191	303.0279	0.0088	29.04
	274.9879	274.9947	0.0068	24.73
	196.9411	196.9429	0.0018	9.14
TPhT	351.0191	351.0312	0.0121	34.47
	196.9411	196.9430	0.0019	9.65
	119.9021	119.9000	-0.0021	-17.51

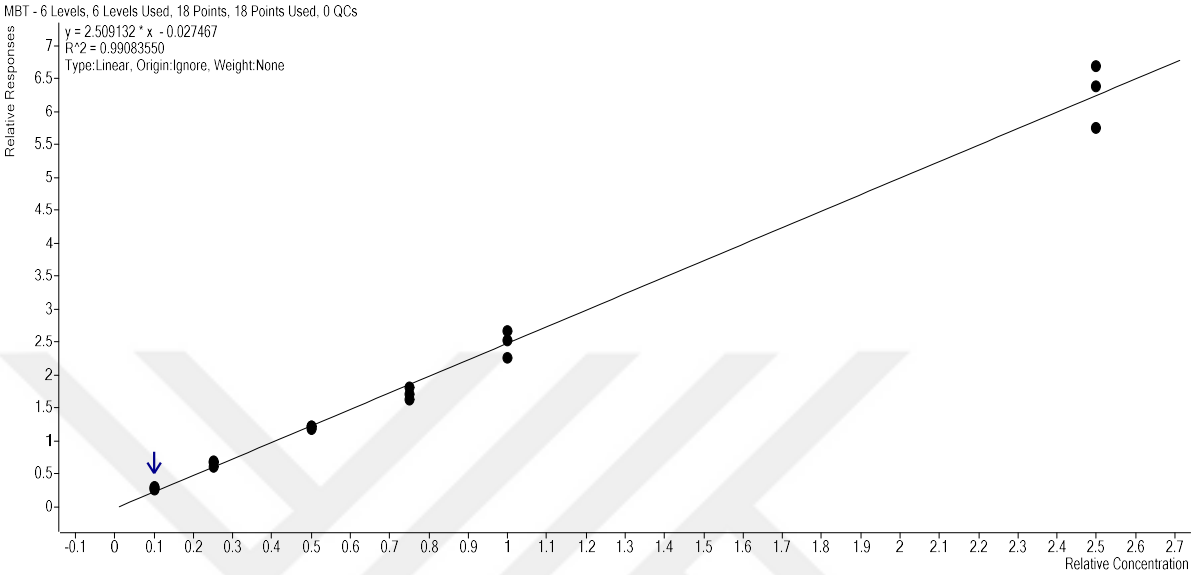
2.20. Antifouling Organokalaylı Bileşiklerin GC/Q-TOF tan Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisi ve Kromatogramları:

10 – 250 ppb (ng/ml) konsantrasyon aralığında 6 noktalı (10-25-50-75-100 ve 250 ppb) hazırlanan standartlar GC/Q-TOF sisteminde 3'er kere okutulmuş ve ortalama değerler alınıp kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Elde edilen sonuçlar kalibrasyon eğrisi üzerinde gösterilmiştir. Standart miksinin genel kromatogramı aşağıda verilmiştir (Şekil 174). Her bir standartın kromatogramı 10 ve 250 ppb (ng/ml) olarak gösterilmiştir (Şekil 175 – 224).

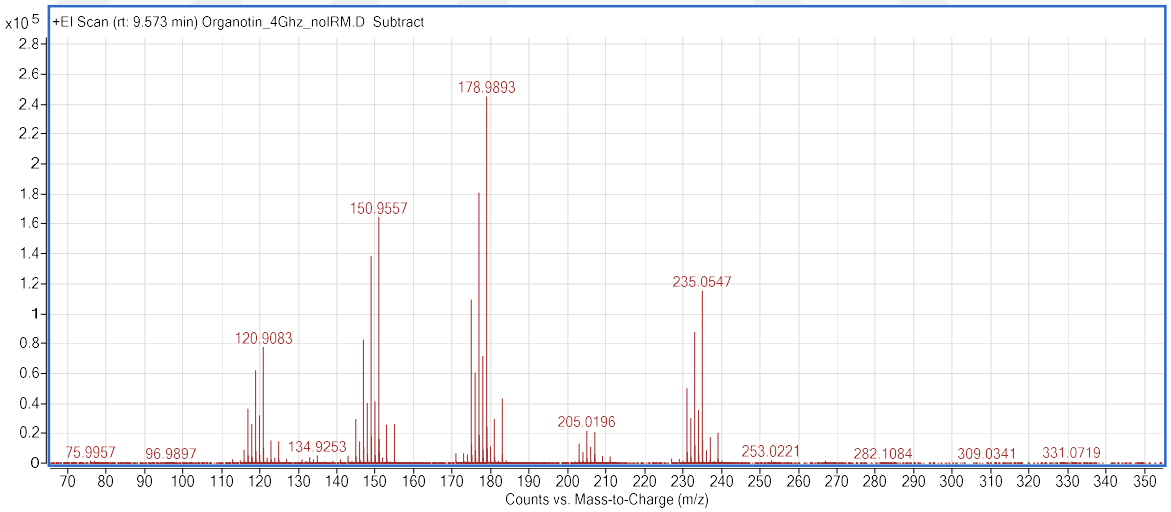


Şekil 174. Organokalaylı Bileşiklerin GC/Q-TOF Kromatogramı.

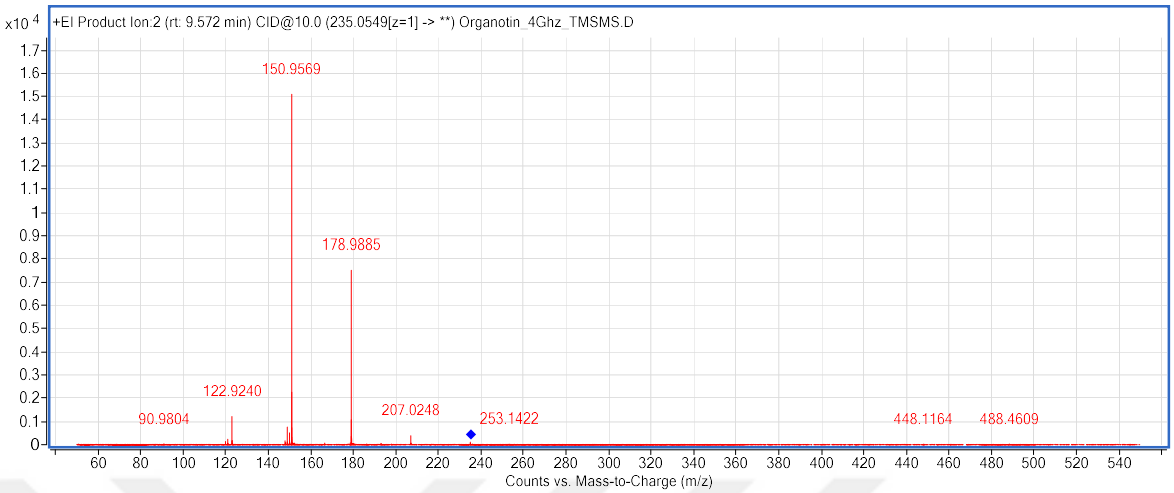
MBT



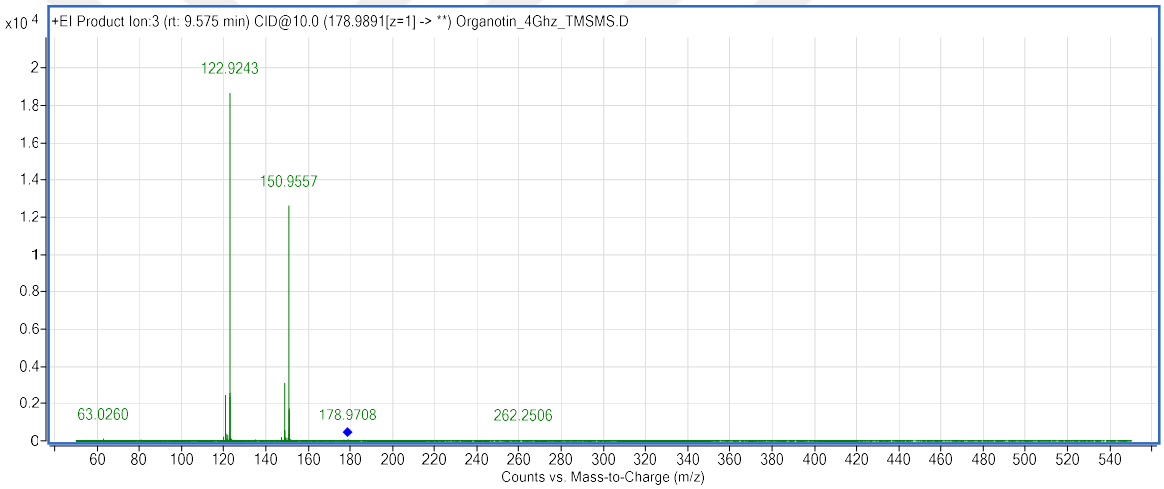
Şekil 175. MBT standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi.



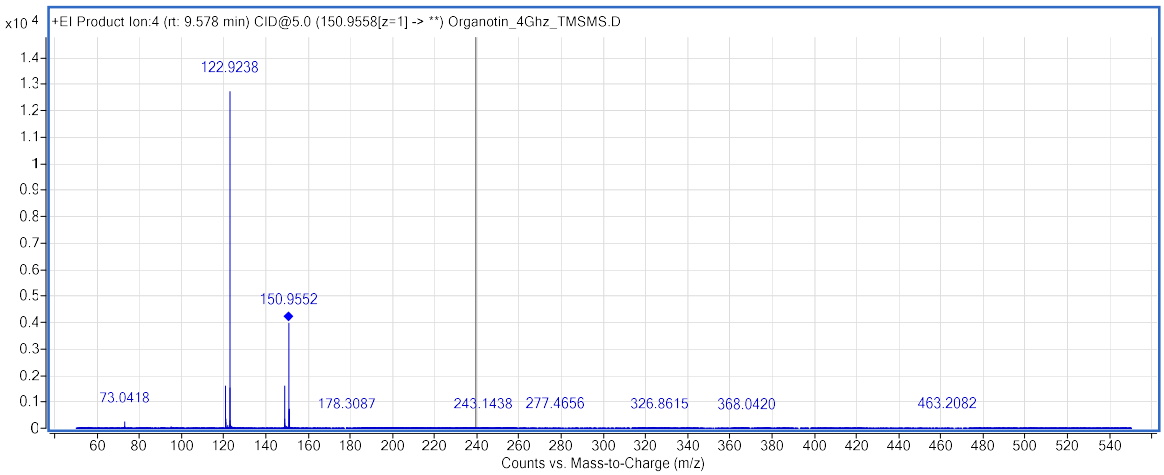
Şekil 176. MBT standartına ait GC/Q-TOF spektrumu.



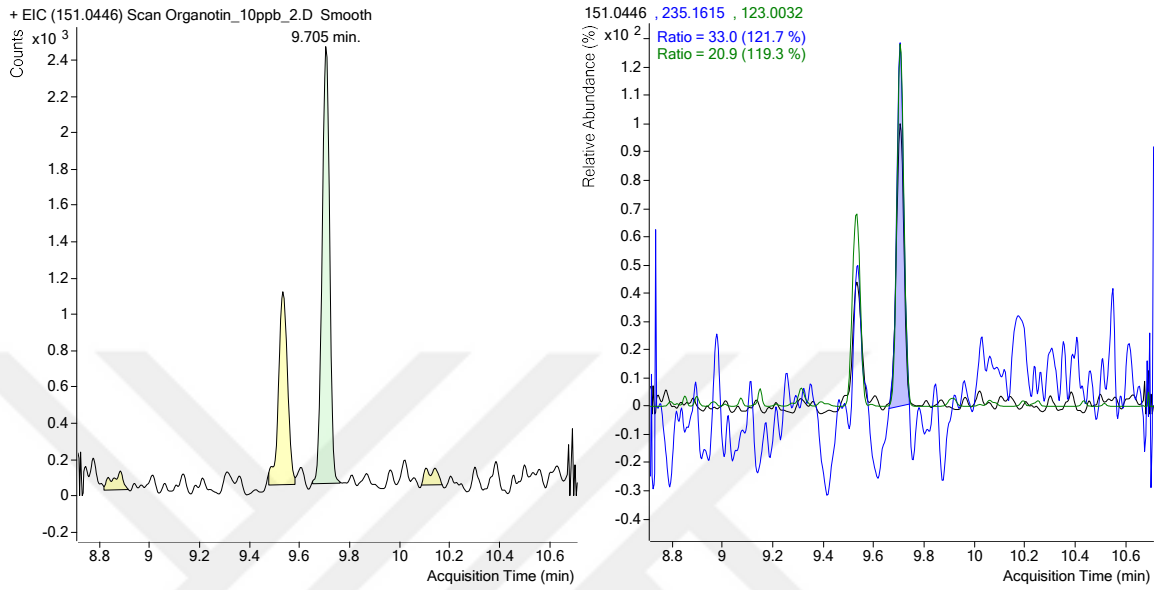
Şekil 177. MBTstandartına ait 235.0547 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu.



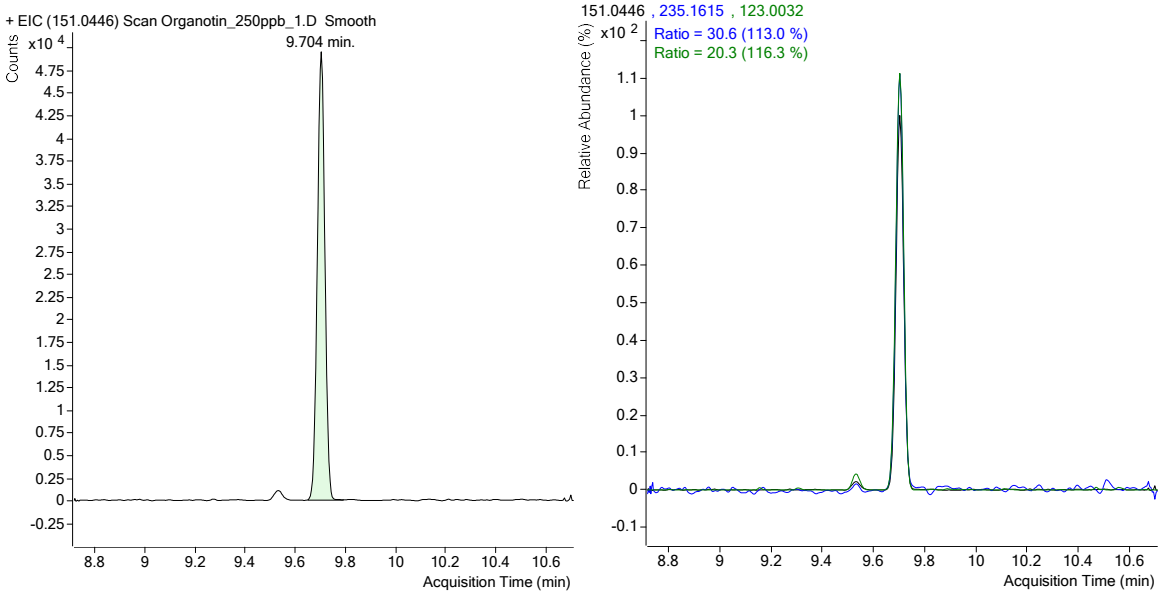
Şekil 178. MBT standartına ait 178.9893 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu.



Şekil 179. MBT standartına ait 150.9557 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu.

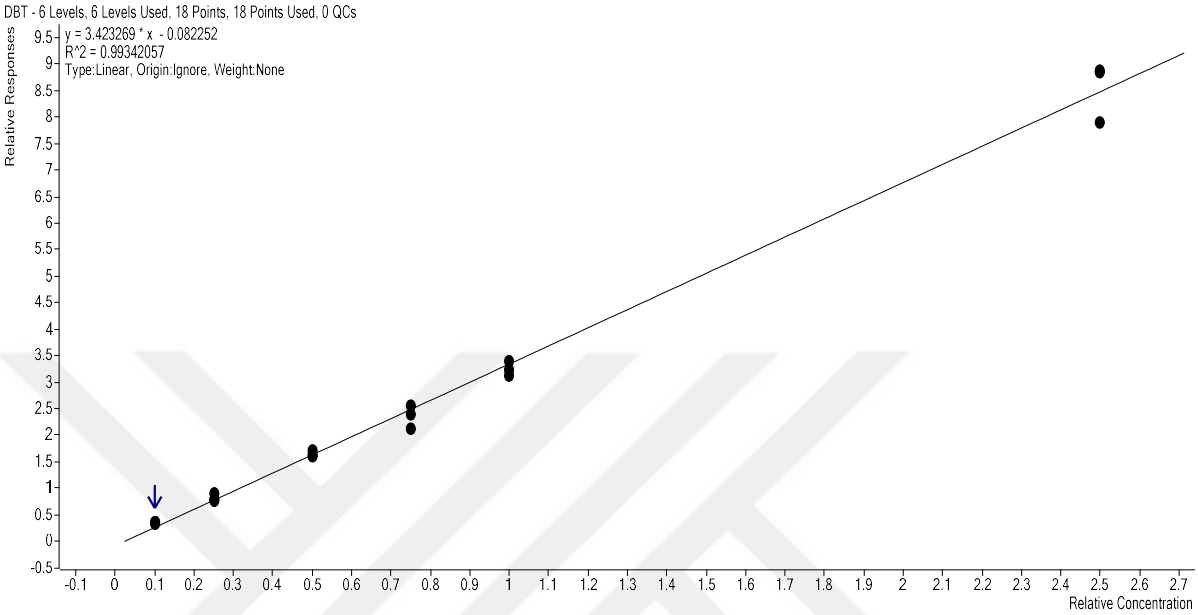


Şekil 180. MBT standartına ait (10 ppb) Precursor ve Product Iyon dağılımı.

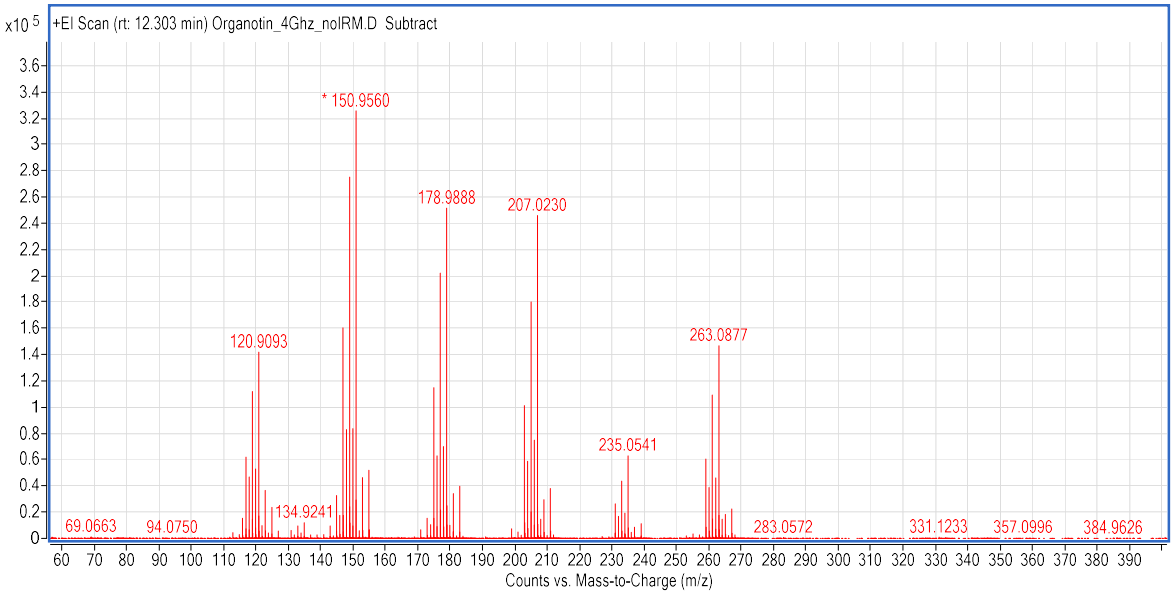


Şekil 181. MBT standartına ait (250 ppb) Precursor ve Product Iyon dağılımı.

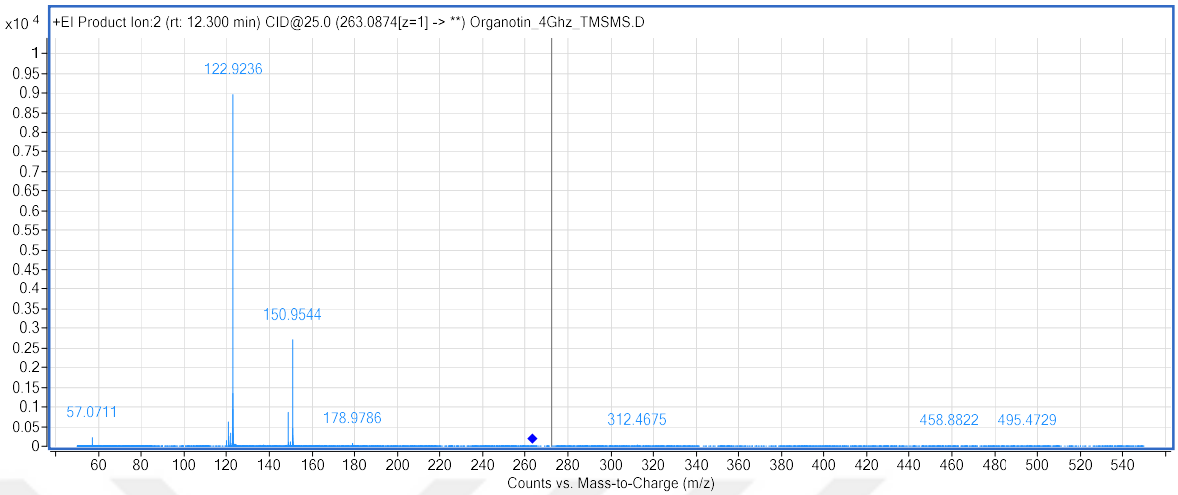
DBT



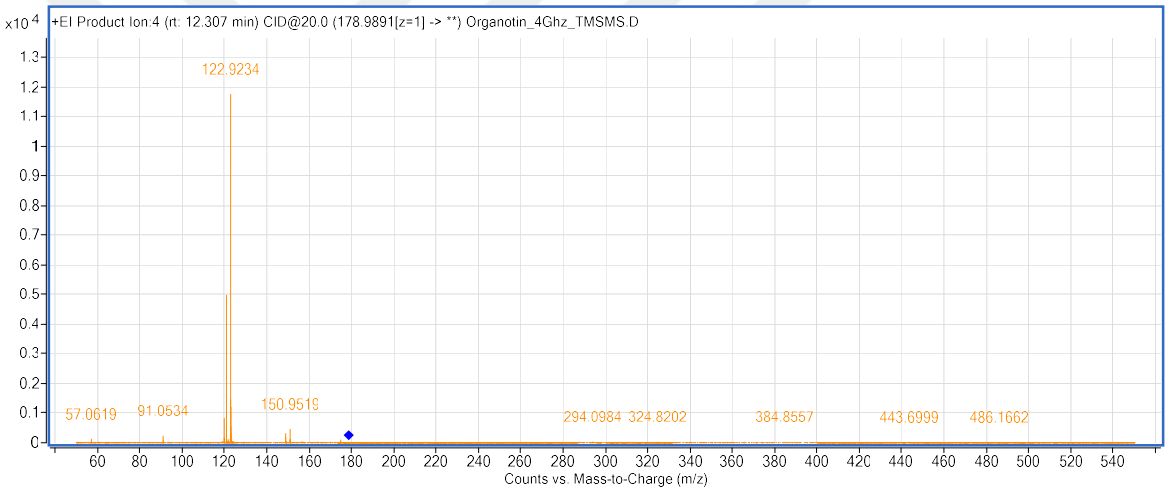
Şekil 182. DBT standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi.



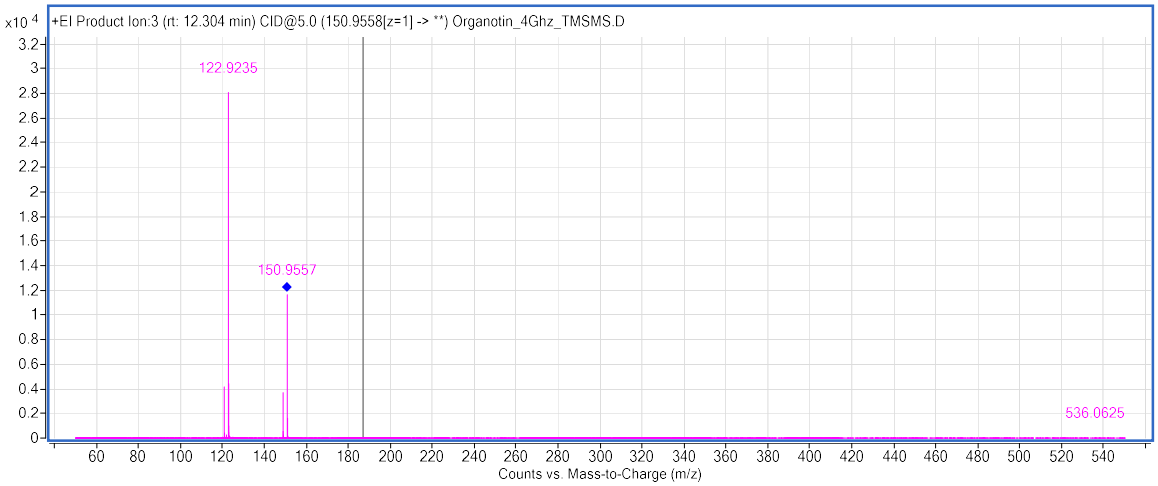
Şekil 183. DBT standartına ait GC/Q-TOF spektrumu.



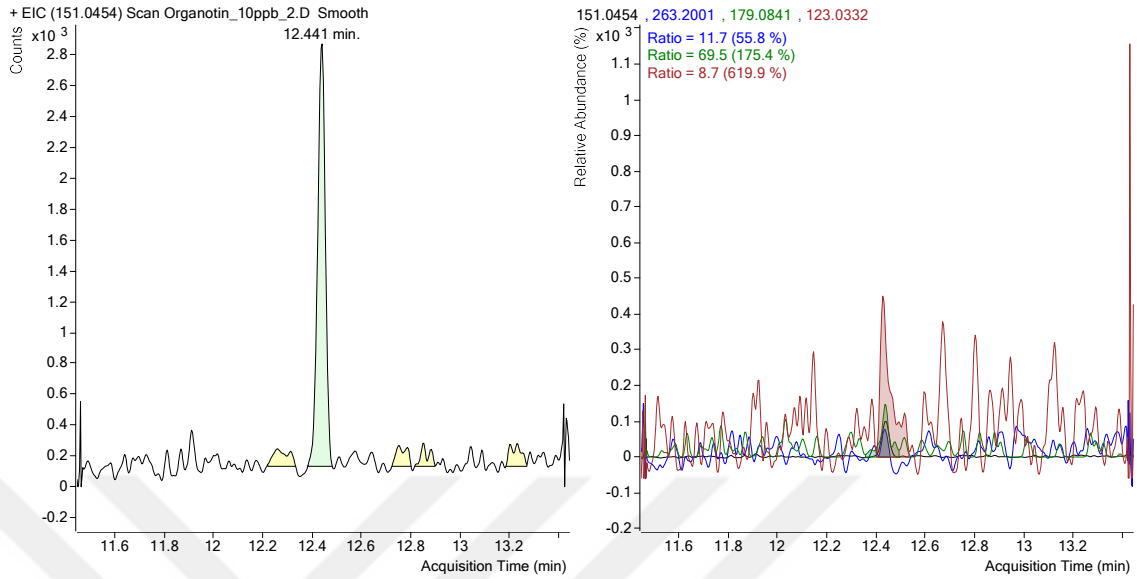
Şekil 184. DBT standartına ait 263.0877 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu.



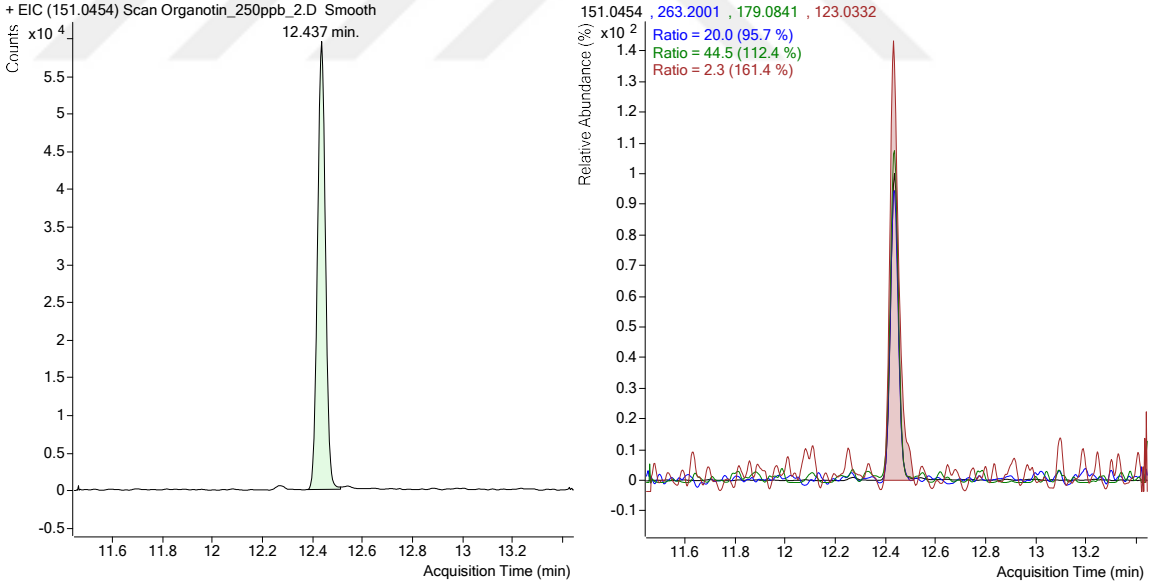
Şekil 185. DBT standartına ait 178.9888 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu.



Şekil 186. DBT standartına ait 150.9560 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu.

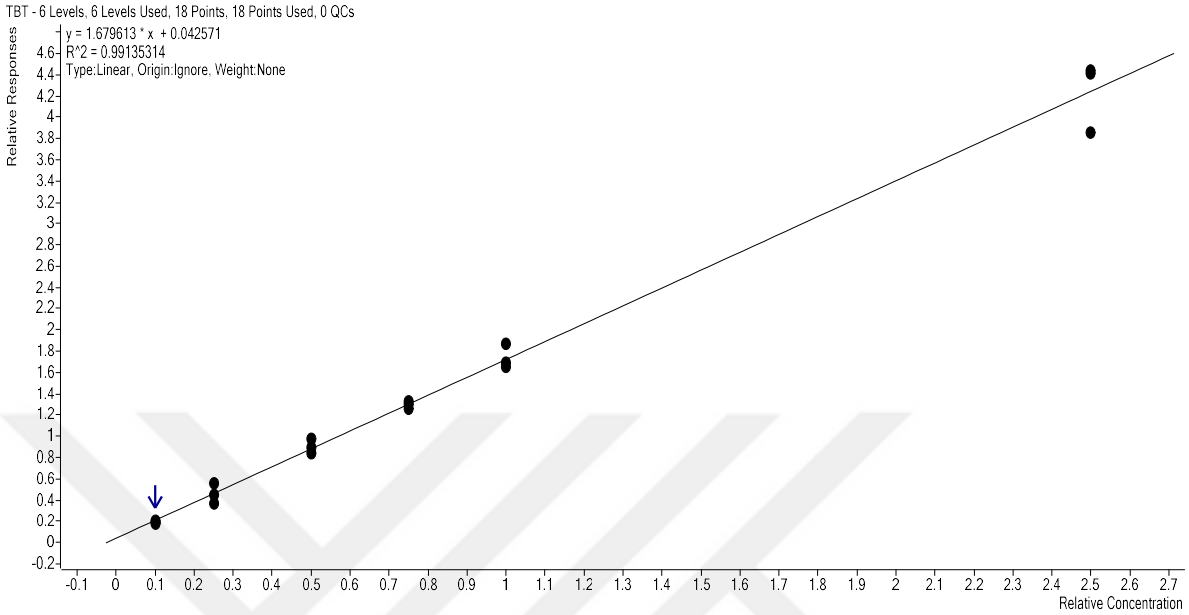


Şekil 187. DBT standartına (10 ppb) Precursor ve Product Iyon dağılımı.

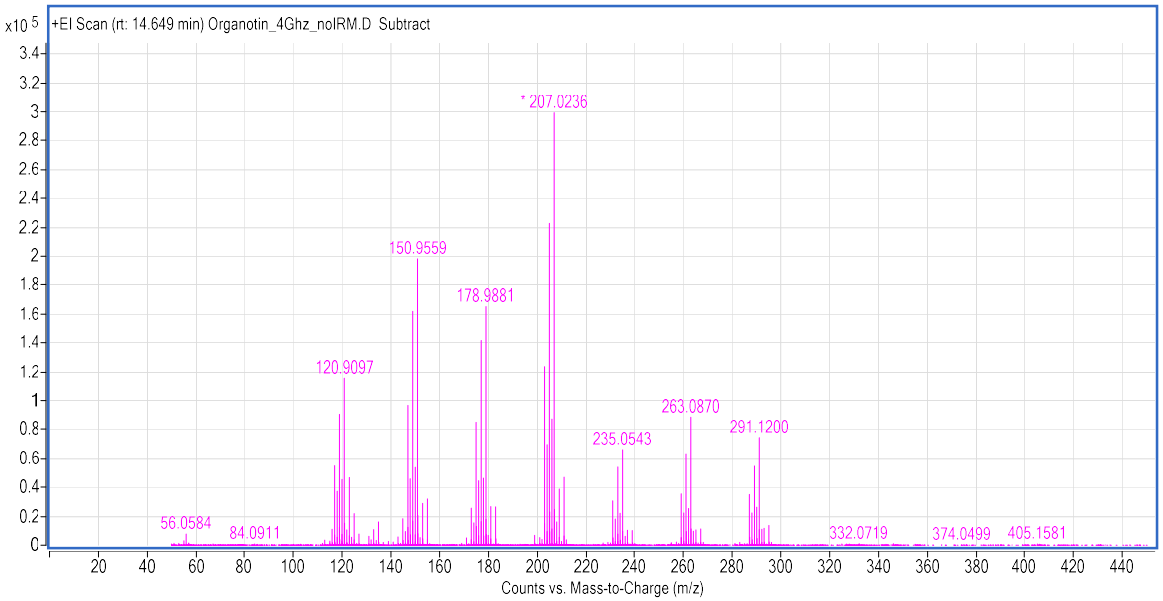


Şekil 188. DBT standartına (250 ppb) Precursor ve Product Iyon dağılımı.

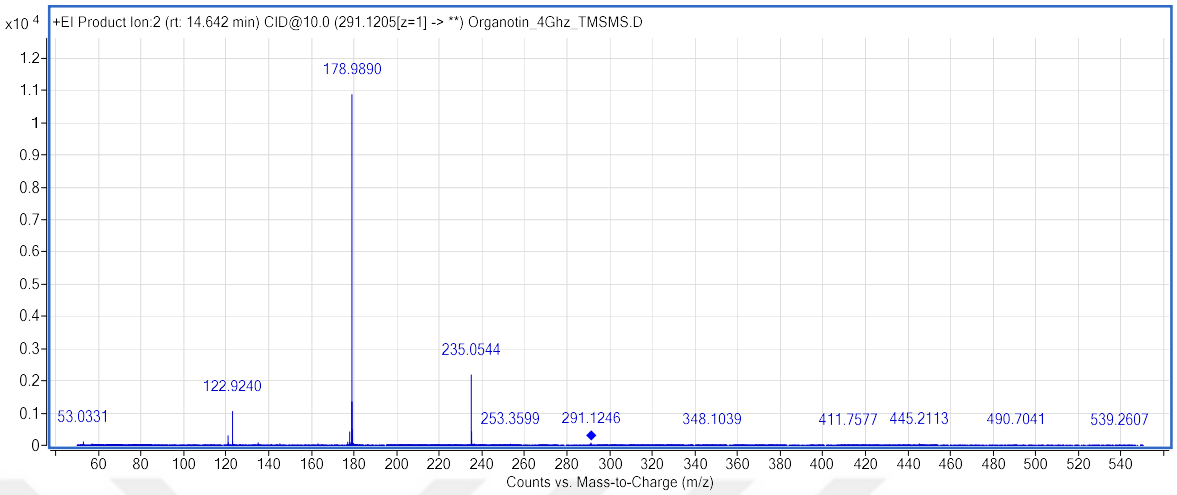
TBT



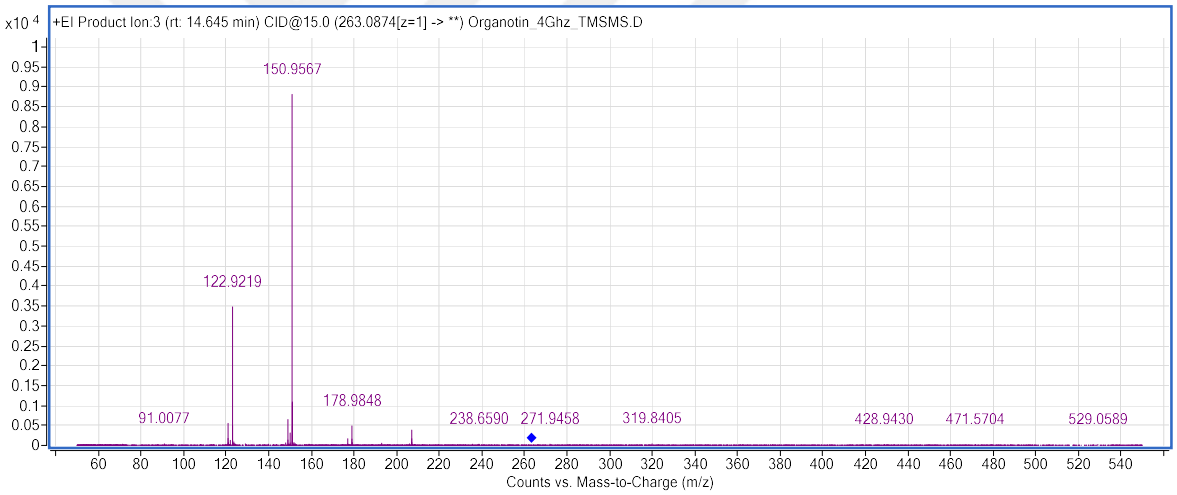
Şekil 189. TBT standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi.



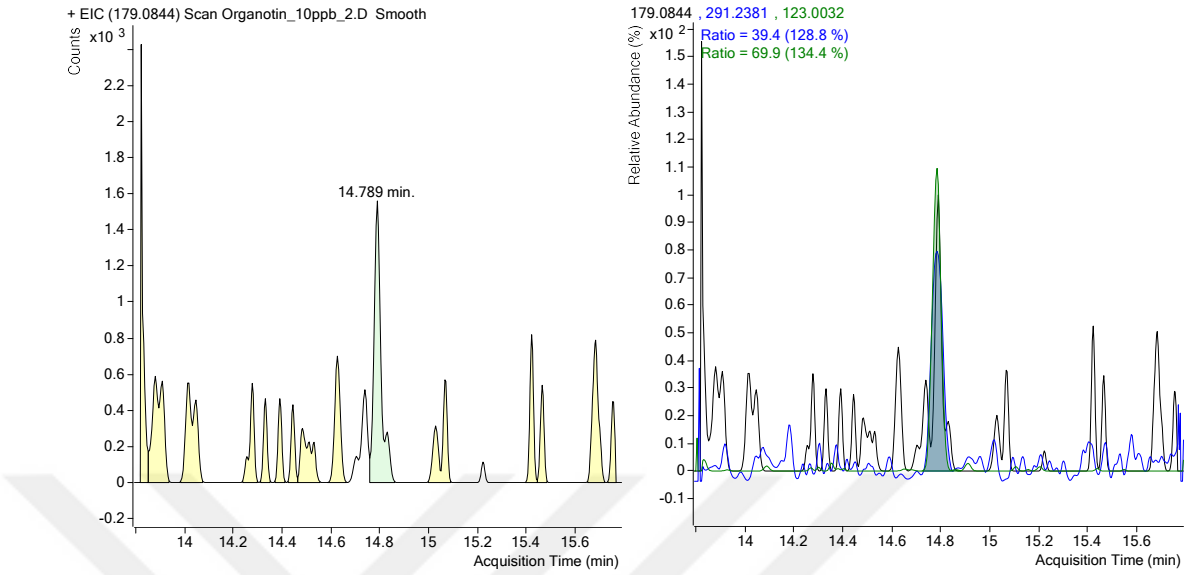
Şekil 190. TBT standartına ait GC/Q-TOF spektrumu.



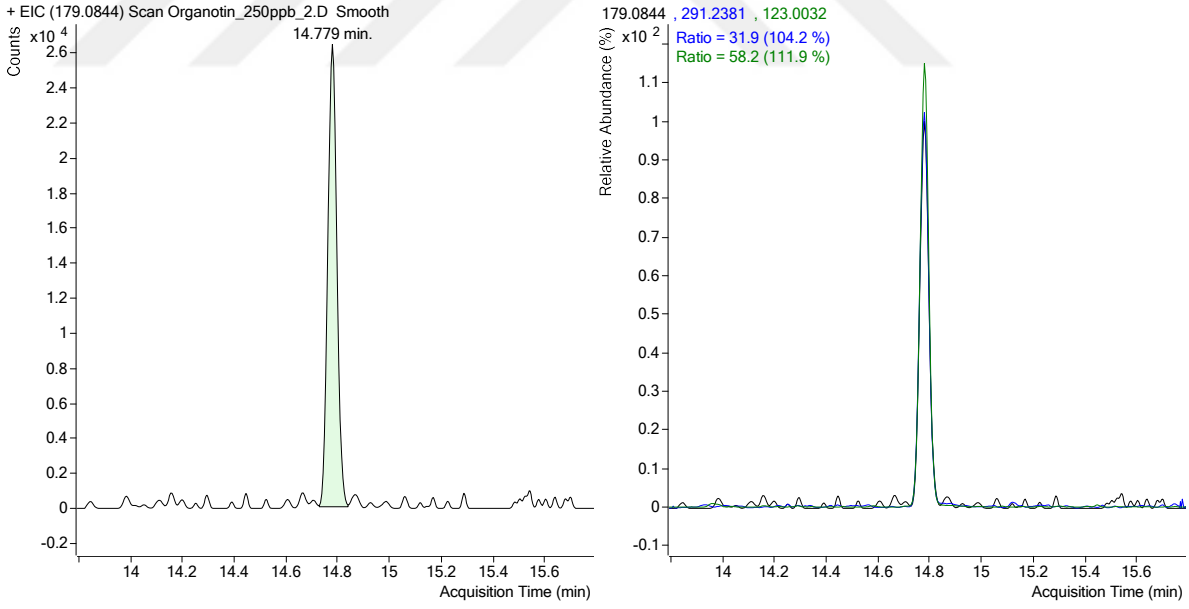
Şekil 191. TBT standartına ait 291.1200 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu.



Şekil 192. TBT standartına ait 263.0870 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu.

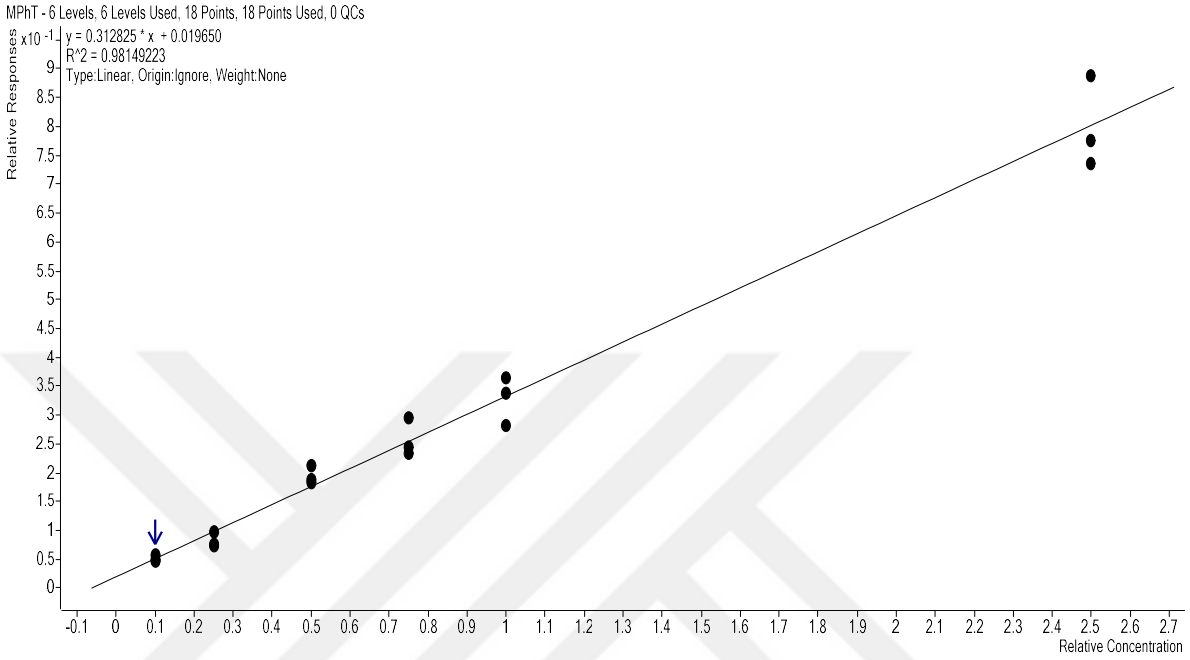


Şekil 193. TBT standartına ait (10 ppb) Precursor ve Product Iyon dağılımı.

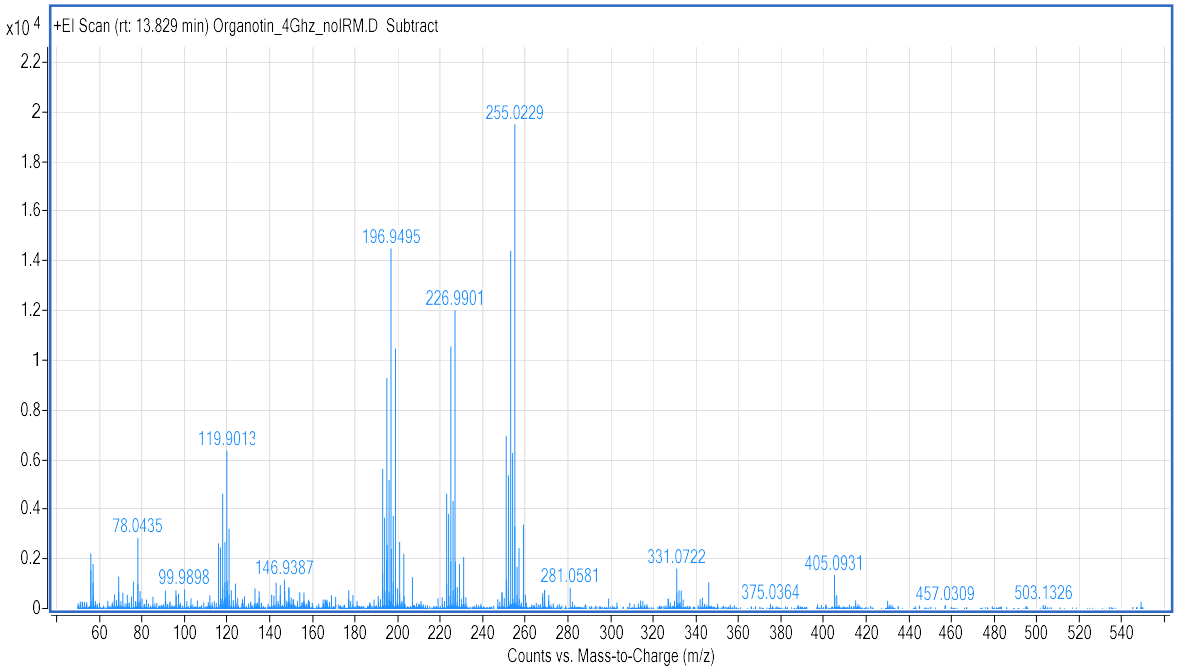


Şekil 194. TBT standartına ait (250 ppb) Precursor ve Product Iyon dağılımı.

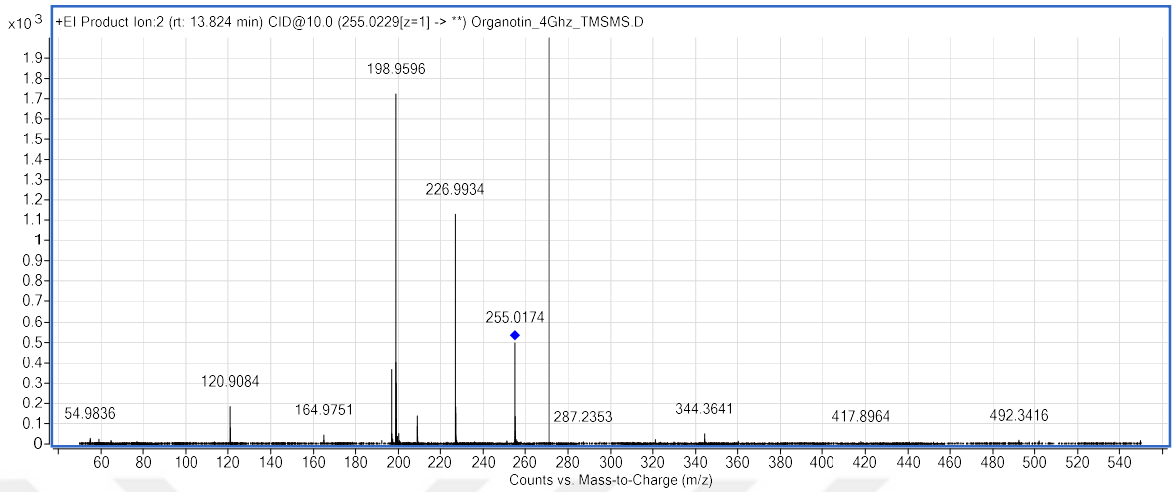
MPhT



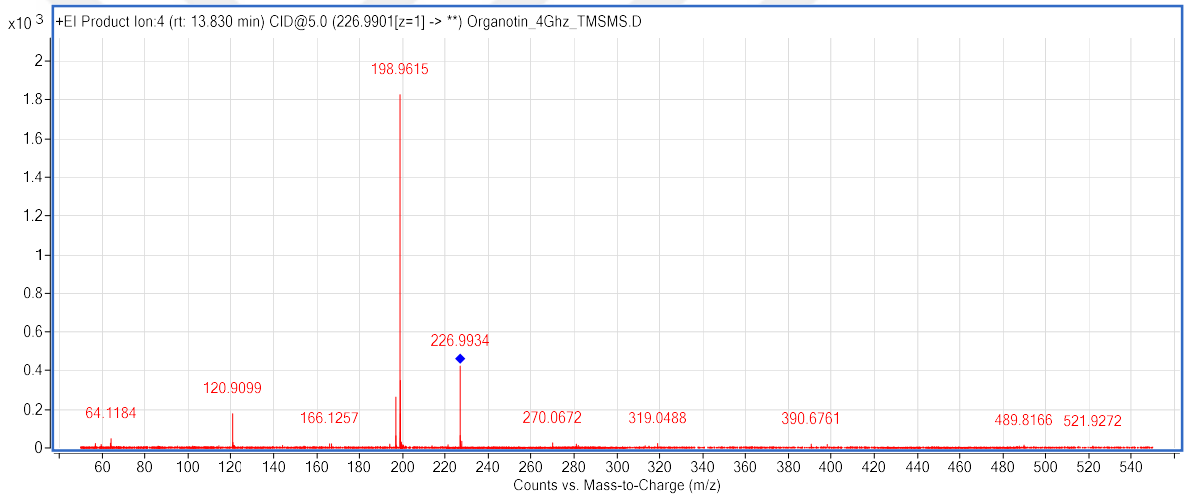
Şekil 195. MPhT standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi.



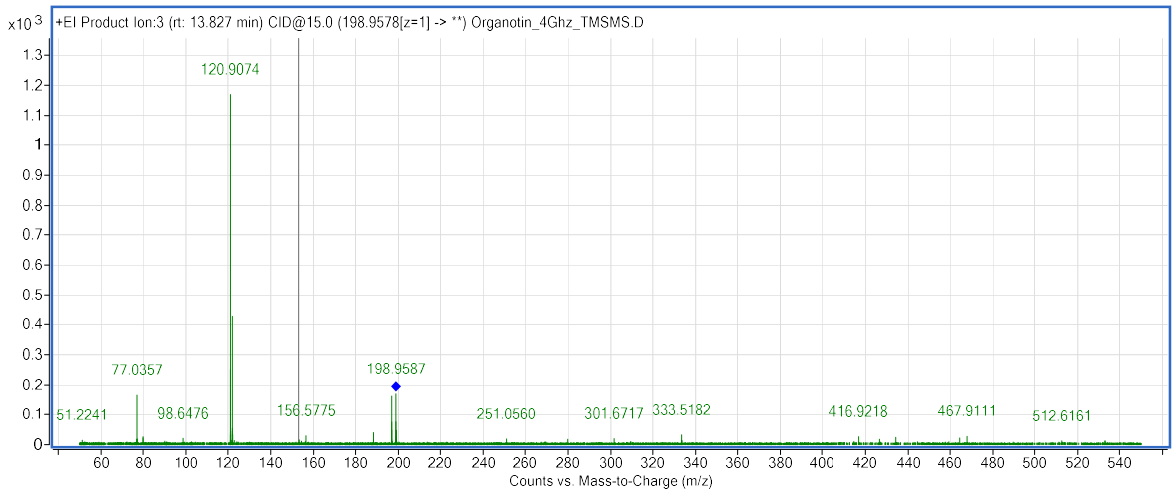
Şekil 196. MPhT standartına ait GC/QTOF spektrumu.



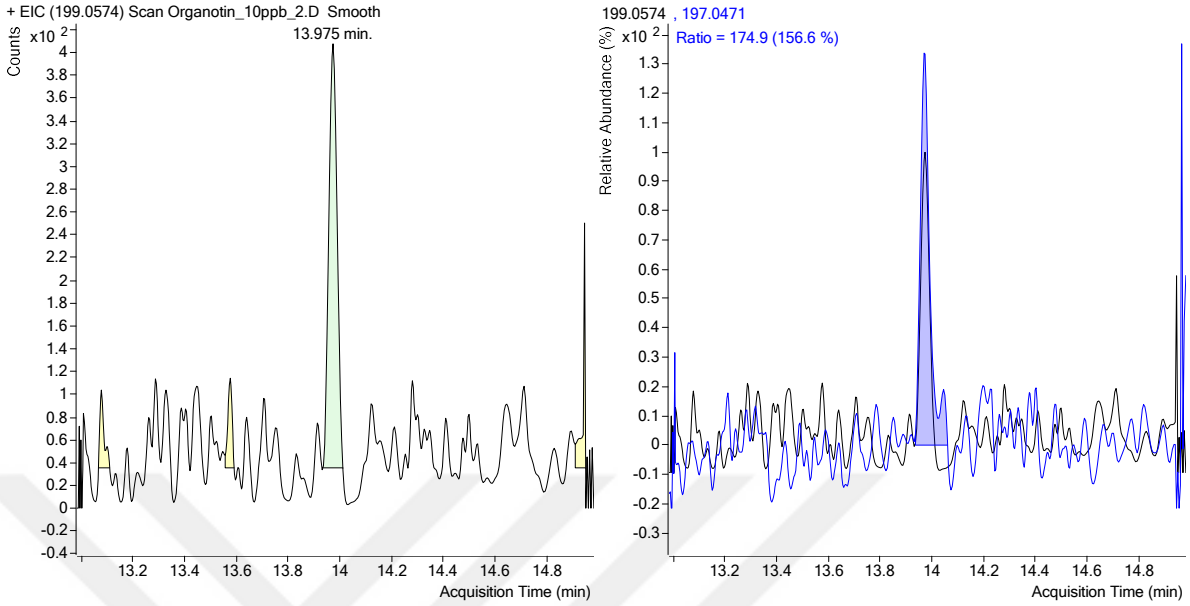
Şekil 197. MPhT standartına ait 255.0229 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu.



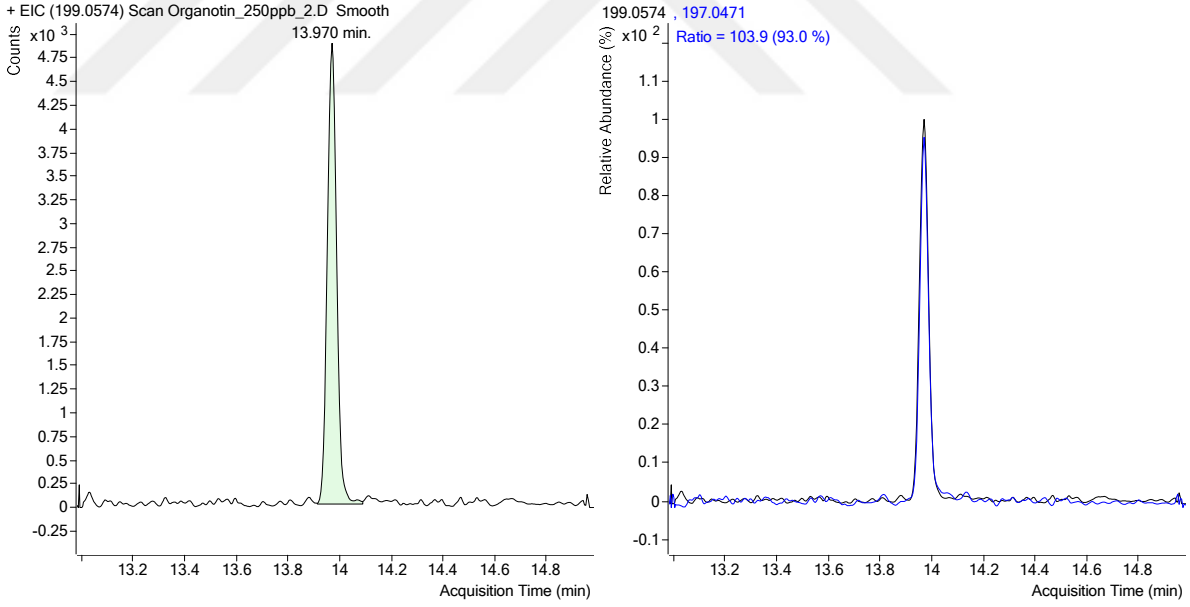
Şekil 198. MPhT standartına ait 226.9901 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu.



Şekil 199. MPhT standartına ait 198.9578 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu.

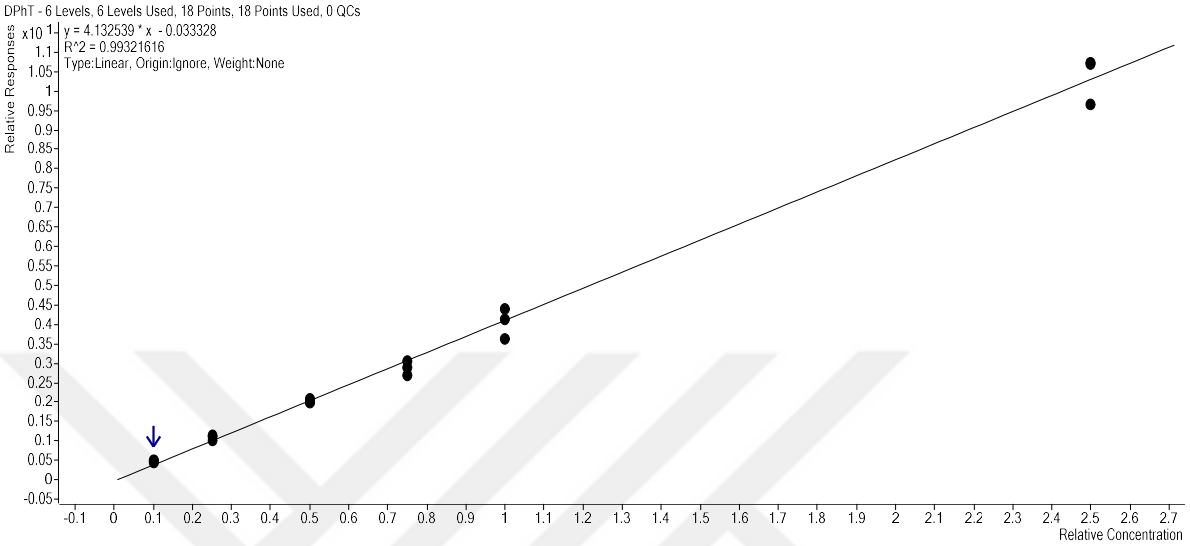


Şekil 200. MPhT standartına ait (10 ppb) Precursor ve Product Iyon dağılımı.

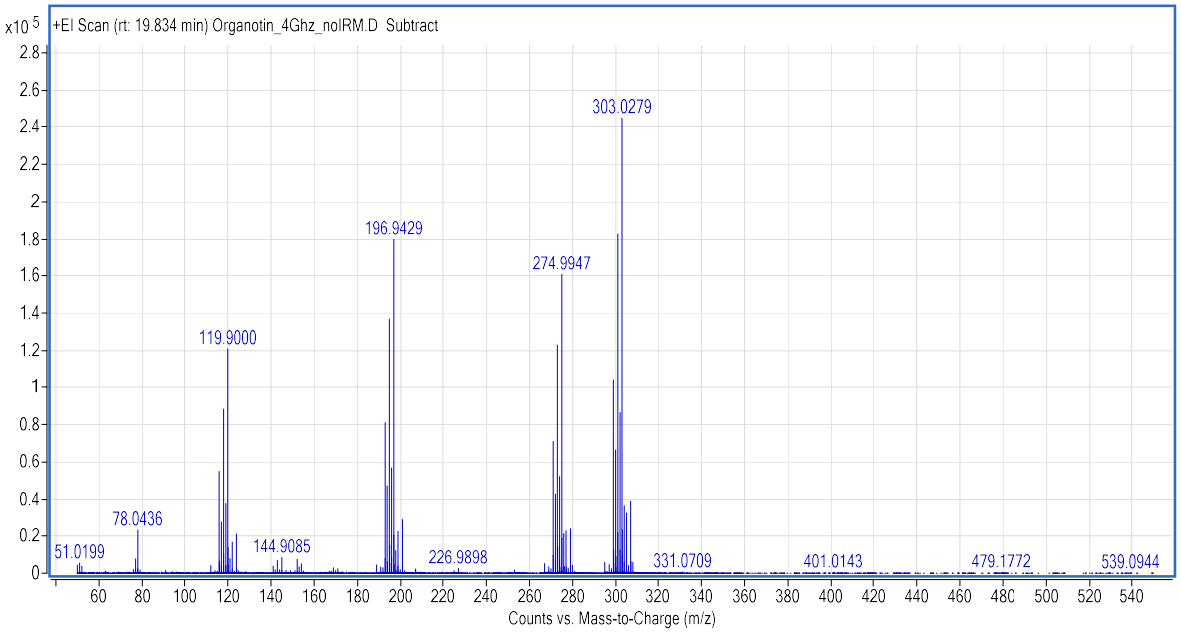


Şekil 201. MPhT standartına ait (250 ppb) Precursor ve Product Iyon dağılımı.

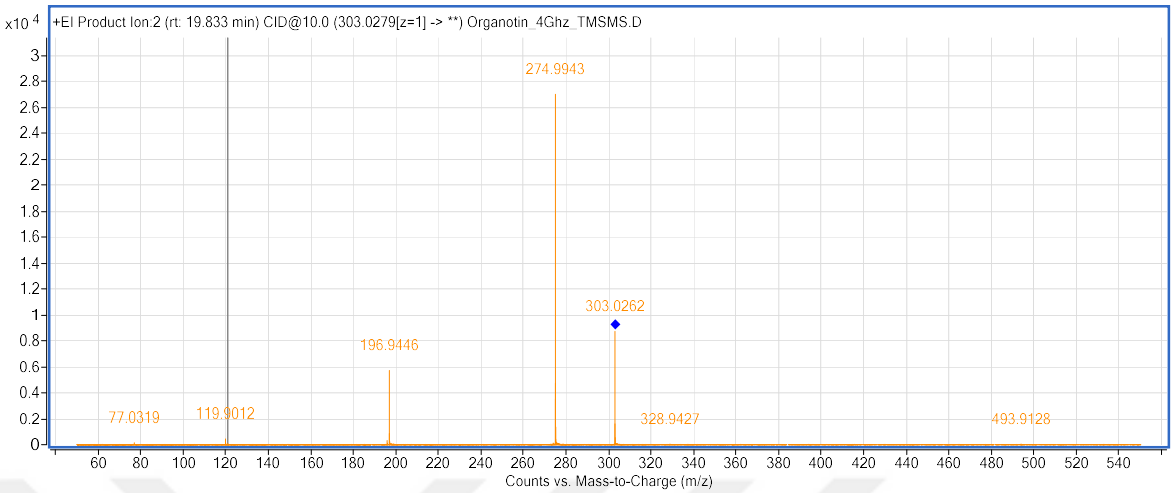
DPhT



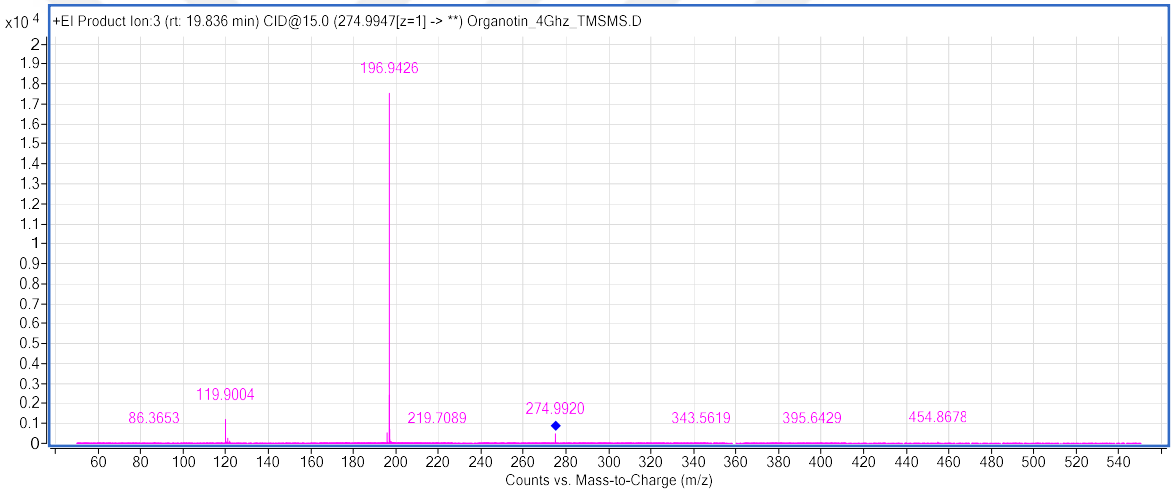
Şekil 202. DPhT standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi.



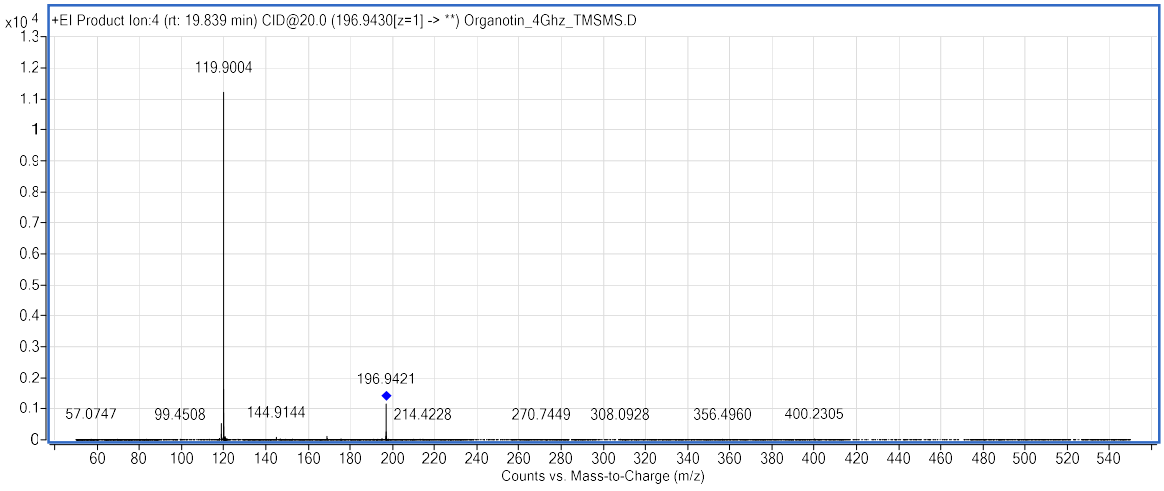
Şekil 203. DPhT standartına ait GC/Q-TOF spektrumu.



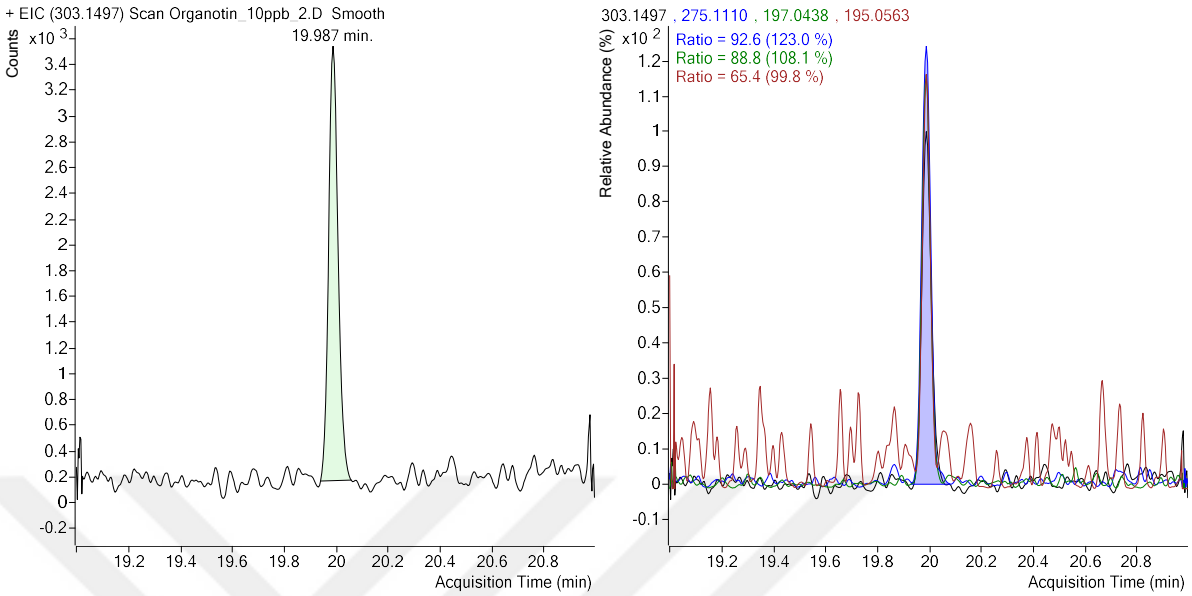
Şekil 204. DPhT standartına ait 303.0279 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu.



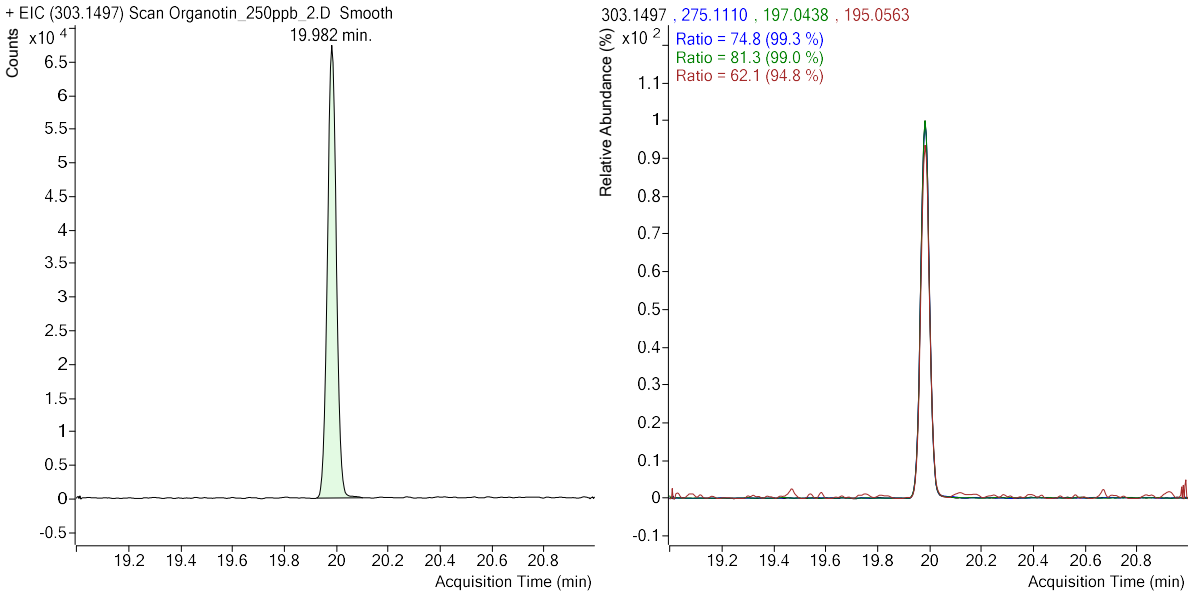
Şekil 205. DPhT standartına ait 274.9947 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu.



Şekil 206. DPhT standartına ait 196.9429 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu.

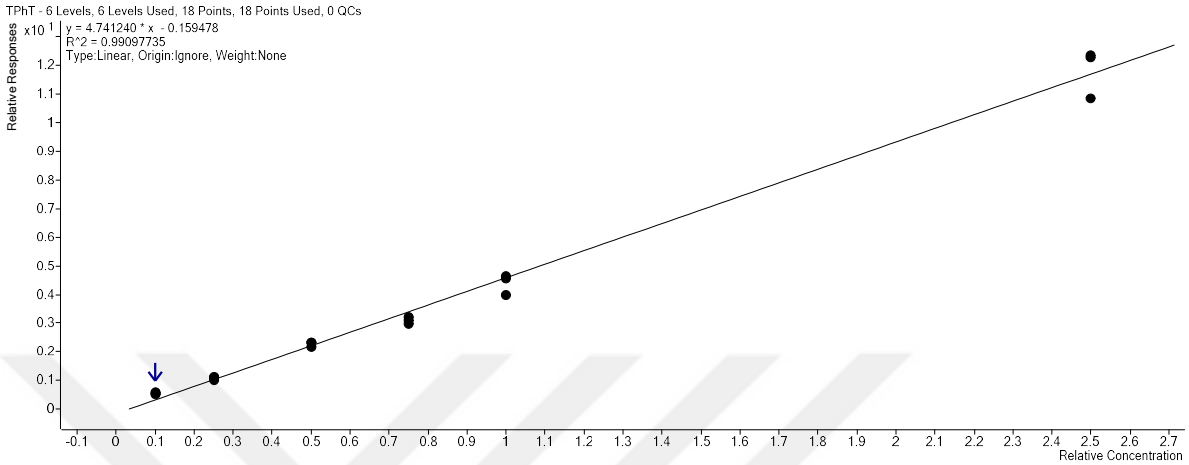


Şekil 207. DPhT standartına ait (10 ppb) Precursor ve Product Iyon dağılımı.

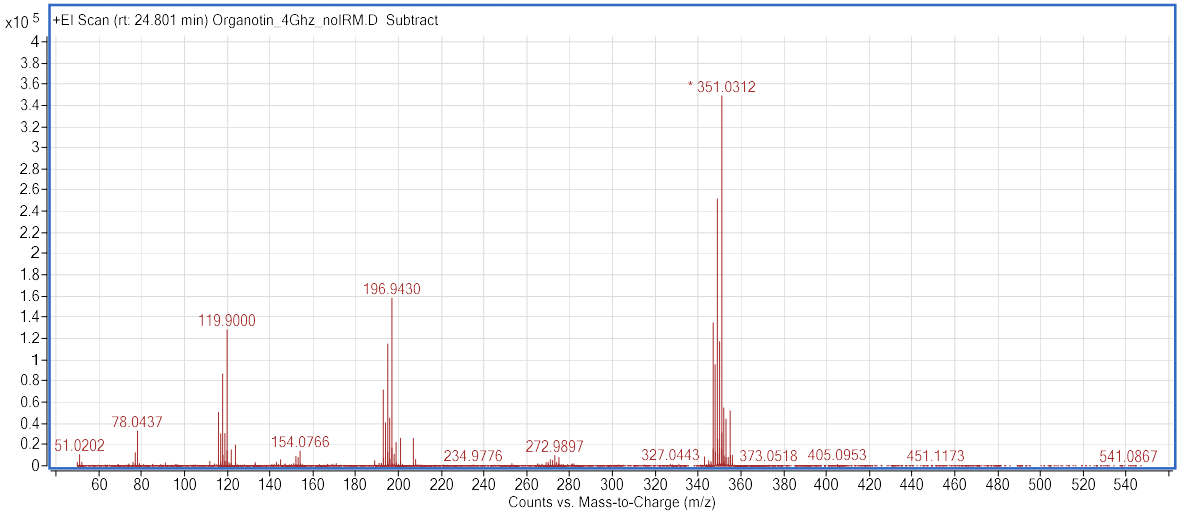


Şekil 208. DPhT standartına ait (250 ppb) Precursor ve Product Iyon dağılımı.

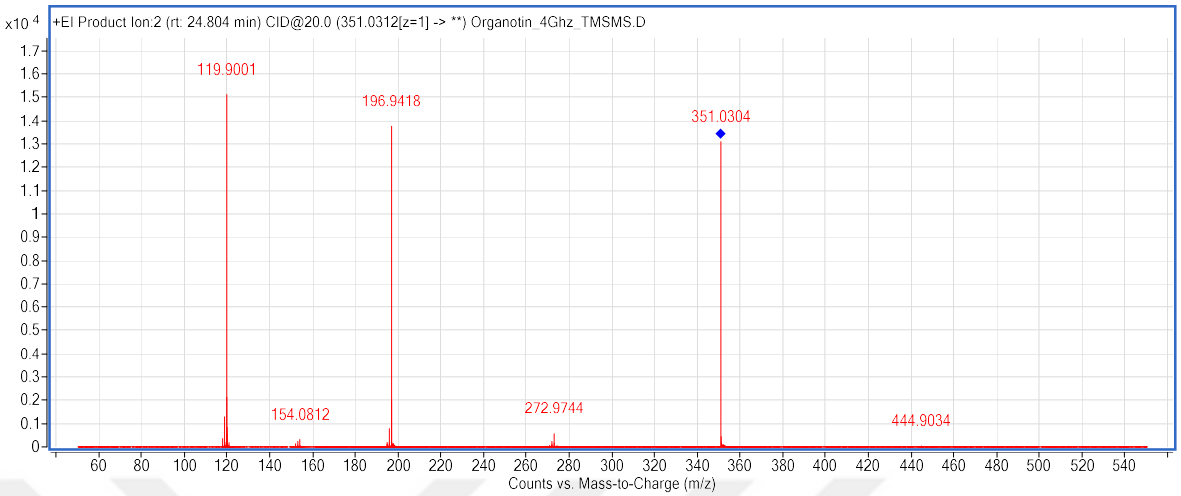
TPhT



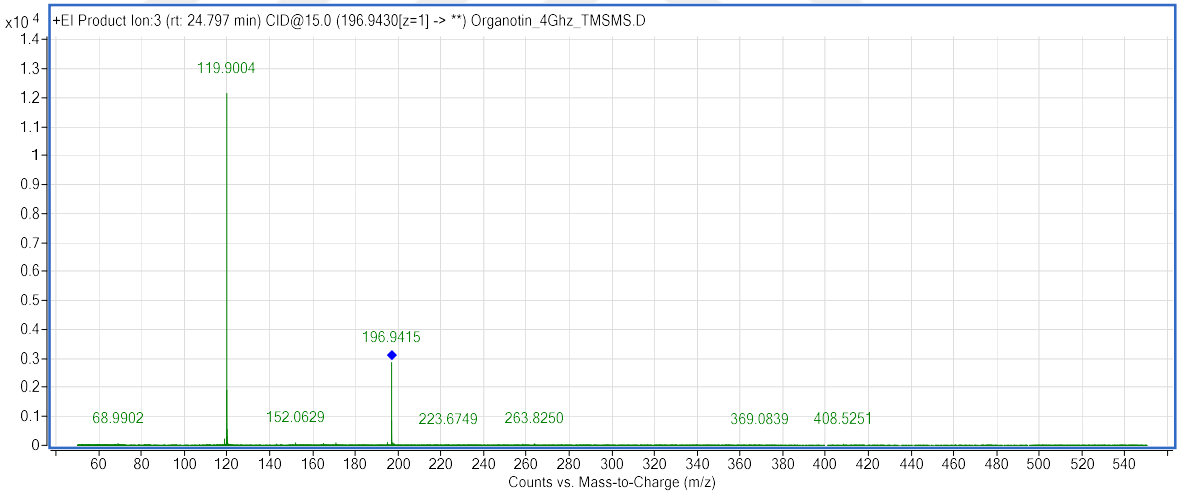
Şekil 209. TPhT standartına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi.



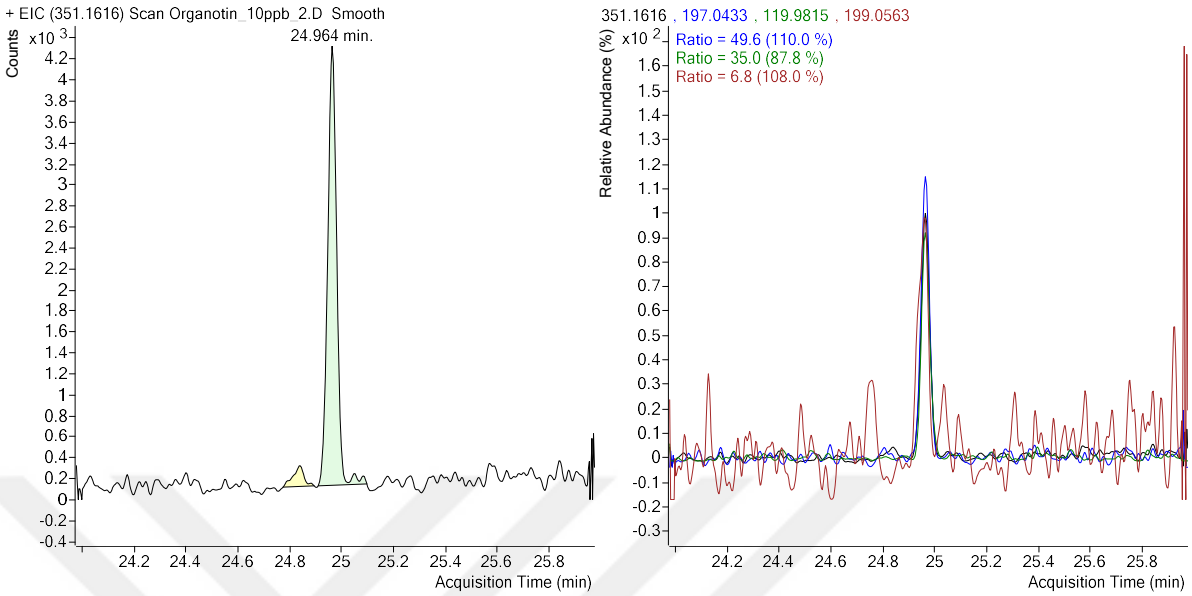
Şekil 210. TPhT standartına ait GC/Q-TOF spektrumu.



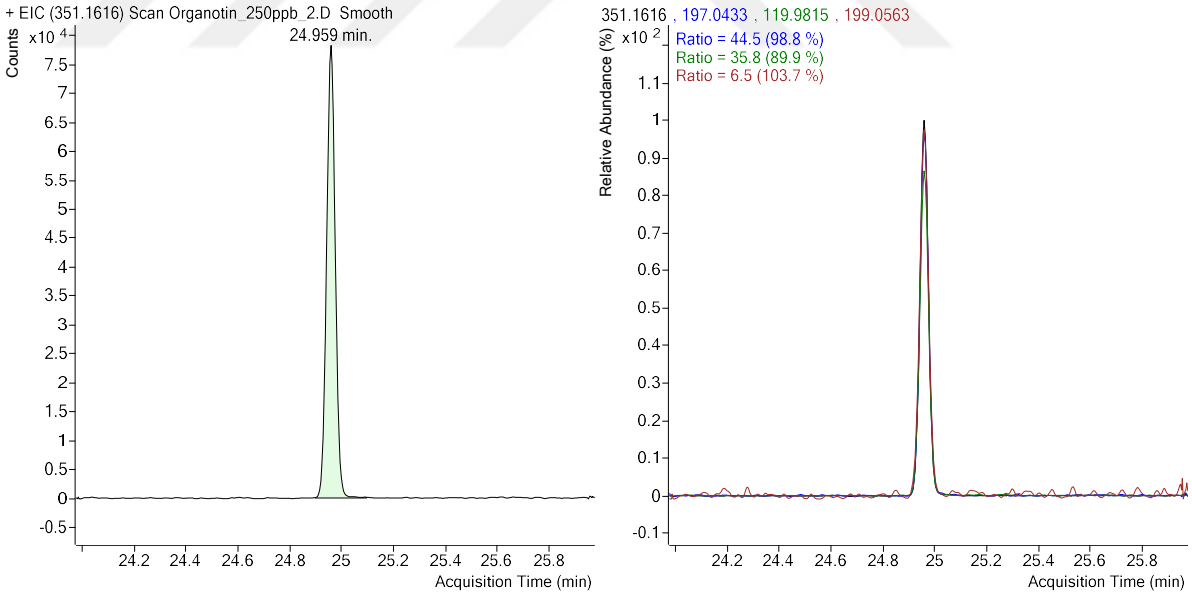
Şekil 211. TPhT standartına ait 351.0312 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu.



Şekil 212. TPhT standartına ait 196.9430 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu.

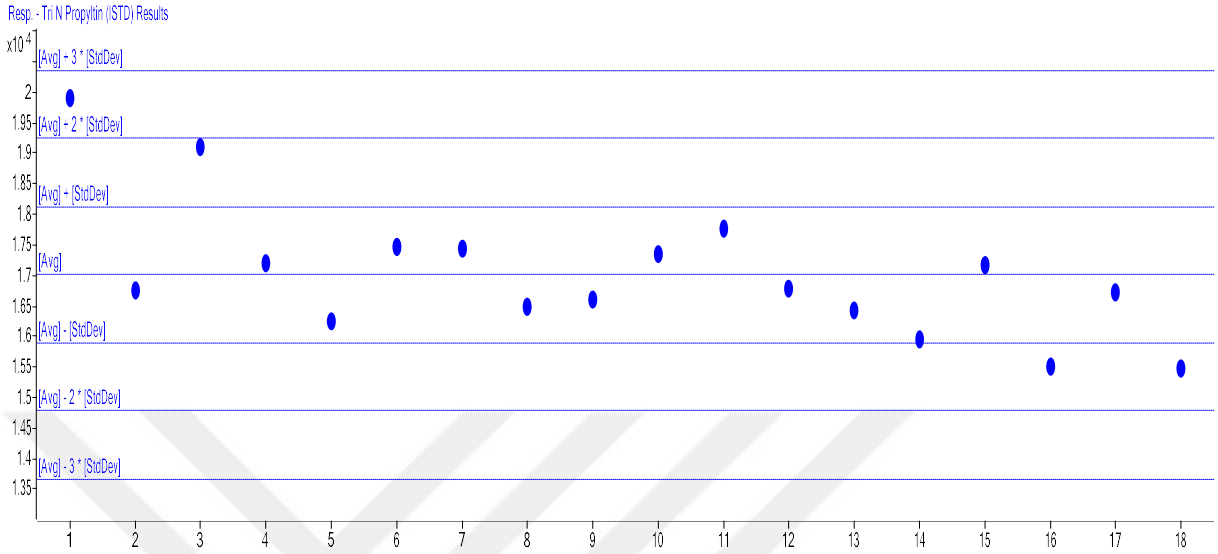


Şekil 213. TPhT standartına ait (10 ppb) Precursor ve Product Iyon dağılımı.

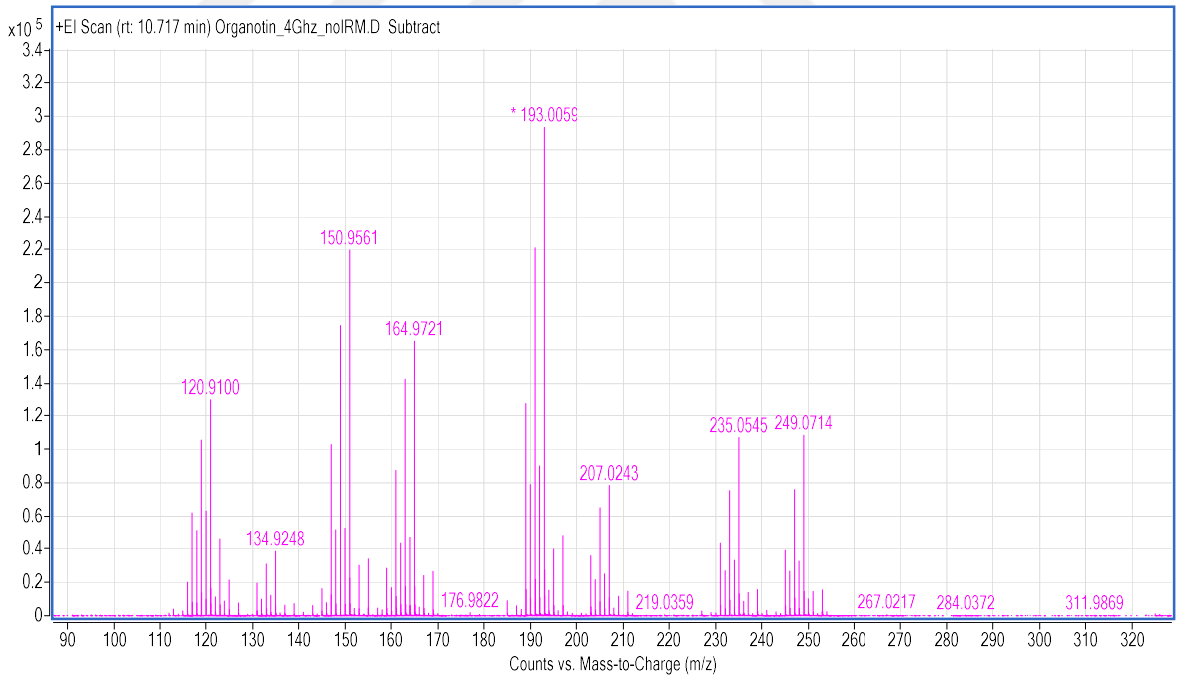


Şekil 214. TPhT standartına ait 250 ppb Precursor ve Product Iyon dağılımı.

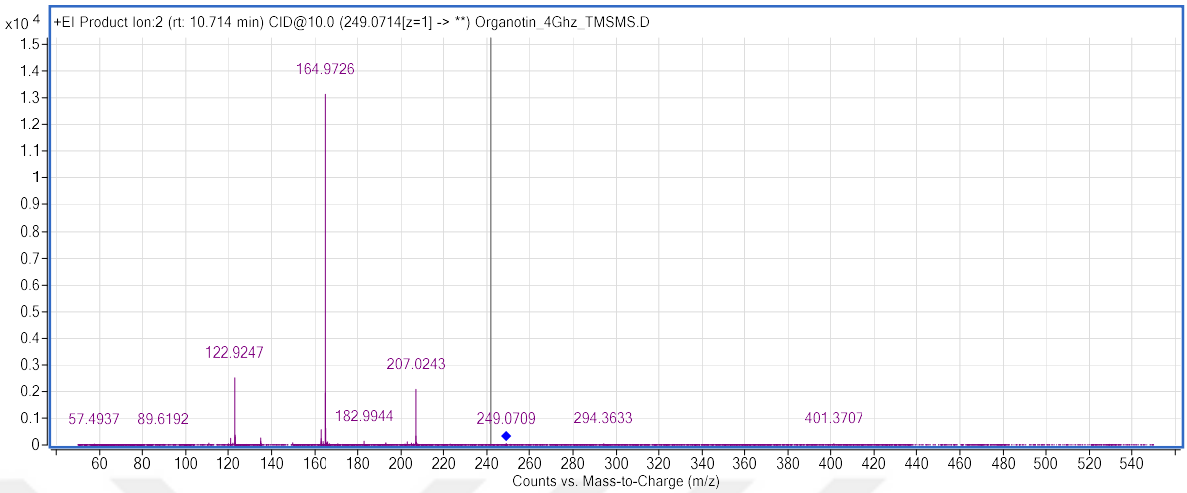
TProT



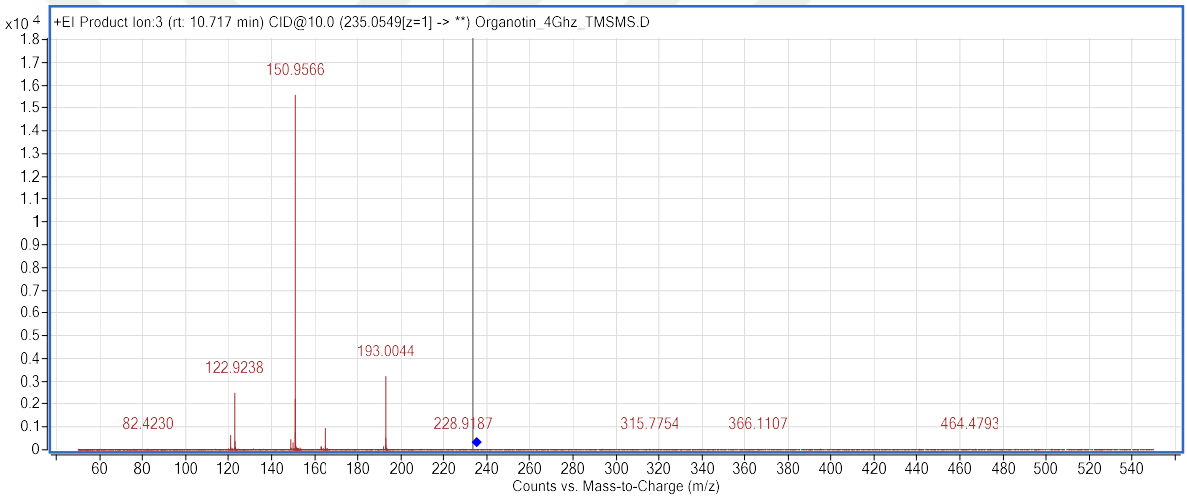
Şekil 215. TProT standartına ait Response 3σ dağılımı.



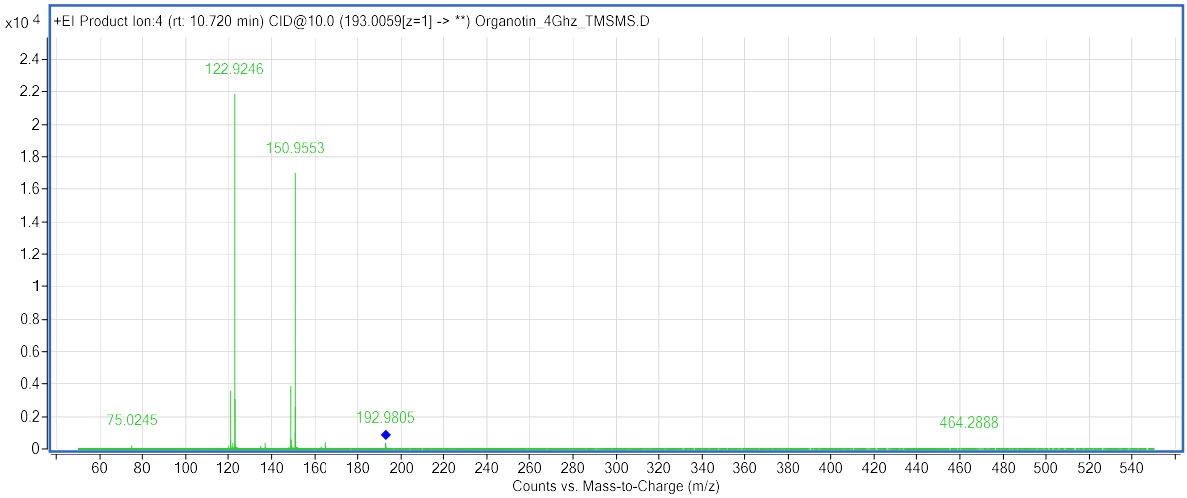
Şekil 216. TProT standartına ait GC/Q-TOF spektrumu.



Şekil 217. TProT standartına ait 249.0714 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu.

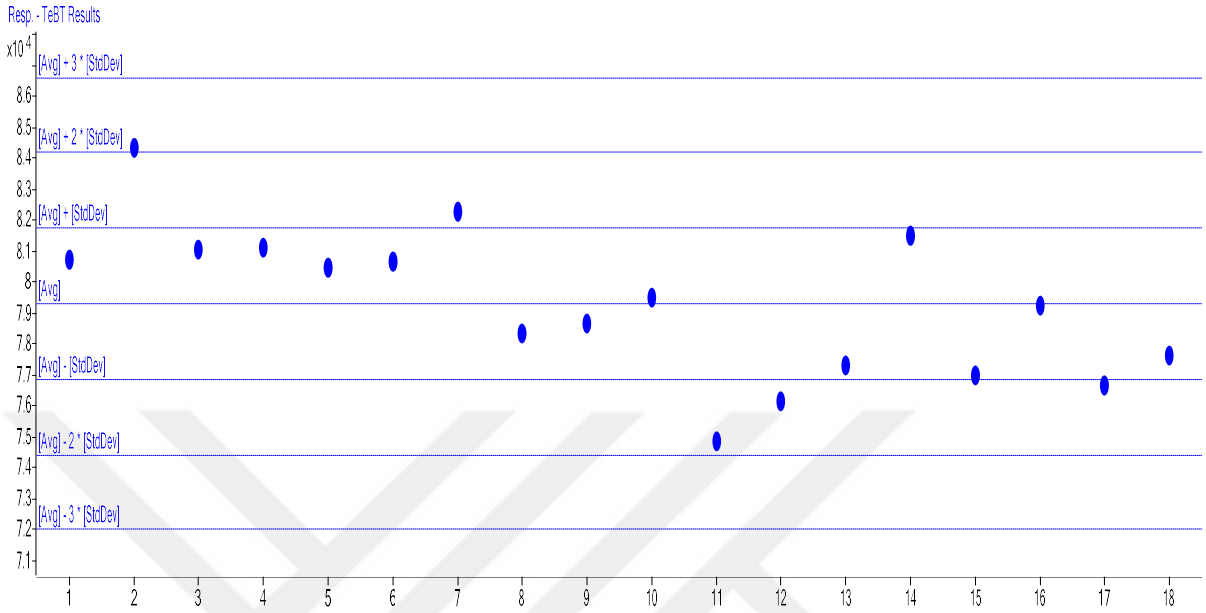


Şekil 218. TProT standartına ait 235.0545 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu.

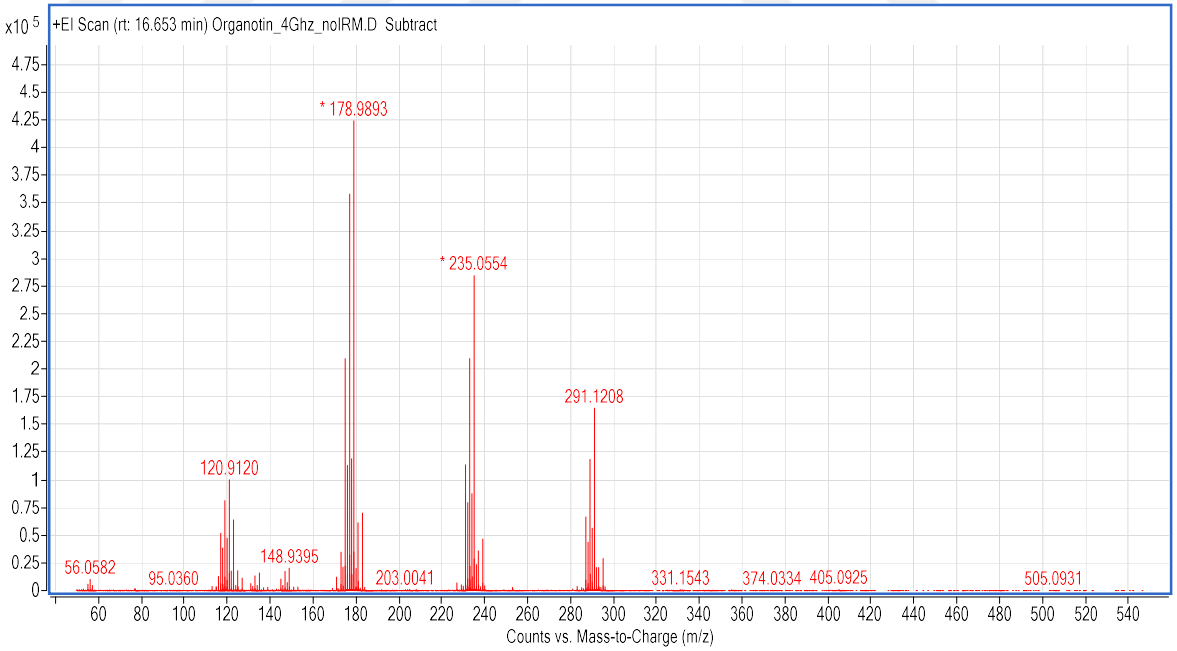


Şekil 219. TProT standartına ait 193.0059 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu.

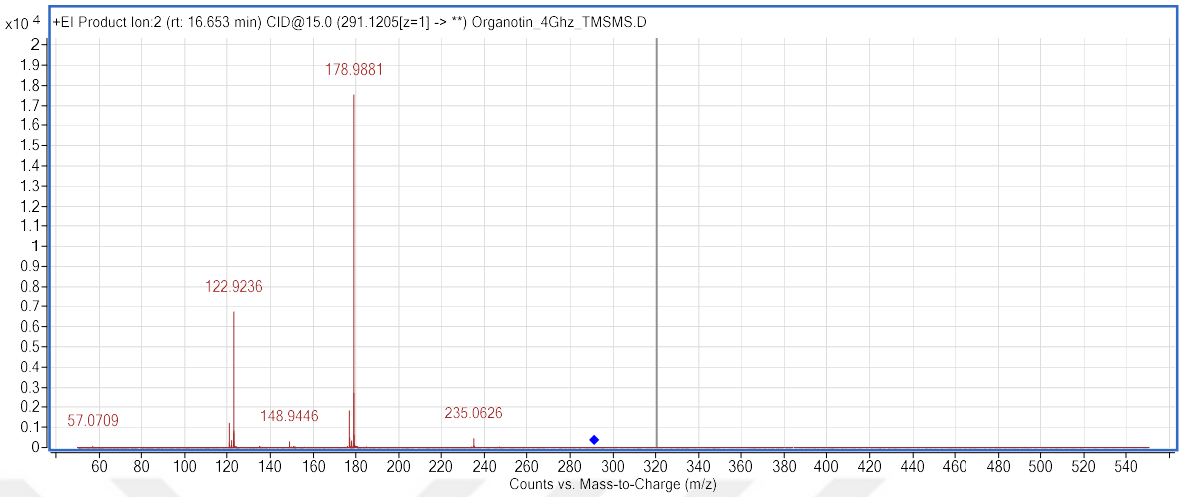
TeBT



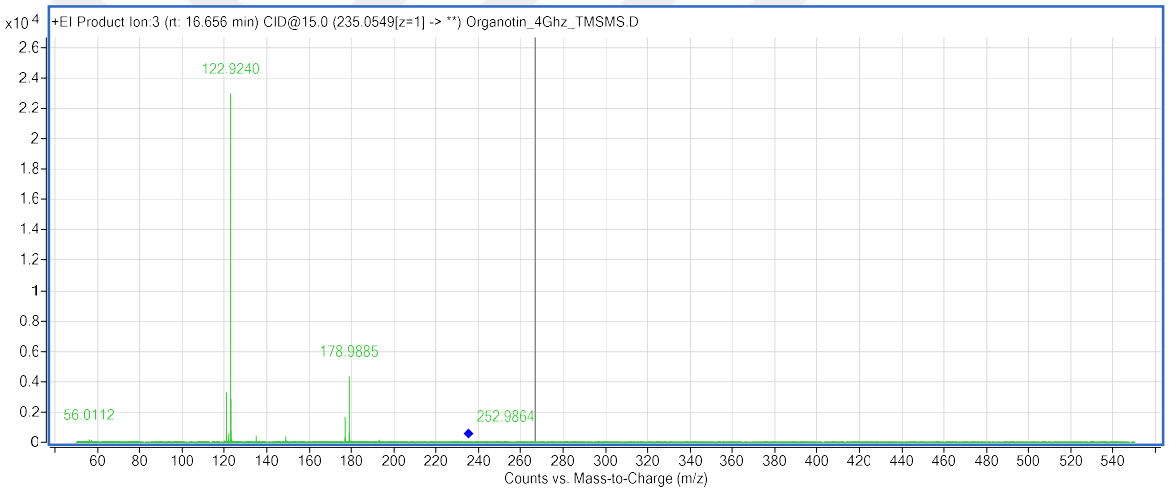
Şekil 220. TeBT standartına ait Response 3σ dağılımı.



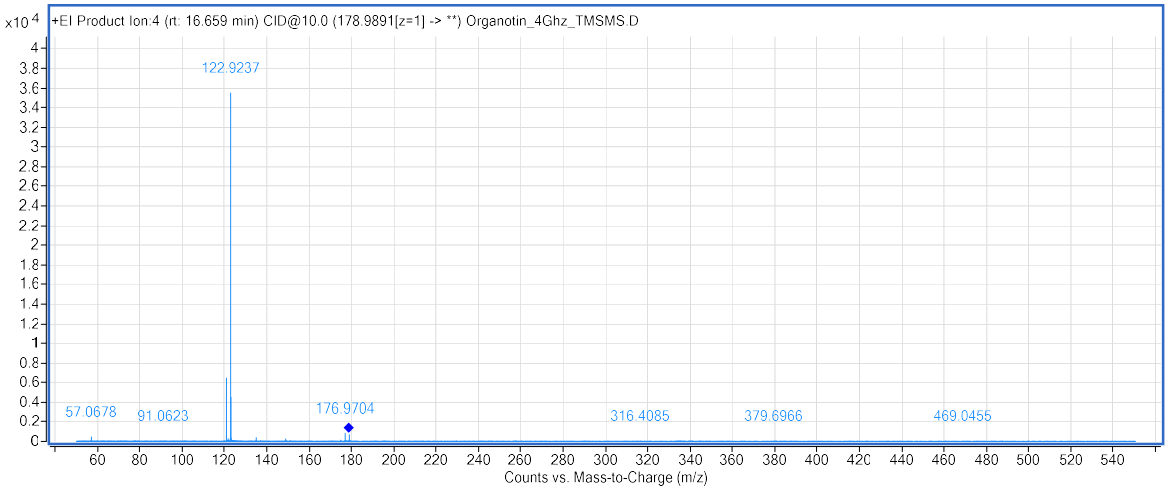
Şekil 221. TeBT standartına ait GC/Q-TOF spektrumu.



Şekil 222. TeBT standartına ait 291.1208 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu.



Şekil 223. TeBT standartına ait 235.0554 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu.



Şekil 224. TeBT standartına ait 178.9893 (*m/z*) GC/Q-TOF Targeted MSMS Spektrumu.

2.21. Sediment Numunelerinde Antifouling Pestisitlerin Ekstraksiyonu:

Sediment numuneleri (5 g) üzerine 40 ml heksan/aseton (1:1) ve 100 µl 1 ppm Clorthion (ISTD) eklendi. Ultrasonik banyoda ekstraksiyon yapıldıktan sonra (30dk.), 5000 rpm de (5dk) santrifüj edilip, 0.45 mikronluk filtreden süzüldü. Azot altında1 ml ye uçurulduktan sonra analiz için GC sistemlerine enjekte edilmiştir.

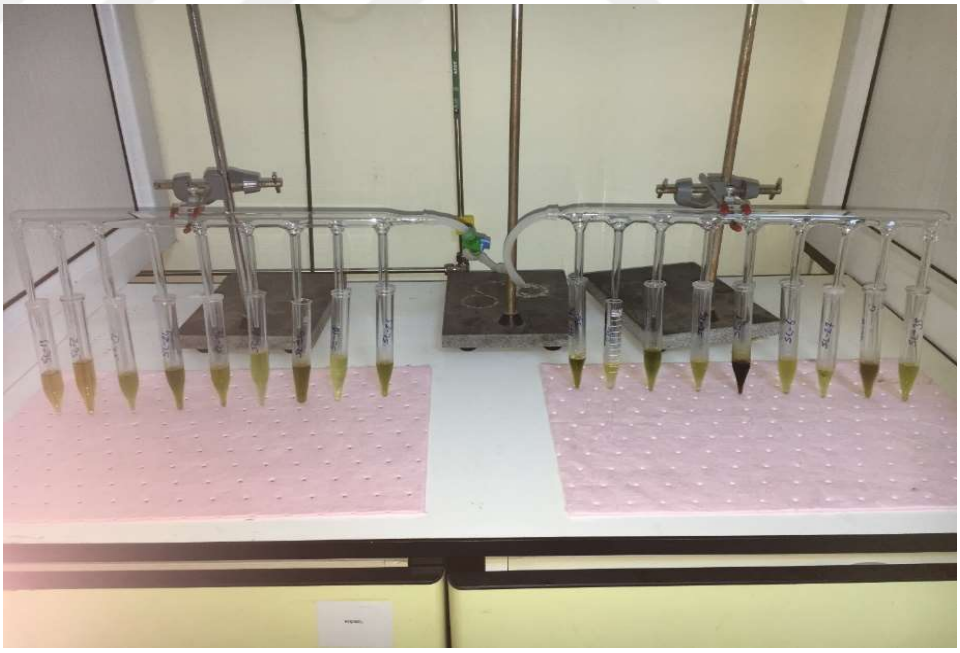
2.22. Sediment Numunelerinde Antifouling Organokalaylı Bileşiklerin Ekstraksiyonu :

Sediment numunelerinin ekstraksiyonu için; karışım çözücü Asetik asit / Metanol / Tropolone (75ml / 25ml / 100 mg) olacak şekilde 100 ml çözelti hazırlanmıştır. ISTD olarak TProT 1 ppm olacak şekilde heksan /aseton (1:1) karışımında çözüldü. TeBT en son vial içine aktarılacağı için 500 µl de 1 ppm olacak şekilde türevli hale getirilmiştir.

Homojen hale getirilmiş sediment numunesi (5 g) üzerine 10 ml ekstraksiyon çözücüsü ve 100 µl TProT (ISTD) (1 ppm) eklendi. Ultrasonik banyoda (30dk.) ekstraksiyon yapıldı. Ekstraksiyon optimizasyonu için 1 saat bekletildiğinde ekstraksiyon yapılan 50ml lik tüplerde ısınma meydana geldiği için 30 dk. lık zaman süresinin daha uygun olacağına karar verildi. Ultrasonik işlemden sonra 5000 rpm' de (5dk.) santrifüj edildi (Şekil 225). Üst faz toplandı (~ 8ml.) ve pH 4 tampon çözeltisi (10 ml) ilave edildi, vortexlendi. % 25'lik Amonyak kullanılarak pH 5-6' ya pH metre kullanılarak getirildi. Numunelerin pH ları genellikle 5.26 – 5.44 arasında tutulmuştur ve yaklaşık amonyak sarfiyatı 4 ml. civarındadır. Bu işlemden sonra 10 dk. tüpler soğuduktan sonra üzerine 500 µl $NaEt_4B$ çözeltisinden eklenip, 15 dk. reaksiyonun oluşması için beklendi. Daha sonra üzerine 5 ml heksan ilave edildi karıştırıldı ve ardından 15 dk. boyunca beklendi (Şekil 225) ve bu işlem 3 kere tekrar edildi. Üst heksan fazı genellikle 3.5 ml olacak kadar alındı ve azot akışı altında 0.5 ml'ye kadar uçuruldu (Şekil 226). Uçurma işlemi 15-20 dk. arasında ortalama 17 dk. olduğu gözlenmiştir. 0.5 ml numunenin üzerine 0.5 ml TeBT (ISTD) eklendi toplam 1ml olacak şekilde viale hazırlanıp analiz için GC sistemlerine enjekte edilmiştir.



Şekil 225. Numune ekstraksiyon-santrifüj sonrası (A) ve çözücü eklendikten sonra faz oluşumu (B).



Şekil 226. Numunelerin heksan fazının azot gazı akımında uçurma işlemi.

2.23. Matriks Etkisi Hesaplamaları:

Matriks etkisi ilk olarak Kebarle ve Tang (1993) tarafından tartışılmıştır. Tanım olarak analit sinyalinin, matriks ve çözücüde hazırlandığındaki değişimi ifade etmektedir. Daha çok likit kromatografi (LC) analizlerinde hesaplanması istenmektedir, elde edilen sinyalin cevabının (Response) çözücüde ve matriksteki oranı veya matriks karşılaştırma (match) li kalibrasyon eğrisi ile çözücüde hazırlanmış eğrinin eğim (slope) değerleri karşılaştırılarak hesaplanmaktadır. Sonuç 1 den büyük çıkarsa matriks etkisi vardır ve iyon şiddeti yüksektir, eğer 1' den düşük çıkarsa matriks etkisi vardır ve analitin cevap (response) değerini baskılamıştır. Sonuç 0 (sıfır) çıkarsa matriks etkisi yoktur. Her ne kadar Tandem MS sistemlerinde (MSMS / Q-TOF) miktarsal çalışmalarda matriks etkisinin, matriksten gelen iyonların çarpışma hücrelerinde (collision cell) farklı iyon profili vermesi sonucu azaltacağı öngörülse de, sinyal şiddetinde değişim olup olmadığı araştırılmıştır (Tablo 24). Bu amaçla, çözücü ve matriksli kalibrasyon eğrilerinin eğimleri üzerinden hesaplama yapılıp,

$\%ME = 100 \times (1 - S_m / Ss)$.

S_m = *eğim matrikste,* S_s = *eğim çözücüde*

formülü kullanılmıştır.

Tablo 24 dende anlaşılacağı üzeri matriks etkisi vardır ve analit cevapları (response) yüksektir. Bu durum GC sistemde yapılan diğer tüm analizlerlerde de karşılaşılmaktadır. GC sistemde ilk sayılabilecek matriks etkisi çalışmasını Erney ve diğerleri (1993) organofosforlu pestisitlerin sütteki analizleri sırasında hesaplamışlardır ve sinyalin yükseldiğini gözlemlemişlerdir. Bu sinyal yükselmesini; GC sistemdeki kolon, liner gibi aktif yüzeylerin matriks tarafından kapatıldığıdır, bu açıklama genelde kabul edilmektedir. Ancak, belirli bir enjeksiyon sayısından sonra matriks etkisi tam tersine dönmekte ve analitlere ait sinyal, kirlenmeden dolayı azalmaktadır.

Tablo 24. Organokalaylı bileşiklerde tespit edilen Matriks Etki (ME,%) değerleri.

Bileşik	S_m Eğim	S_s Eğim	ME (%)
MBT	0.4735	0.9598	- 50.66
DBT	1.3442	0.7557	77.87
TBT	0.3125	0.4985	37.32
MPhT	1.8164	0.4396	313.19
DPhT	3.4692	1.3365	159.57
TPhT	3.4970	0.5050	199.20

Castro ve diğerleri (2015), sediment numunelerine standart eklenmesi yöntemiyle hazırlanan kalibrasyon eğrisinin eğim (slope) değerleri üzerinden GC/MS sistemde yapmış oldukları analizde; matriks etkisini TProT (% 54.2) , TBT (% 20.3), DBT (% 13.6), ve MBT (- % 53.6) için hesaplamışlardır. Benzer sonuçlar DBT haricinde hemen hemen aynı gözlenmiştir. DBT deki bu durum kullanılan dedektörün farklı olmasından kaynaklandığını düşündürmektedir. Ancak, bu durumda fenil fraksiyonu için matriks etkisinin daha fazla olduğu söylenebilinir.

Matriks etkisi sadece analit sinyalini etkilemesi dışında, analizlerde uzaklaştırılmak istenen etki olduğu için, SPME yada SPE gibi temizleme (clean – up) yöntemleri veya tartarik asit ile ekstraksiyon uygulanmıştır (Bravo ve diğerleri, 2010; Flores ve diğerleri, 2011).

Özellikle sedimentteki sülfürün, asidik ekstraksiyon sonrası türevlenmesiyle organosülfürlü bileşikler oluşabilmekte ve bu durum FPD ve FPPD gibi GC sistem detektörlerinde sinyalin bozunmasına, cevap (response) kaybına neden olabilmektedir. Organosülfürlü bileşikler Dietildisülfid, ve Dietiltetrasülfid olarak bulunmuştur, GC/MS sistemde yapılan analizde 154 (*m/z)* iyonu olduğu içinde diğer organokalaylı bileşiklere girişim yapabilmektedir (Ikonomou ve diğerleri, 2002; Bravo ve diğerleri, 2004; Wasik ve diğerleri, 2007). Aguerre ve diğerleri (2000) yapmış oldukları çalışmada, TPhT nin GC/FPD sistemde SPME ekstraksiyonu sonucu matriks etkisinde kaldığı ve LOD limitinin diğer organokalaylı bileşiklere nazaran daha yüksek olduğunu belirtmiştir (Aguerre ve diğerleri, 2000). Schubert ve diğerlerine (1998) göre, sülfür ve organik sülfürlü bileşiklerin temizleme işlemleri sırasında kullanılan; adsorpsiyon kromatografisi ile elemental sülfür ve organik sülfür bileşiklerini temizlenememektedir. Bakır ile temizleme işleminde elementel sülfür temizlenirken; organik sülfürlü bileşikler bakiyede kalmakta, aynı zamanda fenil fraksiyonunda geri kazanım (%50) problemi yaratmaktadır. $AgNO_3$ -silika gel ile

temizleme yöntemi ise, iyi bir temizleme uygulamasıdır, bütil fraksiyonun geri kazanımı (> %80) iyi iken, fenil fraksiyonunun geri kazanımı olmamaktadır. Bazı araştırıcılar (Schubert ve diğerleri, 1998), fenil fraksiyonu için de sülfürizasyon işleminin yapılmadan analitik sisteme verilmesini tavsiye etmiştir. Montigny ve diğerleri (1998), bütil ve fenil organokalay bileşiklerinin sedimentteki analizlerinde iki ana matriks etkisini belirtmişlerdir; 1) GC sistem temel (baseline) sinyalinin özellikle analizin sonlarına doğru bozulması ve baştaki organik sülfür bileşiklerinin girişimi 2) Organokalaylı bileşiklerin alan değerlerindeki değişim, özellikle TProT'in ISTD olarak kullanılmasına rağmen %15 gibi değişim oranında olmasıdır. Matriks etkisinin ana sebebinin ise, organik maddenin asidik ekstraksiyon sonucunda gelmesine bağlamışlardır (Montigny ve diğerleri, 1998). Ceulemans ve Adams (1995), özellikle MBT' nin geri kazanımı ile ilgili çeşitli ekstraksiyon yöntemleri ile tropolone-heksan- $NaBEt_4$ karşılaştırıldığında; Tropolone ve $NaBEt_4$ kullanımında %82 geri kazanım elde etmişlerdir (Ceulemans ve Adams, 1995). Schubert ve diğerleri (2000), GC/AED sistemi ile yaptıkları bir çalışmada Mono substitue Bütil ve Fenil bileşiklerin geri kazanımının olmadığını iddia etmektedirler. CRM numunesi ile yaptıkları çalışmada di ve tri substitueler ise belirtilen referans aralığında çıkmıştır (Schubert ve diğerleri, 2000). Tropolone çeşitli non-protik çözücülerle (DCM, benzen, dietil ether, toluene, ve heksan gibi) kullanılması mono ve di substitue organokalaylı bileşiklerin düşük polaritedeki ekstraksiyon çözücülerinde çözünmesini arttıtrmak içindir. Organokalaylı bileşikler lipofilik oldukları ve nonpolar çözücülerde (heksan, isooktan) yüksek çözünmeye sahiptirler (Abalos ve diğerleri, 1997)

Organokalaylı bileşiklerin analizinde tek ve etkin bir analitik yöntem hala mümkün gözükmemektedir. Özellikle geri kazanım, doğru sonuç alınması için çeşitli analitik yöntemler kullanılmıştır (Staniszewska ve diğerleri, 2008). Ancak, uygulanan tüm bu yöntemlere rağmen en ideal ekstraksiyon işlemi asidik hidroliz ile çözücü ekstraksiyonu sonrasında, $NaBEt_4$ ile türevlendirme işlemidir.

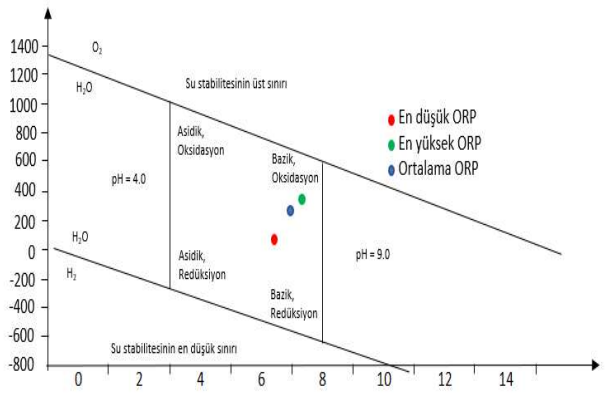
Bu tez çalışmasında ise, clean – up aşaması atlanarak türevleme sonrası doğrudan analitik sistemlere enjeksiyon ile (Tandem MS (MSMS – Q/TOF)' in özelliği kullanılarak) miktarlandırma yapılmış, üretici firmanın sağlamış olduğu geri yıkama (backflush) tekniği ile matriks kirlenmesinin sistem üzerindeki etkisi geciktirilmiştir.

3. BULGULAR

3.1.Fizikokimyasal Parametreler:

3.1.1.Redoks potansiyeli (ORP) ve pH dağılımı:

Liman örneklerinde pH değerleri 7.14 – 8.23 arasında (ortalama 7.93) ve redoks potansiyeli ise, 123.20 – 366.40 arasında (ortalama 295.96) ölçülmüştür (Yüksek ve diğerleri, 2016) (Tablo 25). Redoks potansiyeli ve pH sonuçları incelendiğinde, tüm istasyonlarda (SL10 istasyonu hariç) sedimentte *suboksik ve fakültatif mikrobiyal metabolik aktivite* 'nin hakim olduğu tespit edilmiştir (Schulz, 1999; DeLaune ve Reddy, 2005) (Şekil 227, 228) .



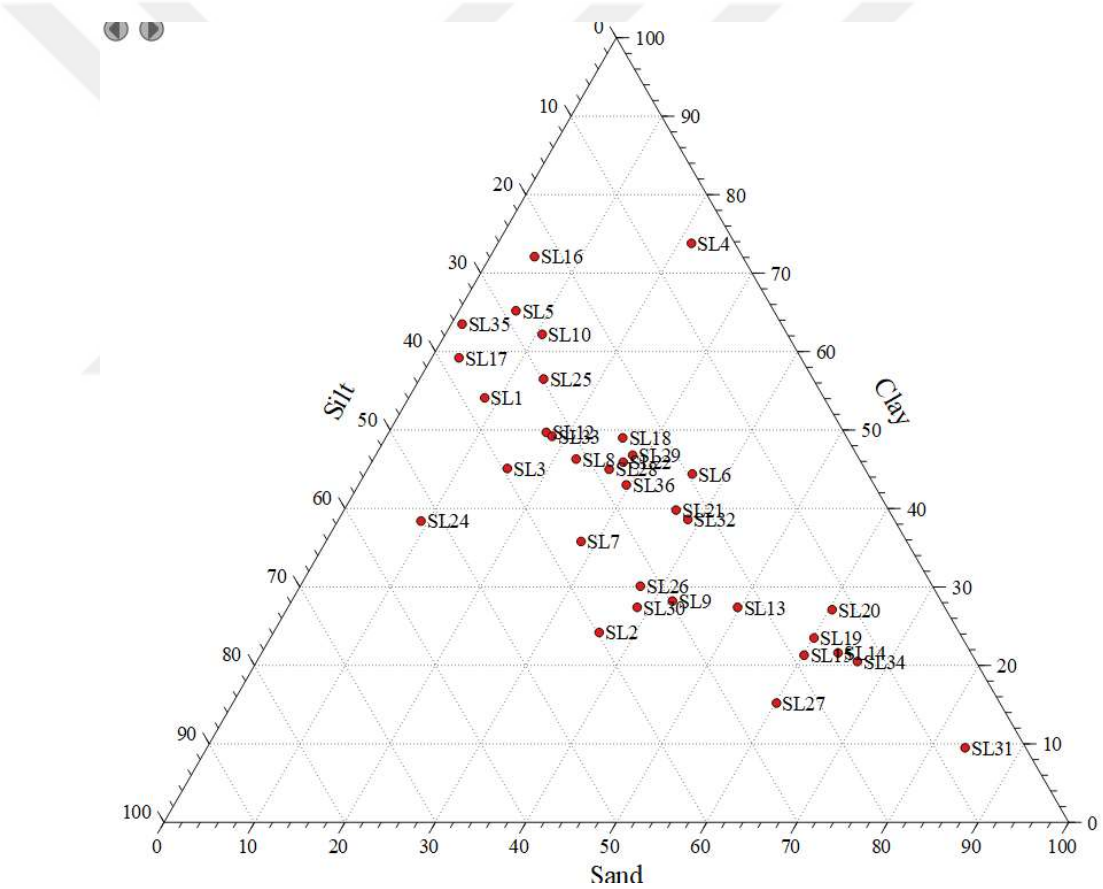
Şekil 227. Kraustkoft'a göre redoks potansiyelinin dağılımı.



Şekil 228. Mikrobiyal aktivitenin Samsun liman sedimentlerindeki dağılımı (*Anaerobik Fakültatif (NO_3)*: kırmızı noktalar ; *Anaerobik Fakültatif (Mn_4)* yeşil noktalar).

3.1.2.Tane boyutu dağılımı:

Ortalama tane boyutu verileri Shepard' ın (1954) üçgen diyagramı ile değerlendirildiğinde, Samsun Limanı yüzey sedimentlerinde kumlu kil grubunun daha baskın bir dağılım gösterdiği tespit edilmiştir (Yüksek ve diğerleri, 2016) (Tablo 25, Şekil 229).



Şekil 229. Tane boyutu dağılımı (Veusz 3.01 programı ile oluşturulmuştur).

3.1.3.Toplam organik karbon(TOC) ve elemental madde (CHN-S) dağılımı:

Limaniçi sedimentlerinde TOC değerleri, 0.663 – 3.722 (%) arasında değişmekte, ortalama 2.089 (%) olarak tespit edilmiştir. En düşük TOC değeri, SL26 no'lu istasyonda ölçülmüştür (Tablo 25).

Karbon, Azot, ve Hidrojen sonuçların minimum – maksimum ve ortalama değerleri sırayla; 1.69 – 5.18 / 2.70 (Karbon), 0.00 – 0.18 / 0.05 (Azot), 0.80 – 1.88 / 1.333 (Hidrojen) olarak tespit edilmiştir. Karbon / Azot oranına bakıldığında ise, 0.00 – 448.33 arasında değişmekte ve ortalama 110.18 bulunmuştur (Tablo 25). Antropojenik kirlilik kaynağının deniz sedimentlerinde belirlenmesinde C ve N elemental düzeylerinin analizi kullanılmaktadır. C/N oranı genellikle kıyı sedimentlerinde organik maddenin karasal veya deniz kaynaklı olduğunu ayırmada iyi bir belirteçtir. Fitoplankton ve zooplankton proteinlerinin atomik C/N oranı 4 – 10 arasında değişir. Lignin içeren yüksek bitkilerde ise bu oran 15' in üzerine çıkabilmektedir. Ancak, C içeriği %1 ağırlıkça az olduğunda, C/N oranı azalacağı için, organik kaynağın belirlenmesinde yanıltıcı olabilir. Ayrıca, C/N oranı organik azotu hesaplarken, inorganik azotu ihmal etmektedir. Muller (1977)' in yaptığı dip sediment analizlerinde C/N oranı anormal olarak 4' ün altında olduğunu tespit etmiş ve bu azalmanın nedeninin inorganik amonyağın bulunmasından dolayı olabileceğini belirtmiştir. Tez çalışma bölgesine ait C/N oranı karbon girdisi açısından karasal kaynaklı olduğunu destekler yöndedir (Muller, 1977; Sampei ve Matsumoto, 2001; Rumolo ve diğerleri, 2011).

Elemental CHN-S ve TOC analizin den elde edilen karbon miktarları karşılaştırıldığında, örnekleme noktalarında (SL1 ve SL26 istasyonu dışında) benzer sonuçlar alındığı görülmektedir. Sedimentte azalan oksijen durumunu ve organik maddenin dekompozisyonundaki sülfit redüksiyonunun önemini yansıtan TOC/TS oranı 5'ten büyük olduğu taktirde, çoğunlukla *oksijenlenmiş dip suyunun varlığını*, oran 5-1.5 arasında ise, *periyodik anoksik koşullar altında depolanma şartlarını*, <1.5 olduğu taktirde ise, *anoksik su ve sediment şartlarının varlığını* desteklemektedir (Berner, 1983). Örneklerde, TOC/TS oranı 0.4 ile 2.2 arasında olup, onbeş örnekleme noktasında (SL1,7,18-20,21,24-30,32 ve 33) *anoksik su ve sediment şartlarının varlığı*nın baskınlığı, sekiz örnekleme noktasında (SL3-5,8-10,12 ve 16) ise, oran 5-1.5 arasında olup, *periyodik anoksik koşullar altında depolanma şartlarının varlığı*nı destekler yöndedir.

3.1.4.Kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) dağılımı:

Biyolojik kalsiyum karbonat üretimi deniz/okyanus sistemleri için önemli bir süreçtir. Bu süreç biyolojik ve jeokimyasal kalsiyum karbonatın üretimi ve birikimini anlamak hem neritik hemde pelajik sistem açısından gereklidir. Günümüzde atmosferik CO_2 salınımının artmasıyla, deniz suyunun asitlenmesine ayrıca, bu durum kabuklu deniz organizmalarında anomaliye sebep olmakta, kalsiyum karbon siklusuna etki etmektedir (Miliman ve Droxler, 1995). Karbondioksidin deniz suyunda ve sedimentteki konsantrasyonuna sıcaklığın %10 kadar (T= 0 – 30˚C), tuzluluğun çok az, basıncında ihmal edilebilir bir etkisi vardır. Ancak, biyolojik üretimin, solunumun ve dekompozisyonun etkisi çok yüksektir. Kalsiyum karbonatın, deniz organizmalarının ölmesi sonucu ortaya çıkan kalsiyum karbon, mineral kalsit veya aragonit formundadır. Aragonitin sudaki çözünürlüğü, kalsite göre daha yüksek olduğu için; kalsitin derin deniz sedimentlerinde daha fazla birikmesine sebep olur. Liman sedimentlerinde $CaCO_3$'ın ortalaması %6.28 dir. En düşük değer, %1.97(SL 14) iken, maksimum değer; %12.10 (SL4) olarak bulunmuştur (Tablo 25).

Tablo 25. Samsun Limaniçi sedimentlerine ait fiziko-kimyasal değişkenlerin dağılım miktarları.

İstasyon	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	C/N	TOC (%)	TOC/TS	$CaCO_3$ (%)	pH	ORP (mV)	Kum (%)*	Silt (%)*	Kil (%)*
SL1	5.18	1.28	0.180	1.40	28.78	1.984	1.4	11.25	7.78	326.8	8.4	31.8	54.1
SL2	2.82	1.06	0.018	1.38	156.67	2.963	2.1	3.60	8.23	325.1	36.0	13.0	24.2
SL3	3.92	1.54	0.090	2.14	43.56	3.152	1.5	8.08	7.94	326.7	15.4	35.0	45.1
SL4	3.39	1.12	0.071	1.12	47.75	3.032	2.7	12.10	8.15	326.4	21.4	2.20	73.8
SL5	3.36	1.74	0.110	2.01	30.55	3.269	1.6	10.81	7.85	284.3	6.30	28.5	65.2
SL6	2.49	0.80	0.024	-	103.75	1.648	-	10.27	7.86	324.0	36.2	17.2	44.4
SL7	2.96	1.38	0.022	1.68	134.55	1.506	0.9	10.16	8.08	344.6	28.2	28.2	35.8
SL8	3.15	1.32	0.043	1.51	73.26	3.256	2.2	5.79	7.96	261.9	22.4	27.2	46.3
SL9	2.44	1.20	0.010	1.40	244.0	2.091	1.5	5.02	8.17	319.5	42.1	28.7	28.2
SL10	3.73	1.69	0.120	1.90	31.08	3.722	2.0	2.62	7.47	123.2	10.7	27.0	62.2
SL12	3.38	1.33	0.048	1.53	70.42	3.036	2.0	6.88	7.95	283.1	17.4	32.1	49.7
SL13	2.34	1.03	0.007	-	334.29	1.625	-	4.10	8.22	292.7	49.7	22.1	27.4
SL14	1.69	0.95	0.005	-	338.00	1.049	-	1.97	8.11	228.7	63.7	14.0	21.6
SL15	1.78	1.14	0.025	-	71.20	1.467	-	3.39	8.06	282.0	60.1	18.1	21.3
SL16	3.048	1.73	0.066	1.93	46.18	3.431	1.8	5.57	7.85	266.8	4.90	22.8	72.1
SL17	2.90	1.64	0.066	-	43.94	2.446	-	6.55	7.62	237.7	3.00	37.7	59.2
SL18	2.67	1.47	0.011	1.66	242.73	1.486	0.9	3.28	8.05	313.2	26.2	24.4	49.0
SL19	2.03	1.11	0.014	1.37	145.00	1.169	0.9	6.01	8.10	294.9	60.1	13.6	23.5
SL20	2.27	1.27	0.009	1.55	252.22	1.156	0.7	10.05	7.92	309.3	60.3	10.7	27.1
SL21	2.26	1.24	0.042	1.40	53.81	1.444	1.0	6.33	7.60	209.2	36.7	23.4	39.8
SL22	2.34	1.42	0.036	-	65.00	2.114	-	9.17	7.86	366.4	27.8	26.4	45.9
SL24	2.50	1.41	0.036	1.56	69.44	2.062	1.3	5.57	7.71	274.5	9.20	52.1	38.4
SL25	2.35	1.52	0.041	1.83	57.32	1.462	0.8	2.84	7.97	318.9	13.7	27.9	56.5
SL26	2.33	1.17	0.011	1.49	211.82	0.663	0.4	2.40	8.06	313.5	37.6	30.3	30.1
SL27	2.69	1.15	0.006	1.45	448.33	1.557	1.1	5.57	8.06	315.9	60.1	16.1	15.2
SL28	2.44	1.38	0.091	1.71	26.81	2.217	1.3	7.97	7.14	311.7	26.7	28.1	45.0
SL29	2.47	1.67	0.044	2.21	56.14	2.778	1.3	8.30	7.84	303.0	28.4	24.7	46.8
SL30	3.64	1.46	0.059	2.15	61.69	2.887	1.3	7.21	8.08	294.1	38.6	15.7	27.4
SL31	1.89	1.01	-	-	-	1.096	-	5.90	8.04	302.4	83.8	4.90	9.50
SL32	2.39	1.60	0.023	2.07	103.91	2.097	1.0	2.40	7.88	305.8	38.6	22.1	38.6
SL33	2.45	1.88	0.063	2.32	38.89	2.075	0.9	4.48	7.90	320.6	18.3	32.5	49.2
SL34	2.02	0.84	0.056	-	36.07	1.732	-	2.84	8.14	318.0	66.4	12.2	20.5
SL35	2.45	1.71	0.108	-	22.69	1.969	-	4.15	7.95	321.0	1.70	34.6	63.5
SL36	2.03	1.05	0.036	-	56.39	1.385	-	10.81	7.97	316.6	29.6	26.9	43.0
Referans (Ref)	2.04	1.36	0.045	-	45.33	1.185		11.69	7.90	325.4	31.5	39.3	29.2
Minimum	1.690	0.800	0.00	0.00	22.69	0.663	0.4	1.97	7.14	123.2	1.70	2.20	9.50
Maksimum	5.180	1.880	0.180	2.320	448.33	3.722	2.2	12.10	8.23	366.4	83.80	52.10	73.80
Ortalama	2.700	1.333	0.047	1.199	110.18	2.089		6.28	7.93	295.96	32.05	23.89	41.16
S. Sapma	0.711	0.278	0.040		107.48	0.801		2.97	0.22	44.347	21.07	9.97	16.50

-: Tayin edilememiştir; *: Yüksek ve diğerleri, 2016

3.2. GC/MSMS ve GC/Q-TOF Sistemi İle Elde Edilen Analiz Bulguları:

Antifouling olarak kullanılan organokalaylı bileşiklerin türevlendirilmiş formları ve pestisitlerin, Gaz kromatografisinde (GC) analizleri GC/MSMS ve GC /QTOF sistemleri ile elektron iyonizasyon (Electron Ionization (EI)) modda çalıştırılmıştır. GC/MS sisteminin en önemli kullanım avantajlarından biri yüksek tekrarlanabilirlikte kütle spektrumu elde edilebilmesidir. Bu amaçla, tez çalışması GC/Q-TOF sistemi EI mod ve Targeted MSMS modunda kütle spektrumu elde edilerek yürütülmüştür. GC/MSMS sisteminde ise, MRM (Multiple Reaction Monitoring) mod çalıştırılarak daha düşük hassasiyet seviyelerine inmek amaçlanmıştır. Her iki sisteminde MSMS olmasından dolayı deniz sedimenti gibi kompleks bir matriksin içerisinde bulunan hedefli bileşiklere yüksek doğrulukla ve düşük limit (ppb; (ng/g) , ppt; (fg/g) gibi) seviyelerinde ulaşmak mümkün olmuştur. MSMS tekniği matriksten gelebilecek hedefte olmayan iyonları saptırdığı ve çarpıştırma hücresinde (Collision Cell) hedefli olan bileşiklerden farklı parçalanma ürünleri verdiği için, matriks etkisini büyük ölçüde ortadan kaldırmaktadır. Bu avantaj kullanılarak örnek ekstraksiyonlarında MSMS tekniğinin kullanılmadığı diğer analiz yöntemlerinde gerekli olan ekstra temizleme (clean-up) işlemleri atlanmıştır. Her ne kadar matriks temizleme işlemi atlansada; analitlerin iyonlarının belirlendiği optimizasyon esnasında, matriksten gelebilecek iyonların girişim yapmaması ve ileride yanlış pozitif/negatif sonuç verilmemesi için, minimum 3 (üç) geçiş veya daha fazlası kullanılmaya çalışılmıştır. Örnek olarak, TBT' nin kütle spektrumunda 207 (*m/z*) en yüksek şiddete (intensity) sahip olmasına rağmen, bu iyonun kolon kanamasından da gelebileceğinden dolayı, bu çalışmada kullanılmamıştır.

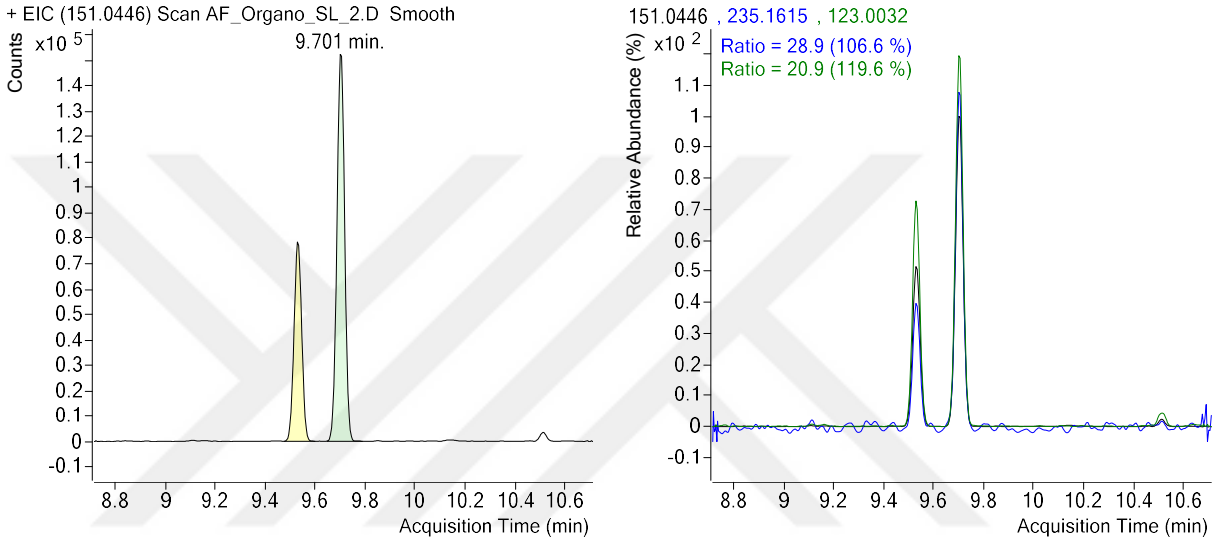
3.2.1 Antifouling organokalay –bütil ve –fenil bileşiklerinin GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) kromatogramları:

Antifouling organokalay –bütil ve –fenil bileşiklerinin en yüksek konsantrasyonlarda tespit edilen Samsun liman örnekleme noktalarına ait bulguları Şekil 230 – 253 'de verilmiştir.

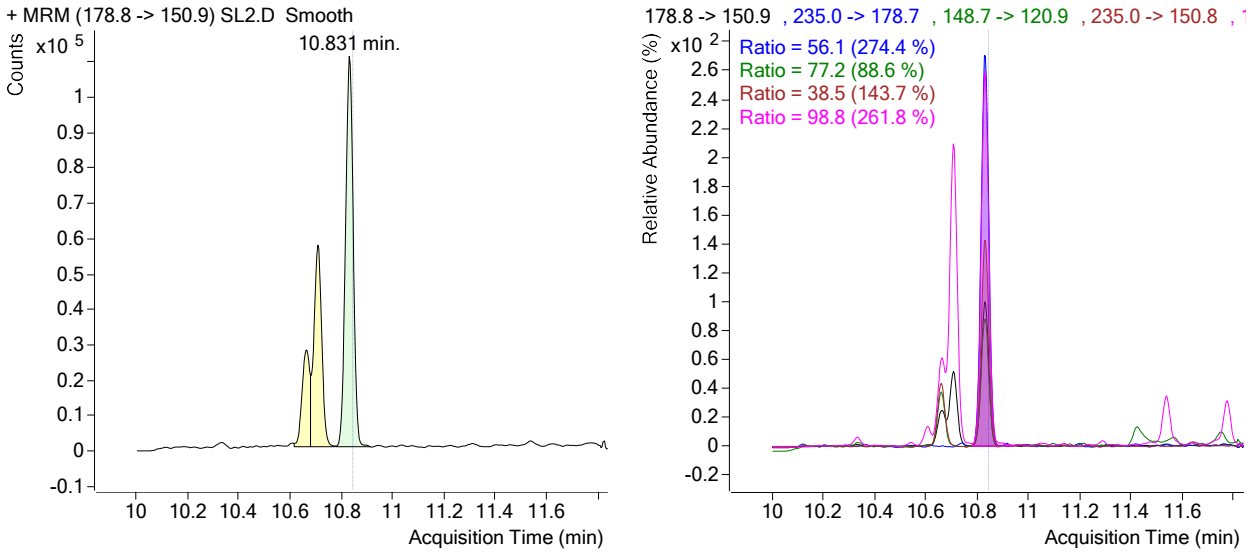
3.2.1.1.Monobütilkalay (MBT):

SL2 istasyonu:

MBT GC/QTOF:



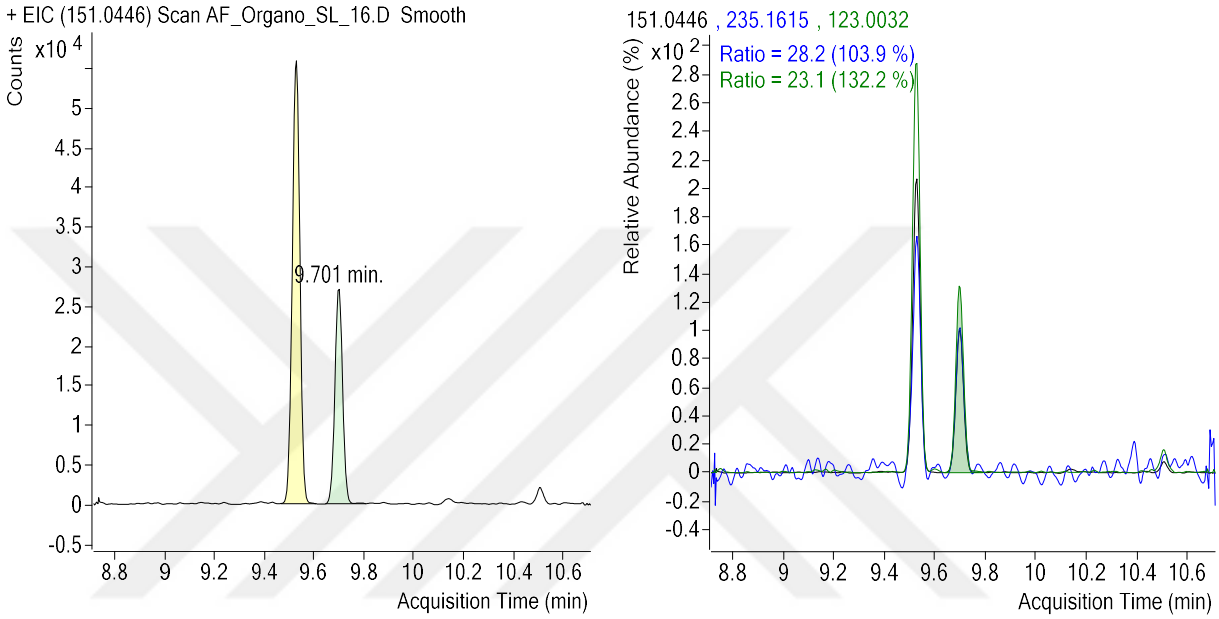
MBT GC/MSMS:



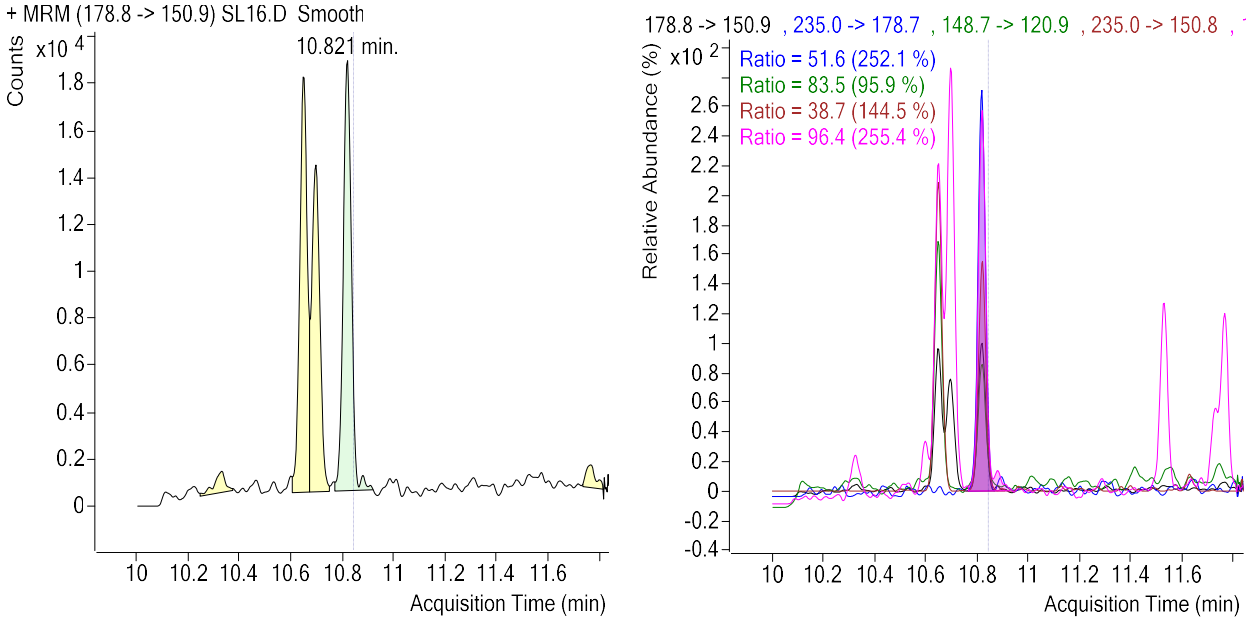
Şekil 230. SL2 istasyonu MBT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları.

SL16 istasyonu:

MBT GC/QTOF:



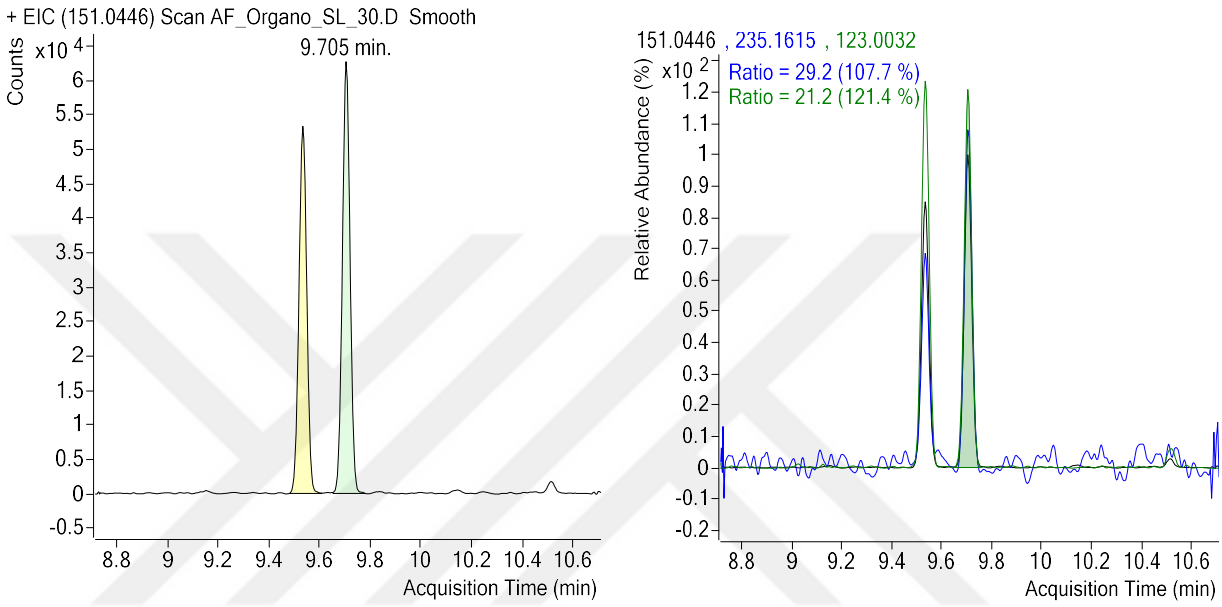
MBT GC/MSMS:



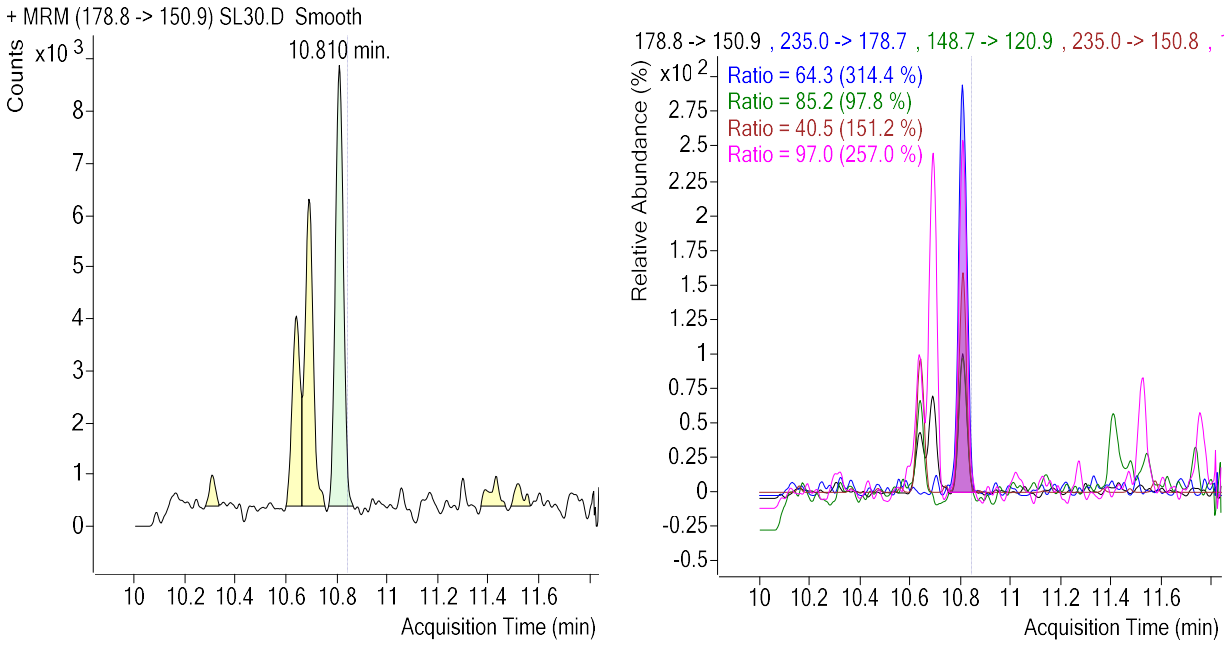
Şekil 231. SL16 istasyonu MBT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları.

SL30 istasyonu:

MBT GC/QTOF:



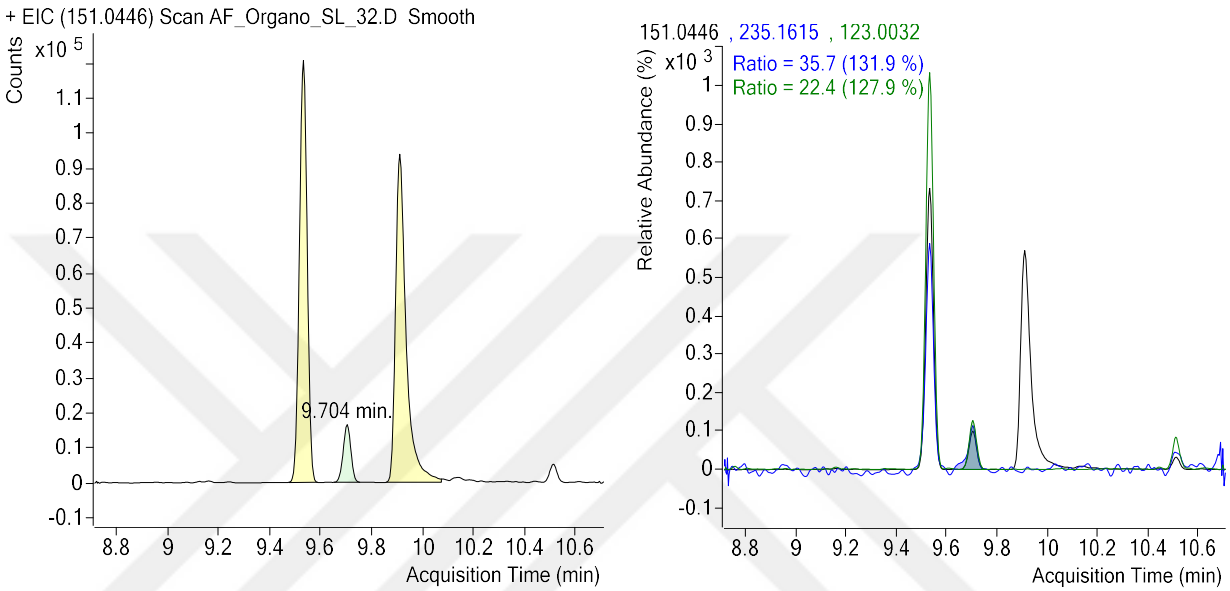
MBT GC/MSMS:



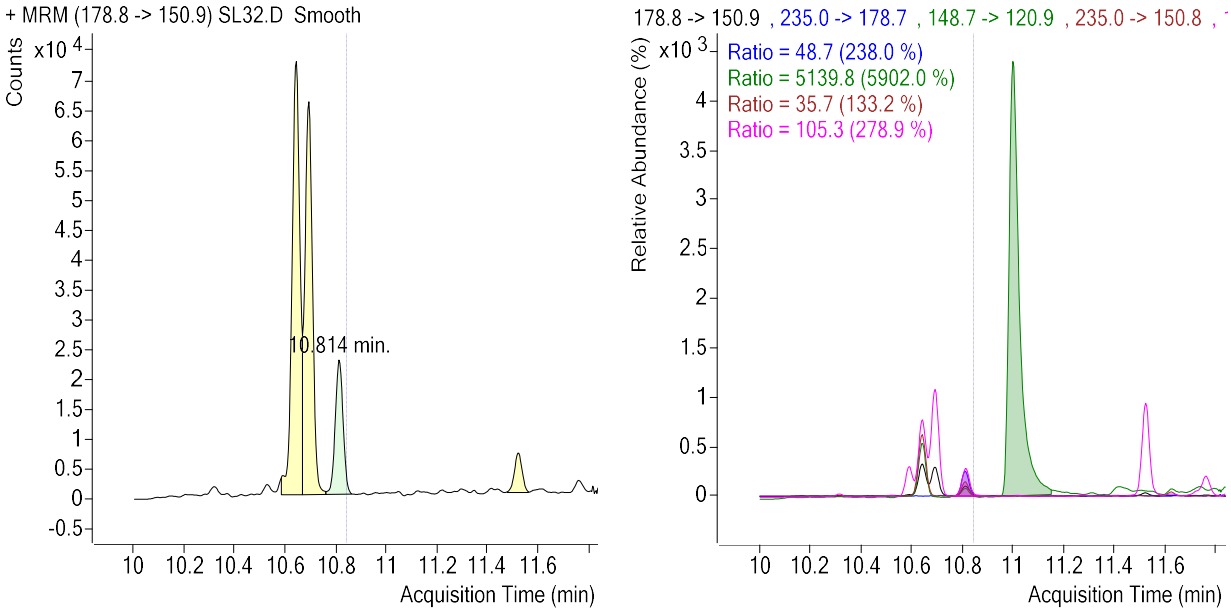
Şekil 232. SL30 istasyonu MBT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları.

SL32 istasyonu:

MBT GC/QTOF:



MBT GC/MSMS:

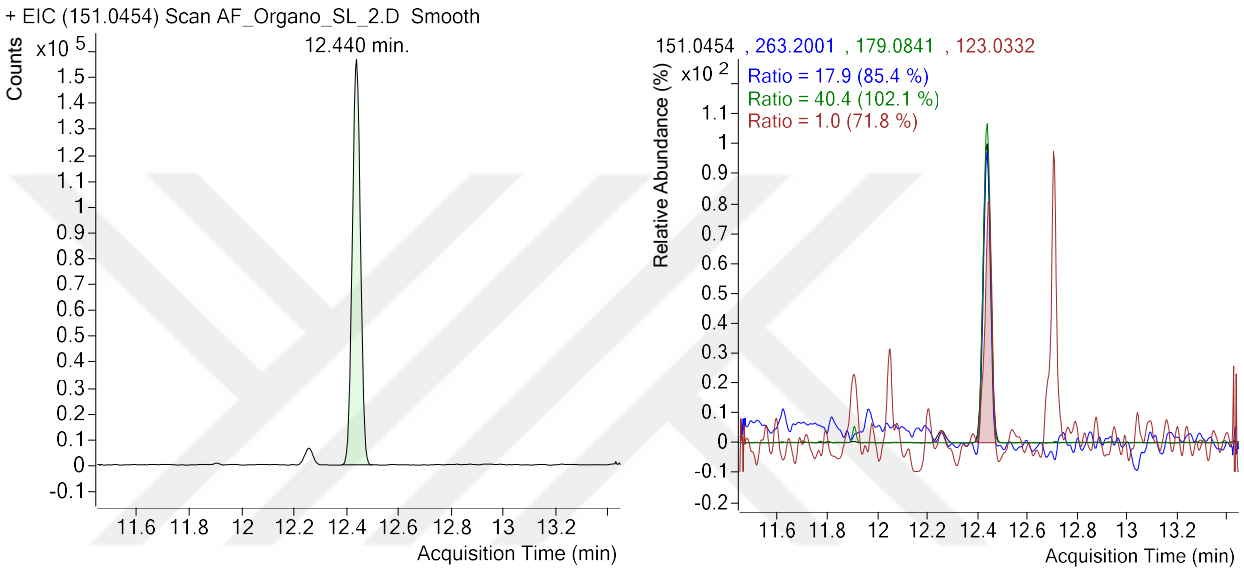


Şekil 233. SL32 istasyonu MBT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları.

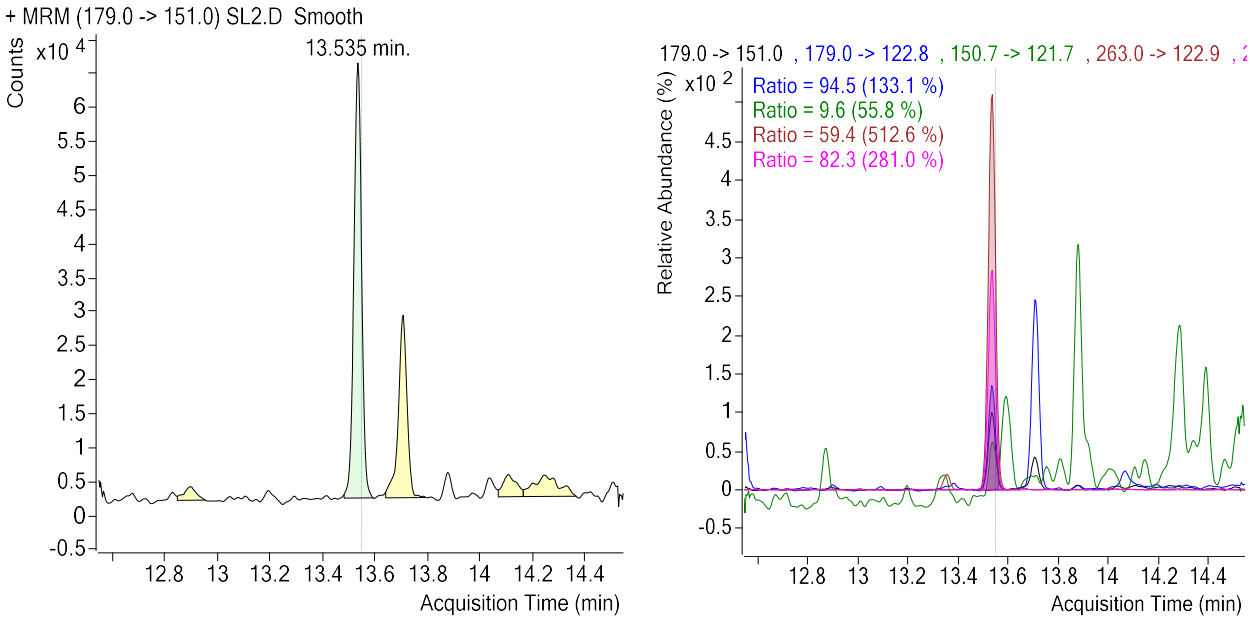
3.2.1.2. Dibütilkalay (DBT):

SL 2 istasyonu:

DBT GC/QTOF:



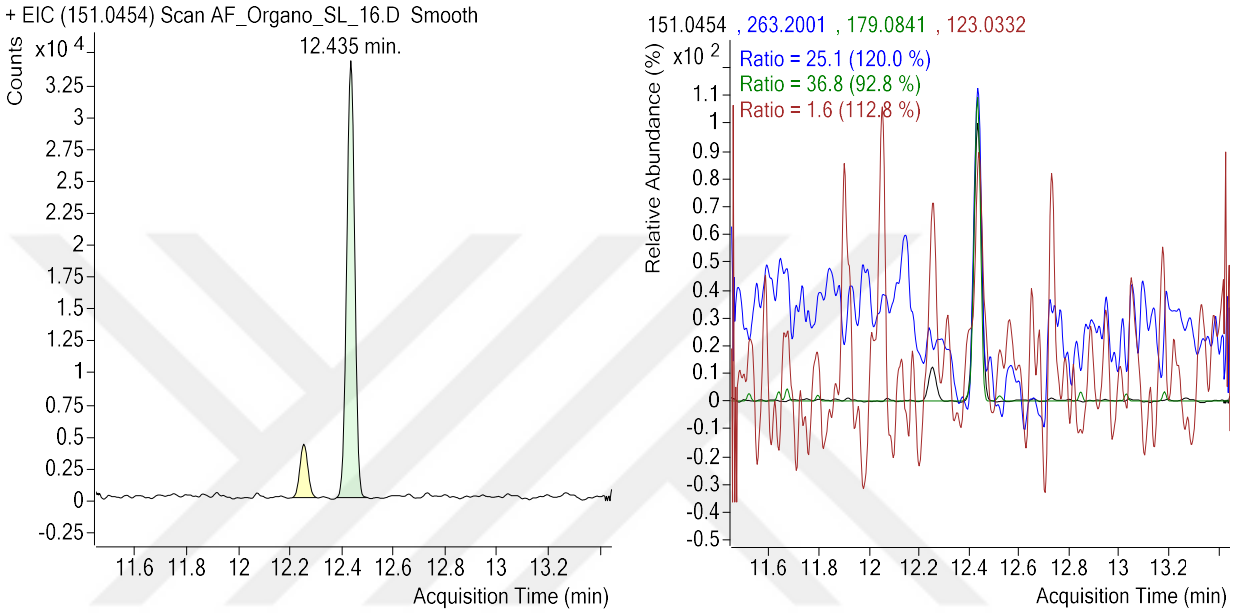
DBT GC/MSMS:



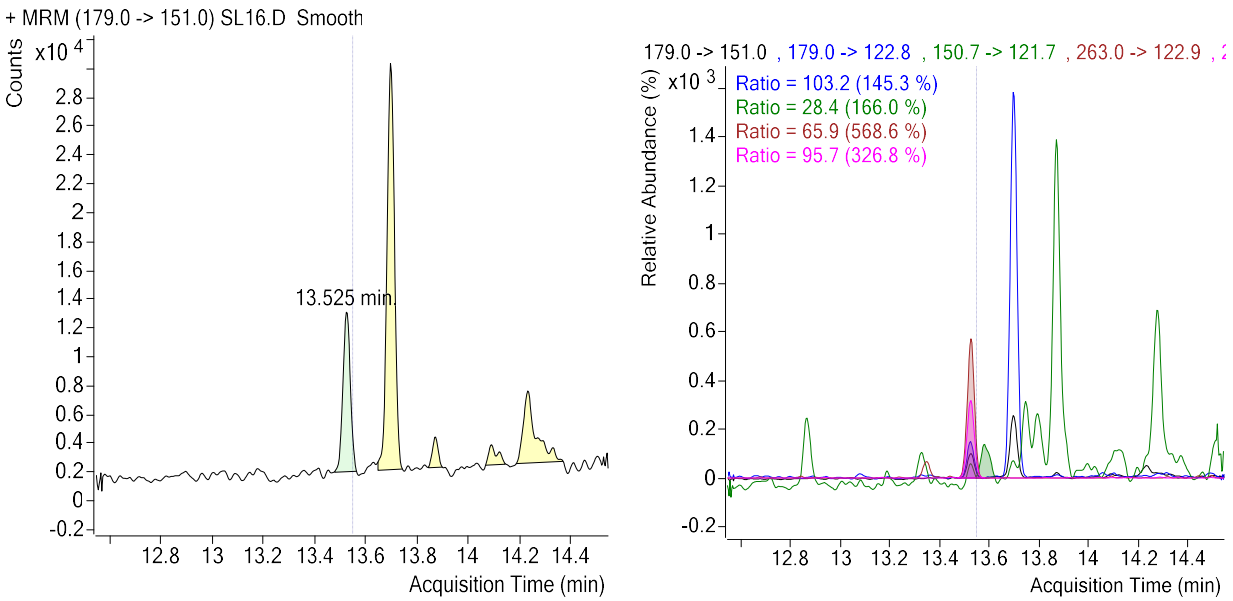
Şekil 234. SL2 istasyonu DBT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları.

SL16 istasyonu:

DBT GC/QTOF:



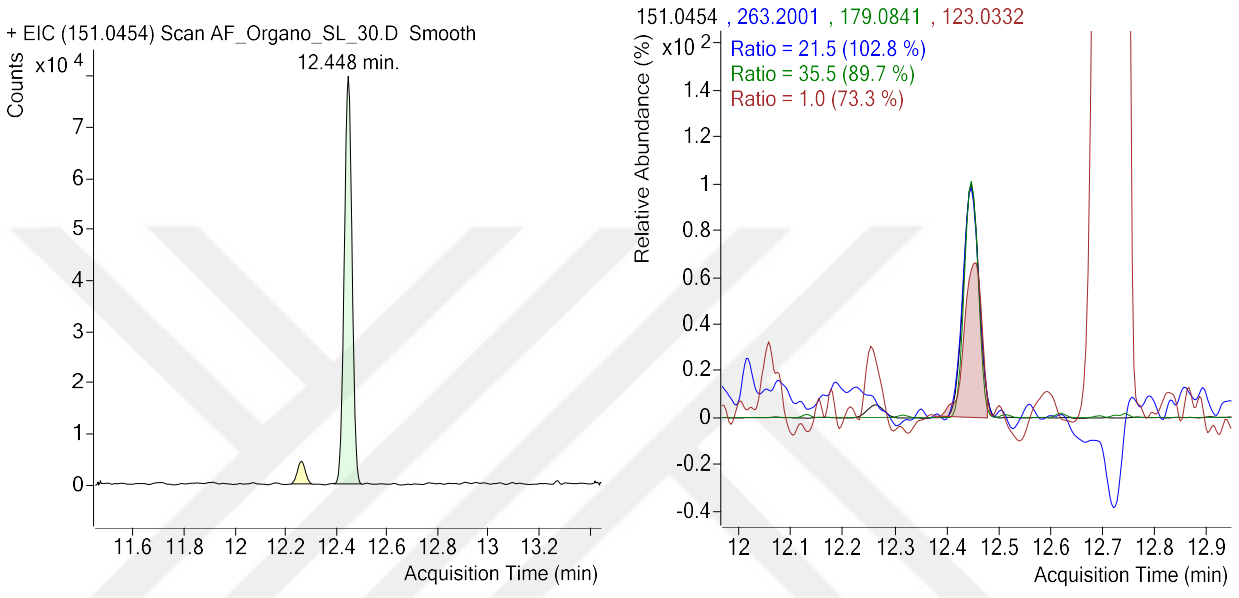
DBT GC/MSMS:



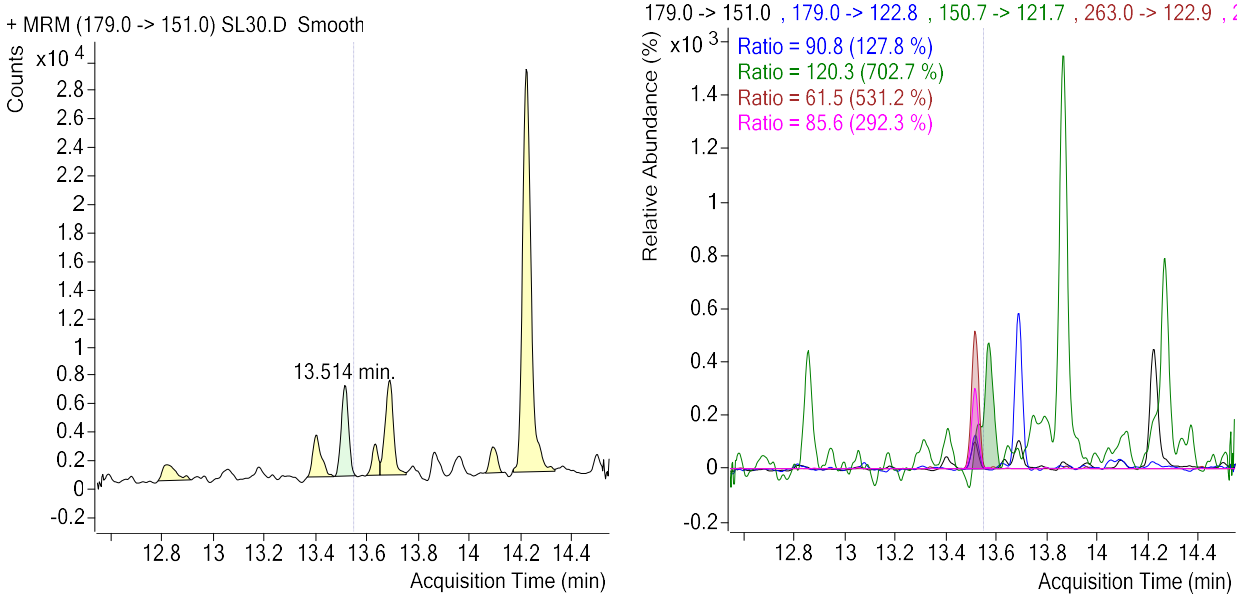
Şekil 235. SL16 istasyonu DBT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları.

SL 30 istasyonu:

DBT GC/QTOF:



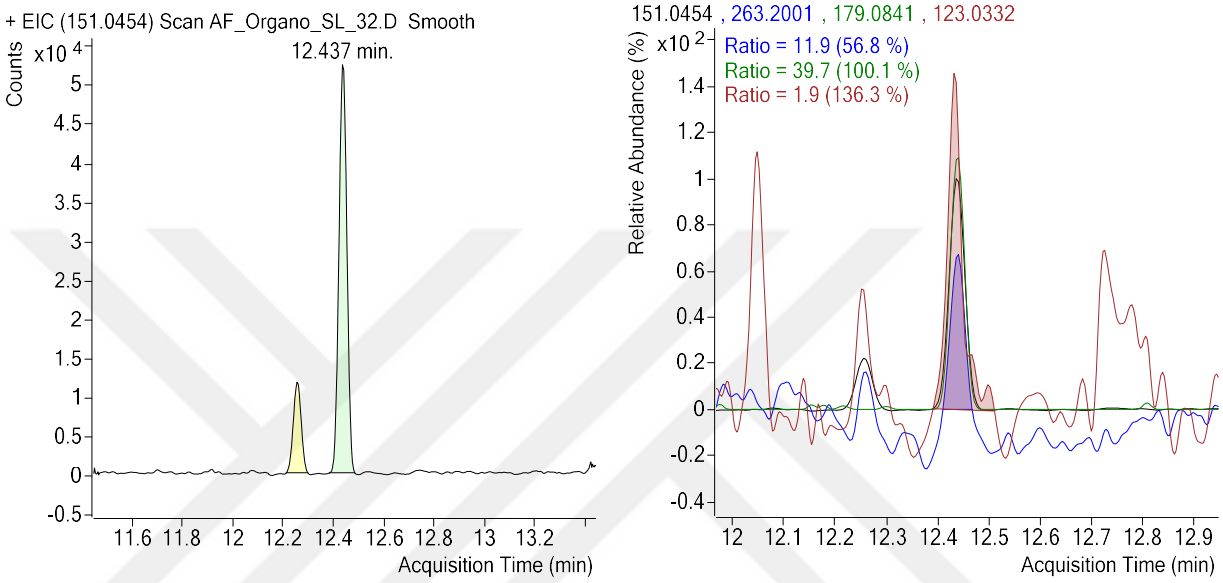
DBT GC/MSMS:



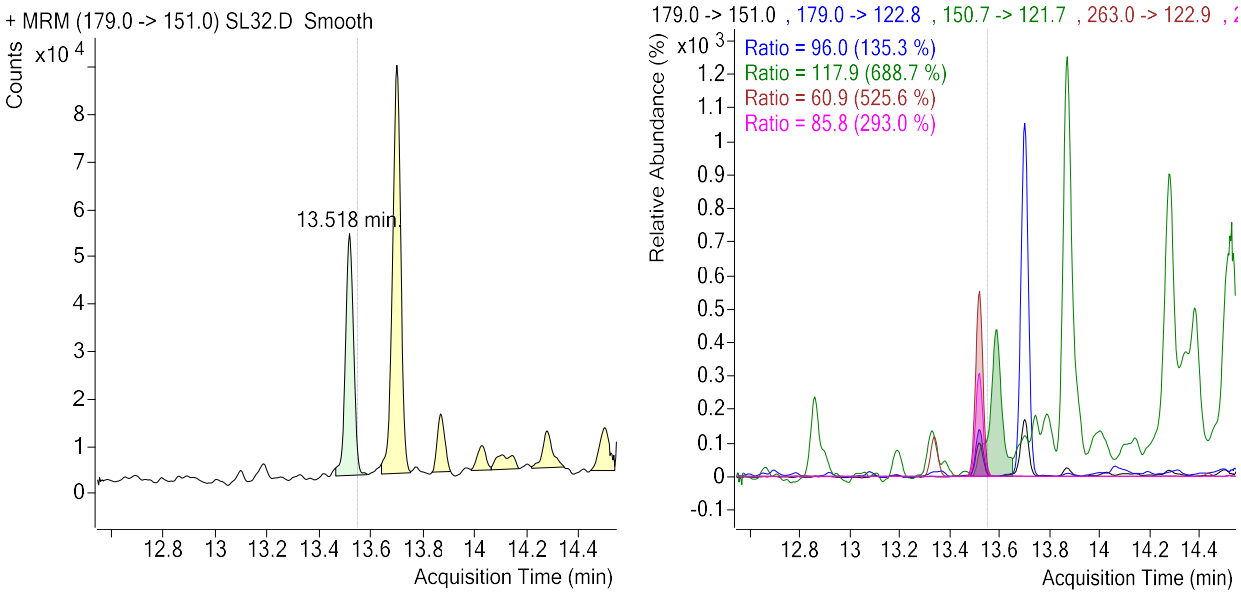
Şekil 236. SL30 istasyonu DBT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları.

SL 32 istasyonu:

DBT GC/QTOF:



DBT GC/MSMS:

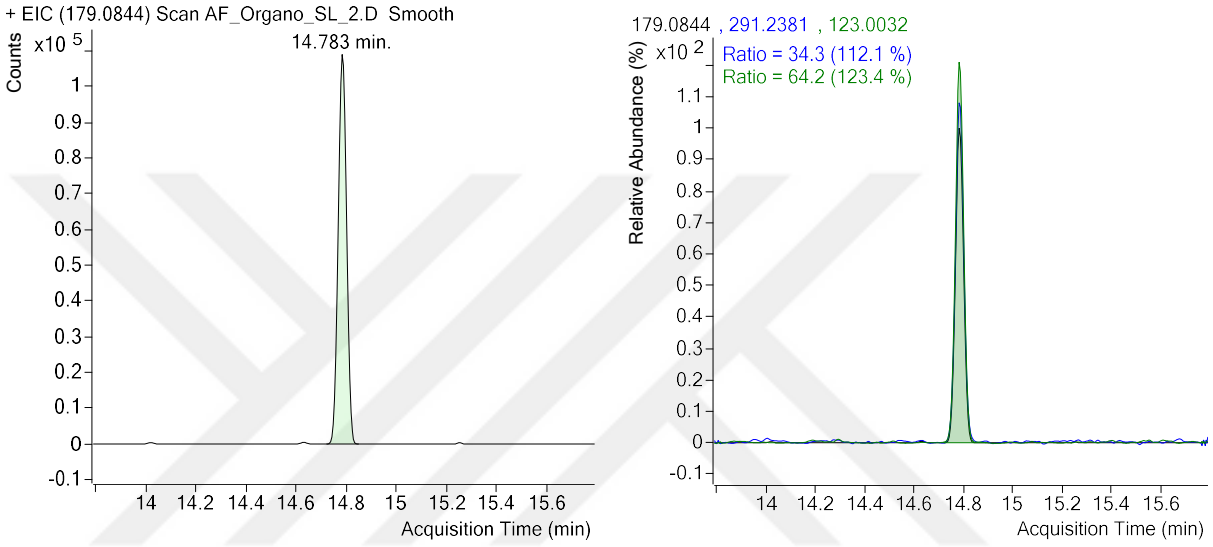


Şekil 237. SL32 istasyonu DBT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları.

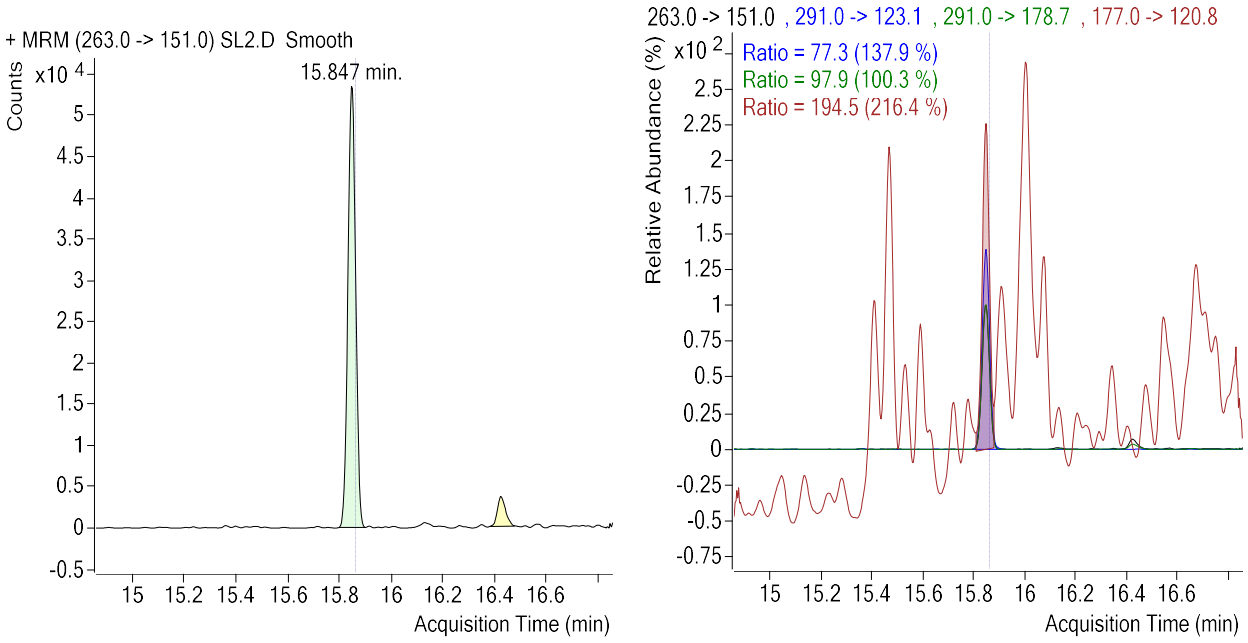
3.2.1.3. Tribütilkalay (TBT):

SL 2 istasyonu:

TBT GC/QTOF:



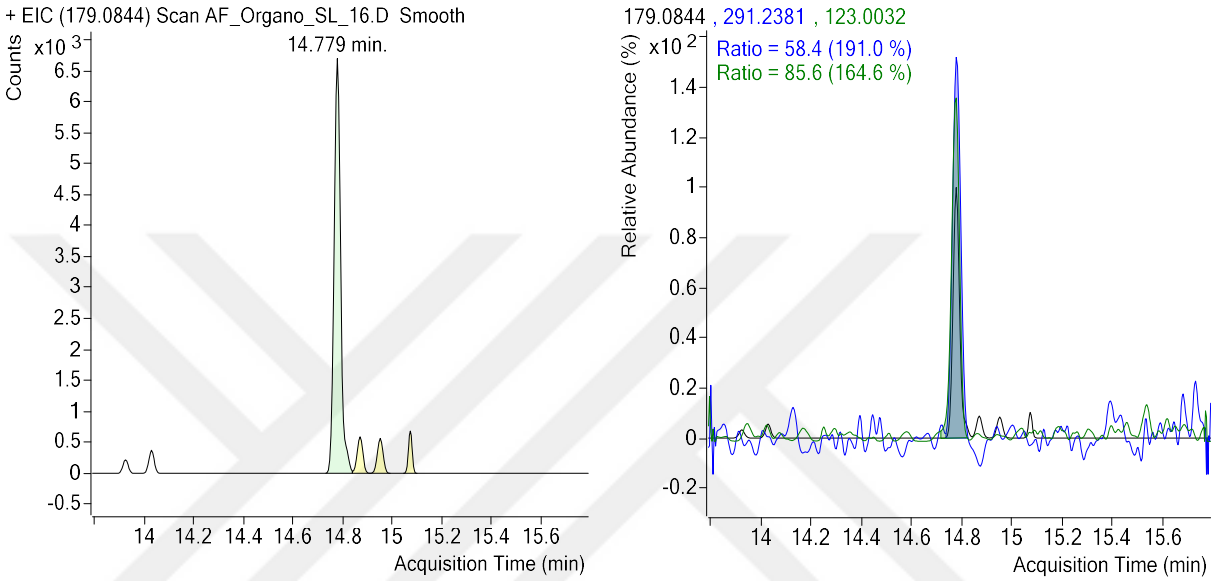
TBT GC/MSMS:



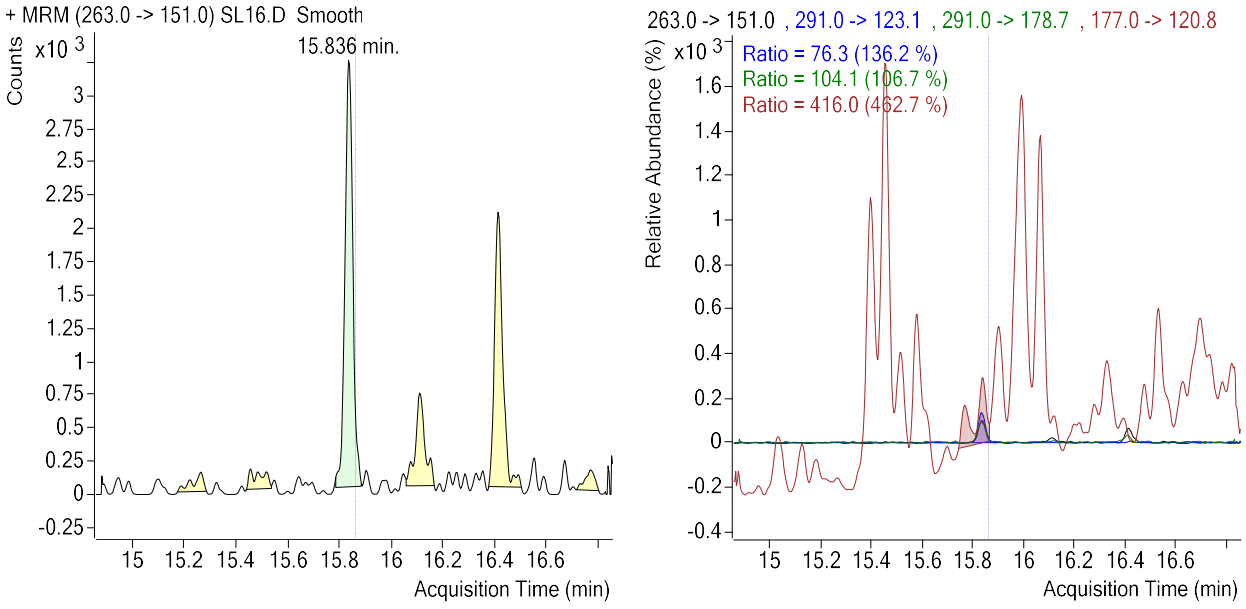
Şekil 238. SL2 istasyonu TBT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları.

SL16 istasyonu:

TBT GC/QTOF:



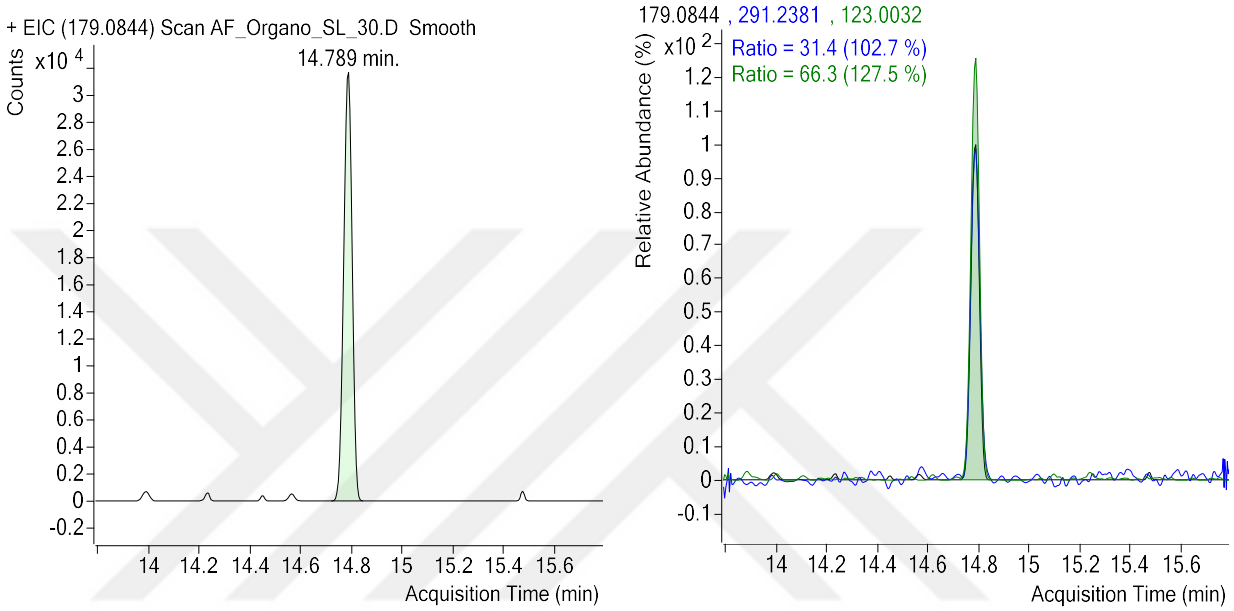
TBT GC/MSMS:



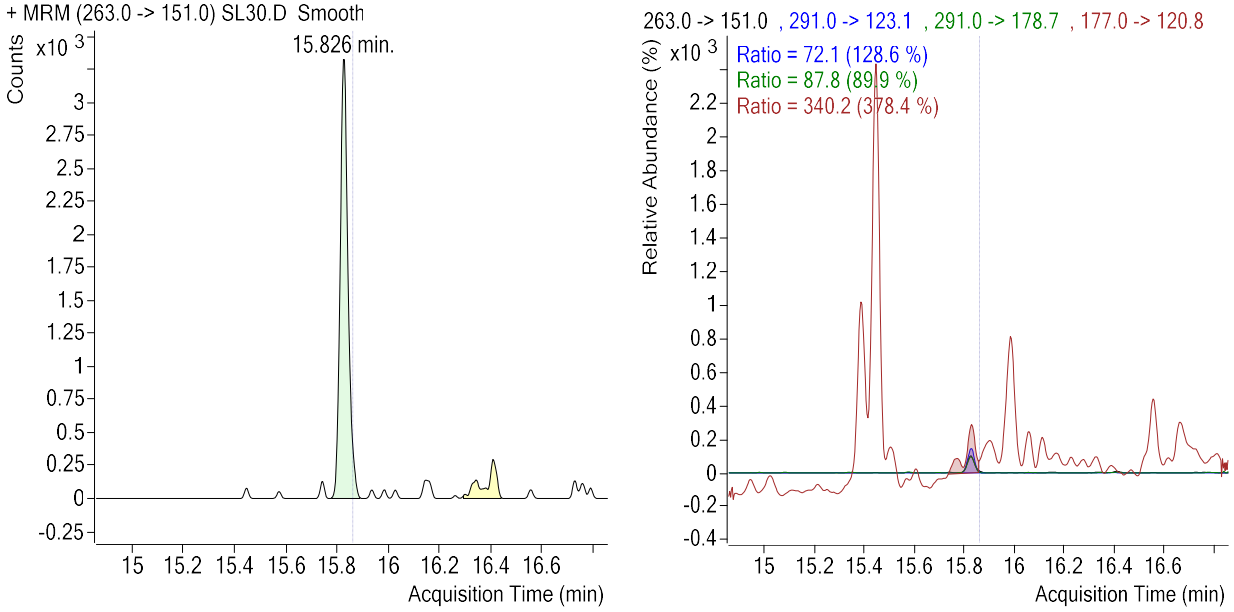
Şekil 239. SL16 istasyonu TBT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları.

SL 30 istasyonu:

TBT GC/QTOF:



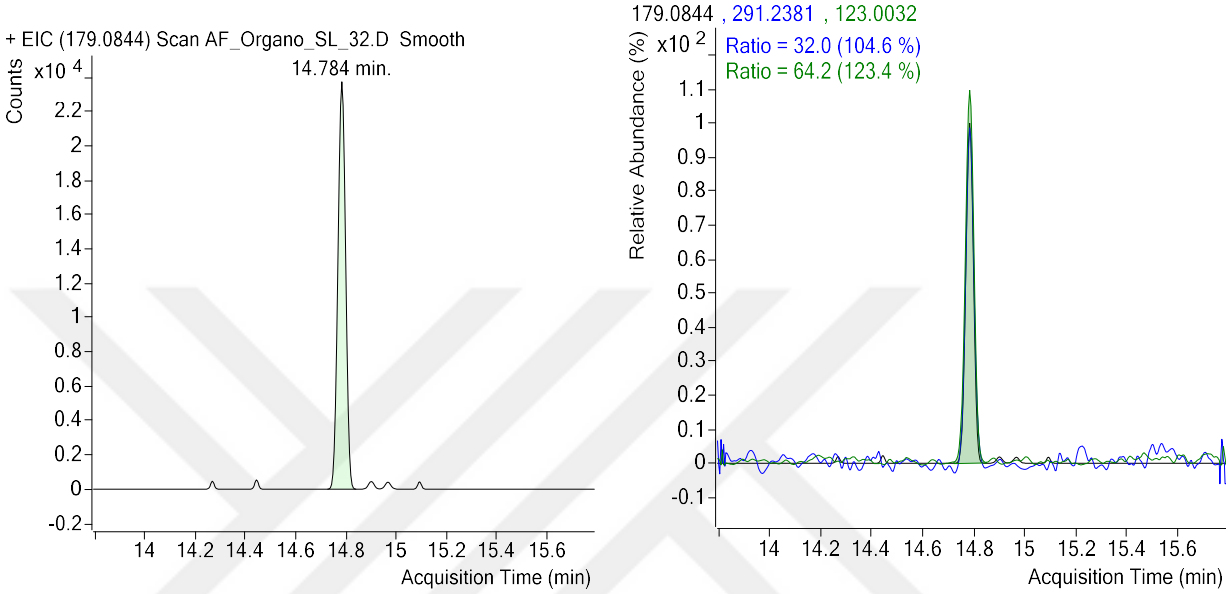
TBT GC/MSMS:



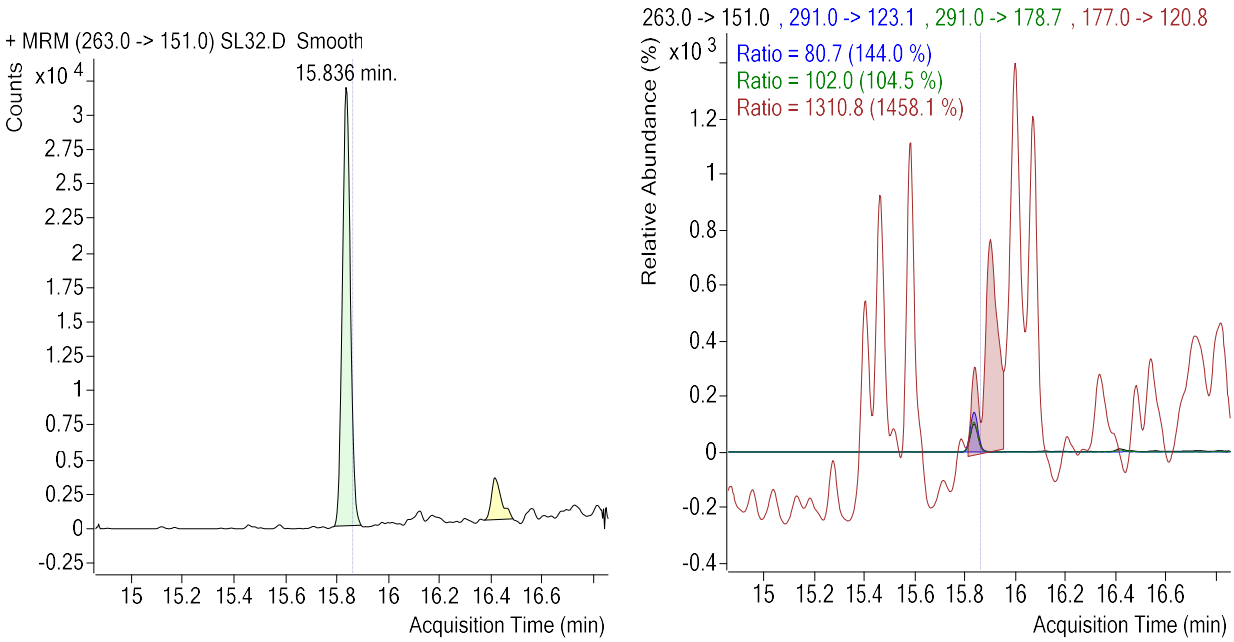
Şekil 240. SL30 istasyonu TBT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları.

SL 32 istasyonu:

TBT GC/QTOF:



TBT GC/MSMS:

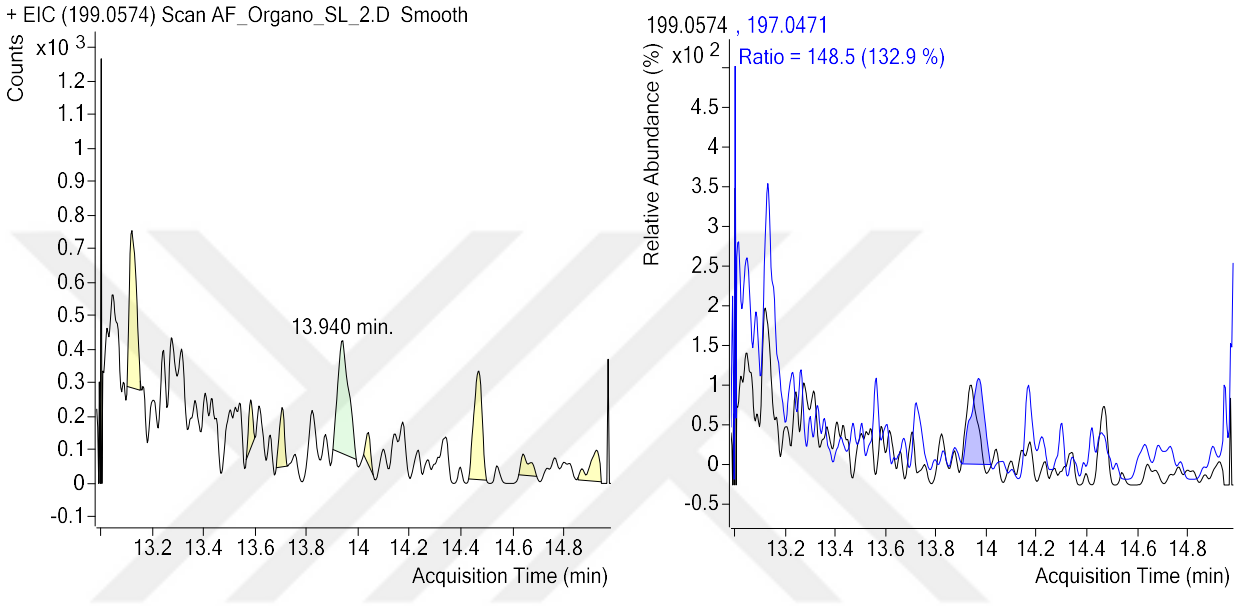


Şekil 241. SL32 istasyonu TBT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları.

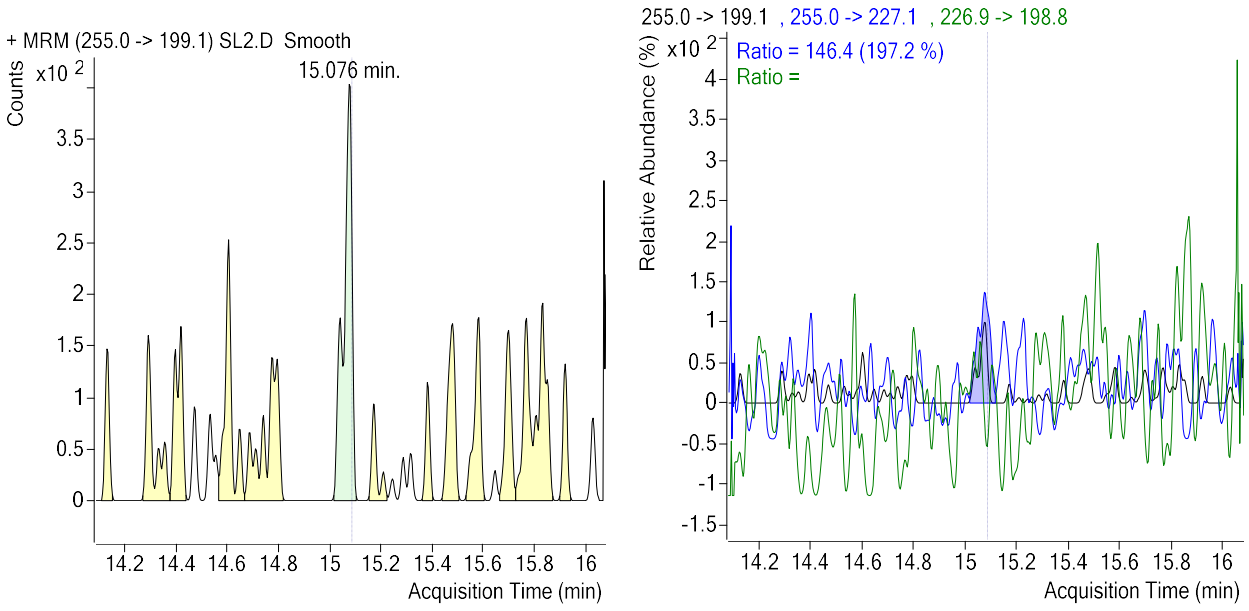
3.2.1.4.Monofenilkalay (MPhT):

SL2 istasyonu:

MPhT GC/QTOF:



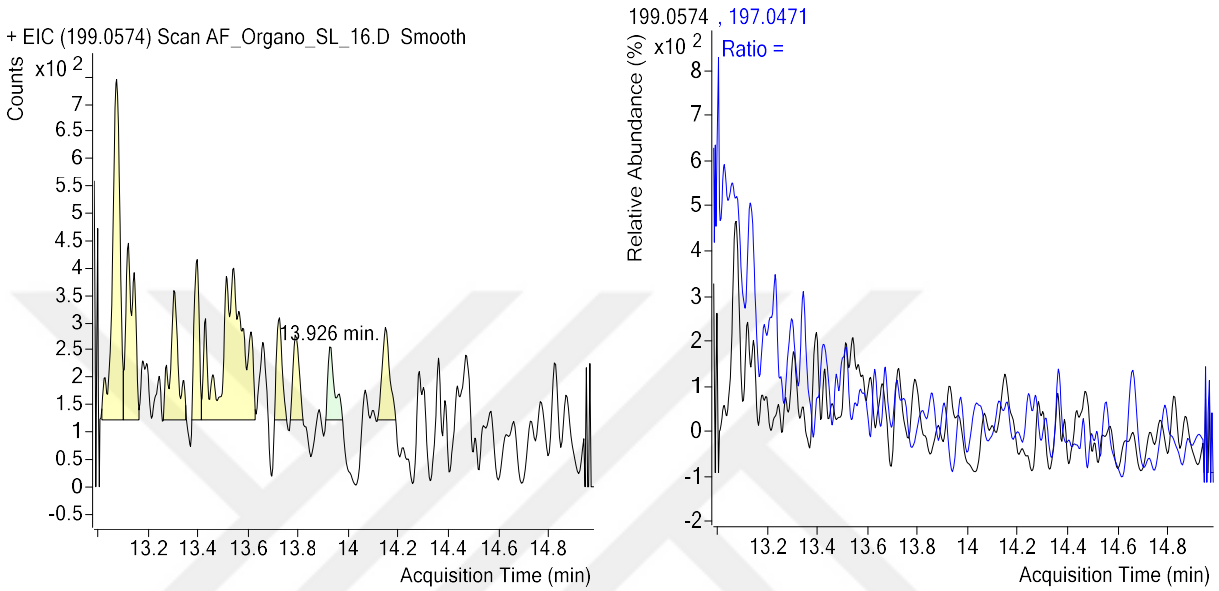
MPhT GC/MSMS:



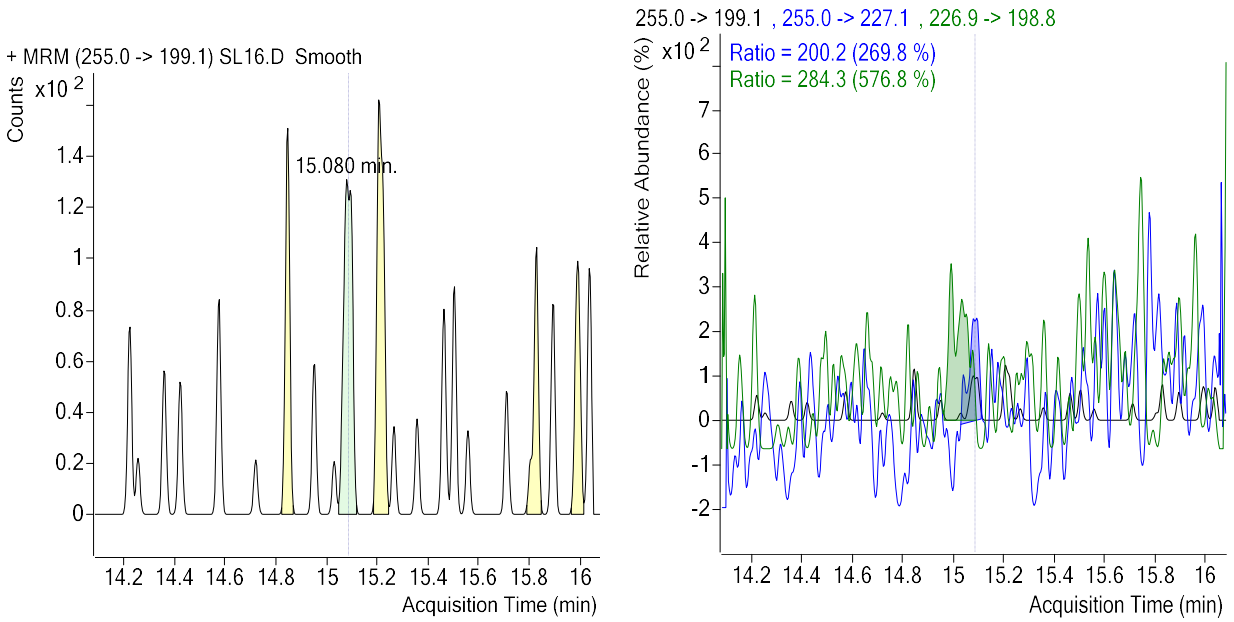
Şekil 242. SL2 istasyonu MPhT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları.

SL16 istasyonu:

MPhT GC/QTOF:



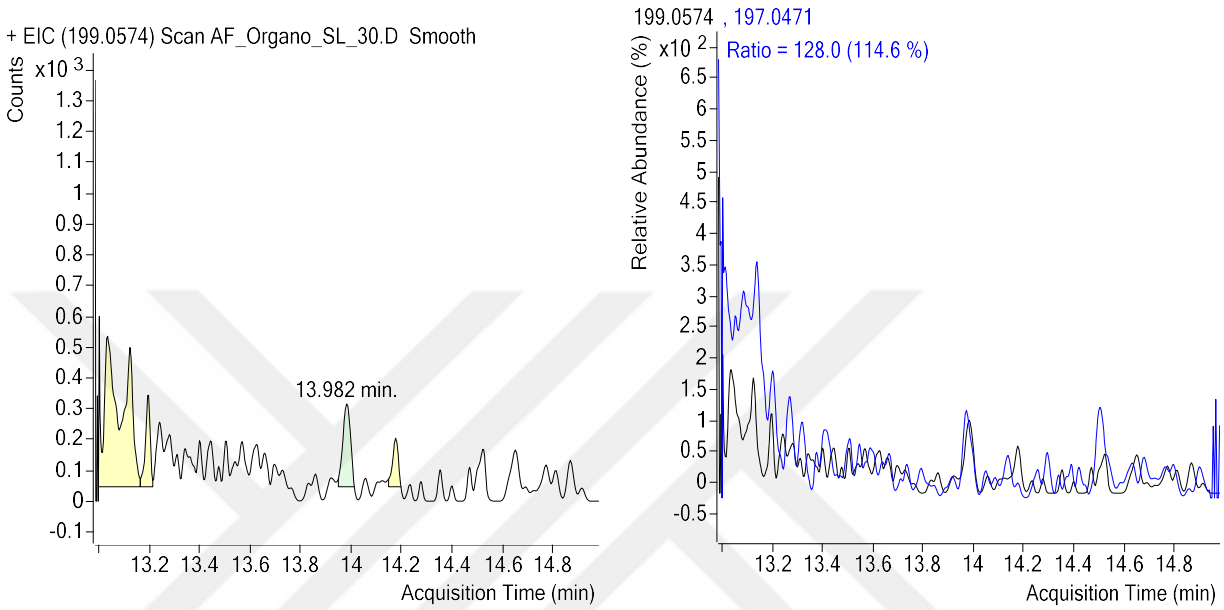
MPhT GC/MSMS:



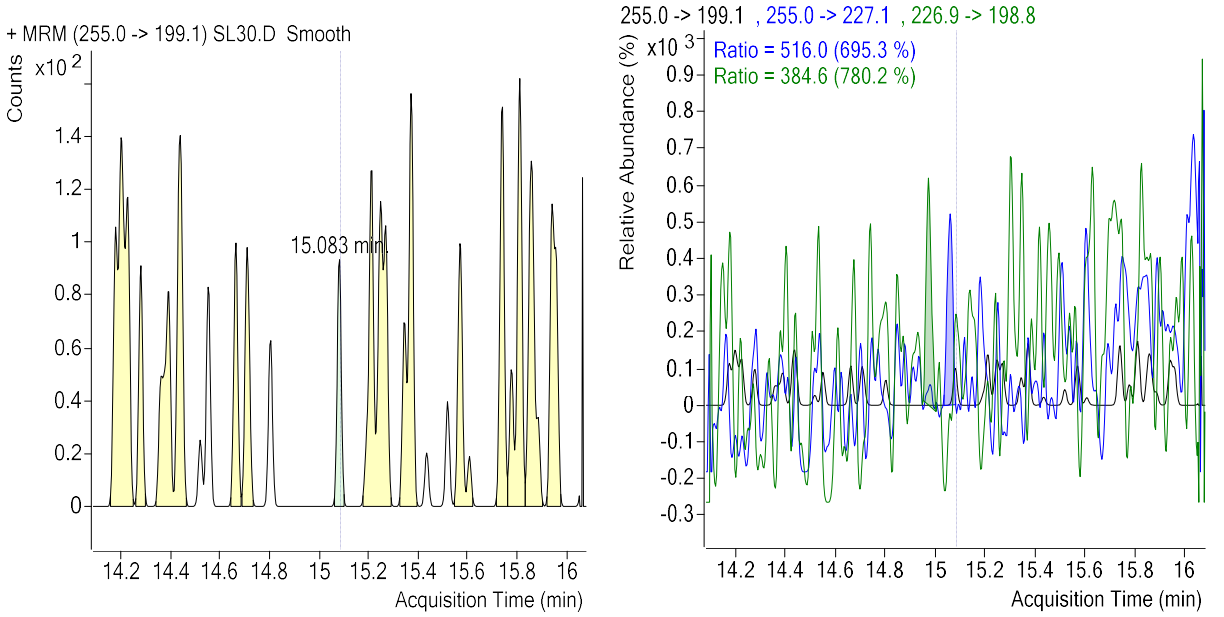
Şekil 243. SL16 istasyonu MPhT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları.

SL30 istasyonu:

MPhT GC/QTOF:



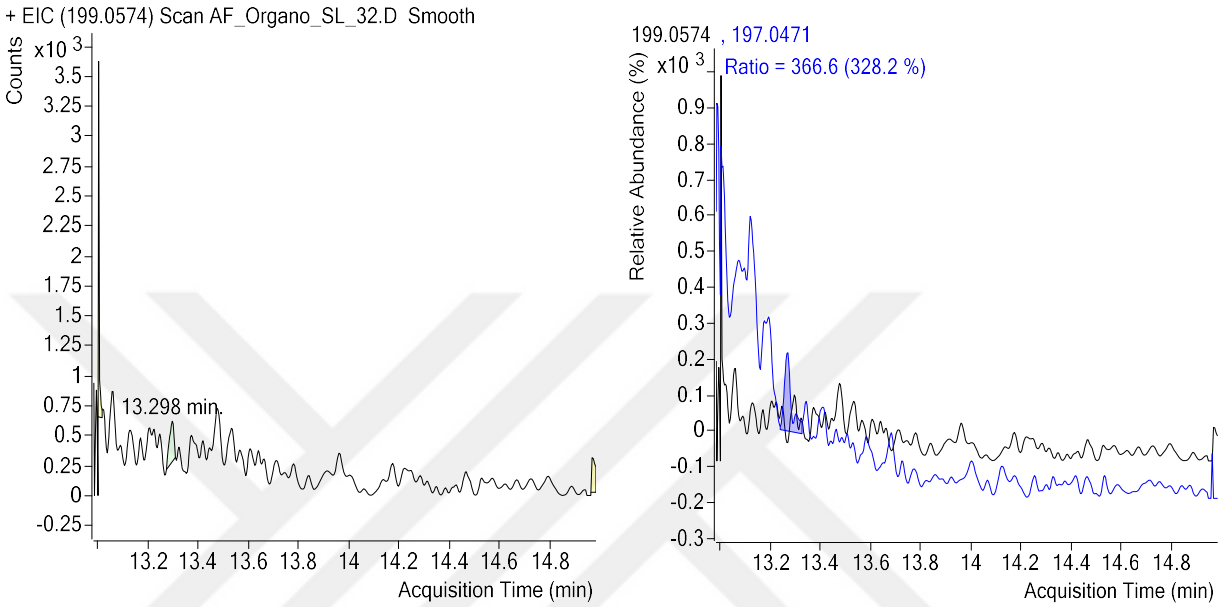
MPhT GC/MSMS:



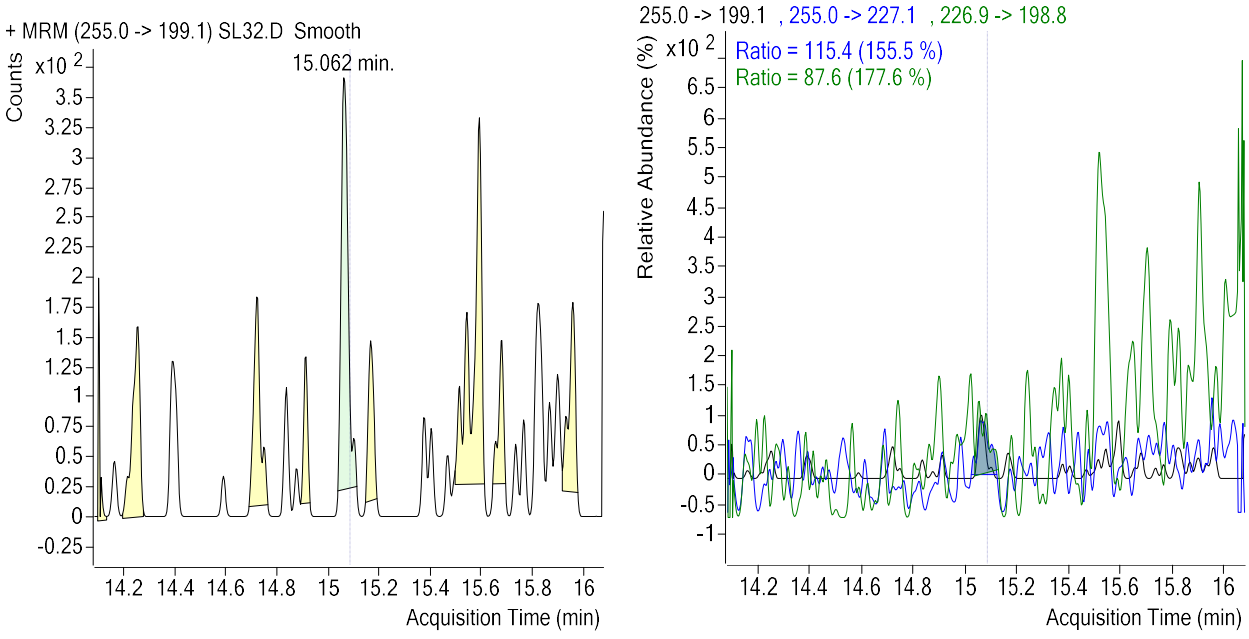
Şekil 244. SL30 istasyonu MPhT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları.

SL32 istasyonu:

MPhT GC/QTOF:



MPhT GC/MSMS:

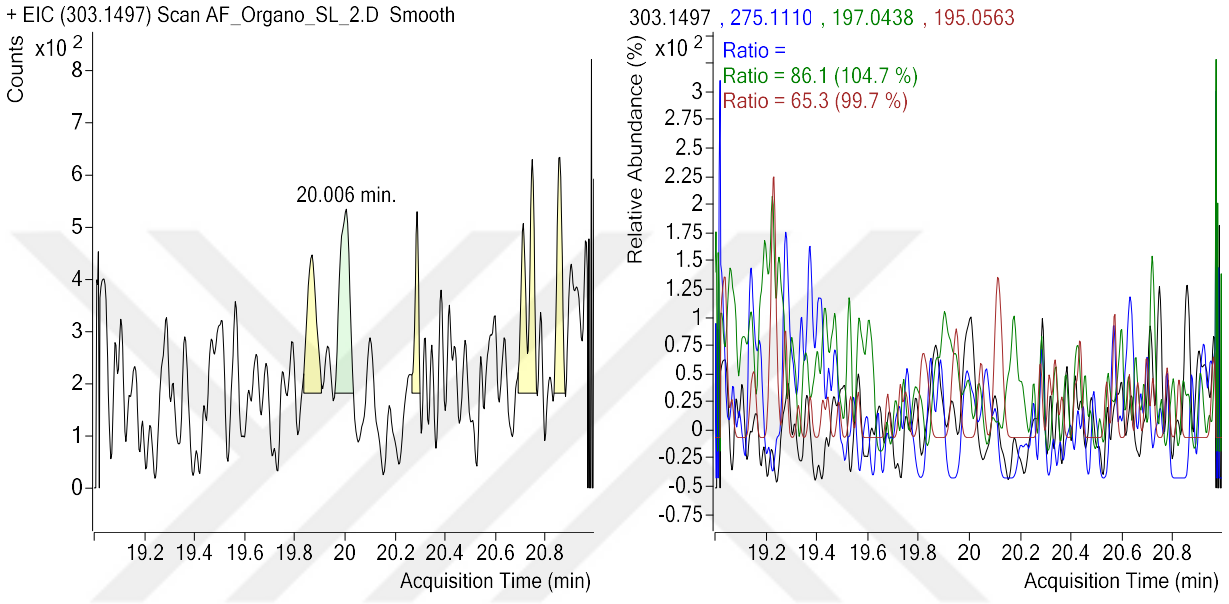


Şekil 245. SL32 istasyonu MPhT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları.

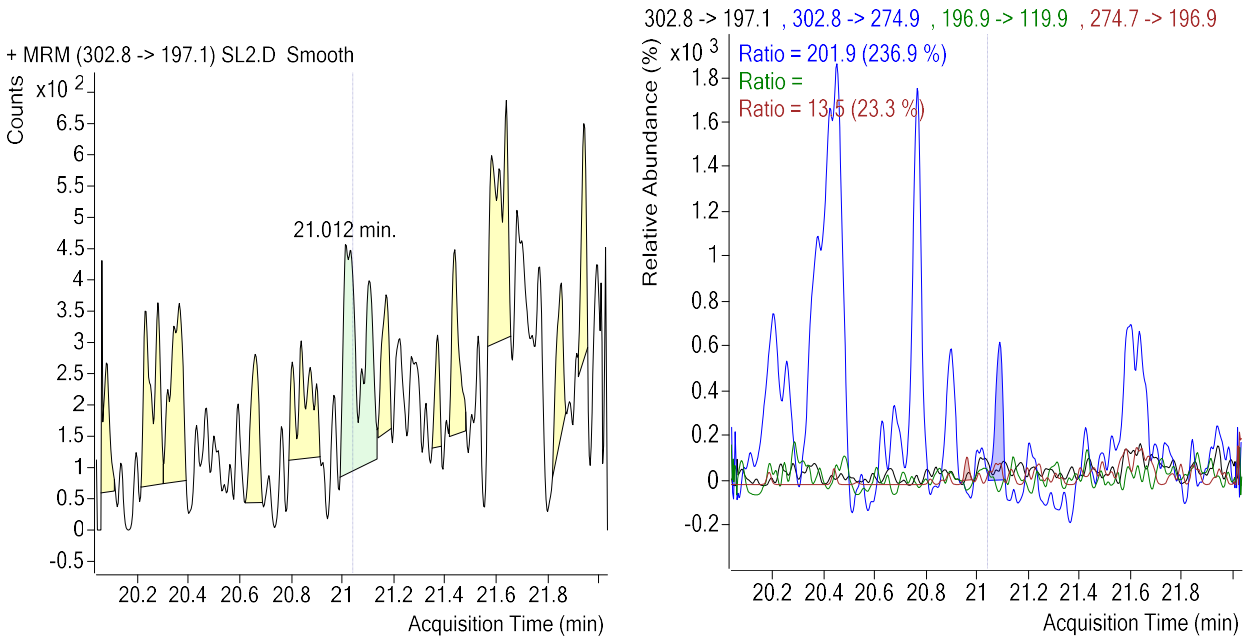
3.2.1.5. Difenilkalay (DPhT):

SL 2 istasyonu:

DPhT GC/QTOF:



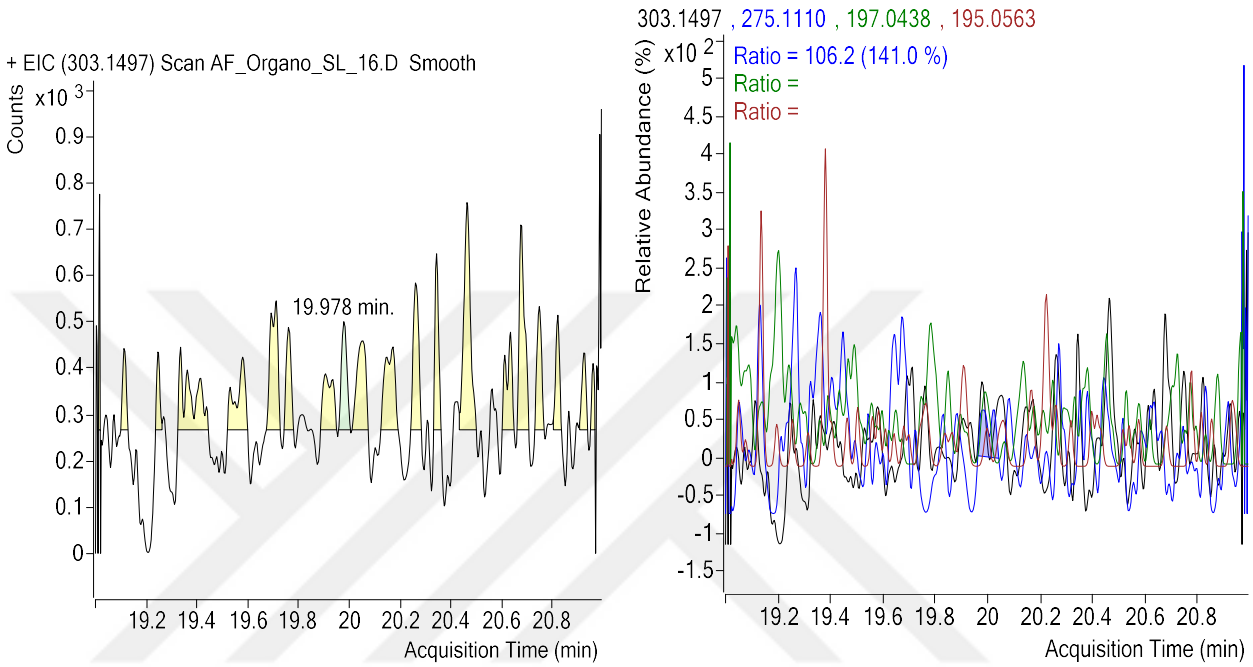
DPhT GC/MSMS:



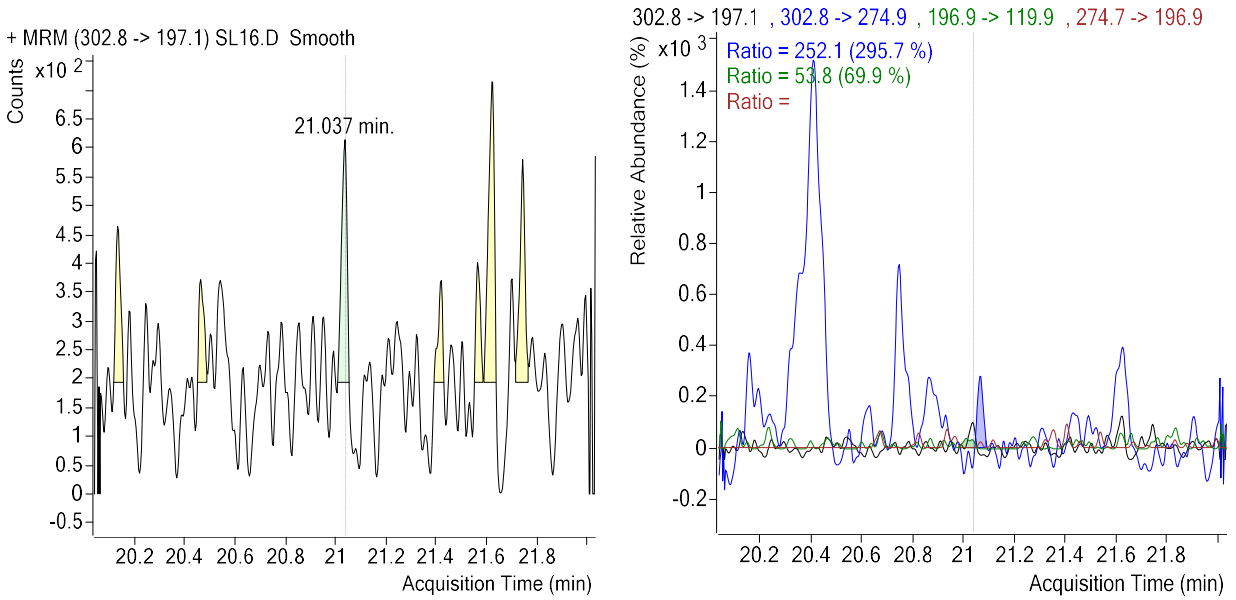
Şekil 246. SL2 istasyonu DPhT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları.

SL16 istasyonu:

DPhT GC/QTOF:



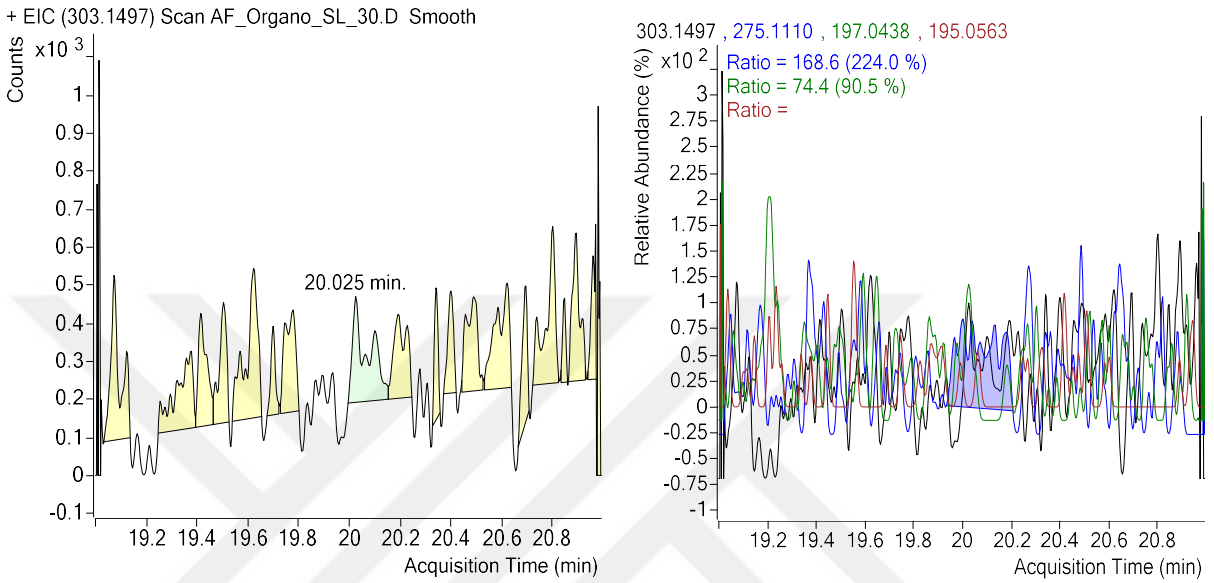
DPhT GC/MSMS:



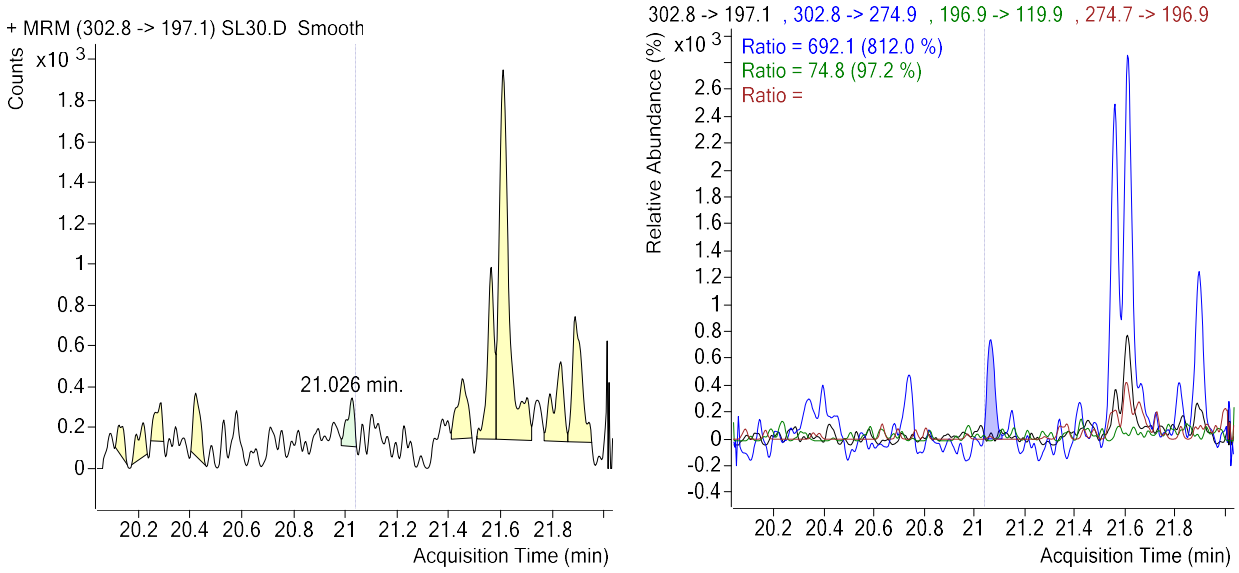
Şekil 247. SL16 istasyonu DPhT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları.

SL 30 istasyonu:

DPhT GC/QTOF:



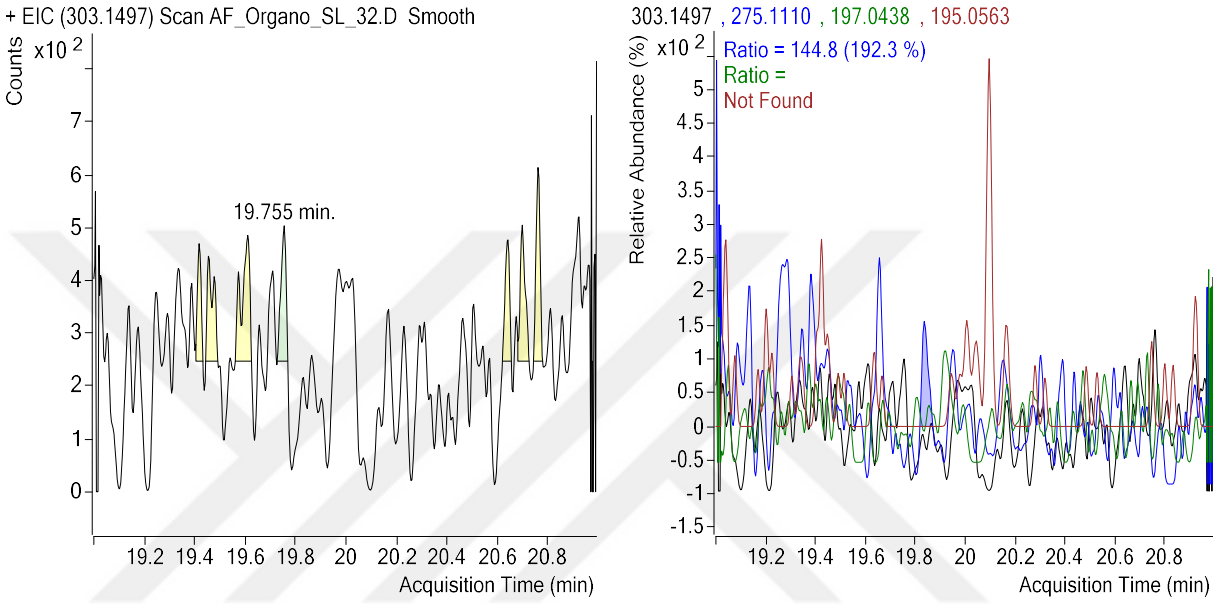
DPhT GC/MSMS:



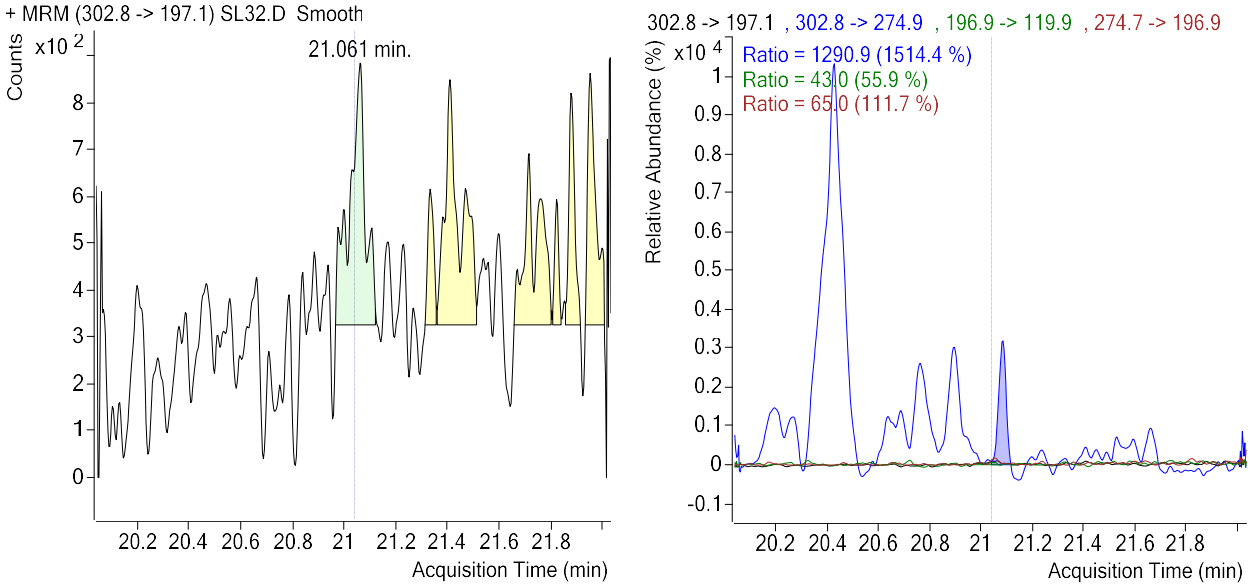
Şekil 248. SL30 istasyonu DPhT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları.

SL 32 istasyonu:

DPhT GC/QTOF:



DPhT GC/MSMS:

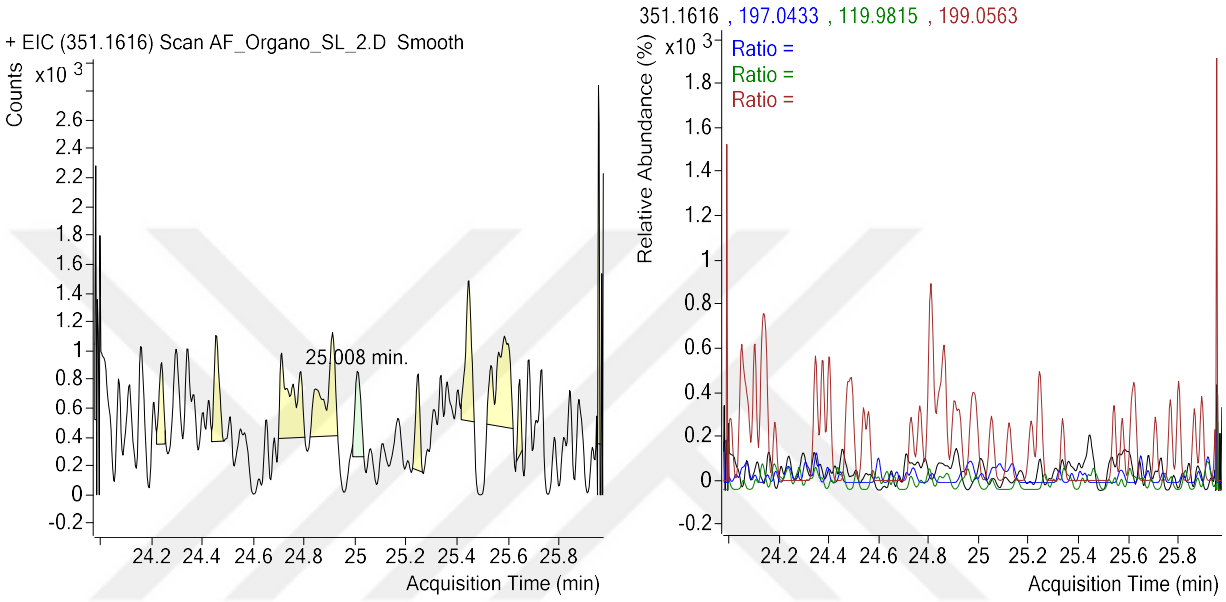


Şekil 249. SL32 istasyonu DPhT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları.

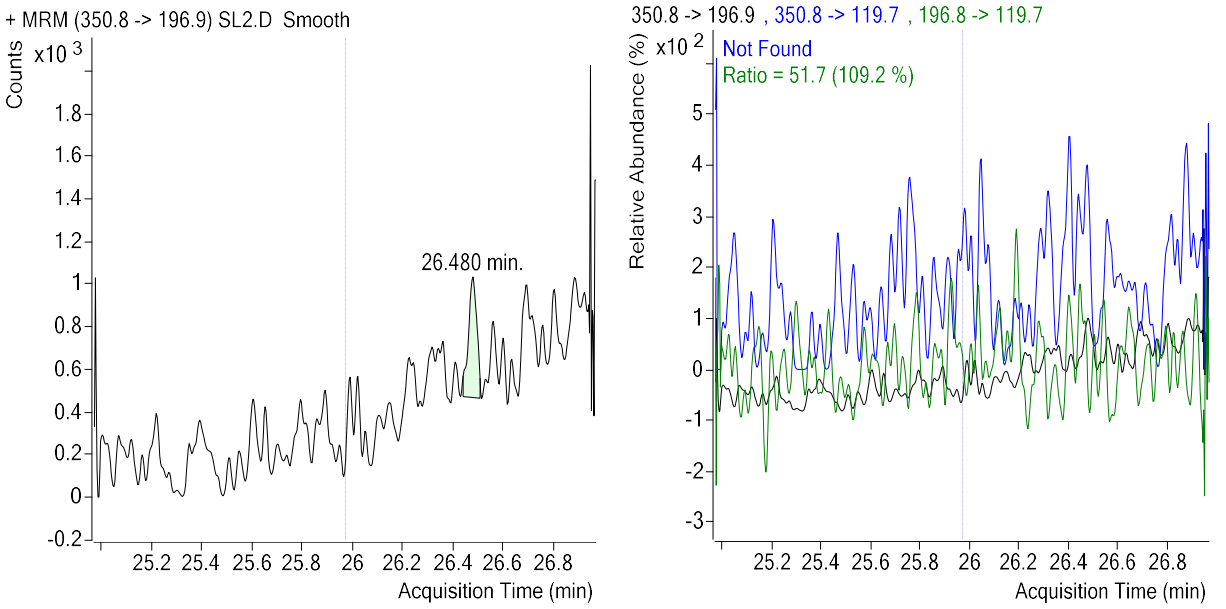
3.2.1.6. TrifenilKalay (TPhT):

SL 2 istasyonu:

TPhT GC/QTOF:



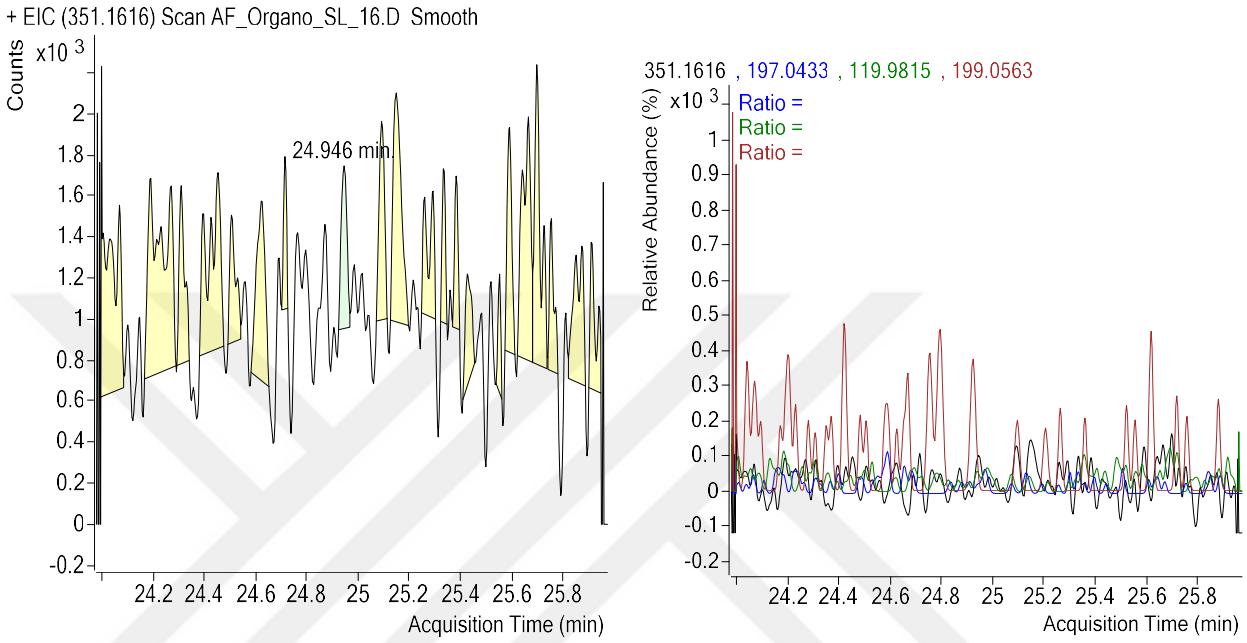
TPhT GC/MSMS:



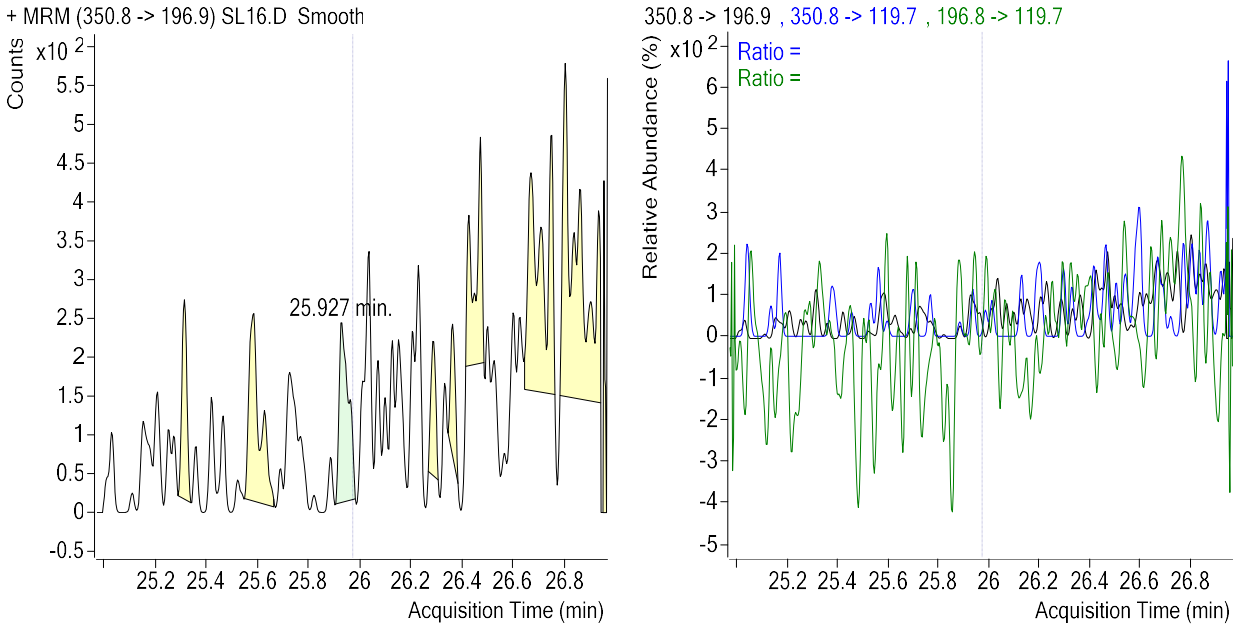
Şekil 250. SL2 istasyonu TPhT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları.

SL16 istasyonu:

TPhT GC/QTOF:



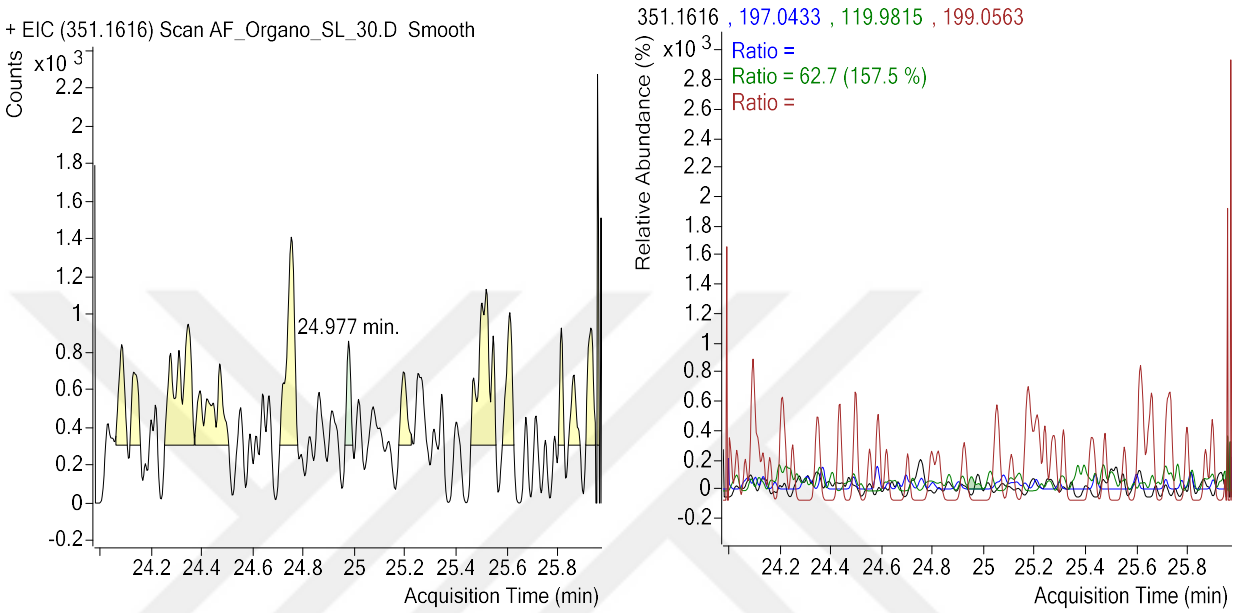
TPhT GC/MSMS:



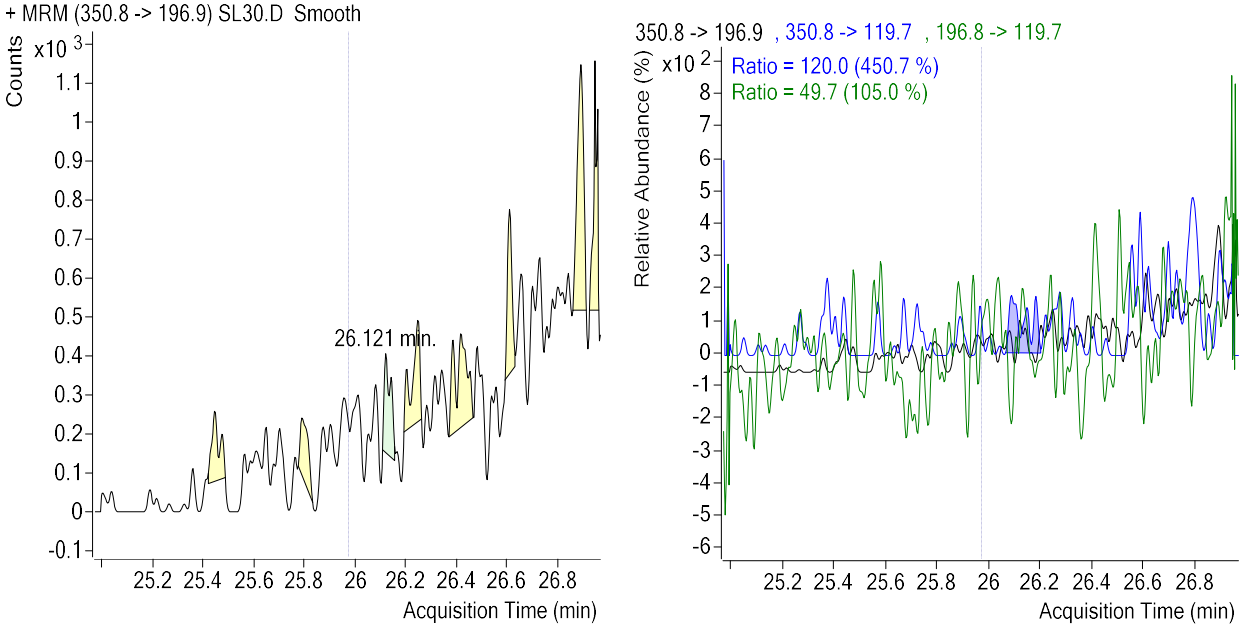
Şekil 251. SL16 istasyonu TPhT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları.

SL 30 istasyonu:

TPhT GC/QTOF:



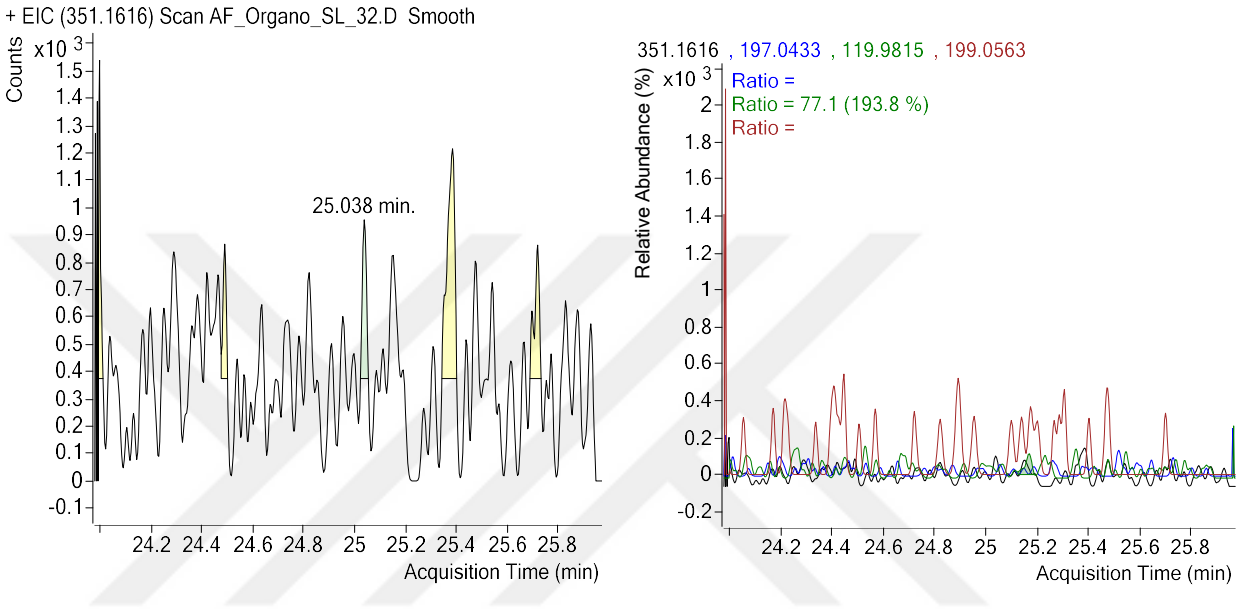
TPhT GC/MSMS:



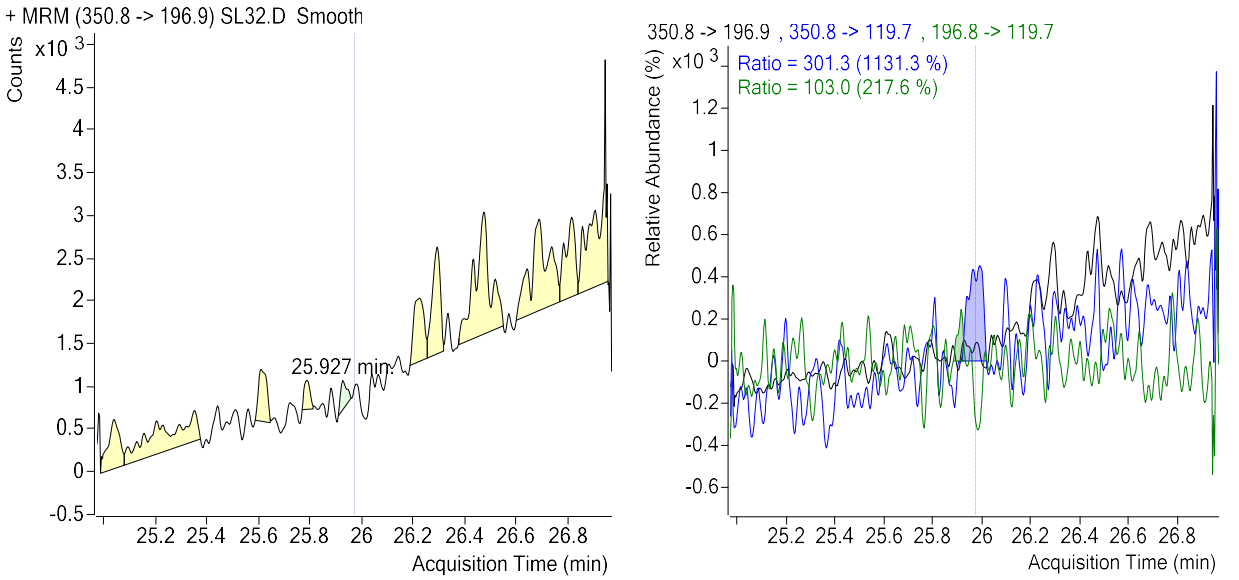
Şekil 252. SL30 istasyonu TPhT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları.

SL 32 istasyonu:

TPhT GC/Q-TOF:



TPhT GC/MSMS:



Şekil 253. SL32 istasyonu TPhT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları.

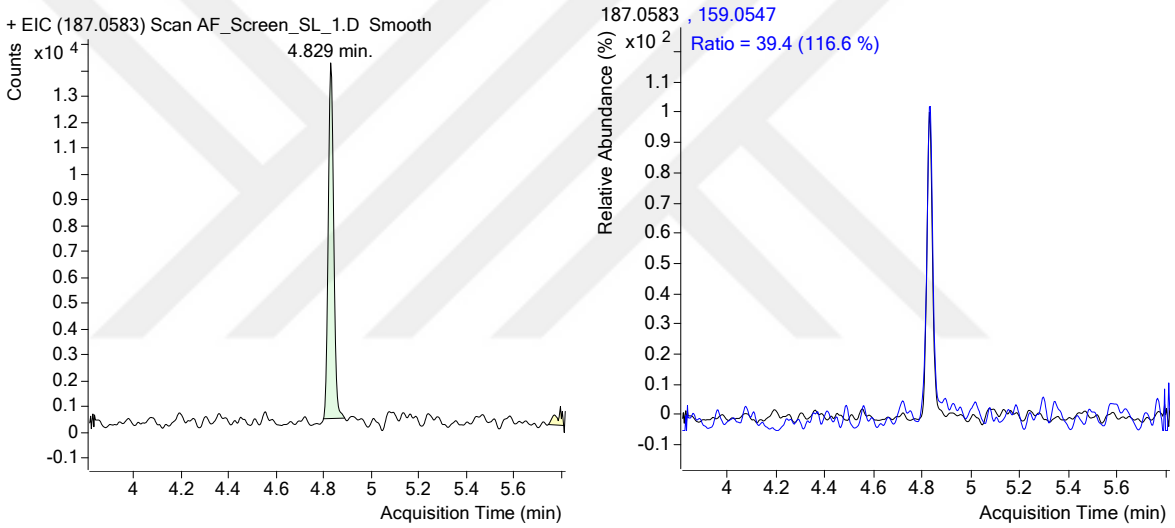
3.2.2.Antifouling pestisit bileşiklerinin GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) kromatogramları:

Antifouling pestisit bileşiklerinin sediment örneklerinde en yüksek konsantrasyonlara ait dağılım bulguları Şekil 254 – 260' da verilmiştir.

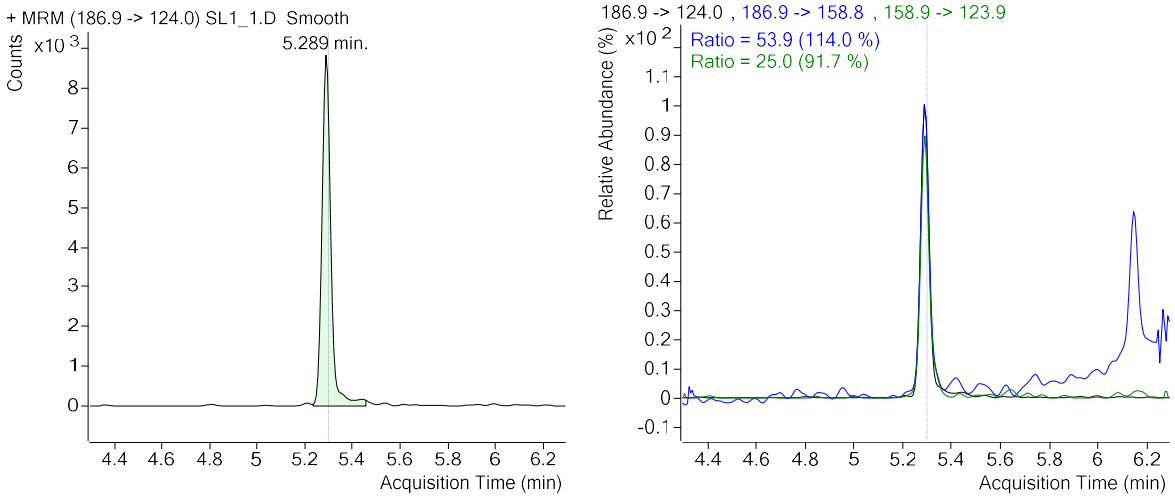
3.2.2.1. Diuron:

SL 1 istasyonu:

Diuron GC/QTOF:



Diuron GC/MSMS:

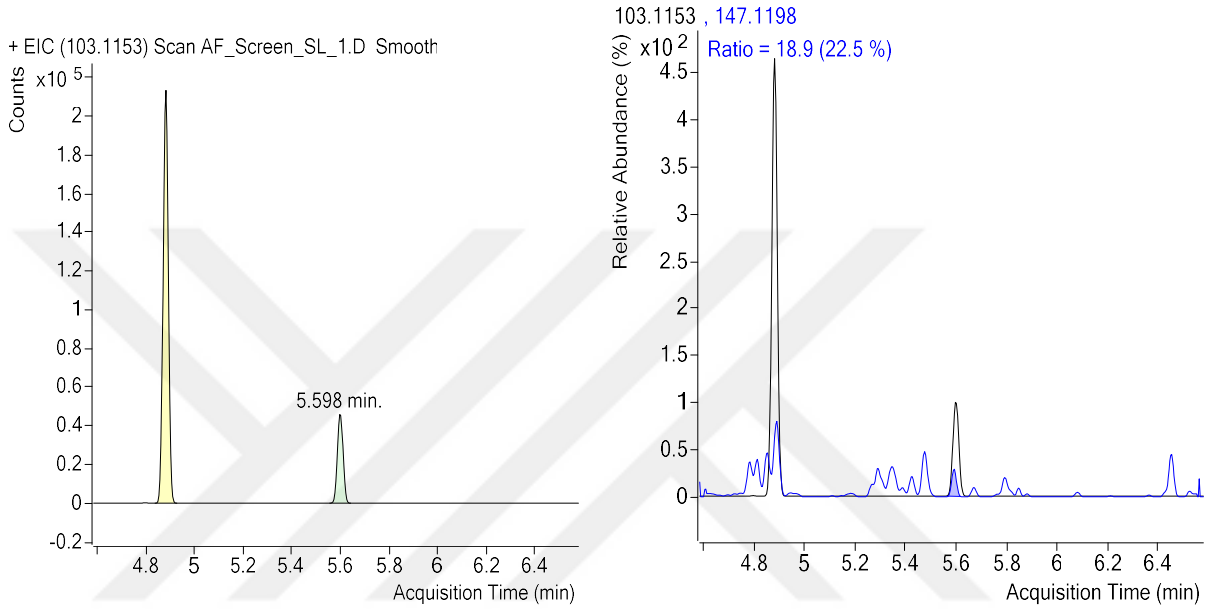


Şekil 254. SL1 istasyonu Diuron bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları.

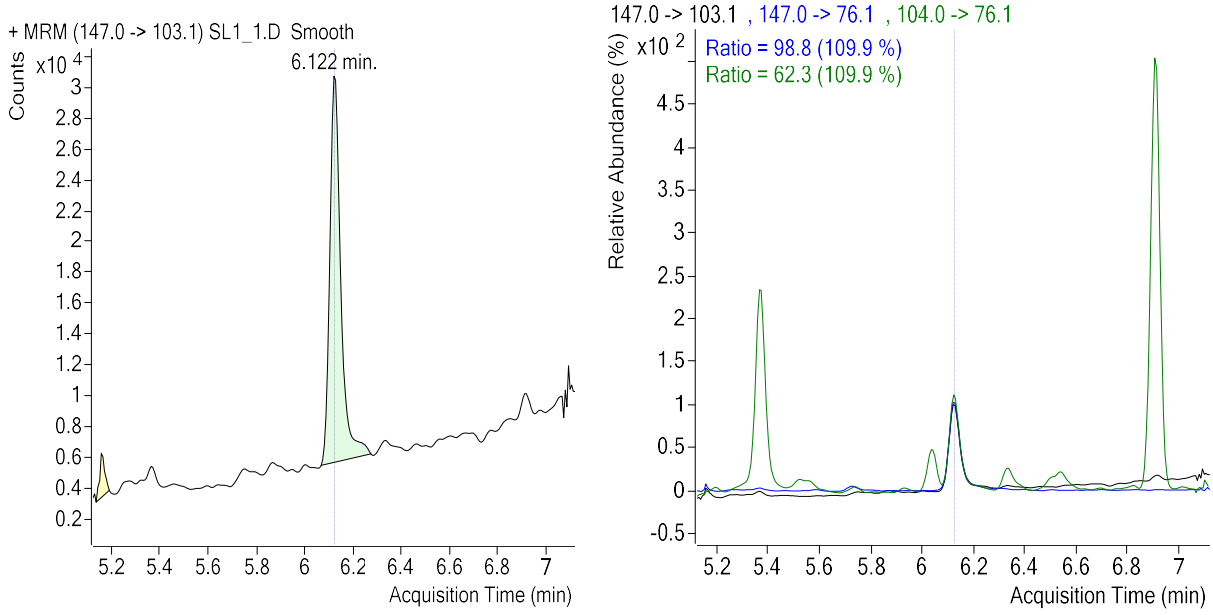
3.2.2.2.Phthalamide:

SL 1 istasyonu:

Phthalamide *GC/Q-TOF:*



Phthalamide *GC/MSMS:*

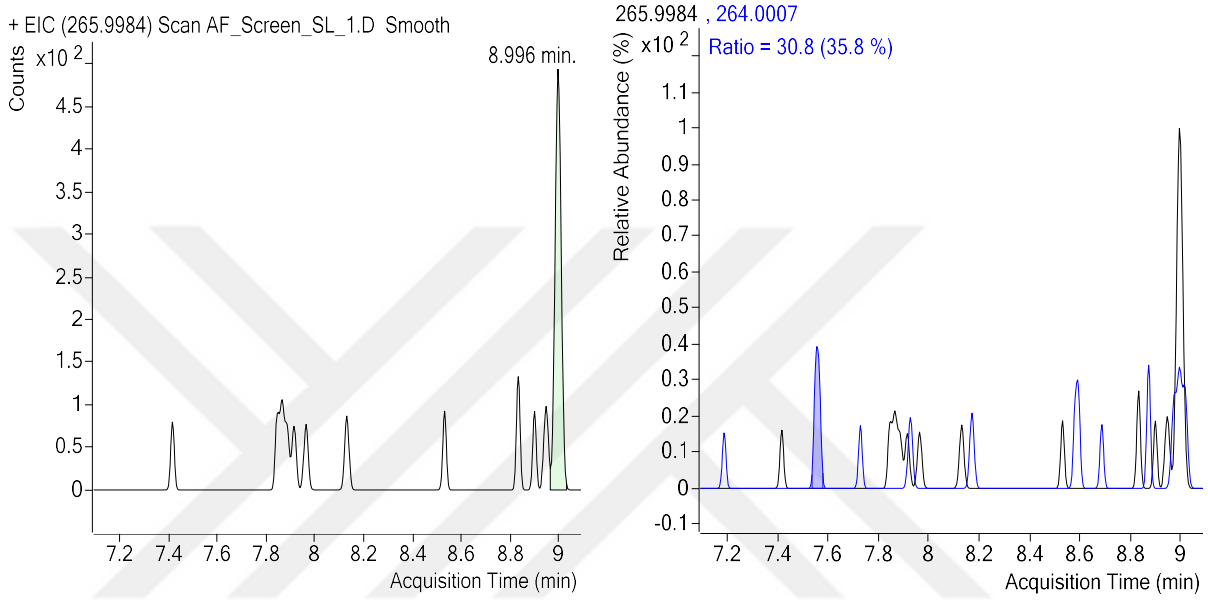


Şekil 255. SL1 istasyonu Phthalamide bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları.

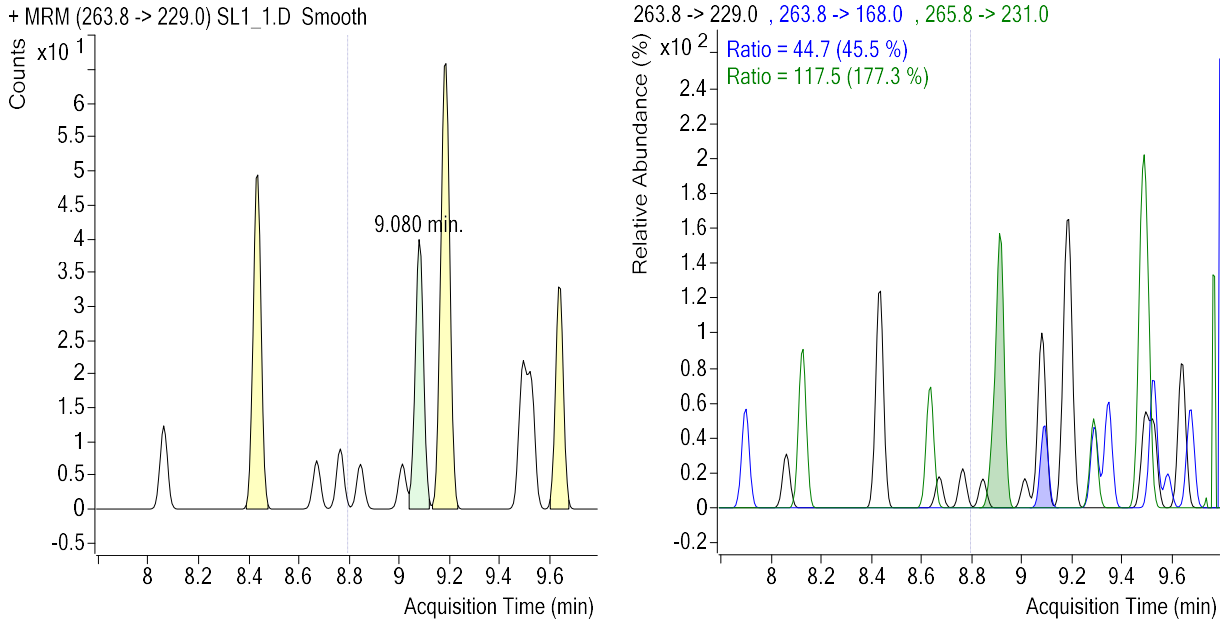
3.2.2.3. Chlorothalonil:

SL 1 istasyonu:

Chlorothalonil *GC/Q-TOF:*



Chlorothalonil *GC/MSMS:*

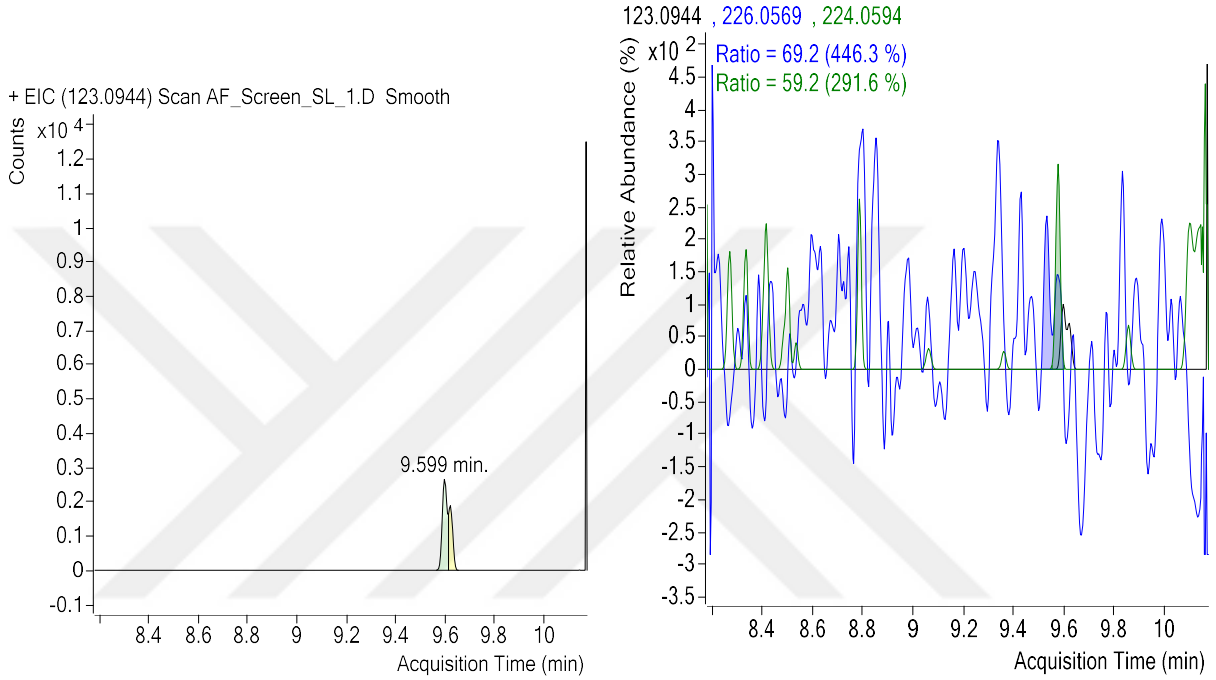


Şekil 256. SL1 istasyonu Chlorothalonil bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları.

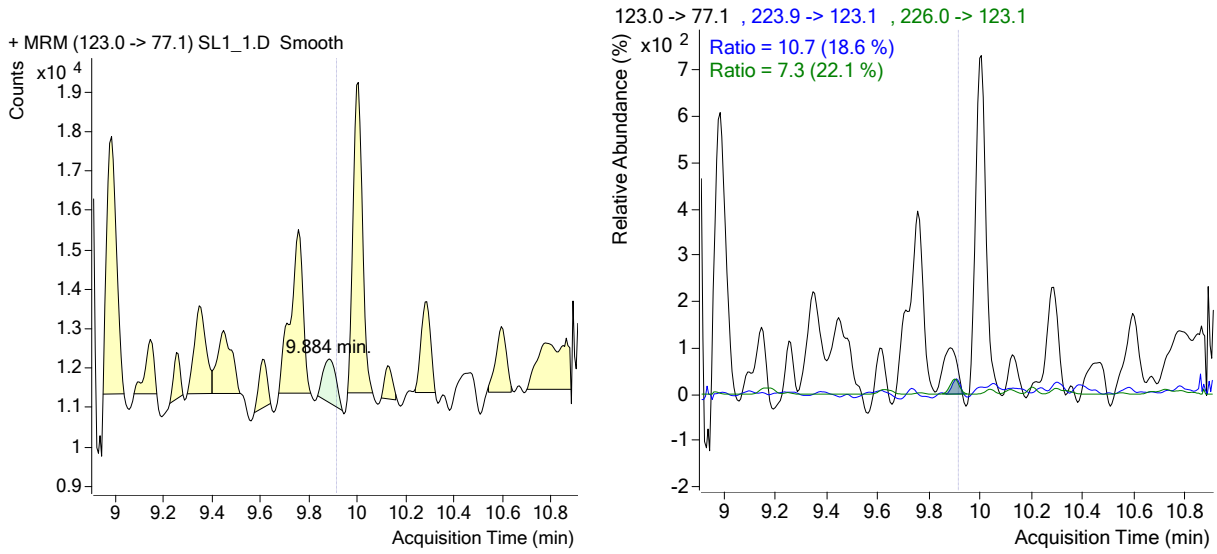
3.2.2.4.Dichlofluanid:

SL 1 istasyonu:

Dichlofluanid *GC/Q-TOF:*



Dichlofluanid *GC/MSMS:*

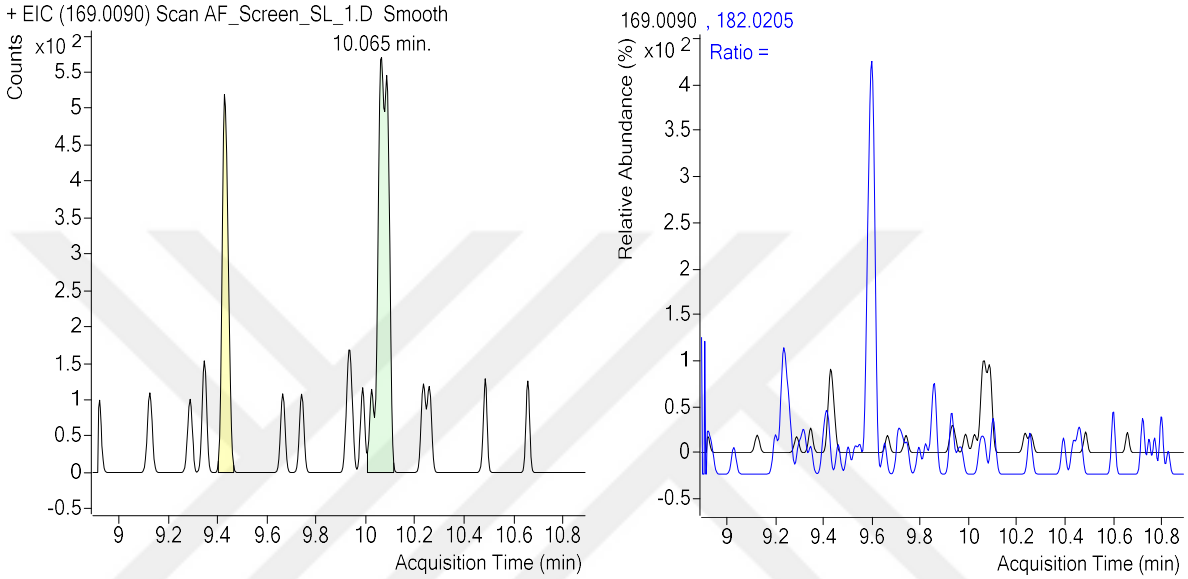


Şekil 257. SL1 istasyonu Dichlofluanid bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları.

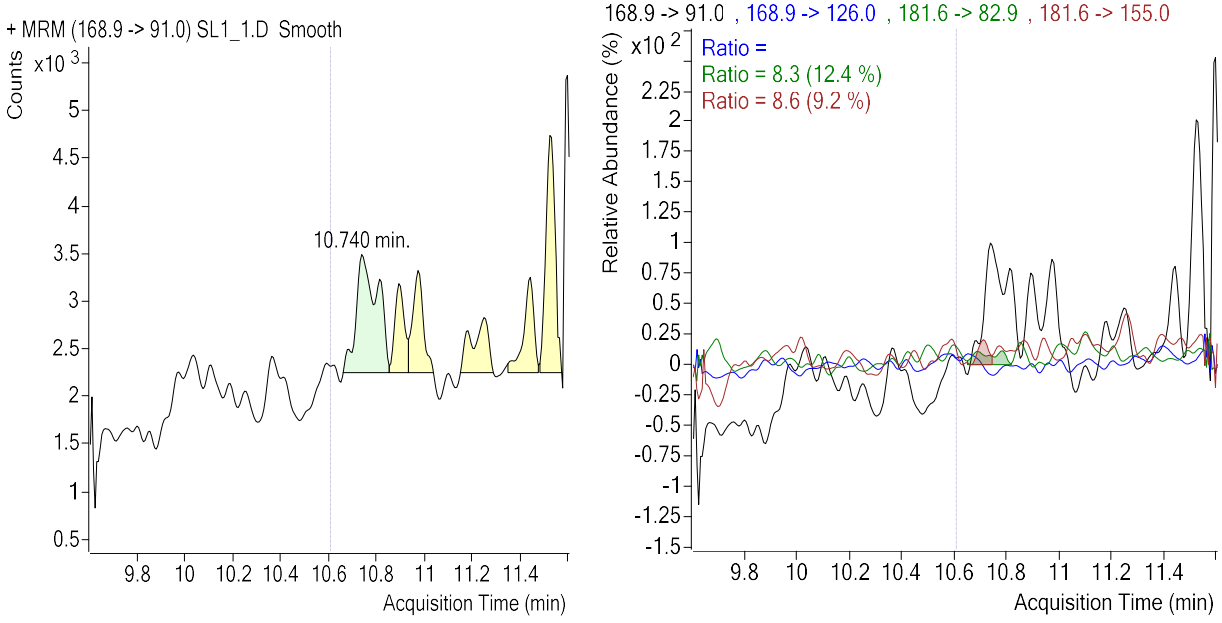
3.2.2.5.DCOIT:

SL 1 istasyonu:

DCOIT *GC/Q-TOF:*



DCOIT *GC/MSMS:*

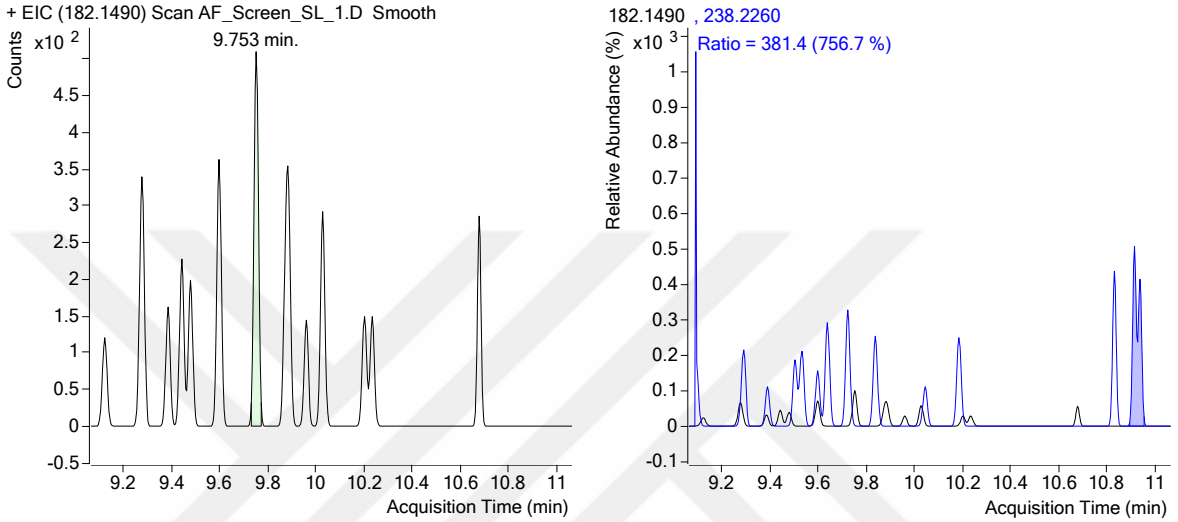


Şekil 258. SL1 istasyonu DCOIT bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları.

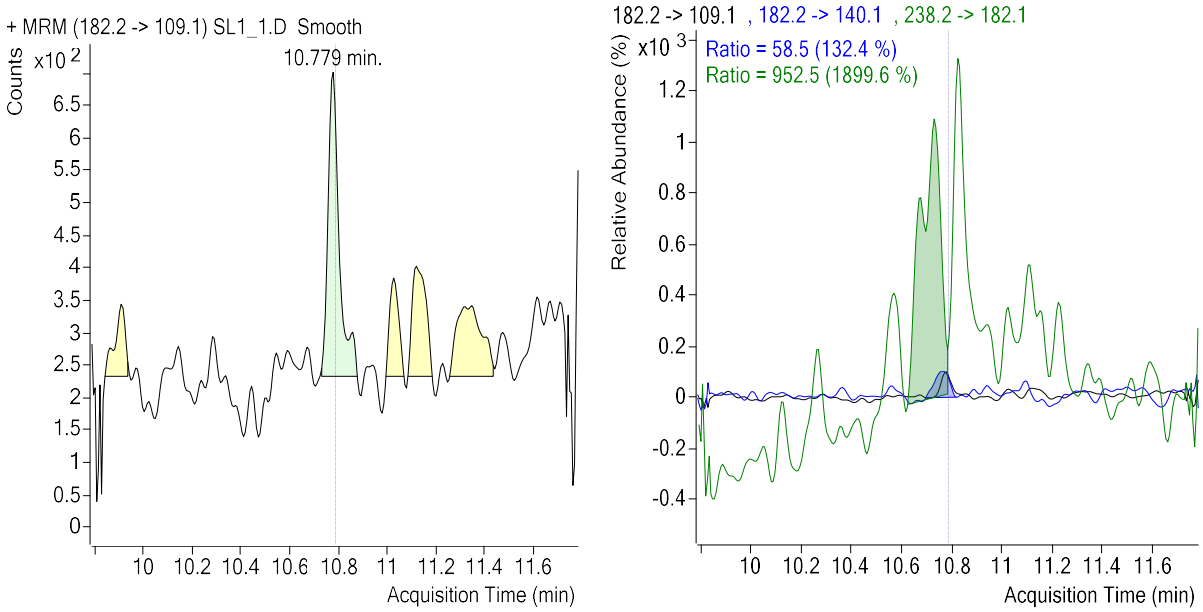
3.2.2.6.Irgarol:

SL 1 istasyonu:

Irgarol *GC/Q-TOF:*



Irgarol *GC/MSMS:*

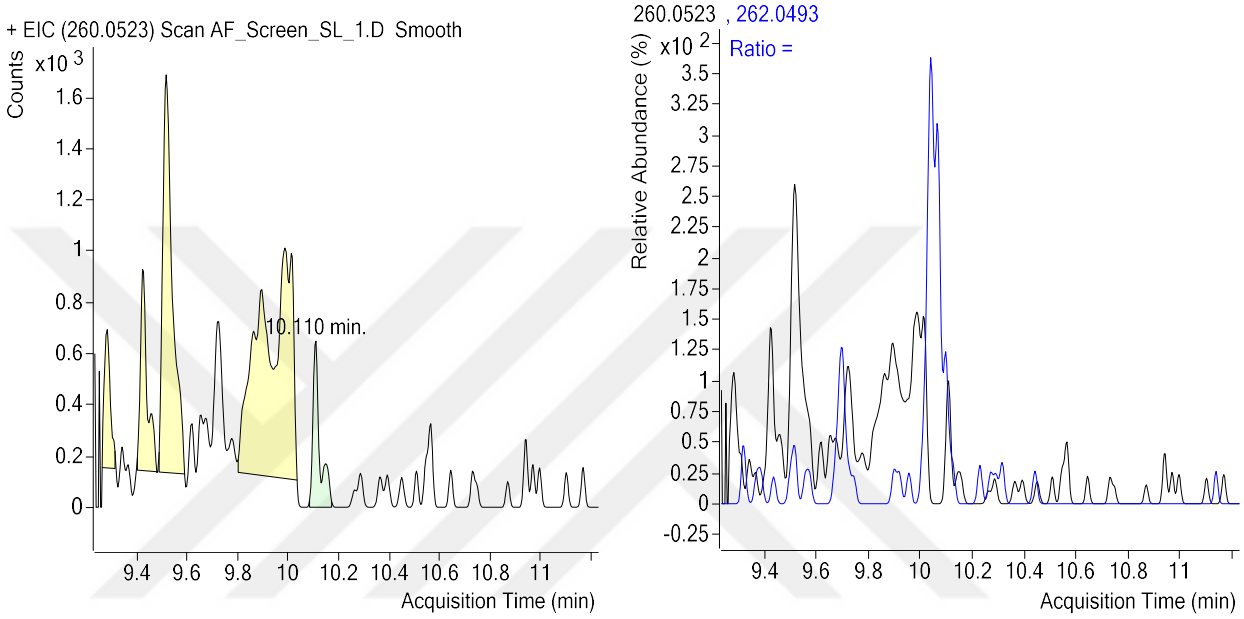


Şekil 259. SL1 istasyonu Irgarol bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları.

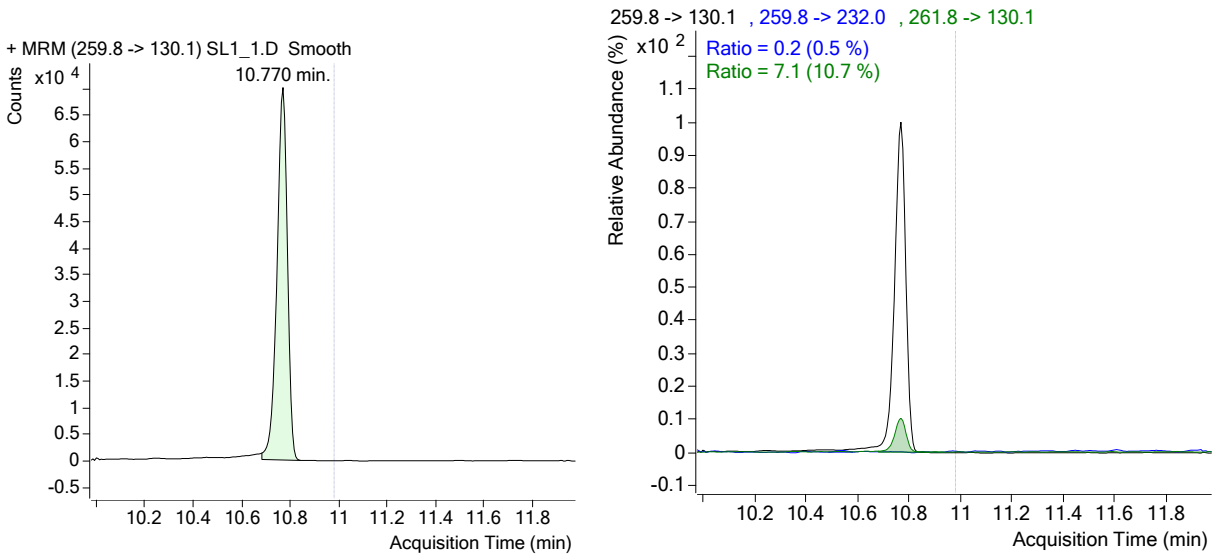
3.2.2.7. Folpet:

SL 1 istasyonu:

Folpet *GC/Q-TOF:*



Folpet *GC/MSMS:*



Şekil 260. SL1 istasyonu Folpet bileşiğine ait GC/Q-TOF (Targeted MSMS) ve GC/MSMS (MRM) Kromatogramları.

3.2.3. Antifouling organokalay –bütil ve –fenil bileşikleri kantitatif analiz bulguları:

Samsun Limaniçi sedimentlerinde bütil kalay fraksiyonu konsantrasyon değerleri tüm çalışılan istasyonlarda hesaplanabilinirken, fenilkalay fraksiyonu sadece MetilFenilkalay (MPhT) olarak SL1 ve SL4 istasyonunda 1 ng/g altında (< LOD) hesaplanılmıştır (Tablo 26). Samsun Limanı içine doğru kirlilik değerlerinde artış ancak liman çıkışına doğru değerlerde azalma gözlenmiştir. Limaniçi trafiğin hareketli olmadığı ve su değişiminin az olduğu sediment örnekleme noktalarında; (limanın iç kesimlerinde, onarma – bakım ve park alanlarında) (SL1, SL2, SL3, SL10, SL30) organokalaylı bileşiklerin kontaminasyon değerleri yüksek bulunmuştur (Şekil 261). Elde edilen ∑BTs (MBT+DBT+TBT) konsantrasyon değerlerinin çalışılan istasyonlar içerisinde %58.3'i 100 ppb (ng/g)' ın altındadır (Şekil 262).

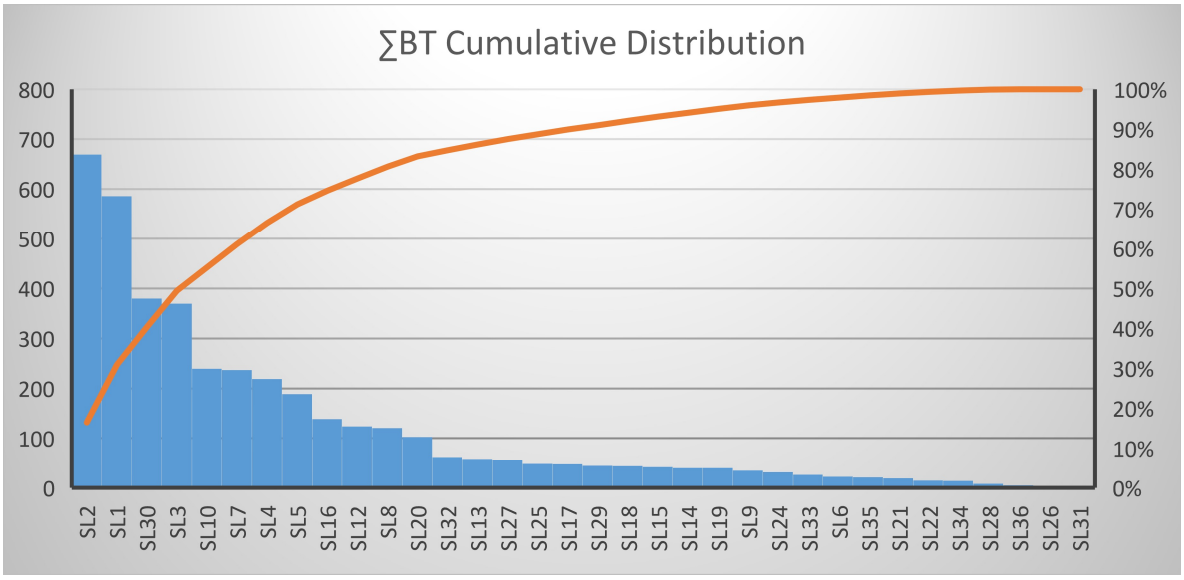
Tablo 26. Samsun Limaniçi sedimentlerinde Organokalaylı-bütil bileşiklerinin miktarları (ng/g, kuru ağırlık).

İstasyon	MBT	DBT	TBT	∑BTs	Normalize %BT
SL1	292.71 ± 2.87	99.65 ± 4.16	193.67 ± 10.78	586.03	295.38
SL2	359.76 ± 3.41	69.54 ± 1.50	240.27 ± 18.38	669.57	225.98
SL3	187.77 ± 11.23	55.04 ± 5.80	127.06 ± 5.06	369.87	117.34
SL4	129.83 ± 4.44	36.93 ± 1.50	51.98 ± 0.74	218.74	72.14
SL5	112.05 ± 10.28	31.46 ± 3.85	45.15 ± 1.16	188.66	57.71
SL6	19.81 ± 4.47	2.81 ± 0.61	<LOD	22.62	13.73
SL7	159.74 ± 8.31	33.66 ± 1.42	43.85 ± 2.53	237.25	157.74
SL8	73.00 ± 10.48	22.99 ± 1.50	24.94 ± 3.82	120.93	37.14
SL9	9.30 ± 8.18	12.75 ± 1.85	12.52 ± 6.73	34.57	16.53
SL10	136.99 ± 9.17	34.59 ± 1.40	67.90 ± 4.01	239.48	64.34
SL12	51.40 ± 3.59	30.72 ± 0.13	41.75 ± 1.38	123.87	40.80
SL13	32.79 ± 4.48	12.14 ± 2.06	13.68 ± 0.55	58.61	36.07
SL14	28.69 ± 3.60	5.91 ± 1.58	5.49 ± 4.76	40.09	38.22
SL15	26.62 ± 2.99	6.09 ± 0.43	9.41 ± 1.87	42.12	28.71
SL16	95.84 ± 4.09	18.42 ± 0.95	24.84 ± 0.95	139.1	40.54
SL17	17.64 ± 5.14	11.17 ± 0.49	18.91 ± 0.69	47.72	19.51
SL18	17.26 ± 2.32	11.40 ± 0.96	15.06 ± 0.64	43.72	29.42
SL19	27.22 ± 4.59	6.58 ± 0.52	6.05 ± 5.60	39.85	34.09
SL20	52.85 ± 2.08	6.34 ± 5.62	43.49 ± 10.22	102.68	88.82
SL21	<LOD	6.96 ± 1.28	12.64 ± 3.28	19.6	13.57

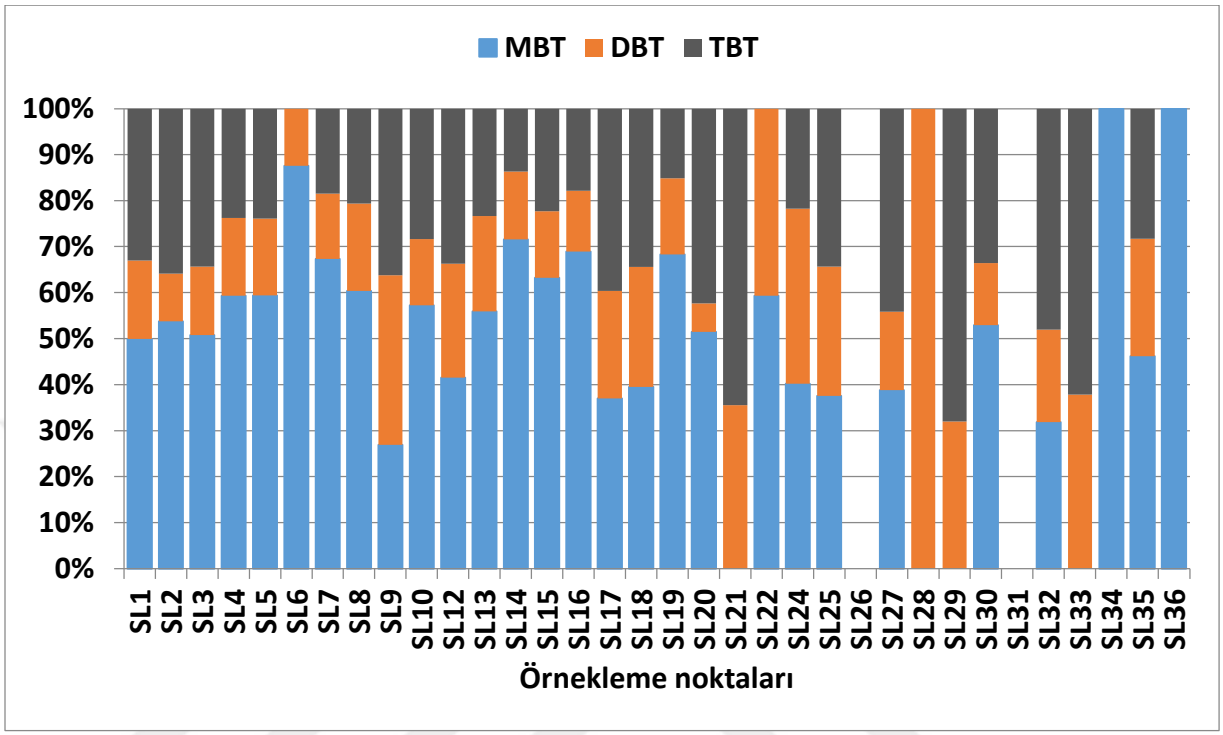
Tablo 26. Devamı

SL22	8.95 ± 3.36	6.13 ± 1.15	<LOD	15.08	7.13
SL24	12.67 ± 10.98	12.01 ± 2.82	6.86 ± 6.16	31.54	15.30
SL25	18.17 ± 8.10	13.57 ± 2.15	16.63 ± 3.13	48.37	33.08
SL26					
SL27	21.48 ± 0.71	9.41 ± 1.02	24.42 ± 1.07	55.31	35.52
SL28	<LOD	8.65 ± 0.86	<LOD	8.65	3.90
SL29	<LOD	14.13 ± 1.74	30.02 ± 6.24	44.15	15.89
SL30	201.27 ± 13.51	51.12 ± 7.16	127.83 ± 36.22	380.22	131.70
SL31					
SL32	19.97 ± 1.34	12.60 ± 2.94	30.12 ± 10.72	62.69	29.90
SL33	<LOD	9.91 ± 0.72	16.28 ± 3.29	26.19	12.62
SL34	14.48 ± 1.69	<LOD	<LOD	14.48	8.36
SL35	9.87 ± 0.60	5.47 ± 1.31	6.05 ± 5.25	21.39	10.86
SL36	5.51 ± 5.02	<LOD	<LOD	5.51	3.98
Ref 12					
Minimum	<LOD	<LOD	<LOD		
Maksimum	359.76	99.65	240.27		
Ortalama	63.04	19.36	36.97		
S. Sapma	88.00	21.99	55.51		

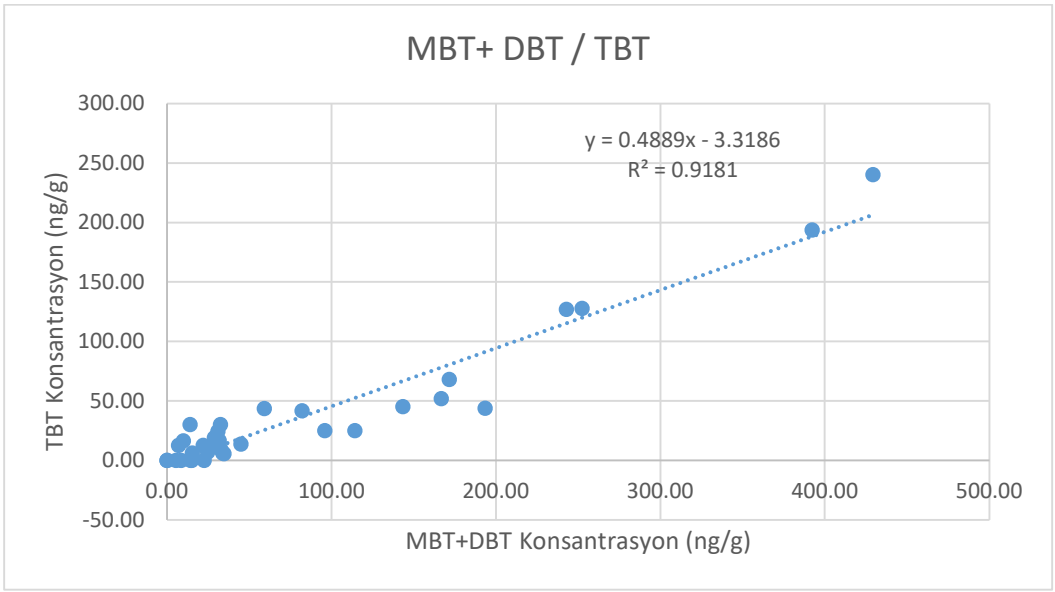
MBT: Monobütilkalay, DBT: Dibütilkalay, TBT: Tribütilkalay, ∑BTs: Toplam bütilkalaylar.



Şekil 261. ∑BTs Kümülatif Dağılım Grafiği.



Şekil 262. Organokalay Bütil kalay bileşiklerinin her birinin Samsun Liman örnekleme noktalarındaki % dağılımları.



Şekil 263. TBT' nin kaynak belirlenmesinde, metabolitleri ile olan ilişkisi.

Tribütilkalayın kaynağının ilişkilendirilmesinde metabolitleri olan MBT ve DBT konsantrasyonları ile arasında anlamlı ($p < 0.05$; $p = 1.68 \times 10^{-16}$) ve kuvvetli bir ilişki ($r^2 = 0.9181$) gözlenmiştir (Şekil 263). Bu ilişki mevcut TBT' nin ve parçalanma ürünlerinin antifouling dışında herhangi bir karasal kaynaktan gelmediğini göstermiştir. Toplam organokalaylı bileşiklerin liman içi dağılımına bakıldığında sırasıyla %53 MBT, %31 TBT, ve %16 DBT, olduğu en fazla MBT' nin limaniçi sedimentlerinde bulunduğu tespit edilmiştir. Bu durum bazı istasyonlarda kirletici kaynak girdisinin taze (yeni) olmasına karşın, TBT' nin biyolojik aktiviteyle parçalanarak MBT ye kadar indirgendiğini destekler yöndedir.

3.2.3.1. Samsun liman(içi) sedimentindeki organokalay -bütil bileşiklerinin davranışı ve degredasyonu:

TBT genellikle yüzey sedimentlerinde kalıcı, özellikle soğuk ve anoksik çevrede daha az miktarda degredasyona uğradığı bilinmektedir (Takahashi ve diğerleri, 1999; Viglino ve diğerleri, 2004). TBT' nin biotik süreçle en fazla parçalanmaya uğradığı; aerobik sedimentte ise, TBT' nin yarılanma ömrünün 360 – 775 gün sürdüğü, fakat anaerobik sedimentteki süresinin hesaplanamadığı ve yaklaşık 10 yıl olduğu yapılan çalışmalarla belirtilmiştir (Dowson ve diğerleri, 1993a). Ayrıca, Dowson ve diğerlerine (1996) göre, TBT hızlıca sedimentte 2 gün içinde (%23-94 arası) DBT 'ye parçalanıp, sonrasında DBT su kolonuna desorbe olmakta ve DBT'nin MBT ye dönüşümü ve TBT' nin → MBT' ye parçalanması ise daha yavaş olup 5-7 gün arası bir zaman aldığı bildirilmiştir.

Karadenizin genel olarak anoksik bir sediment yapısında olduğu göz önünde bulundurulduğunda; Samsun Liman içi güncel sedimentlerindeki MBT' nin fazla bulunmasının nedeninin, kullanılmasının 2009 yılından itibaren yasak olmasından dolayısıyla, TBT' nin MBT'ye daha uzun bir sürede parçalandığını ve sürecin hala devam ettiğini destekler yöndedir (Tablo 27). Seligman ve diğerleri (1996)'a göre; antifouling boya olarak kullanılan TBT' nin suda fotolizis (yüzey suyunda 89 günlük yarılanma ömre sahip) veya kimyasal degredasyona uğramadığı, sıcaklığın bu sürece etkisinin olmadığını belirtmişlerdir. TBT' nin DBT ve MBT' metabolitlerine dönüşmesi deniz suyunda 4 – 19 gün arasında gerçekleştiği, su kolonunda fazla kalmadan sedimente absorbe olduğudur. Sediment – su ara yüzünde yapılan çalışmalarda, kimyasal degredasyonun 2 – 4 gün arası, biyolojik degradasyonun ise, daha da uzun sürede olduğu yönündedir.

Tablo 27. Samsun Liman sedimentinde organokalay bütil bileşiklerinin davranışı ve kimyasal degredasyonunu tanımlayan bazı belirteçler.

İstasyon	Y/E	TBT/MBT	BDI Index	BT Degr. %
SL1	E	0.66	2.03	66.95
SL2	E	0.67	1.79	64.12
SL3	E	0.68	1.91	65.65
SL4	E	0.40	3.21	76.24
SL5	E	0.40	3.18	76.07
SL6	E	0.00	>1	100
SL7	E	0.27	4.41	81.52
SL8	E	0.34	3.85	79.38
SL9	E	1.35	1.76	63.78
SL10	E	0.50	2.53	71.65
SL12	E	0.81	1.97	66.30
SL13	E	0.42	3.28	76.66
SL14	E	0.19	6.30	86.31
SL15	E	0.35	3.48	77.66
SL16	E	0.26	4.60	82.14
SL17	E	1.07	1.52	60.37
SL18	E	0.87	1.90	65.55
SL19	E	0.22	5.59	84.82
SL20	E	0.82	1.36	57.65
SL21	Y	-	0.55	35.51
SL22	E	0.00	>1	100
SL24	E	0.54	3.60	78.25
SL25	E	0.92	1.91	65.62
SL26	-	-	0	0
SL27	E	1.14	1.26	55.85
SL28	E	-	>1	100
SL29	Y	-	0.47	32.0
SL30	E	0.64	1.97	66.38
SL31	-	-	0	0
SL32	E	1.51	1.08	51.95
SL33	Y	-	0.61	37.84
SL34	E	0.00	>1	100
SL35	E	0.61	2.54	71.72
SL36	E	0.00	>1	100

Y/E: Yeni/Eski, BDI Index: Bütil ve fenil degredasyon indeksi ,
BTdeg %: Bütilkalay Degredasyon yüzdesi
-:Tayin edilememiştir.

TBT' nin sediment kompozisyonundaki kil veya diğer maddelerle (Humik asit ve fulvik asit gibi) sıkıca bağlanmasından dolayı, mikroorganizmalar bu formu rahat kullanamamaktadır. TBT' nin

ilk degredasyon ürünü DBT'nin konsantrasyonu daha fazla, MBT ise daha düşük miktarda olmaktadır. Ancak, yinede özellikle sedimentte TBT hızlı bir degredasyonla MBT' ye dönüşmektedir. Bu görüş San Diego'dan alınan karot örneklerinde rastlanmış ve zamanla ilişkilendirilmiştir. TBT/MBT oranı, derinliğin artmasıyla azalmıştır. Samsun limaniçi güncel sedimentlerinde karot çalışması yapılmamıştır. Ancak yüzey sedimentlerindeki TBT/MBT oranlarına bakıldığında, sadece SL9 (%42 kum), SL17 (%60 kum), SL27 (%60 kum), SL32 (%38 kum) istasyonlarında oranın >1' den büyük olduğu gözlenmiştir. (Tablo 28).

Keza, Seligman ve diğerleri (1996)'a göre, sediment kompozisyonunun en az 1/3 silt veya kil olması durumunda dealkilasyon daha hızlı olmakta, diğer taraftan kumlu sedimentlerde ise, daha düşük oranda TBT → MBT' ye dönüşmektedir. Fakat, Tez çalışmasında en yüksek kum içeriği olan SL31 (%83.80) ve SL 34 (%66.40) istasyonlarında TBT/MBT oranı <1' dir. Liman içindeki yoğun ve sürekli hareketlilikten dolayı kıyı sedimenti ile yapılan çalışmalarda kompozisyonun etkisi aynı olamamaktadır. Ayrıca, kalayın etrafındaki alkil grubunun metil veya bütil olması degredasyon yolundada (pathway) önemli yer teşkil etmemektedir. MBT' nin hidrofilik özelliğinden dolayı, sedimentteki degredasyon sonrası, sediment-su arayüzüyle suya geçebilmektedir. Ancak, bu çalışmada sediment – su arayüzündeki, sediment por suyu çalışılmamıştır (Seligman ve diğerleri, 1996).

Çözünmüş ve partiküle-absorbe olmuş dağılım katsayısını anlamak (Partition coefficiency), TBT' nin sedimentteki varlığını ve davranışını anlamamızı sağlamaktadır. TBT yüksek $K_{o/w}$ = 5500 değerinden dolayı hidrofobiktir; bunun sonucunda daha az miktarda suda, daha yüksek miktarda sedimentte bulunur. Ayrıca, TBT partikül maddeyle tutunmaya eğilimlidir. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki; TBT'nin dağılım katsayısı, partikül maddeyle ters orantılı, ancak organik karbon konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Sedimentteki adsorpsiyon ve desorpsiyon konsantrasyonu dağılım katsayısı Freundlich denkleminde r^2 = 0.98 dir. (*Freundlich denklemi: kirleticinin katı yüzeyindeki konsantrasyonunun miktarı ile kontakt halinde bulunduğu sıvı içindeki konsantrasyon değerinin empirik ilişki denklemidir*). Dolayısı ile, TBT sorpsiyonu mevcut partikül madde ve organik karbon içeriği ile değişmektedir ve TBT ile kontamine olmuş sediment, çözünmüş TBT kaynağı olarak hareket eder (Harris ve diğerleri, 1996). TBT'nin sorpsiyonunun tuzlulukla olan ilişkisinde bir ilgi bulunamamıştır. Unger ve diğerleri (1996)' ya göre suda bulunan TBT' nin %60'ı ilk 30

dakika içerisinde sedimente desorbe olmaktadır. İlk aşamadaki desorpsiyon hızlı devamında yavaşlamaktadır (Unger ve diğerleri, 1996). TBT' nin dağılımına bir diğer etki eden faktörde sedimentin yaşıdır. Laboratuar ortamında 1 - 84 günlük periyotlarda yapılan çalışmada; kumlu sediment ve düşük organik karbon (%0.2) içeren sedimentlerde yaşın bir önemi bulunmazken, yüksek organik karbon içeriği (%2.6 – 4.8) olan sedimentlerde ise absorbsiyon yüksek bulunmuştur (Burton ve diğerleri, 2006).

Tablo 28. Samsun Limaniçi yüzey sedimentlerindeki TBT/MBT oranları.

İstasyon	**TBT/MBT**	**İstasyon**	**TBT/MBT**
SL1	0.66	SL19	0.22
SL2	0.67	SL20	0.82
SL3	0.68	SL21	-
SL4	0.40	SL22	0.00
SL5	0.40	SL24	0.54
SL6	0.00	SL25	0.92
SL7	0.27	SL26	-
SL8	0.34	**SL27**	**1.14**
SL9	**1.35**	SL28	-
SL10	0.50	SL29	-
SL12	0.81	SL30	0.64
SL13	0.42	SL31	-
SL14	0.19	**SL32**	**1.51**
SL15	0.35	SL33	-
SL16	0.26	SL34	0.00
SL17	**1.07**	SL35	0.61
SL18	0.87	SL36	0.00

Sedimentte organokalay bileşiklerinin parmak izlerinin ESKİ veya YENİ girdi olduğunu gösteren yaygın kullanılan diğer belirteçler şunlardır.

- ***1-Bütil ve fenil degredasyon indeksi:***

Genellikle organokalaylı bileşiklerden bütil ve fenil fraksiyonlarının sedimentte taze veya eski girdi olup olmadığını hesaplamak için aşağıdaki bütil ve fenil degredasyon (BDI ve PDI) formülleri kullanılır (Diez ve diğerleri, 2002).

$$\mathrm{BDI} = [\mathrm{MBT}] + [\mathrm{DBT}] \,/\, [\mathrm{TBT}]$$

$$\mathrm{PDI} = [\mathrm{MPhT}] + [\mathrm{DPhT}] \,/\, [\mathrm{TPhT}]$$

Bu formülasyonda hesaplanan mono ve dibütil/fenilkalay konsantrasyonları tribütil/fenilkalay konsantrasyonuna oranlanır ve sonuç eğer "1" den yüksek çıkması durumunda mevcut istasyondaki organokalaylı bileşiğin eski, "1" den düşük çıkması durumunda da taze olduğu tespit edilmiş olur. Degredasyon indeksi olarak Samsun Limaniçi sedimentlerin incelendiğinde; S21, 29 ve 33 (limanda gemilerin kızağa çekilme ve restorasyon noktası) istasyonlarında taze girişim olduğu görülmektedir. Bu durumda organokalaylı bileşiklerinin kullanımının yasaklı olmasına rağmen hala daha taze girişimin limaniçi sedimentlerinde bulunduğu gözlenmiştir (Tablo 27).

- ***2-Bütilkalay Degredasyon yüzdesi (BT deg %):***

Antifouling boyalarla kirlenmiş deniz sedimentinde Bütilkalay Degredasyon yüzdesi (BTdeg %) bir diğer önemli belirteçtir ve aşağıdaki formül kullanılır.

$$\%\mathrm{BT\ deg} = ((\mathrm{MBT} + \mathrm{DBT})/\textstyle\sum \mathrm{BT}) \times 100$$

Bütilkalay Degredasyon yüzdesi Samsun limaniçinde yeni girdiye sahip olan istasyonlarda; SL 21 = %35.51; SL29 = %32.0; ve SL33 = %37.84 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, taze girdiye sahip olan istasyonlarda mevcut kirliliğin daha uzun süreler devam edebileceğini destekler yöndedir. Ayrıca, diğer istasyonlara bakıldığında ise, %BT degredasyon değerinin ortalama %70.6 oranında olduğu, dolayısı ile, TBT' nin liman sedimentlerinde büyük oranda degredasyona uğradığını göstermektedir (Tablo 27).

3.2.4.Antifouling pestisit bileşiklerinin kantitatif analiz bulguları:

Samsun Limaniçi güncel yüzey sedimentlerinde, Organokalaylı bileşiklerin yasaklanmasından sonra alternatif olarak kabul edilen pestisitlerden ; Diuron, Chlorothalonil, Dichlofluanid, DCOIT, Irgarol ve Folpet' in mevcut durumu incelenmiştir. Ayrıca, Folpet'in hem ekstraksiyon esnasında, hemde GC sistemde analizi esnasında metaboliti olan Phthalamide dönüşebildiğinden dolayı, Phthalamide de çalışmaya katılmıştır. Her örnek üçer kere analiz edilmiş ve ortalama değerleri hesaplanmıştır. Tüm incelenen istasyonlarda (SL6, SL14 – 15, SL19 – 20, SL26 – 27, SL31, SL34, ve SL36 (%27.8) hariç) Diuron (%72.2 dağılımla) tespit edilirken; sadece SL6 ve SL10 istasyonlarında Irgarol tespit edilmiştir (Tablo 29). Ancak, Diuron'un tespit edildiği istasyonlardaki miktar genellikle 10 ppb (ng/g) konsantrasyonun altında bulunduğu; Irgarolde ise, SL10 istasyonu dışında dedeksiyon limitinin altında kaldığı tespit edilmiştir. Sedimentte uzun kalış zamanına sahip her iki antifouling pestisit (organic booster biocide) kullanımının Avrupa Direktiflerinde hala yasaklı olmasına rağmen Samsun Limaniçi yüzey sedimentlerinde bulunmuş olması, Samsun Limanı' nın çevresinde tarımsal bir faaliyet yürütülmediği için gemilerden kaynaklı olduğunu destekler yöndedir. Bu kirleticiler için Ülkemiz deniz ve kıyı alanları, limanlar ve geçiş suları ve son durakları olan sediment kalitesi için belirlenmiş çevre kalite değerleri sınıflandırması kriterleri ve karşılaştırılacak ulusal sediment kalite rehberi olmadığı için, çevresel kalite değerlendirmesinde Dünya literatürüne geçen Norveç 'in *Bakke kriter* leri kullanılmıştır.

Bu kriterlerde Diuron ve Irgarol için sınıflandırma şöyledir: (Bakke ve diğerleri, 2010).

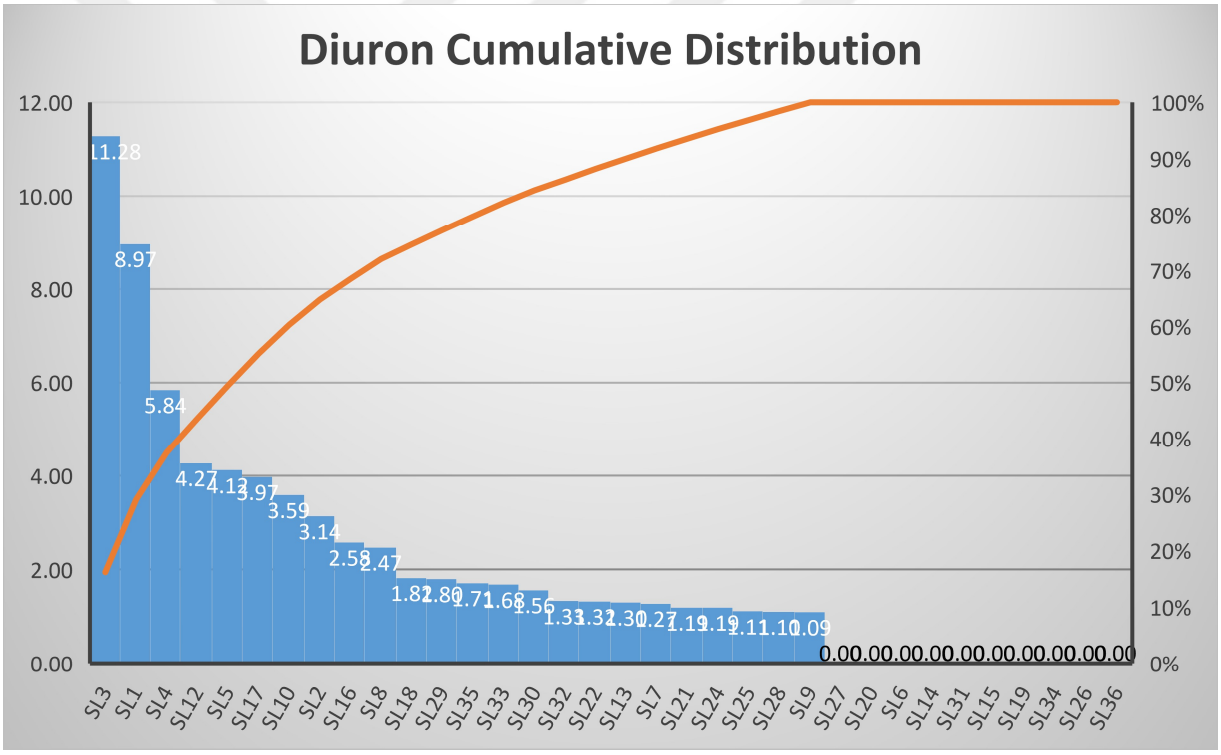
Diuron için; Background: 0, İyi : < 0.71, Orta : 0.71 – 6.4, Kötü : 6.4– 13.0, Çok kötü: > 13.0 (µg/kg) ;

Irgarol için ; Background : 0, İyi : < 0.08, Orta : 0.08 – 0.50, Kötü : 0.5 – 2.5, Çok kötü: > 2.5 (µg/kg) dir.

Bakke kriterleri açısından Samsun Limaniçi yüzey sedimentleri değerlendirildiğinde; Diuron için; SL1 ve SL3 istasyonları **Kötü** kriterinde olduğu (% 5.88), diğer istasyonların çoğunda **orta** (% 64.7) ve background (%29.4) seviyesinde olduğu izlenmiştir. Irgarol için ise sadece 2 (iki) istasyonda tespit edilmesine rağmen, **Çok kötü** seviyesinde olduğu görülmüştür (Tablo 29).

Kümülatif dağılımına (Cumulative Distribution) bakıldığında , çalışılan istasyonların %80' ninde 2 ng/g' ın altında olduğu görülmektedir (Şekil 264). Ayrıca, SL1, SL3, ve SL4 istasyonlarında Diuron konsantrasyon değerleri tıpkı Organokalaylı bileşiklerde elde edildiği gibi yüksek konsantrasyondadır.

Bu istasyonlardaki su değişiminin daha az olması sebebiyle, Diuronun daha uzun zaman boyunca sedimentte kalıcı olacağı düşünülmüştür. Toplam BT ile Diuron' un ilişkilendirilmesinde pozitif korelasyon (r^2 = 0.6572) ve anlamlı ilişki ($p = 2.41x\ 10^{-6}; < 0.05$) bulunmuş olması bu görüşü destekler yöndedir.



Şekil 264. Samsun Limaniçi sedimentlerinde Diuron a ait Kümülatif Dağılım.

Tablo 29. Samsun Limaniçi Sedimentlerinde Antifouling Pestisit Bileşiklerinin Miktarları (ng/g, k.a.).

İstasyon	Diuron	Bakke Kriterine göre sınıflandırma	Irgarol	Bakke Kriterine göre sınıflandırma	İstasyon	Diuron	Bakke Kriterine göre sınıflandırma	Irgarol	Bakke Kriterine göre sınıflandırma
SL1	8.97 ± 1.54	**Kötü**	<LOD	Background	**SL21**	1.19 ± 0.10	Orta	<LOD	Background
SL2	3.15 ±0.82	Orta	<LOD	Background	**SL22**	1.32 ± 0.22	Orta	<LOD	Background
SL3	11.28 ± 4.32	**Kötü**	<LOD	Background	**SL24**	1.19 ± 0.33	Orta	<LOD	Background
SL4	5.84 ± 0.36	Orta	<LOD	Background	**SL25**	1.11 ± 0.15	Orta	<LOD	Background
SL5	4.12 ± 0.89	Orta	<LOD	Background	**SL26**	<LOD	Background	<LOD	Background
SL6	<LOD	Background	26.53 ± 1.22	**Çok kötü**	**SL27**	<LOD	Background	<LOD	Background
SL7	1.27 ± 0.12	Orta	<LOD	Background	**SL28**	1.11 ± 0.08	Orta	<LOD	Background
SL8	2.47 ± 0.24	Orta	<LOD	Background	**SL29**	1.80 ± 0.39	Orta	<LOD	Background
SL9	1.09 ± 0.19	Orta	<LOD	Background	**SL30**	1.56 ± 0.16	Orta	<LOD	Background
SL10	3.59 ± 0.39	Orta	4.06 ± 0.10	**Çok kötü**	**SL31**	<LOD	Background	<LOD	Background
SL12	4.27 ± 0.72	Orta	<LOD	Background	**SL32**	1.33 ± 0.34	Orta	<LOD	Background
SL13	1.30 ± 0.35	Orta	<LOD	Background	**SL33**	1.68 ± 0.42	Orta	<LOD	Background
SL14	<LOD	Background	<LOD	Background	**SL34**	<LOD	Background	<LOD	Background
SL15	<LOD	Background	<LOD	Background	**SL35**	1.71 ± 0.53	Orta	<LOD	Background
SL16	2.58 ± 0.67	Orta	<LOD	Background	**SL36**	<LOD	Background	<LOD	Background
SL17	3.97 ± 2.19	Orta	<LOD	Background	**Min**	<LOD		<LOD	
SL18	1.83 ± 0.44	Orta	<LOD	Background	**Max**	11.28		26.53	
SL19	<LOD	Background	<LOD	Background					
SL20	<LOD	Background	<LOD	Background	**Ortalama**	2.05		0.90	

3.3. İstatistiksel Analiz Sonuçları:

3.3.1. Pearson korelasyon analizi:

Samsun Liman sedimentleri örnekleme noktalarına ait fizikokimyasal parametreler (tane boyutu, pH, ORP, TOC, C/N oranı, ve $CaCO_3$ gibi) tespit edilen organokalaylı bileşiklerin konsantrasyon değerleri ve metabolit toplamları arasındaki ilişki incelenmiştir. Microsoft Excel programı kullanılarak elde edilen korelasyon ve p değerleri Tablo 30 da verilmiştir. Elde edilen konsantrasyon datalarının normal bir dağılımda olup olmadığını anlamak için, Shapiro – Wilk normalite testi uygulanmış (W= 0.6967) ve elde edilen sonuç ile dataların normal dağılımda olmadığına karar verilmiştir.

Literatürde, organokalaylı bileşiklerin, fizikokimyasal parametrelerle ilişkilendirilmesinde; çeşitli modellemeler, spearman veya pearson korelasyon yöntemleri kullanılmıştır. Literatürde bazı araştırmacılar Kd (dağılım katsayısı, deniz suyu/sediman) değeri veya konsantrasyonlar ile, fizikokimyasal parametrelerin korelasyon veya ilişkilendirmesinde farklı sonuçlar elde etmişler ve aynı parametreler olmasına rağmen pozitif/negatif veya ilişkisiz durumlarında olduğunu belirtmişlerdir. Ancak, TBT ve TPhT yüksek hidrofobik özelliklerinden dolayı, organik maddeye adsorbe olma eğilimlidir ve sedimentte birikmektedir. Sedimentin yapısal özellikleriyle de degredasyona uğramaktadır (Fent ve Looser, 1995; Hoch ve diğerleri, 2002; Hoch ve Schwesig, 2004; Burton ve diğerleri, 2004). Organik madde ile organokalaylı bileşiklerin ilişkilendirilmesinde bazı araştırıcılar (Valkirs ve diğerleri, 1986; Langston ve Pope, 1995; Hoch ve diğerleri, 2002; Burton ve diğerleri, 2004; Hoch ve Schwesig, 2004; Radke ve diğerleri, 2008a; Pinochet ve diğerleri, 2009; Rodriguez ve diğerleri, 2010; Garg ve diğerleri, 2011; Filipkowska ve diğerleri, 2014) pozitif korelasyon ve yüksek anlamlı ilişkilendirme ($p < 0.05$) bulurken, diğer araştırıcılar (Quevauviller ve diğerleri ,1991; Chen ve diğerleri, 2010; Oliveira ve diğerleri, 2010; Dong ve diğerleri, 2015) herhangi korelasyon veya anlamlı ilişkilendirme bulamamışlardır. Bu çalışmada TOC ile organokalaylı bileşiklerin Pearson korelasyon ve ilişkilendirme analizlerinde hesaplanan sonuçlar göstermiştir ki; MBT ($r^2 = 0.4766$), DBT ($r^2 = 0.5146$), TBT ($r^2 = 0.4345$) ayrıca $\sum$BT ($r^2 = 0.4754$) ile de pozitif bir korelasyon, ve anlamlı bir ilişki ($p < 0.05$; $p = 0.0044$) bulunmuştur. Daha önce literatürde yapılan çalışmaların birçoğunda olduğu gibi organik maddeyle ilgili pozitif korelasyon sonuçlarına benzer bir sonuç elde edilmiştir.

Sedimentin diğer fizikokimyasal parametrelerinden olan, sediment partikül boyutu ile organokalaylı bileşiklerin ilişkilendirilmesinde ise kil mineralleri, yüksek yüzey alanı ve reaktifliğinden dolayı, polar karakterli veya katyonik organik kirleticileri yüksek adsorplama gösterirler (Hoch ve diğerleri, 2002). Aynı şekilde bazı araştırıcılar çalıştıkları bölgede sedimentin karakteristiği ile pozitif/negatif korelasyon veya anlamlı ilişki tespit ederken (Quevauviller ve diğerleri, 1991; Langston ve Pope, 1995; Hoch ve diğerleri, 2002; Burton ve diğerleri, 2004; Hoch ve Schwesig, 2004; Radke ve diğerleri, 2008a; Chen ve diğerleri, 2010; Filipkowska ve diğerleri, 2014); bazı araştırıcılarda korelasyon veya anlamlı bir ilişkilendirme bulamamıştır (Dong ve diğerleri, 2015). Samsun limaniçi yüzey sedimentleri (> 0.63µm = %34.4; <0.63µm = %66.1) kumlu kil karakteristiğindedir. Ancak, bu çalışmada sadece çakıl ile pozitif korelasyon (r^2 = 0.7525) ve anlamlı ilişki olduğu ($p < 0.05$; $p = 2.85 \times 10^{-7}$) tespit edilmiştir. Diğer fraksiyonlarla korelasyon veya ilişki bulunamamıştır (Tablo 30, 31). Her ne kadar < 0.63µm sedimentte daha yüksek tutunma özelliği göstersede; sedimentin > 0.63µm olan fraksiyonunda da organokalaylı bileşikler adsorblanabilmektedir.

Hem deniz suyunun hemde sedimentin pH düzeyi organokalaylı bileşiklerin deniz suyu tuzluluğu ile birlikte değerlendirilmekte, dağılmında ve adsorpsiyonunda önemli yer teşkil etmektedir. Özellikle deniz suyuna salınan TBT' nin formunun değiştiği; pH <6' da TBT^+ (katyon) durumunda, pH >8' de ise, TBTCl – $TBTOH^0$ durumunda olduğu bilinmektedir. En yüksek adsorbsiyon ise, pH 6-7 arasındadır (Fent ve Looser, 1995; Langstone ve Pope, 1995; Hoch ve diğerleri, 2002; Burton ve diğerleri, 2004; Hoch ve Schwesig, 2004). pH' ın sadece TBT' nin formu üzerine etkisi dışında, sedimentin karakterinede etki ettiği bilinmektedir. pH=6-7' de, TBT^+ (katyon)' nun killi sediment yüzeyinde oluşan negatif yükten dolayı tutunması yüksektir. pH =7-9 aralığında ise killi sediment negatif yük olmasına rağmen TBT' nin hidrofobik kuvvetlerden dolayı diğer H^+ iyonlarla mücadele içindedir ve tutunması azalır (Hoch ve Schwesig, 2004). Deniz suyu tuzluluğu göz önünde bulundurulduğunda (pH=8.0) $TBTOH^0$ formu genel form oluşturduğu düşünülür. Karadenizin ‰18 tuzlulukta olmasına rağmen, pH'ın TBT'nin formunda daha yüksek bir etkiye sahip olduğu, TBTOH – $TBTCl^-$ formunda olduğu düşünülmüştür. pH ile organokalaylı bileşikler arasında korelasyon (r^2 = 0.0154) veya anlamlı ilişki ($p < 0.05$; $p = 0.4846$) bulunamamıştır.

Organokalaylı bileşiklerin sedimentteki degredasyonunda mikrobiyal aktivasyon en önemli yeri teşkil etmektedir. Bu sebepten dolayı redoks potansiyeli ile organokalaylı bileşiklerin dağılım miktarları karşılaştırılmıştır. Rodriguez ve diğerleri (2010) ve Filipkowska ve diğerleri (2014), yaptıkları çalışmalarında oksidatif redüksiyon potansiyeli için pozitif korelasyon ve anlamlı ilişki bulurken; Samsun Limaniçi sedimentlerinde redoks potansiyeli ile bütilkalay degredasyon indeksi arasında korelasyon ($r^2 = 0.0587$)ve anlamlı ilişki ($p < 0.05$; $p = 0.1446$) bulunmamıştır.

Tablo 30. Sediment BT Index ve Toplam BT değerlerinin, fizikokimyasal parametrelerle olan p ve r^2 değerleri (Microsoft Excel 2010).

Parametre	**p değeri**	**r^2 değeri**
BT Kaynağı	1.69×10^{-16}	0.9181
Tane Boyutu		
BT Index – Çakıl	0.9600	0.00008
Toplam BT – Çakıl	2.85×10^{-7}	0.5663
BT Index – Kum	0.7608	0.0029
Toplam BT – Kum	0.1447	0.0653
BT Index – Silt	0.8718	0.0008
Toplam BT – Silt	0.7240	0.0039
BT Index – Kil	0.6379	0.0070
Toplam BT – Kil	0.5294	0.0125
pH		
BT Index – pH	0.1979	0.0512
Toplam BT – pH	0.4846	0.0154
Redoks potansiyeli-ORP		
BT Index – Redoks	0.1446	0.0653
Toplam BT – Redoks	0.7417	0.0034
TOC		
BT Index – TOC	0.4955	0.0146
Toplam BT – TOC	0.0044	0.2260
Elemental madde-CHN		
BT Index – C/N	0.2823	0.0360
Toplam BT – C/N	0.4850	0.0154
$CaCO_3$		
BT Index - $CaCO_3$	0.6908	0.0050
Toplam BT - $CaCO_3$	0.1896	0.0531

Tablo 31. Samsun limanı sedimentlerinde organokalay bütil bileşikleri ile bazı fiziko-kimyasal parametreler arasında oluşturulan pearson korelasyon analizi bulguları (n=34, p<0.05).

Parametre	MBT	DBT	TBT	∑ BTs	Çakıl	Kum	Silt	Kil	Kil+Çakıl	pH	ORP	TOC	C/N	$CaCO_3$
Derinlik	**-0.431**	**-0.486**	**-0.418**	**-0.441**	-0.336	-0.204	0.155	0.280	0.176	**-0.428**	-0.249	-0.042	-0.142	-0.070
MBT	1	**0.932**	**0.952**	**0.991**	**0.755**	-0.243	-0.099	0.117	0.389	0.150	0.047	**0.477**	-0.121	0.242
DBT		1	**0.929**	**0.956**	**0.594**	-0.379	0.0783	0.237	**0.458**	0.026	0.052	**0.515**	-0.192	0.302
TBT			1	**0.982**	**0.774**	-0.214	-0.056	0.047	0.322	0.115	0.075	**0.434**	-0.096	0.173
∑ BTs				1	**0.753**	-0.255	-0.062	0.112	0.382	0.124	0.058	**0.475**	-0.124	0.231
Çakıl					1	0.110	-0.276	-0.309	0.026	0.354	0.210	0.190	0.147	0.012
Kum						1	**-0.707**	**-0.887**	**-0.893**	**0.447**	0.106	**-0.602**	**0.473**	-0.228
Silt							1	0.391	0.313	**-0.440**	-0.092	0.187	-0.238	-0.037
Kil								1	**0.942**	**-0.424**	-0.150	**0.591**	**-0.511**	0.310
Kil+Çakıl									1	-0.321	-0.083	**0.688**	**-0.485**	0.330
pH										1	0.411	-0.255	**0.447**	-0.170
ORP											1	-0.277	0.067	0.341
TOC												1	**-0.429**	0.178
C/N													1	-0.27

3.3.2. Temel bileşenler analizi (PCA):

Fizikokimyasal değerler ile organokalaylı bileşiklerin ilişkilendirilmesinde PCA (Principal component analysis = temel bileşenler analizi) kullanılmıştır. Statistica © (v6). kullanılarak ortalama değer ile ortaya alınarak normalize edilmiştir.Elde edilen data setinden %50 varyansın ilk iki temel bileşen (principal component) oluşturmuştur (Tablo 32). Temel bileşenler analizi ile 12 adet değişken örnekleme noktaları için incelenmiş ve olası kaynak belirlemek için yorumlamanın kolaylaştırılması amaçlanmıştır. Hesaplanan korelasyon matrisine ait öz değerleri ve normalize edilmiş öz (Eigen) vektörleri Tablo 33 de verilmiştir. Sediment örneklerine ait temel bileşenler analizinin üç temel bileşen eksenindeki (PC1, PC2, ve PC3) değişkenlere ait temel bileşen değerleri verilmektedir. PC1 yaklaşık % 32.41'ini, PC2 % 28'ini, ve PC3 % 10.96'sını olmak üzere üç temel bileşen ekseni, toplam değişkenliğin (varyansın) yaklaşık % 73,4'ünü açıklamaktadır. Ortam fizikokimyasal parametreleri ve organokalay verileri ile oluşturulan temel bileşenler analizinin ilk iki temel bileşen eksenine göre örnekleme noktalarına göre dağılımı Şekil 266'de gösterilmiştir.

Tablo 32. Bir ve dört arası (PC1- PC3) temel bileşen eksenlerindeki değişkenlere ait eigen vektörleri.

Bileşen	Eigenvalue	% Total variance	Cumulative %
1	4.214.472	32.41902	32.4190
2	3.647.719	28.05938	60.4784
3	1.425.744	10.96726	71.4457

Temel bileşen analizine göre;

Faktör 1: Toplam değişkenlerin % 32.41'sini temsil eden bu faktör, Bütilkalaylar, TOC , çakıl ve kum ile temsil edilmektedir. Birbiri ile anlamlı ilişkide olup, Bütilkalaylar, TOC ve çakıl birbiri ile anlamlı ilişkide olup, bu değişkenler Kum ile Faktör 1 de negatif anlamlı bir ilişkidedir.

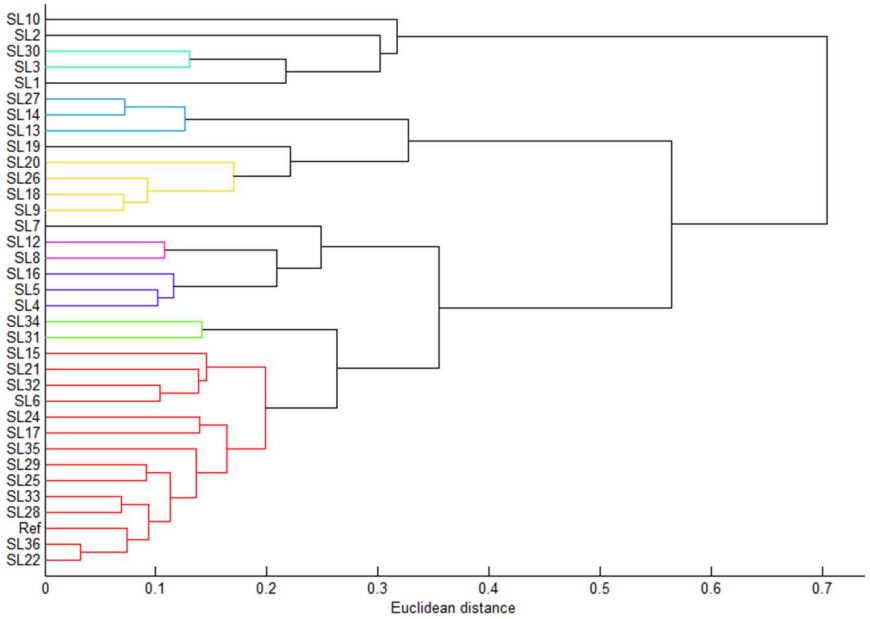
Faktör 2: Toplam değişkenlerin % 28'ini oluşturan bu faktör derinlik, silt, kil, pH, çakıl, kum ve C/N değişkenleri ile temsil edilmektedir. Derinlik, silt ve kil (artarken) bu faktörü temsil eden diğer değişkenlerle ters olarak anlamlı ilişkidedir.

Faktör 3: Toplam değişkenlerin % 10.96 sını oluşturan bu faktör ise, $CaCO_3$ ve redoks potansiyeli ile temsil edilmektedir. Bu değişkenler birbiri ile negatif anlamlı ilişkidedir.

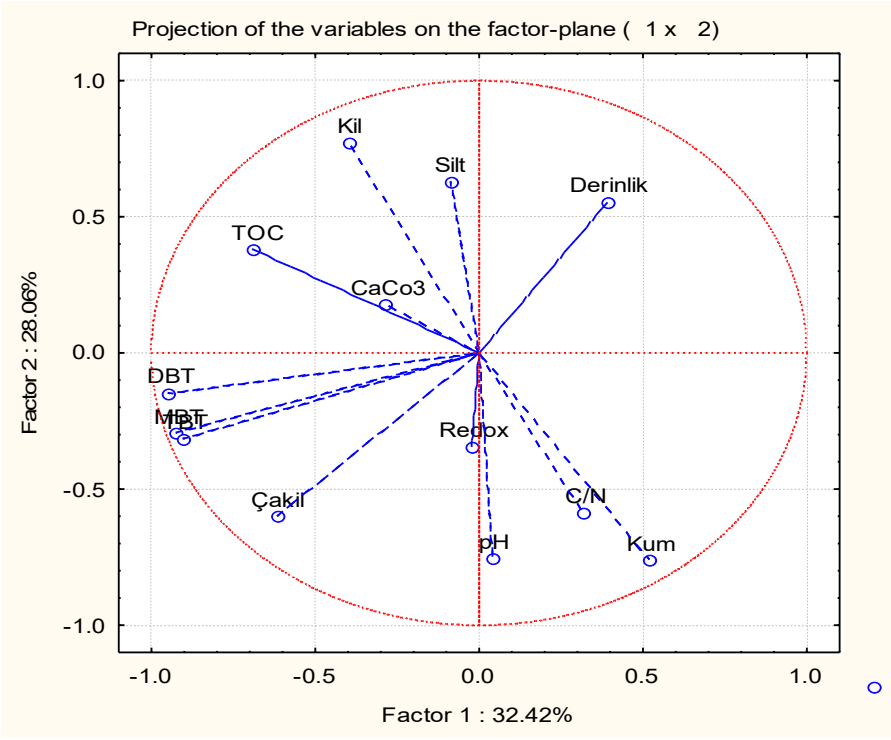
Tablo 33. Korelasyon matrisine ait öz değerleri ve normalize edilmiş öz (Eigen) vektörleri.

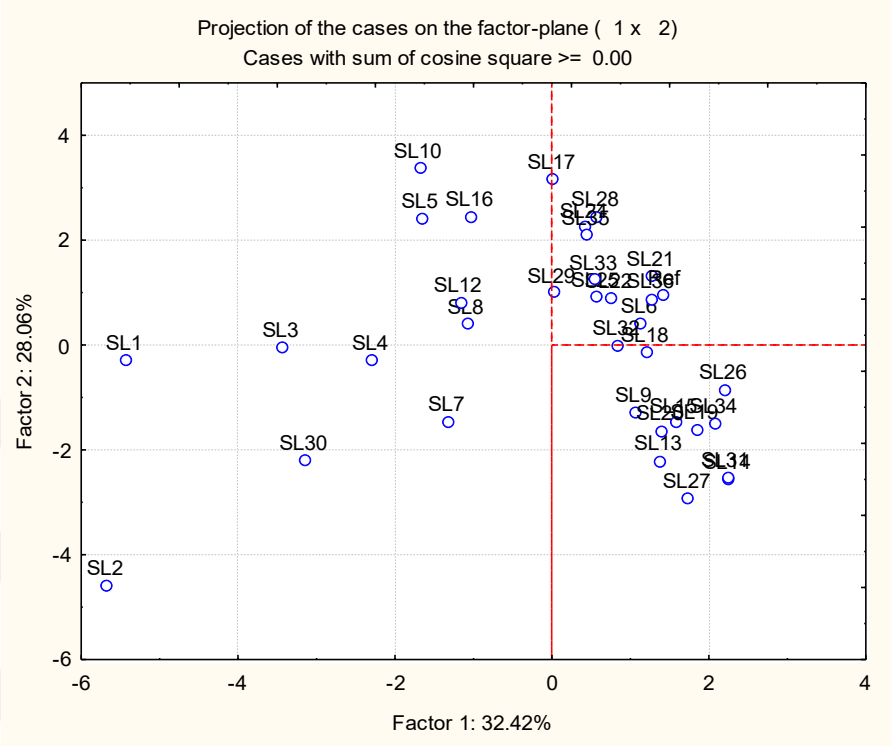
Değişkenler	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3
Derinlik	0.39	0.56	0.10
Çakıl	-0.62	-0.60	0.10
Kum	0.52	-0.76	0.08
Silt	-0.09	0.63	-0.11
Kil	-0.40	0.77	-0.07
CaCo3	-0.29	0.18	-0.74
C/N	0.32	-0.59	0.20
TOC	-0.69	0.38	0.26
Redox potansiyeli	-0.02	-0.34	-0.83
pH	0.04	-0.75	-0.14
MBT	-0.93	-0.29	0.08
DBT	-0.95	-0.15	0.01
TBT	-0.90	-0.31	0.10

Aynı faktörlerin istasyon bazında değerlendirilmesinde; üç büyük grubun oluştuğu görülmüştür. Birinci grup (SL17, SL18, SL21 v.b.) gibi genellikle kirlilik seviyesi 20 ng/g olan istasyonlar, ikinci grup (SL26, SL27 v.b.) göreceli olarak kirliliğin yüksek olduğu istasyonlar olmuştur. Diğer grubu ise kirliliği en yüksek istasyonlar oluşturmuştur. SL2 ise en yüksek kirlilik seviyesi ile tüm gruplardan ayrı yerde bulunmaktadır. Bu ilişkilendirme göstermiştir ki; organokalaylı bileşiklerin kirlilik seviyelerinin istasyonların kendi içinde ilişkilendirilmesinde önemli bir parametre olduğudur. Öklit Uzaklık Dendogramıda (Euclidian Distance) benzer şekilde ilişkilendirmenin olduğu görülmüştür (Şekil 265).



Şekil 265. İstasyonlar arası Dendogram sonucu.





Şekil 266. Faktör 1 ve Faktör 2 temel bileşeni ile liman sedimentleri ve fizikokimyasal değişkenlerin durumu.

4. TARTIŞMA

Samsun Limaniçi yüzey sedimentlerinde antifouling organokalaylı bileşikler ve alternatif yeni pestisitlerin (organic booster biocides) analizi için ekstraksiyon yöntemi olarak daha hızlı ve efektif olduğundan dolayı ultrasonik yöntem seçilmiştir. Organokalaylı bileşiklerin GC'ye uygun halde uçucu formlarının olmaları için türevlendirici olarak sodyum tetraetil borat ($NaEt_4B$) kullanılmıştır. Ekstraksiyondan gelebilecek olan kayıpları azaltmak için internal standard (ISTD) olarak literatürde yaygın olarak kullanılan tri propilkalay (TProT) tercih edilmiştir. Analitik sistemlere enjeksiyon esnasında sistemdeki değişimi gözlemek içinde TetraBütilKalay (TeBT) ISTD olarak kullanılmıştır. Alternatif pesitlerin ekstraksiyonu için benzer şekilde ultrasonik ekstraksiyon kullanılmış ve ISTD olarak Chlorthion tercih edilmiştir. Sediment numunesinin ekstraksiyonunun ardından genellikle temizleme (clean-up) yöntemi matriks etkisini azaltmak için kullanılmaktadır. Ancak bu çalışmada analitik yöntem olarak Tandem MS sistemlerinden Triple Quadrupole (TQ) ve Quadrupole – Time of Flight (Q-TOF) ile matriks etkisini çarpıştırma hücresinde hedefli olan bileşikleri daha doğru ve kesinlikte tanımlayabildikleri için temizleme işlemine gerek kalmamıştır. Triple Quadrupole MSMS (TQ)'de MRM mod ve Quadrupole – Time of Flight (Q-TOF) ise Targeted MSMS mode ile çalışılmış; genellikle 2 (iki) geçişin yeterli olmasına rağmen çalışılmış olan hedefli bileşiklerin hepsinde tüm mümkün olan geçişler bulunmuş, miktarlandırma için tüm geçişlerin pozitif olması göz önünde bulundurulmuştur. Q-TOF sisteminin yüksek kütle çözünürlüğü (high mass resolution) ve kütle doğruluğu (mass accuracy) sayesinde hedefli olan tüm bileşikler, spektrum toplayan bir dedektör olmasına rağmen matriks etkisi altında olmadan ve düşük dedeksiyon limitlerinde çalışılabilmeyi mümkün kılmıştır. GC/Q-TOF sistemi spektrum toplayan bir sistem olup, dedektör öncesi (MCP = Micro Channel Plate) kütle filtrasyonu TOF dır. Ancak buna rağmen GC/MSMS sistemi ile GC/Q-TOF sisteminden alınan miktarsal sonuçlar benzer bulunmuştur. Hassasiyet bakımından GC/MSMS ve GC/Q-TOF ile karşılaştırıldığında, GC/MSMS yaklaşık 10 kat kadar daha düşük LOD seviyesine inebildiği tespit edilmiştir. Fakat diğer MS tipleri ve GC detektörlerine kıyasla (FID, FPD, PFPD, AED, AAS), her iki Tandem MS sisteminde çok daha düşük LOD seviyelerine ulaşılabilineceğini söylemek mümkündür.

Hazırlanan ekstraktlar GC/MSMS ve GC/Q-TOF sistemine enjekte edilirken, her 5 (beş) numune enjeksiyonundan sonra kör (blank) verilmiş, ardından QC (Quality Check = kalite kontrol) numunesi olarak 10 ppb lik karışım standart analizi yapılmıştır. Mevcut kalibrasyon eğrisi ile doğru konsantrasyon değerinde ölçüm yapıldığı tespit edildikten (maksimum müsade edilen sınır değer %10 sapmadır) sonra tekrar kör (blank) verilip ardından numune ölçümüne devam edilmiştir. Bu şekilde bir numunenin sonucunun diğer numuneye etki etmesinin önüne geçilmiş, ayrıca QC karışım numunesi kullanılarak gerçek numunede tespit edilen konsantrasyon değerinin doğru olması sağlanmıştır. Geliştirilen ekstraksiyon ve analitik yöntem ile bir numunenin sonucu yaklaşık 3(üç) saat içerisinde alınabilmektedir.

Böylece ilk kez hızlı, pratik ve güvenilir bir ekstraksiyon ve analiz yöntemi geliştirilerek deniz sedimentlerinde GC/MSMS ve GC/Q-TOF sistemleri ile antifouling organokalaylı bileşikler ve alternatif pestisitlerin hassas sınırlarda miktarsal tayini ve kalay ile ilgili isotop dağılımı yapılmıştır. Bu yöntem ayrıca uluslararası literatüre kazandırılmış ve bu konudaki önemli bir boşluk doldurulmuştur.

Bu yöntem Samsun Limaniçi yüzey sedimentlerine antifouling organokalaylı bileşikler ve alternatif antifouling pestisitlerin miktarsal tayinlerinin yapılmasında kullanılmıştır.

Dünyadaki deniz suyu ve sediment numunelerinde organokalaylı bileşiklerin IMO tarafından yasaklanmasından sonra konsantrasyonlarının düşüş eğiliminde olduğu düşünülmektedir. Ancak TBT' nin uzun süre sedimette parçalanmadan kaldığı için, sedimanter ortam, organokalaylı bileşikler için ikincil kaynak oluşturmaktadır (Hoch, 2001). Bu yasaklamanın ardından alternatif pestisit bileşiklerinin kullanılması sırasında, gemilerde daha öncesinde katman olarak bulunan boyaların düzgün bir şekilde temizlenmemesi sonucu içerisinde bulunan organokalaylı bileşiklerinde denizel sisteme salındığı öngörülmektedir (Turk ve diğerleri, 2020).

Turk ve diğerleri (2020)' ye göre TBT' nin ancak ~%10 kısmı su kolonundan sedimente ulaşabilmektedir. Büyük bir kısmı foto ve mikrobiyal degredasyona uğrayıp inorganik Sn formuna dönüşmektedir (Omae, 2003; Turk ve diğerleri, 2020). Bundan dolayı ayrıca sedimentte hesaplanan konsantrasyon değerinden yaklaşık 10 kat kadar daha fazla olan konsantrasyon değerinde TBT' nin toplam denizel çevrede olduğu, sediment üzerinden yapılan değerlendirilmede

göz önünde bulundurulması gerektiğini belirtmişlerdir. Bu durum göz önüne alınırsa, organokalaylı bileşikler için, hesaplanan konsantrasyon değerlerinden daha yüksek bir miktardaki yükün Samsun Limanında bulunduğuda söylenebilinir. Ayrıca, Karadenizin anoksik bir yapıda olduğuda düşünüldüğünde, Samsun Limanındaki mevcut kirliliğin daha uzun yıllar devam edeceği öngörülmüştür. Özellikle gemilerin park ve temizleme işlemlerinin yapıldığı noktalardaki yüksek organokalay konsantrasyonu ve degredasyon yüzdesinin düşük olması bu görüşü kuvvetlendirmektedir.

TBT' nin esas organokalaylı bileşiklerin kaynağı olduğu ve güçlü bir toksik madde olduğu dikkate alınarak değerlendirilmede bulunulmuştur. Çalışma bölgesi olan Samsun Liman sedimentlerinde bulunan TBT' nin ortalama konsantrasyon değerleri ile, son 10 yıl içerisinde literatürdeki diğer bölgelerin karşılaştırılmasında; Asya ülkelerinde yayınlanmış çalışmalarda yoğun gemi trafiğinin yaşandığı Kore Limanı ve Hindistan'daki miktarlar arasında yaklaşık 10 kat daha az miktarda olduğu, Tayvan'daki çalışmalarla benzer sonuçlar elde edildiği; Çin deki yapılan çalışmalardan ise daha yüksek miktarda TBT konsantrasyonuna sahip olduğu gözlenmiştir (Tablo 34).

Tablo 34. Literatürde mevcut bazı Asya Ülkelerinde tespit edilen TBT min – max değerlerinin bu çalışma bulguları ile karşılaştırması (2010 – 2017).

Ülke	**Min**	**Max**	**Birim**	**Kaynak**
Tayvan	1.5	125.0	ng/g	Chen ve diğerleri, 2010
Hindistan	4.0	11871.0	ng Sn /g	Garg ve diğerleri, 2011
Tayvan	4.0	765.0	ng Sn /g	Liu ve diğerleri, 2011
Kore	0.7	618.0	ng/g	Cho ve diğerleri, 2014
Çin	n.d.	3.3	ng Sn /g	Deng ve diğerleri, 2015
Tayvan	1.2	112.2	ng Sn /g	Dong ve diğerleri, 2015
Kore	2.0	41.0	ng/g	Lee ve diğerleri, 2015
Çin	n.d.	15.7	ng/g	Chen ve diğerleri, 2017
Kore	0.1	2304.0	ng/g	Lam ve diğerleri, 2017
Türkiye	n.d.	240.27	ng/g	Bu çalışma

Avrupa ülkelerinde yayınlanmış son 10 yıl a ait çalışmalardaki TBT' nin konsantrasyonu ise; İspanya, Polonya ve Litvanyadaki çalışmalardan yaklaşık 10 – 300 kat daha düşük; Portekiz, İtalya ve son zamanlarda yayınlanmış olan İspanyada yapılan çalışmalarla, Samsun Limanında aynı düzeyde TBT kirlilik miktarına sahip olduğu görülmüştür (Tablo 35)

Tablo 35. Literatürde mevcut bazı Avrupa Ülkelerinde tespit edilen TBT min – max değerlerinin bu çalışma bulguları ile karşılaştırması (2010 – 2020).

Ülke	**Min**	**Max**	**Birim**	**Kaynak**
Portekiz	0.4	66.0	ng Sn/g	Laranjeiro ve diğerleri, 2010
İspanya	16.0	3132.0	ng Sn/g	Rodriguez ve diğerleri, 2010
Polonya	<0.3	15780.0	ng Sn/g	Filipkowska ve diğerleri, 2011
Polonya	1143.0	6743.0	ng /g	Radke ve diğerleri, 2012
Portekiz	<0.1	470	ng Sn/g	Sousa ve diğerleri, 2012
Almanya	<1.0	100.0	ng /g	Wetzel ve diğerleri, 2013
Polonya	0.2	115.2	ng Sn/g	Filipkowska ve diğerleri, 2014
Litvanya	1.0	5200.0	ng Sn/g	Suzdalev ve diğerleri, 2015
İtalya	0.8	344.0	ng Sn/g	Lofrano ve diğerleri, 2016
İspanya	n.d.	10.6	ng /g	Leon ve diğerleri, 2020
Türkiye	n.d.	240.27	ng/g	Bu çalışma

Güney Amerika ve Afrika kıtasındaki ülkelerde Brezilya ile karşılaştırıldığında yine düşük konsantrasyonda olduğu ancak diğer ülkelerdeki çalışmalarda benzer sonuçlar elde edilmiştir (Tablo 36, 37). Hassan ve diğerleri (2019), TBT' yi tespit edememesine rağmen parçalanma ürünlerini bulmuş ve fenil fraksiyonunu tespit etmiştir. Fenil fraksiyonunun bulunması TPhT' nin tarımda pestisit olarak kullanılması sonucu taşınma ile (run-off) çalışma bölgesinde bulunması sebebiylede oluşabilmektedir.

Genel olarak değerlendirilirse, dünya denizlerinde de TBT' nin antifouling olarak kullanımının yasaklanmasına rağmen hala tespit edilmesi ortamda hala mevcut olduğu ve istenilen toksik seviyesinin altına düşmesinin (1 ng/L) daha uzun yıllar süreceği tahmin edilmektedir.

Tablo 36. Literatürde mevcut bazı Amerika Ülkelerinde tespit edilen TBT min – max değerlerinin bu çalışma bulguları ile karşılaştırması (2010 – 2020).

Ülke	Min	Max	Birim	Çalışma
Brezilya	n.d.	1136.6	ng Sn/g	Oliverira ve diğerleri, 2010
Arjantin	n.d.	346.2	ng Sn/g	Deluchhi ve diğerleri, 2011
Alaska	n.d.	11.4	ng /g	Apeti ve Hartwell 2016
Şili	90.4	602.3	ng Sn/g	Mattos ve diğerleri, 2017
Peru	n.d.	171.0	ng Sn/g	Castro ve diğerleri, 2018
Brezilya	<0.5	688.0	ng Sn/g	Abreu ve diğerleri, 2020
Türkiye	n.d.	240.27	ng/g	Bu çalışma

Tablo 37. Literatürde mevcut bazı Afrika Ülkelerinde tespit edilen TBT min – max değerlerinin bu çalışma bulguları ile karşılaştırması (2010 – 2019).

Ülke	Min	Max	Birim	Çalışma
Mısır	27.0	219.0	ng /g	Shredah ve diğerleri, 2011
Güney Afrika	n.d.	829.0	ng /g	Okoro ve diğerleri, 2016
Suudi Arabistan	n.d.	n.d.	-	Hassan ve diğerleri, 2019
Türkiye	n.d.	240.27	ng/g	Bu çalışma

Samsun limaniçinin bütil ve fenilkalay bileşikleri için Ekotoksikolojik risk değerlendirmesi:

Sedimentteki bütilkalay kirlilik miktarının ekotoksikolojik risk değerlendirilmesinde; EPA (Environmental Protection Agency), Düşük izleme değeri (Lower Screening Value = LSV) ve Yüksek izleme değeri (Higher Screening Value = HSV) belirlemiştir. Bu değerler AET (Apparent Effects Threshold) olarak belirlenmiş ve verilen kimyasalın konsantrasyon değerinin bu değeri aşması durumunda biyolojik çeşitliliğe yıkıcı etkisi olacağı tanımlanmıştır. Bu değerler tanımlanırken Puget Sound, Washington adasındaki gastrapodlar kullanılmıştır. Sedimentteki organik karbon miktarının, TBT' nin biyoakümülasyona ve deniz canlılarına üzerine toksik etki ettiği bilinmektedir (Meador, 2000). Yüksek miktardaki TOC miktarı, daha düşük biyouygunluklu TBT olarak ifade edilmektedir. Bu amaçla biota-sediment akümülasyon faktörü, sedimentteki

organokalaylı bileşiğin organizma ile olan ilişkisini belirlemek için kullanılır. Her bir organik kirleticinin (PAH, PCB ve diğerleri), organik maddeyle olan affinitesi birbirinden farklıdır. Bundan dolayı ortamdaki TOC miktarından (%) elde edilen organokalaylı bileşiklerin konsantrasyon değerleri ile normalize edilir (Toplam BT / %TOC = % Normalize BT) (Michaud ve Pelletier, 2006). EPA tarafından eldeki bilgiler ışığında düşük ve yüksek (LSV ve HSV) izleme değerleri

- LSV = 1255 µg TBT /kg OC (Organic Content); 25.1 µg TBT/kg (k.a.)
- HSV = 17570 µg TBT /kg OC (Organic Content); 351 µg TBT/kg (k.a.)

şeklinde belirlenmiştir (EPA, 1996).

Samsun Limaniçi sedimentleri EPA kriterlerine göre değerlendirildiğinde, SL2, SL3, SL4, SL5, SL8, SL10, SL12, SL16, SL17, SL22, SL24, SL29, SL30 ve SL32 istasyonlarında, normalize bütilkalay konsantrasyonlarında %50 den fazla bir düşüş tespit edilmiştir (Şekil 267). Limaniçi TOC değerleri ortalama % 2.09 dir. İzleme değerleri Samsun liman içinde; SL6, SL9, SL17, SL21-22, SL24, SL26, SL28-29, SL31 ve SL33-36 örnekleme noktalarında önerilen sınır LSV değerinin (<25.1µgTBT/kg(k.a.) altındadır (Şekil 268). Diğer istasyonlarda ise (toplam 20 istasyon) önerilen sınır LSV değerinin üzerinde ancak, önerilen sınır HSV değerinin ise altında bulunmuştur. Organokalaylı bileşiklerin izleme değeri anlamında kirli olduğu ve izlenmesi gerektiği düşünülmüştür.

Oslo-Paris Komisyonun 2019 listesinde öncelikli aksiyon alınması gereken kimyasal listesinde TBT yerini korumaktadır. 2010 – 2015 yılları arasında yapılan çalışmalarda toplam 10 bölgenin altısında, TBT' nin Gastropodlardaki imposeks oluşum oranlarında kayda değer azalma olduğu tespit edilmiştir. Ekstra bir aksiyon planı alınmamasına rağmen, listeden çıkartılmamış ve OSPAR Gastrapodlardaki (*Nucella, Nassarius, Buccinum, Neptunea ve Littorina*) imposeks değişim oranları ile TBT'nin sedimentteki konsantrasyon ilişkisi ile sınıflandırma yapmıştır (OSPAR, 2019). Buna göre; Sınıf A: n.d. (etki yok); Sınıf B: <2 (TBT konsantrasyon değeri ekotoksikolojik etkinin altında), Sınıf C : 2 - <50 (Dişi bireyler steril olarak görülmez), Sınıf D : 50 - <200 (Dişi bireyler steril, fakat bir kısım dişi bireylerle populasyon devam eder), Sınıf E : 200 – 500 (Populasyon tekrarlanabilirliği yok), Sınıf F : > 500 (Populasyon tamamen yok olmuş durumda)

(µg TBT/kg (k.a.). olarak belirlemiştir (OSPAR, 2008; OSPAR ,2011). Bu sınıflandırma sonucuna göre; Samsun Limanı sedimentlerinde bulunan TBT konsantrasyonu değerlendirildiğinde, birçok istasyonun C sınıfında olduğu böylelikle Gastrapodlarda imposeks oluşmasına neden olabilecek konsantrasyon aralığında olduğu görülmektedir.

İngilterede organokalaylı bileşiklerin yasaklanmasının ardından sedimentteki konsantrasyon değerleri üzerine Dowson, bu bileşiklerin seviyeleri ile ilgili bir sınıflandırma yapmış ve genelde bu sınıflandırma yapısı ekotoksikolojik değerlendirme açısından literatürde sıkça kullanılıp; bu sınıflandırmaya Dowson kriterleri olarak adlandırılmıştır. Dowson değerlendirmesinde ; <1.2 ng/g kontaminasyon yok, 1.2 – 8.2 ng/g düşük kontaminasyon, 8.2 – 41 ng/g orta kontaminasyon, 41-205 ng/g yüksek kontaminasyon, > 205 ng/g çok yüksek kontaminasyon değeri olarak açıklamıştır (Dowson ve diğerleri, 1993b). Samsun Limaniçi organokalaylı bileşiklerin değerlerinde; Dowson kriterlerine göre, çalışılan istasyonların %20.58'inde çok yüksek, % 38.23' ünde yüksek ve %32.35'inde orta derecede olduğu gözlenmiştir. Limaniçi ve bakım/onarım alanlarına denk gelen örnekleme noktalarında çok yüksek kontaminasyon değerlerinde olduğu tespit edilmiştir.

Bir diğer sediment kalite rehberi olarak Norveç sediment çevresel kalite sınıflandırması ; Bakke kriterleri, TBT konsantrasyon değerlerinin yönetilmesi için bulunmaktadır. Bakke kriterlerine göre; İyi = 1 – 5, Orta = 5 – 20, Kötü = 20 – 100, Çok Kötü = > 100 ng (TBT)/g olarak tanımlanmıştır (Bakke ve diğerleri, 2010). Bu kriterlere göre Samsun Limanı sedimentlerinin, %11.76 çok kötü, %32.75 kötü, %35.29' unun orta kirlilik seviyesinde olduğu görülmüştür (Tablo 38).

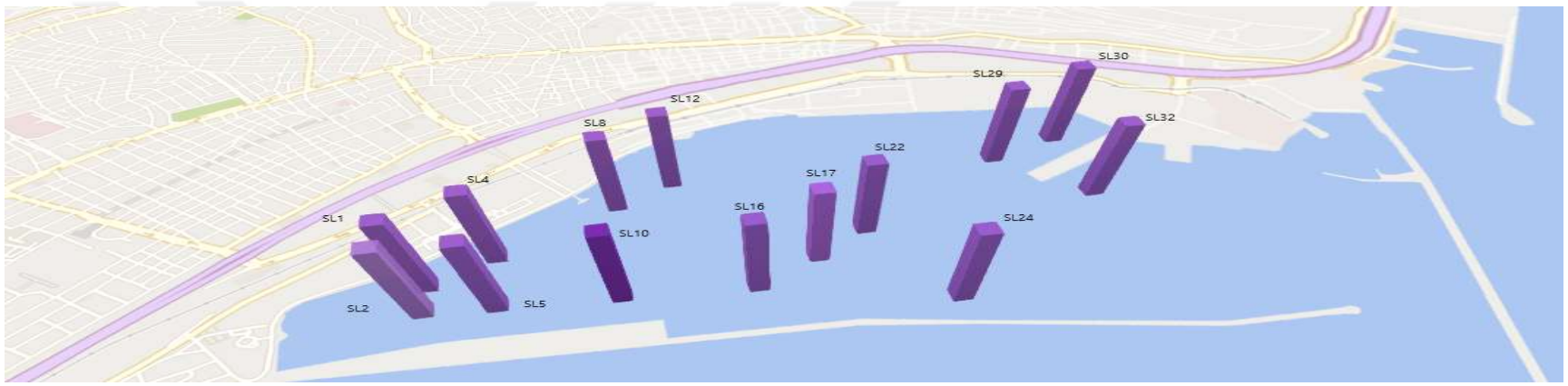
Türkiye'de organokalaylı bileşiklerin kontaminasyon seviyesi için sediment kalite rehberi veya sınıflandırma için bir kriteri yoktur. Diğer endokrin bozucu bileşiklerin değerlendirilmesinde de genellikle Avrupa Su Çerçeve Direktifi ve limitleri kullanılmaktadır. Avrupa Su Çerçeve kriterlerinde organokalaylı bileşikler için limit bulunmamasına rağmen, Avrupa Birliğine üye ülkelerin sediment kalite rehberlerinde TBT için bazı limitler belirlemişlerdir (Tablo 39). Limit değerleri ülkeler arasında farklılık göstermektedir ayrıca Norveç kalite rehberinde ayrıntılı olarak kirlilik seviyesi gruplandırmıştır.

Özet olarak, uluslararası çevresel kalite değerlendirme kriterleri ile değerlendirmeye alınan Samsun Limanı; liman içinde, park ve onarım istasyonlarında organokalaylı bileşiklerin kirlilik seviyelerinin **YÜKSEK/KÖTÜ** olduğu, diğer istasyonlarda ise **ORTA SEVİYE** de olduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo 38. Samsun Limanı sedimentleri bütilkalay kirlilik miktarlarının Uluslararası çevresel kalite izleme sınıflandırmasına göre ekotoksikolojik risk değerlendirilmesi.

	Uluslararası İzleme kriterleri			
İstasyon	**OSPAR**	**EPA**	**Dowson**	**Bakke**
SL1	D	LSV	Çok Yük.	Çok kötü
SL2	E	LSV	Çok Yük.	Çok kötü
SL3	D	LSV	Çok Yük.	Çok kötü
SL4	D	LSV	Çok Yük.	Kötü
SL5	C	LSV	Yüksek	Kötü
SL6	A	-	Orta	-
SL7	C	LSV	Çok Yük.	Kötü
SL8	C	LSV	Yüksek	Kötü
SL9	C	-	Orta	Orta
SL10	D	LSV	Çok Yük.	Kötü
SL12	C	LSV	Yüksek	Kötü
SL13	C	LSV	Yüksek	Orta
SL14	C	LSV	Orta	Orta
SL15	C	LSV	Yüksek	Orta
SL16	C	LSV	Yüksek	Kötü
SL17	C	-	Yüksek	Orta
SL18	C	LSV	Yüksek	Orta
SL19	C	LSV	Orta	Orta
SL20	C	LSV	Yüksek	Kötü
SL21	C	-	Orta	Orta
SL22	A	-	Orta	-
SL24	C	-	Orta	Orta
SL25	C	LSV	Yüksek	Orta
SL26	-	-	-	-
SL27	C	LSV	Yüksek	Kötü
SL28	A	-	Orta	-
SL29	C	-	Yüksek	Kötü
SL30	D	LSV	Çok Yük.	Çok kötü
SL31		-		-
SL32	C	LSV	Yüksek	Kötü
SL33	C	-	Orta	Orta
SL34	A	-	Orta	-
SL35	C	-	Orta	Orta
SL36	A	-	Düşük	-

LSV: Düşük izleme değeri, -.



Şekil 267. TOC değeri ile normalize edildiğinde BTs değeri %50 oranında azalan liman içi örnekleme noktaları.



Şekil 268. EPA kriterlerine göre önerilen sınır LSV değerinden düşük olan liman içi örnekleme noktaları.

Tablo 39. Samsun Limaniçi sedimentlerinde Organokalaylı bileşiklerin konsantrasyon değerleri (ng/g), ile ülkelerdeki sediment kalite rehberi değerlerinin karşılaştırması (Cole, 2016).

	Bazı Ülkelerin Sediment Kalite Rehberi Limit Değerleri			
	Rehber-1 (Avustralya)	**Rehber-2 (İtalya)**	**Rehber-3 (Norveç)**	**Rehber-4 (İspanya)**
	LSV= 5 ng/g HSV= 70 ng/g	0.5 µg/kg	Kirlilik Grubu; G1 : 0 µg/kg G2 : İyi = 1 µg/kg G3 : Orta = 5 µg/kg G4 : Kirli = 20 µg/kg G5: Yüksek Kirli = 100 µg/kg	LSV = 10 ng/g HSV = 200 ng/g
İstasyon (TBT ng/g)	**Samsun Liman (Türkiye) sediment kalite değerlendirmesi**			
SL1 (193.67)	HSV	>0.5	G5	LSV
SL2 (240.27)	HSV	>0.5	G5	HSV
SL3 (127.06)	HSV	>0.5	G5	LSV
SL4 (51.98)	LSV	>0.5	G 4	LSV
SL5 (45.15)	LSV	>0.5	G 4	LSV
SL6 (0)	-	-	-	-
SL7 (43.85)	LSV	>0.5	G 4	LSV
SL8 (24.94)	LSV	>0.5	G 4	LSV
SL9 (12.52)	LSV	>0.5	G 3	LSV
SL10 (67.90)	LSV	>0.5	G 4	LSV
SL12 (41.75)	LSV	>0.5	G 4	LSV
SL13 (13.68)	LSV	>0.5	G 3	LSV
SL14 (5.49)	LSV	>0.5	G 3	< LSV
SL15 (9.41)	LSV	>0.5	G 3	< LSV
SL16 (24.84)	LSV	>0.5	G 4	LSV
SL17 (18.91)	LSV	>0.5	G 3	LSV
SL18 (15.06)	LSV	>0.5	G 3	LSV
SL19 (6.05)	LSV	>0.5	G 3	< LSV
SL20 (43.49)	LSV	>0.5	G 4	LSV
SL21 (12.64)	LSV	>0.5	G 3	LSV
SL22 (0)	-	-	-	-
SL24 (6.86)	LSV	>0.5	G 3	< LSV

Tablo 39. Devamı

SL25 (16.63)	LSV	>0.5	G 3	LSV
SL26 (0)	-	-	-	-
SL27 (24.42)	LSV	>0.5	G 4	LSV
SL28 (0)	-	-	-	-
SL29 (30.02)	LSV	>0.5	G 4	LSV
SL30 (127.83)	HSV	>0.5	G 5	LSV
SL31 (0)	-	-	-	-
SL32 (30.12)	LSV	>0.5	G 4	LSV
SL33 (16.28)	LSV	>0.5	G 3	LSV
SL34 (0)	-	-	-	-
SL35 (6.05)	LSV	>0.5	G 3	< LSV
SL36 (0)	-	-	-	-

TBT ile kontamine olmuş olan sediment numunesi dip tarama veya atık olarak değerlendirilmekte ve çeşitli ülkelerde bu durumla ile ilgili düzenlemeler bulunmaktadır. Dip tarama sedimenti ihtiva ettiği kontaminasyon düzeyi ile deniz ekosistemi için zararlı olabilmektedir. Eğer temizleme amaçlı dip tarama işlemi gerekli olduğu taktirde, dip tarama sediment miktarının minimum düzeyde tutulması önerilmektedir. Numunelerin, Fiziksel (sediment miktarı, karakteristiği, yoğunluğu, organik madde içeriği), Kimyasal (Krom, Bakır, Cıva, Çinko, Krom, Kurşun, Nikel, Arsenik, Organoklorlu/Organofosforlu Pestisit, PCB, PCDD/PCDF, PAH, TBT miktarı) ve Biyolojik (toksikolojik akut/kronik, biyoakümülasyon testleri) analizleri yapılmalıdır (OSPAR, 2014). TBT için OSPAR rehberinde bir limit belirtilmemiştir ancak elde edilen konsantrasyon değerleri daha önceki ekotoksikolojik değerlendirmedeki limitler içinde değerlendirilerek üç sınıfa ayrılmıştır. Sınıf 1: Zararlı maddelerin miktarları, düşük eşik değerinin altında veya seviyesinde; Sınıf 2: Zararlı maddelerin miktarı, eşik seviyesinin 5 katını kadar; Sınıf 3: Zararlı maddelerin miktarı, eşik seviyesinin 5 katını geçmesi durumunda şeklindedir. Eğer sediment Sınıf 1 de ise, deniz veya kara ortamında depolanabilir, Sınıf 2 ise, zararlı maddelerin fauna/flora ve insanlara bir risk oluşturmaması sağlanmalıdır, Sınıf 3 ise, bu sınıftaki sedimentler tümüyle kirleticilerden temizlenmelidir. Avrupa ülkelerinden bazılarında TBT için kritik eşik değerleri belirtilmiştir (Tablo 40). Türkiye de Dip Tarama malzemesinin çevresel yönetmeliği 14 Ocak 2020 tarihinde

resmi gazete de ilan edilmiştir (Resmi Gazete Sayı 31008). Yayınlanan bu ilanda OSPAR 2014 rehberi esas alınmasına rağmen, TBT ve organik kirleticiler yer almamaktadır. Samsun Liman içi yüzey sedimentlerinin Avrupa Birliği üye ülkelerinin dip tarama eşik değerlerine göre karşılaştırılmasında, Belçika' nın kabul ettiği kriterler dar bir aralık olduğundan dolayı birçok istasyon Sınıf 3'e tekabül etmektedir. Ancak diğer ülkelerin kriterlerine göre değerlendirildiğinde Samsun Liman , liman içi, onarım/bakım ve park istasyonları olan yüksek konsantrasyon TBT kirliliğindeki istasyonlar dışında Ekotoksikolojik değerlendirmesi **Sınıf 1 ve 2 ye** denk gelmektedir (Tablo 41). Bu Tez çalışması ile Samsun Liman sedimentlerinin bu kirletici grup için ilk veri seti oluşmuş ve kamu kurum ve kuruluşların gelecekte yapmayı planlayacakları her türlü bilimsel değerlendirme ve çalışmalarına destek sağlayacak önemli bir veri seti ile gerek ulusal gerekse uluslararası literatürdeki boşluk doldurulmuştur. Genellikle Limanlar için zaman zaman gerekli olan ve planlanabilen dip tarama faaliyetleri olabileceği için tarama faaliyeti öncesinde bu kirletici grubu içinde taranacak alanın ekotoksikolojik değerlendirmesinin yapılması önerilir.

Tablo 40. Dip Tarama Numunesinin Sınıflandırma için Kritik Eşik Değerleri (Radke ve diğerleri, 2008b).

Ülke	KRITIK EŞIK DEĞERI	
	Sınıf 1 (ng Sn / g)	Sınıf 2 (ng Sn / g)
Belçika*	3	7
Finlandiya*	3	200
Hollanda*	7	240
İngiltere**	200	500
Almanya (***)	20	600 (2001 yılından)
		300 (2005 yılından)
		60 (2010 yılından)

(*) kuru ağırlık ,(**) sediment kütlesi, (***) TBT ve metabolitleri toplam

Tablo 41. Samsun Limaniçi sedimentlerinde Organokalaylı bileşiklerin konsantrasyon değerleri (ng Sn /g), ile bazı ülkelerdeki dip tarama sediment eşik değeri karşılaştırması.

İstasyon	MBT	DBT	TBT	Toplam BT	Belçika	Finlandiya	Hollanda	İngiltere	Almanya
SL1	196.12	50.82	79.40	326.34	Sınıf 3	Sınıf 1	Sınıf 1	Temiz	Sınıf 3
SL2	241.04	35.47	98.51	375.02	Sınıf 3	Sınıf 1	Sınıf 1	Temiz	Sınıf 3
SL3	125.81	28.07	52.09	205.97	Sınıf 3	Sınıf 1	Sınıf 1	Temiz	Sınıf 3
SL4	86.99	18.83	21.31	127.13	Sınıf 3	Sınıf 1	Sınıf 1	Temiz	Sınıf 3
SL5	75.07	16.04	18.51	109.62	Sınıf 3	Sınıf 1	Sınıf 1	Temiz	Sınıf 3
SL6	13.27	1.43	<LOD	14.7	-	-	-	-	Temiz
SL7	107.03	17.17	17.98	142.18	Sınıf 3	Sınıf 1	Sınıf 1	Temiz	Sınıf 3
SL8	48.91	11.72	10.23	70.86	Sınıf 3	Sınıf 1	Sınıf 1	Temiz	Sınıf 3
SL9	6.23	6.50	5.13	17.86	Sınıf 1	Sınıf 1	Temiz	Temiz	Temiz
SL10	91.78	17.64	27.84	137.26	Sınıf 3	Sınıf 1	Sınıf 1	Temiz	Sınıf 3
SL12	34.44	15.67	17.12	67.23	Sınıf 3	Sınıf 1	Sınıf 1	Temiz	Sınıf 2
SL13	21.97	6.2	5.61	33.78	Sınıf 1	Sınıf 1	Temiz	Temiz	Sınıf 1
SL14	19.22	3.01	2.25	24.48	Temiz	Temiz	Temiz	Temiz	Sınıf 1
SL15	17.84	3.11	3.86	24.81	Sınıf 1	Sınıf 1	Temiz	Temiz	Sınıf 1
SL16	64.21	9.39	10.18	83.78	Sınıf 3	Sınıf 1	Sınıf 1	Temiz	Sınıf 2
SL17	11.82	5.70	7.75	25.27	Sınıf 3	Sınıf 1	Sınıf 1	Temiz	Sınıf 1
SL18	11.56	5.81	6.17	23.54	Sınıf 2	Sınıf 1	Temiz	Temiz	Sınıf 1
SL19	18.24	3.36	2.48	24.08	Temiz	Temiz	Temiz	Temiz	Sınıf 1
SL20	35.41	3.23	17.83	56.47	Sınıf 3	Sınıf 1	Sınıf 1	Temiz	Sınıf 1
SL21	<LOD	3.55	5.18	8.73	Sınıf 1	Sınıf 1	Temiz	Temiz	Temiz
SL22	6.00	3.13	<LOD	9.13	-	-	-	-	Temiz
SL24	8.49	6.13	2.81	17.43	Temiz	Temiz	Temiz	Temiz	Temiz
SL25	12.17	6.66	6.82	25.65	Sınıf 1	Sınıf 1	Temiz	Temiz	Sınıf 1
SL26	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-	-	-	-	-
SL27	14.39	4.80	10.01	29.2	Sınıf 3	Sınıf 1	Sınıf 1	Temiz	Sınıf 1
SL28	<LOD	4.41	<LOD	4.41	-	-	-	-	Temiz
SL29	<LOD	7.21	12.31	19.52	Sınıf 3	Sınıf 1	Sınıf 1	Temiz	Temiz
SL30	134.85	26.07	52.41	213.33	Sınıf 3	Sınıf 1	Sınıf 1	Temiz	Sınıf 3
SL31	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-	-	-	-	-
SL32	13.38	6.43	12.35	32.16	Sınıf 3	Sınıf 1	Sınıf 1	Temiz	Sınıf 1
SL33	<LOD	5.05	6.67	11.72	Sınıf 1	Sınıf 1	Temiz	Temiz	Temiz
SL34	9.70	<LOD	<LOD	9.70	-	-	-	-	Temiz
SL35	6.61	2.79	2.48	11.88	Temiz	Temiz	Temiz	Temiz	Temiz
SL36	3.69	<LOD	<LOD	3.69	-	-	-	-	Temiz

Alternatif antifouling pestisitlerden (organic booster biocides) Samsun Limanında, 2006 yılından sonra antifouling olarak kullanılmaya başlayan pestisitlerden en sık kullanılanları (Diclofluanid, Irgarol, Diuron, Chlorothalonil, Folpet, Phthalamide ve DCOIT) araştırılmış ve sadece 2 (iki) tanesi tespit edilmiştir. Her 2(iki) antifouling pestisitin Avrupa Birliği Direktifinde yasaklı olmasına rağmen; Diuron neredeyse tüm istasyonlarda tespit edilmiş (%70.58), Irgarol ise sadece 2 istasyonda bulunmuştur. Diğer araştırılan pestisitlerin sedimentteki konsantrasyon değerleri, dedeksiyon limitinin altındadır (10ng/g). Bu pestisitler aeorobik ve anaerobik sediment şartlarında hızlıca parçalanabilmektedir. Literatürde de yapılan çalışmalarda en fazla Diuron ve Irgarol bulunmuştur. Samsun Liman sedimentlerindeki, Diuron konsantrasyonunun ortalama değeri 2.05 ng/g dır. Dünyanın diğer bölgelerinde yapılan çalışmalarla kaşılaştırıldığında; (Taylandda Harino ve diğerleri, 2006 <0.08 – 25 ng/g; Korede Kim ve diğerleri, 2015, 9 – 62.3 ng/g, Lee ve diğerleri, 2015, 6.9 – 46 ng/g, Lam ve diğerleri, 2017, 4 – 11.2ng/g; Brezilyada Viana ve diğerleri, 2019, <5.0 – 55.2 ng/g, Abreu ve diğerleri, 2020, 0.5 – 9.9 ng/g) daki çalışmalardaki bulunan konsantrasyonların altında konsantrasyon düzeyinde tespit edilmiştir. Amerika Kaliforniyada Sapozhnikova ve diğerleri (2013) < 0.3 – 4.2 ng/g, ilede benzer sonuçlar elde edilmiştir. Diuron, İngiltere Voulvoulis ve diğerleri (2000) deki çalışmalarında ise tespit edilmemiştir. Genellikle Samsun Limanındaki ortalama Diuron konsantrasyonu diğer limanlarla karşılaştırıldığında, daha düşük seviyede olduğu gözlenmiştir. Irgarol sadece 2 (iki) istasyonda tespit edilmesine rağmen bulunan konsantrasyon (26.53 ng/g) oldukça yüksektir. Diğer bölgelerdeki yapılan çalışmalarla kıyaslandığında (Brezilyada Viana ve diğerleri, 2019, 89.7 ng/g; Yunanistanda Albanis ve diğerleri, 2002, 690 ng/g; Korede Lee ve diğerleri, 2015, 73 ng/g; İngilterede Voulvoulis ve diğerleri, 2000, 222.3 ng/g; Fransada Cassi ve diğerleri, 2008, 689 ng/g) düşük olduğu gözlenmiştir. Amerikada Sapozhnikova ve diğerleri (2013), 8.9 ng/g, Brezilyada Abreu ve diğerleri (2020), < LOD ve Danimarkada Konning ve diğerleri, 2020, 21.95 ng/g olarak benzer sonuç elde edilmiştir. Chlorothalonil ve Dichlofluanid gibi kullanılan alternatif antifouling pestisitler için ise yat ve bot aktivitesinin yoğun olduğu ayrıcada tarımsal faaliyet alanlarından taşınma sonucu sedimente biriktiği düşünülmektedir. Bazı bölgelerde çok yüksek konsantrasyonlar tespit edilmesine rağmen (Yunanistan, Albanis ve diğerleri, 2002, 165 ng/g; Korede, Lee ve diğerleri, 2015, 1065 ng/g) bu çalışmada tespit edilmemiştir.

Özet olarak; organokalaylı bileşiklerin izleme değeri anlamında kirli olduğu ve bu liman için ileride de izlenmesi gerektiği düşünülmüştür. Antifouling organokalaylı bileşikler ile alternatif pestisitlerinde birlikte araştırılmasının daha doğru olacağı önerilmektedir. Samsun limaniçi sedimanının anoksik bir yapıda olmasından dolayı degredasyonun uzun süre devam edebildiği dolayısı ile Liman içinin gelecekte tekrar incelenmeye alınması ve hatta bu kirleticilerin bentik fauna üzerindeki izlerinin de araştırılması önerilir.

KAYNAKLAR

Abalos, M., Bayona, J.M., Compano, R., Granados, M., Leal, C., Prat, M.D. (1997). Analytical procedures for the determination of organotin compounds in sediment and biota : a critical review. Journal of Chromarography A, 788, 1 – 49.

Abreu, F.E.L., Silva, J.N.L., Castro, I.B., Fillmann, G. (2020). Are antifouling residues a matter of concern in the largest South American port?. Journal of Hazardous Materials. 398, 122937, 1 – 11.

Aguerre, S., Bancon-Montigny, C., Lespes, G., Potin-Gautier, M. (2000). Solid phase microextraction (SPME) : a new procedure for the control of butyl and phenyltin pollution in the environment by GC-FPD. Analyst, 125, 263 – 268.

Albanis, T.A., Lambropoulou, D.A., Sakkas, V.A., Konstantinou, I.K. (2002). Antifouling paint booster biocide contamination in Greek marine sediments. Chemosphere, 48, 475 – 485.

Alzieu, C., Heral, M., Thibaud, Y., Dardignac, M.J., Feuillet, M. (1981-1982). Influence des peinture antisalissures a base d'organostaniques sur la calcification de la coquille de l'huitre Crassostrea gigas. Rev. Revue des Travaux de l'Institut des Pêches Maritimes, 45(2), 101-116.

Alzieu, C. (2000). Enviromental impact of TBT: the French experience. Science of the Total Environment, 258, 99-102

Andrady, A.L. (2011). Microplastics in the marine environment. Marine Pollution Bulletin, 62 , 1596-1605.

Apeti, D.A., Hartwell, S.I. (2016). Baseline assessment of organic contaminants in surficial sediment from Kachemak Bay, Alaska. Regional Studies in Marine Science, 7, 196 – 203.

Arnold, C.G., Berg, M., Müller, S., Dommann, U., Schwarzenbach, P.R. (1998). Determination of organotin compound in water, sediment and seawage sludge using perdeuterated internal standards, accelerated solvent extraction and large volume injection GC/MS. Analytical Chemistry, 70, 3094 – 3101.

Arntzen, C.E. (1942). Organotin Compounds. Doktora Tezi, Iowa State Universitesi.

Ashby J.R., Craig, P.J. (1989). New method for the production of volatile organometallic species for analysis from the environment; some butyl tin levels in UK sediments. Science of Total Environment. 78, 219 – 232.

Bakke, T., Kallqvist, T., Ruus, A., Breedveld, G.D., Hylland, K. (2010). Development of sediment quality criteria in Norway. Journal of Soil and Sediments, 10, 172 – 178)

Barakat, A.O., Kim, M., Qian, Y., Wade, T.L. (2001). Butyltin compounds in sediments from the commercial harbor of alexandria city, Egypt. Environmental Toxicology and Chemistry, 20, 2744 – 2748.

Berner, R.A. (1983). Sedimentary pyrite formation : An update Geochimica et Cosmochimica Acta, 48, 605 – 615.

Bhosle, N.B., Garg, A., Jadhav, S., Harjee, R., Sawant, S.S., Venkat, K., Anil. A.C. (2004). Butyltins in water, biofilm, animals and sediments of the west coast of India. Chemosphere, 57, 897 – 907.

Bhosle, N.B., Garg, A., Harji, R., Jadhav, S., Sawant, S.S., Krishnamurthy, V., Anil, C. (2006). Butyltins in the sediments of Kochi and Mumbai Harbours, west coast of India. Environment International, 32, 252 – 258.

Biselli, S., Bester, K., Hühnerfuss, H., Fent, K (2000). Concentrations of the antifouling compound Irgarol 1051 and of organotins in water and sediments of German North and Baltic sea marinas. Marine Pollution Bulletin, 40, 233 – 243.

Bishop, P.D., Hare, D.J., DeGrazia, A., Fryer, F., Doble, P.A. (2015). Speciation and quantification of organotin compounds in sediment and drinking water by isotope dilution liquid chromatography – inductively coupled plasma mass spectrometry. Analytical Methods, 7, 5012 – 5018.

Blunden, S.J., Cusack, P.A. Hill, R. (1985). The Industrial uses of tin chemicals. The society of chemistry Burlington House, London 41.

Borja, A., Valencia, V., Franco, J., Muxika, I., Bald, J., Belzunce, M.J., Solaun, O. (2004). The water framework directive: water alone, or in association with sediment and biota, in determining quality standards?. Marine Pollution Bulletin, 49, 8 – 11.

Bortoli, A., Troncon, A., Dariol, S., Pellizzato, F., Pavoni, B. (2003). Butyltins and Phenyltins in biota and sediments from the Lagoon of Venice. Oceanologia, 45, 7 – 23.

Bravo, M., Lespes, G., Degregori, I., Pinochet, H., Potin Gautier, M. (2004). Identification of sulphur interferences during organotin determination in harbour sediment samples by sodium tetraethyl borate ethylation and gas chromatography pulsed flame photometric detection. Journal of Chromatography A., 1046, 217 – 224.

Bravo, M., Lespes, G., DeGregori, I., Pinochet, H., Potin Gautier, M (2005). Determination of organotin compounds by headpspace solidphase microextraction gas chromatography – pulsed flame photometric detection (HS-SPME-GC-PFPD). Analytical and Bioanalytical Chemistry, 383, 1082 – 1089.

Bravo, M., Valenzula, A., Quiroz, W., Pinto, M., Flores, M., Pinochet, H. (2010). Development of a simple desulfurization procedure for the determination for the determination of butyltins in complex sediment samples using gas chromatography pulsed flame photometric detection. Talanta, 81, 1034 – 1039.

Bravo, M.A., Parra, S., Vargas, C., Quiroz, W. (2017a). Determination of organotin compounds in sediment samples by dispersive liquid – liquid microextraction followed by gas chromatography pulsed flame photometric detection (DLLME-GC-PFPD). Microchemical Journal, 134, 49 – 53.

Bravo, M., Parra, S., Verdugo, M.C., Perez, P.V., Quiroz, W. (2017b). Evaluation of microwave – assisted extraction for organotin determination in vegetal and soil matrices. Journal of the Chililean Chemical Society, 62, 3421 – 3426.

Brooks, S.J., Waldock, M. (2009). Copper biocides in the marine environment. Ecotoxicology of Antifouling Biocides, Arai, T., Harino, H., Ohji, M., Langston, W.J. (Editors), Chapter 24, Springer Japonya, 413 – 428.

Bryan, G.W., Gibbs, P.E., Hummerstone, L.G., Burt, G.R. (1986). The decline of the Gastropod *Nucella lapillus* around south-west England : Evidence for the effect of Tributyltin from antifouling paints. Journal of the marine biological association of the United Kingdom (JMBA), 66 (3), 611 – 640.

Bryan, G.W., Gibbs, P.E., Burt, G.R., Hummerstone, L.G. (1987). The effect of tributyltin (TBT) accumulation on adult dog-whelks, *Nucella lapillus* : long-term field and laboratory experiments. Journal of the marine biological association of the United Kingdom, 67 (3), 525 – 544.

Bryan, G.W., Gibbs, P.E., Burt, G.R. (1988). A comparison the effectiveness of tri-n-butyltin chloride and five other organotin compounds in promoting the development of imposex in the dog-whelk, *Nucella lapillus.* Journal of the marine biological association of the United Kingdom, 68 (4), 733 – 744.

Burton, E.D., Phillps, I.R., Hawker, D.W. (2004). Sorption and desorption behavior of tributyltin with natural sediments. Environmental Science and Technology, 38, 6694 – 6700.

Burton, E.D., Phillps, I.R., Hawker, D.W. (2006). Tributyltin partitioning in sediments : Effect of aging. Chemosphere, 63, 73 – 81.

Cai, Y., Rapsomanikis, S., Andreae, M. (1993a). Determination of butyltin compounds in river sediment samples by gas chromatography – atomic absorption spectrometry following insitu derivatization with sodium tetraethylborate. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 8, 119 – 125.

Cai, Y., Rapsomanikis, S., Andrae, M.O. (1993b). Determination of butyltin compounds in sediment using gas chromatography – atomic absorption spectrometry : comparison of sodium tetrahydroborate and sodium tetraethyl borate derivatization methods. Analytica Chimica Acta, 274, 243 – 251.

Cai, Y., Rapsomanikis, S., Andreae, M.O. (1993c). Determination of butyltin compounds in sediment using gas chromatography-atomic absorption spectrometry: comparison of sodium tetrahydroborate and sodium tetraethylborate derivatization methods. Analytica Chimica Acta, 274, 243 – 251.

Cai, Y., Alzaga, R., Bayona, J.M. (1994a). InSitu derivatization and supercritical fluid extraction for the simultaneous determination of butyltin and phenyltin compounds in sediment. Analytical Chemistry, 66, 1161 – 1167.

Cai, Y., Rapsomanikis, S., Andreae, M.O. (1994b). Determination of butyltin compounds in sediments using an improved aqueous ethylation method. Talanta, 41, 589 – 594.

Campillo, N., Aguinaga, N., Vinas, P., Lopez-Garcia, I., Hernandez – Cordoba, M. (2004). Speciation of organotin compounds in waters and marine sediments using purge and trap capillary gas chromatography with atomic emission detection. Analytica Chimica Acta., 525, 273 – 280.

Cardellicchio, N., Giandomenico, S., Decataldo, A., DiLeo, A. (2001). Speciation of butyltin compounds in marine sediments with headspace solidphase microextraction and gas chromatography – mass spectrometry. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 369, 510 – 515.

Carere, M., Dulio, V., Hanke, G., Polesello, S. (2012). Guidance for sediment and biota monitoring under the common implementation strategy for the water framework directive. Trends in Analytical Chemistry, 36, 15 – 24.

Carlier – Pinasseau, C., Lespes, G., Astruc, M. (1997). Determination of butyl and phenyltin compounds in sediments by GCFPD after $NaBEt_4$ ethylation. Talanta, 44, 1163 – 1171

Carpinteiro, J., Rodriguez, I., Cela, R. (2004). Applicability of solid phase microextraction combined with gas chromatography atomic emission detection (GC-MIP AED) for the determination of butyltin compounds in sediment samples. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 380, 853 – 857.

Carrasco, P.B. , Diez, S.,Jimenez, J., Marco, M.P., Bayon, J.M. (2003). Determination of Irgarol 1051 in Western Mediterranean sediments.Development and application of supercritical fluid extraction–immunoaffinity chromatography procedure. Water Research, 37, 3658 – 3665.

Carvalho, P.N., Pinto, L.F., Clara, M., Basto, P. Teresa, M. Vasconcelos, S.D. (2007). Headspace solid phase micro extraction and gas chromatography ion trap tandem mass spectrometry method for butyltin analysis in sediments : Optimization and validation. Microchemical Journal, 87, 147 – 153.

Cassi, R., Tolosa, I., Mora, S. (2008). A survey of antifoulants in sediments from Ports and Marinas along the French Mediterranean coast. Marine Pollution Bulletin, 56, 1943 – 1948.

Castro, I.B., Costa, P.G., Primel, E.G., Fillmann, G. (2015). Enviromental matrices effect in butyltin determination by GC/MS. Ecotoxicology and Environmental Contamination, 10, 47 – 53.

Castro, I.B., Iannacone, J., Santos, S., Fillmann, G. (2018). TBT is still a matter of concern in Peru. Chemosphere, 205, 253 – 259.

Ceulemans, A., Adams, F.C. (1995). Evaluation of sample preparation methods for organotin speciation analysis in sediments – focus on monobutyltin extraction. Analytica Chimica Acta, 317, 161 – 170.

Ceulemans, M., Slaets, S., Adams, F. (1998). Speciation of organotin in environmental sediment samples. Talanta, 46, 395 – 405.

Champ, M.A, Seligman, P.F. (1996). An introduction to organotin compounds and their use in antifouling coatings. Champ, M.A., Seligman, P.F (Eds.) Organotin Enviromental Fate and Effects, (s. 1 – 26). London: Chapman and Hall.

Chau, Y.K., Maguire, R.J., Brown, M., Yang, F., Batchelor, S.P. (1997). Occurence of organotin compounds in the Canadian aquatic environment five years after the regulation of antifouling uses of tributyltin. Water Quality Research Journal, 32, 453 – 521.

Chen, C.F., Kao, C.M., Dong, C.D., Chen, C.W. (2010). Butyltin contamination in sediments and seawater from Kaohsiung Harbor, Taiwan. Environmental Monitoring and Assessment, 169, 75 – 87.

Chen, L., Zhang, H., Sun, J., Wong, H.Y., Han, Z., Au, D.W.T., Bajic, V.B., Qian, P.Y. (2014). Proteomic changes in brain tissues of marine medaka (Oryzias melastigma) after chronic exposure to two antifouling compounds : Butenolide and 4,5-dichloro-2-n-octyl-isothiazolin-3-one (DCOIT). Aquatic Toxicology. 157, 47 – 56.

Chen, Z., Chen, L., Chen, C., Huang, Q., Wu, L., Zhang, W. (2017). Organotin contamination in sediments and aquatic organisms from the Yangtze estuary and adjacent marine environments. Environmental Engineering Science, 34, 227 – 235.

Chen, L., Lam, J.C.W. (2017). Seanine 211 as antifouling biocide : A coastal pollutant of emerging concern. Journal of Environmental Science, 61, 68 – 79.

Cho, H.S., Lam, N.H., Lee, J.S., Seol, S.W. (2014). Organotins pollutions in seawater and sediment around a shipyard. Toxicology and Environmental Health Science, 6, 33 – 40.

Clasen, B., Becker, A.G., Lopes, T., Murussi, C.R., Antes, F.G., Horn, R.C., Flores, E.M.M., Baldisserotto, B., Dresler, V.L., Loro, V.L. (2017). Triphenyltin hydroxide induces changes in the oxidative stress parameters of fish. Ecotoxicology, 26, 565 – 569.

Cole, R.F. (2016). Determination of organotin compounds in coastal sediment poer – water by diffusive gradients in thin - films (DGT) technique. Doktora Tezi. University of Portsmouth, s.49

Cole, R.F., Mills, G.A., Hale, M.S., Parker, R., Bolam, T., Teasdale, P.R., Bennett, W.W., Fones, G.R. (2018). Development and evaluation of a new diffusive gradients in thin films technique for measuring organotin compounds in coastal sediment pore water. Talanta, 178, 670 – 678.

Cruz, A., Henriques, I., Sousa, A.C.A., Baptista, I., Almeida, A., Takahashi, S., Tanabe, S., Correia, A., Suzuki, S., Anselmo, A.M., Mendo, S. (2014). A microcosm approach to evaluate the degradation of tributyltin (TBT) by *Aeromonas molluscorum* Av27 in estuarine sediments. Environmental Research, 132, 430 – 437.

Cruz, A., Anselmo, A.M., Suzuki, S., Mendo, S. (2015). Tributyltin (TBT): A review on microbial resistance and degradation. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 45, 970 – 1006.

Cui, Z., Qian, Y., Ge, N., Zhang, J., Liu, Y., Cao, Y. (2014). Determination of butyltin and phenyltin analogues in sea products by grignard derivatization and gas chromatography triple quadrupole tandem mass spectrometry. Analytical Methods, 6, 9333 – 9339.

Çevre Bakanlığı Dip Tarama Malzemesinin çevresel yönetimi yönetmeliği (2020, Ocak 14). Resmi Gazete 31008. Erişim Adresi : https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2020/01/20200114-1.htm (01.11.2020)

Daffron, A.K., Lewis, J.A., Johnston E.L (2011). Antifouling strategies : History and regulation, ecological impacts and mitigation. Marine Pollution Bulletin, 62, 453-465

Davies, G.A (2004). Organotin Chemistry, Second Edition. Almanya. Wiley-VCH Verlag GmbH.

Delucchi, F., Tombesi, N.B., Freije, R.H., Marcovecchio, J.E. (2007). Butyltin compounds in sediments of the Bahia Blanca Estuary, Argentina. Environmental Monitoring and Assessment, 132, 445 – 451.

Delucchi, F., Narvarte, M.A., Amin, O., Tombesi, N.B., Freije, H., Marcovecchio, J. (2011). Organotin compounds in sediments of three coastal environments from the Patagonian Shore, Argentina. International Journal of Environment and Waste Management, 8, 3 – 17.

DeLaune, R.D., Reddy, K.R. (2005) : Redox potential. In encyclopedia of soils in the environment D. Hillel (Ed.). Academic Press, (s. 366 – 371), Elsevier, England.

Delgado, A., Usobiaga, A., Prieto, A., Zuloaga, O., Dediego, A., Madariaga, J.M. (2008). Optimisation of headspace solid phase microextraction for organomercury and organotin compounds determination in sediment and biota. Journal of Seperation Science 31, 768 – 774.

DeMora, S.J., Stewart, C., Phillips, D. (1995). Sources and rate of degradation of Tri(n-butyl)tin in marine sediments Near Auckland, New Zealand. Marine Pollution Bulletin , 30, 50 – 57.

Deniz Ticaret Odası (2019). 2018 Deniz Sektörü Raporu, İstanbul 2019

Deng, L., Liu, G.H., Zhang, H.M., Xu, H.L. (2015). Levels and assessment of organotin contamination at Futian Mangrove wetland in Shenzhen, China. Regional Studies in Marine Science, 1, 18 – 24.

DeSmaele, T., Moens, L., Sandra, P., Dams, R. (1999). Determination of organometallic compounds in surface water and sediment samples with SPME – CGC – ICPMS. Microchimica Acta, 130, 241 – 251.

Devos, C., Vliegen, M., Willaert, B., David, F., Moens, L., Sandra, P. (2005). Automated headspace solid phase microextraction retention time locked isotope dilution gas chromatography mass spectrometry for the analysis of organotin compounds in water and sediment samples. Journal of Chromatography A, 1079, 408 – 414.

Diez, S., Abalos, M., Bayona, J.M. (2002). Organotin contamination in sediments from the Western Mediterranean enclosures following 10 years of TBT regulation. Water Research, 36, 905 – 918.

Dirkx, W.M.R., DelaCella, M.B., Ceulemans, M., Adams, F.C. (1994). Speciation of butyltin compounds in sediments using gas chromatography interfaced with quartz furnace atomic absorption spectrometry. Journal of Chromatography A , 683, 51 – 58.

Do, J.W., Haque, N., Lim, H.J., Min, B.H., Lee, D.H., Kang, J.H., Kim, M., Jung, J.H., Rhee, J.S. (2018). Constant exposure to environmental concentrations of the antifouling biocide sea-nine retards growth and reduces acetylcholinesterase activity in a marine mysid. Aquatic Toxicology, 205, 165 – 173.

Donard, O.F.X., Lalere, B., Martin, F. Lobinski, R. (1995). Microwave assisted leaching of organotin compounds from sediments for speciation analysis. Analytical Chemistry, 67, 4250 – 4254.

Dong, C.D., Chen, C.F., Chen, C.W. (2015). Composition and source of butyltins in sediments of Kaohsiung Habor, Taiwan. Estuarine Coastal and Shelf Science, 156, 134 – 143.

Dowson, P.H., Bubb, J.M., Williams, T.P., Lester, J.N. (1993a). Degradation of tributyltin in freshwater and estuarine marina sediments. Water Science & Technology, 28, 133 – 137.

Dowson, P.H., Bubb, J.M., Lester, J.N. (1993b). Temporal distribution of organotins in the aquatic environment : five years after the 1987 UK retail began on TBT-base antifouling paints. Marine Pollution Bulletin , 26, 487 – 494.

Dowson, P.H., Bubb, J.M., Lester, J.N. (1996). Persistence and degredation pathways of tributyltin in freshwater and estuarine sediments. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 42, 551 – 562.

Dubey, S.K., Roy, U. (2003). Biodegradation of tributyltins (organotins) by marine bacteria. Applied Organometallic Chemistry, 17, 38

Ebdon, L., Hill, S. J., Rivas, C. (1998). Organotin compounds in solid waste : a review of their properties and determination using high performance liquid chromatography. Trends in Analytical Chemistry, 17, 277 – 288.

EC 2007/565, European Comission, Commission decision of 14 August 2007 concerning the non-inclusion in Annex I, IA or IB to directive 98/8/EC of the European parliament and of the concuil concerning the placing of biocidal products on the market of certain substances to be examined under the 10-year work programme referred to in Article 16(2) thereof.

EC 2016/107, European Comission, 2016, Commision impletmenting decision (EU) 2016/107 of 27 January 2016 Not approving Cybutryne as an existing active substances for use in biocidal products for product-type 21.

EPA, Environmental Protection Agency (1996). Recommendations for Screening Values for Tributyltin in sediments at superfund sites in puget sound, Washington.

Enghag, P. (2004). Encyclopedia of the Elements. Wiley -Weinheim, (s. 935 – 948) Almanya.

Eom, H.J., Haque, M.N., Nam, S.E., Lee, D.H., Rhee, J.S. (2019). Effects of sublethal concentrations of the antifouling biocide sea-nine on biochemical parameters of the marine polychaete perinereis aibuhitensis. Comparative biochemistry and Physiology, Part C. 222, 125 – 134.

Erney, D.R., Gillespie, A.M., Gilvydis, D.M. (1993). Explanation of the matrix induced chromatographic response enhancement of organophosphorus pesticides during open tubular column gas chromatography with splitless or hot on column injection and flame photometric detection. Journal of Chromatography A , 638, 57 – 63.

EWFD 2000/60/EC : European Water Framework Directive ; Community action in the field of water policy.

EWFD 2008/105/EC : European Water Framework Directive ; Environmental quality standards in the field of water policy.

EWFD 2013/39/EU : European Water Framework Directive; Priority substances in the field of water policy.

Fargasova, A., Kizlink, J. (1996). Effect of organotin compounds on the growth of the freshwater alga Scenedesmus quadricauda. Ecotoxicology and Enviromental safety, 34, 156 – 159.

Felizzola, J.F., Wagener, A.L.R., Lin, A.C.A.W.O. (2008). Butyltin speciation in sediments from Todos Os Santos Bay (Bahia, Brazil) by GC-FPD. Quimica Nova, 31, 89 – 93.

Feng, J. (1999). Tri – n – butyl degredation pathway map. Erişim Adresi : http://eawag-bbd.ethz.ch/tbt/tbt_map.html . (01.12.2020)

Fent, K., Looser, P.W. (1995). Bioaccumulation and bioavailability of tributyltin chloride : influence of pH and humic acids. Water Research, 1631 – 1637.

Filipkowska, A., Kowalewska, G., Pavoni, B., Leczynski, L. (2011). Organotin compounds in surface sediments from seaports on the gulf of Gdansk (southern Baltic Sea). Environmental Monitoring and Assessment, 182, 455 – 466.

Filipkowska, A., Kowalewska, G., Pavoni, B. (2014). Organotin compounds in surface sediments of the southern Baltic coastal zone : a study on the main factors for their accumulation and degradation. Environmental Science and Pollution Research, 21, 2077 – 2087.

Flores, M., Bravo, M., Pinochet, H., Maxwell, P., Mester, Z. (2011). Tartaric acid extraction of organotin compounds from sediment samples. Microchemical Journal, 98, 129 – 134.

Gabrielides, G.P., Alzieu, C., Readman, J.W., Bacci, E., Aboul Dahab, O., Salihoğlu, I. (1990). MED POL survey of organotins in the mediterranean. Marine Pollution Bulletin , 21, 233-237.

García, E., Giráldez, I., Montoya, M.R., Morales, E. (2020). Determination of booster biocides in sediments by focused ultrasoundassisted extraction and stir bar sorptive extraction–thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry. Microchemical Journal. 152, 10445, 1 – 9.

Gardea-Torresdey, J.L., Martinez-Gonzalez, S., Pannell, K.H. (1995). Method development for the determination of Tin in a marine sediment and a preliminary study of the tin distribution from La Paz BCS Mexico. Proceedings of the 10th Annual Conference on Hazardous Waste Research. 23-24 May 1995, Kansas, Amerika.

Garg, A., Meena, R.M., Jadhav, S., Bhosle, N. (2011). Distribution of butyltins in the waters and sediments along the coast of India. Marine Pollution Bulletin , 62, 423 – 431.

Gatidou, G., Kotrikla, A., Thomaidis, N.S., Lekkas, T.D. (2004). Determination of two antifouling booster biocides and their degradation products in marine sediments by high performance liquid chromatography–diode array detection. Analytica Chimica Acta. 505, 153 – 159.

Godoi, A.F.L., Montone, R.C., Santiago – Silva, M. (2003). Determination of butyltin compounds in surface sediments from the Sao Paulo State coast (Brazil) by gas chromatography – pulsed flame photometric detection. Journal of Chromatography A, 985, 205-210.

Gomez-Ariza, J.L., Morales, E., Giraldez, I. (1999). Uptake and elimination of tributyltin in clams, Venerupis decussata. Marine Environmental Research, 47, 399 – 413.

Gonzalez-Toledo, E., Compano, R., Granados, M., Prat, M.D. (2003). Detection techniques in speciation analysis of organotin compounds by liquid chromatography. Trends in Analytical Chemistry, 22, 26 – 33.

Graupera, E., Leal, C., Granados, M., Prat, M.D., Compano, R. (1999). Determination of tributyltin and triphenyltin in sediments by liquid chromatography with fluorimetric detection. Assessment of spiking procedures. Journal of Chromatography A , 846, 413 – 423.

Guerreiro, A.S., Rola, R.C., Rovani, M.T., Costa, S.R., Sandrini, J.Z. (2017). Antifouling biocides : Impairment of bivalve immune system by chlorothalonil. Aquatic Toxicology. 189, 194 – 199.

Hamwijk, C., Schouten, A., Foekema, E.M., Ravensberg, J.C., Collombon, M.T., Schmidt, K., Kugler, M. (2005). Monitoring of the booster biocide dichlofluanid in water and marine sediment of Greek marinas. Chemosphere. 60, 1316 – 1324.

Hassan, A.T., Qurban, M., Manikandan, K., Tawabini, B., Basheer, C., Periyadan, K. (2019). Assessment of organotin pollution in the coastal sediments of the Western Arabian Gulf, Saudi Arabia. Marine Pollution Bulletin , 139, 174 – 180.

Harino, H., Fukushima, M., Tanaka, M. (1992). Simultaneous determination of butyltin and phenyltin compounds in the aquatic environment by gas chromatography. Analytica Chimica Acta, 264, 91 – 96.

Harino, H., Ohji, M., Wattayakorn, G., Arai, T., Rungsupa, S., Miyazaki, N. (2006). Occurence of antifouling biocides in sediment and green mussels from Thailand. Environmental Contamination and Toxicolology, 51, 400 – 407.

Harino, H., Arai, T., Ohji, M., Miyazaki, N. (2009). Asia. Ecotoxicology of Antifouling Biocides, Arai, T., Harino, H., Ohji, M., Langston, W.J. (Editors), Chapter 20, (s. 345 – 362), Springer Japonya,.

Harino, H., Langston, W.J. (2009). Degradation of alternative biocides in the aquatic environment. Ecotoxicology of Antifouling Biocides, Arai, T., Harino, H., Ohji, M., Langston, W.J. (Editors), Chapter 23, (s. 397 – 412), Springer Japonya,.

Harris, J.R.W., Cleary, J.J., Valkirs, A.O. (1996). Chapter 22 : Particle-water partitioning and the role of sediments as a sink and secondary source of TBT. Champ, M.A ve Seligman, P.F. (Ed.), Organotin environmental fate and effects (s. 459 – 473), İngiltere : Chapman & Hall.

Hernando, M.D., Mezcua, M., Barcelo, D., Fernandez – Alba, A.R. (2006). Evaluation of antifouling booster biocides in marine water and sediments based on mass spectrometric techniques. Antifouling Paint Biocides, Konstantinou I (Editor) Volume 5, Chapter 6, (s. 121 – 153), Germany,.

Hoch, M (2001). Organotin compounds in the environment – an overview. Applied Geochemistry, 16, 719 – 743.

Hoch, M., Azcarate, J.A., Lischick, M. (2002). Adsorption behavior of toxic tributyltin to clay-rich sediments under various environmental conditions. Environmental Toxicology and Chemistry, 21, 1390 – 1397.

Hoch, M., Schwesig, D. (2004). Parameters controlling the partitioning of tributyltin (TBT) in aquatic systems. Applied Geochemistry, 19, 323 – 334.

Hwang, H.M., Oh, J.R., Kahng, S.H., Lee, K.W. (1999). Tributyltin compounds in mussels, oysters and sediments of Chinhae Bay, Korea. Marine Environmental Research, 47, 61 – 70.

Ikonomou, M., Fernandez, P.M., He, T., Cullon, D. (2002). Gas chromatography – high resolution mass spectrometry based method for the simultaneous determination of nine organotin compounds in water, sediment and tissue. Journal of Chromatography A, 975, 319 – 333.

IMO, International Maritime Organization (2002) : Focus on IMO : Anti-fouling systems (2002 paper) for background information. Erişim adresi : https://www.imo.org/en/OurWork/Environment/Pages/Anti-fouling.aspx . (01.12.2020)

ISO 23161 (2018). Soil quality – Determination of selected organotin compounds – Gas chromatographic method.

Ito, M., Mochida, K., Ito, K., Onduka, T., Fujii, K. (2013). Induction of apoptosis in testis of the marine teleost mumichog Fundulus heteroclitus after invivo exposure to the

antifouling biocide 4,5 dichloro-2-n-octyl-3(2H)-isothiazolone (Sea-Nine 211). Chemosphere, 90, 1053 – 1060.
Jadhav, S., Bhosle, N.B., Massanisso, P., Morabito, R. (2009). Organotins in sediments of the Zuari estuary, West coast of India. Journal of Environmental Management, 90, 4 – 7.
Ji-Yan, L., Gui-bin, J., Qun-fang, Z., Ke-Wu, Y. (2001). Headspace solid phase microextraction of butyltin species in sediments and their gas chromatographic detection. Journal of Seperation Science, 24, 459 – 464.
Kannan, K., Tanabe, S., Iwata, H., Tatsukawa, R. (1995). Butyltins in muscle and liver of fish collected from certain asian and oceanian countries. Environmental Pollution, 90, 279 – 290.
Kebarle, P., Tang, L. (1993). From ions in solution to ions in gas phase – the mechanism of electrospray mass spectrometry. Analytical Chemistry, 65, 972A – 986A.
Kim, N.S., Hong, S.H., An, J.G., Shin, K.H., Shim, W.J. (2015). Distribution of butyltins and alternative antifouling biocides in sediments from shipping and shipbuilding areas in South Korea. Marine Pollution Bulletin, 95, 484 – 490
King, N., Miller, M., Mora, S. (1989). Tributyltin levels for sea water, sediment and selected marine species in coastal Northland and Auckland, New Zealand. New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research, 23, 287 – 294.
Komoike, Y., Matsuoka, M. (2013). Exposure to tributyltin induces endoplasmic reticulum stress and the unfolded protein response in zebrafish. Aquatic Toxicology, 142, 221 – 229.
Konieczka, P., Sejeroe-Olsen, B., Linsinger, T.P.J., Schimmel, H. (2007). Determination of tributyltin (TBT) in marine sediment using pressurised liquid extraction – gas chromatography – isotope dilution mass spectrometry (PLE – GC – IDMS) with a hexane – tropolone mixture. Analytical and Bioanalytical Chemistry , 388, 975 – 978.
Koning, J.T., Bollmann, U.E., Bester, K. (2020). The occurrence of modern organic antifouling biocides in Danish marinas. Marine Pollution Bulletin, 158, 111402, 1 – 8.
Konstantinou, I.K., Albanis, T.A. (2004). Worldwide occurence and effects of antifouling paint booster biocides in the aquatic environment. Environment International, 30, 235 – 248.
Krone, C.A., Brown, D.W., Burrows, D.G., Bogar, R.G., Chan, S.L., Varanasi, U. (1989). A Method for analysis of butyltin species and measurement of butyltins in sediment and English Sole Livers from Puget Sound. Marine Environmental Research, 27, 1 – 18.
Kubilay, N., Yemenicioğlu, S., Tuğrul, S., Salihoğlu, I (1996). The distribution of organotin compounds in the north-eastern Mediterranean. Marine Pollution Bulletin, 32, 238 – 240.
Küçüksezgin, F., Aydın-onen S., Gonul, L.T., Pazı, I., Kocak, F. (2011). Assessment of organotin (butyltin species) contamination in marine biota from the Eastern Aegean Sea, Turkey. Marine Pollution Bulletin, 62,: 1984 – 1988.
Ladislao, B.A. (2009). Polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, phthalates and organotins in northren Atlantic Spain's coastal marine sediments. Journal of Environmental Monitoring, 11, 85 – 91.
Lalere, B., Szpunar, J., Budzinski, H., Garrigues, P., Donard, O.X.F. (1995). Speciation analysis for organotin compounds in sediments by gas chromatography with flame photometric detection after microwave assisted acid leaching. Analyst, 120, 2665 – 2673.
Lam, H.N., Jeong, H., Kang, S., Kim, D., Ju, M., Horiguchi, T., Cho, H. (2017). Organotins and new antifouling biocides in water and sediments from three Korean special management sea areas following ten years of tributyltin regulation : Contamination profiles and risk assessment. Marine Pollution Bulletin, 121, 302 – 312.

Lambropoulou, D.A., Sakkas, V.A., Albanis, T.A. (2003). Determination of antifouling compounds in marine sediments by solid-phase microextraction coupled to gas chromatography–mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 1010, 1 – 8.

Langston, W.J., Pope, N.D. (1995). Determinants of TBT adsorption and desorption in estuarine sediments. Marine Pollution Bulletin, 31, 32 – 43.

Laranjeiro, F.M.G., Sousa, A.C.A, Takahashi, S., Tanabe, S, Barroso, C.M.M. (2010). Combination of Field Monitoring and laboratory bioassays for the assessment of TBT pollution in Ria de Averio. Hamamura, N., Suzuki, S., Mendo, S., Barroso, C.M., Iwata, H., Tanabe (Eds.), Interdisciplinary Studies on Environmental Chemistry – Biological Responses to Contaminants, (s. 175 – 188).

Laughlin, R.B. (1996). Chapter 16 Bioaccumulation of TBT by aquatic organisms. Champ, M.A ve Seligman, P.F. (Ed.), Organotin environmental fate and effects (s. 331 – 356), İngiltere : Chapman & Hall.

Lee, R.F. (1996). Chapter 18 : Metabolism of tributyltin by aquatic organisms. Champ, M.A ve Seligman, P.F. (Ed.), Organotin environmental fate and effects (s. 369 – 382), İngiltere : Chapman & Hall.

Lee, M.R.N., Kim, U.J., Lee, I.S., Choi, M., Oh, J.E. (2015). Assessment of organotin and tin-free antifouling paints contamination in the Korean coastal area. Marine Pollution Bulletin, 99, 157 – 165.

Leon, V.M., Vinas, L., Concha – Grana, E., Gonzalez, V.F., Gonzalez, N.S., Perez, C.M., Lorenzo, S.M., Campillo, J.A. (2020). Identification of contaminants of emerging concern with potential environmental risk in Spanish continental shelf sediments. Science of Total Environment, 742, 140505, 1 – 14.

Liu, L.L., Wang, J.T., Chung, K.N., Leu, M.Y., Meng, P.J. (2011). Distribution and accumulation of organotin species in seawater, sediments and organisms collected from a Taiwan mariculture area. Marine Pollution Bulletin, 63, 535 – 540.

Lobinski, R., Dirkx, W.M.R., Ceulemans, M., Adams, C.F. (1992). Optimization of comprehensive speciation of organotin compounds in environmental samples by capillary gas chromatography helium microwave induced plasma emission spectrometry.Analytical Chemistry, 64, 159 – 165.

Lofrano, G., Libralato, G., Alfieri, A., Carotenuto, M. (2016). Metals and tributyltin sediment contamination along the southeastern Tyrrhenian Sea cost. Chemosphere, 144, 399 – 407.

Maggi, C., Ausili, A., Boscolo, R., Cacciatore, F., Bonometto, A., Cornello, M., Berto, D. (2012). Sediment and biota in trend monitoring of contaminants in transitional waters. Trends in Analytical Chemistry, 36, 82 – 91.

Mao, X., Fan, W., He, M., Chen, B., Hu, B. (2015). C18 coated stirbar sorptive extraction combined with HPLC – ICPMS for the speciation of butyltins in environmetal samples. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 30, 162 – 171

Mattos, Y., Stotz, W.B., Romero, M.S., Bravo, M., Filmann, G., Castro, I.B. (2017). Butyltin contamination in Northern Chilean coast : Is there a potential risk for consumers ?. Science of the total environment., 595, 209 – 217.

McGinnis, C.L., Crivello, J.F. (2011). Elucidating the mechanism of action of tributyltin (TBT) in zebrafish. Aquatic Toxicology, 103, 25 – 31.

McGinnis, C., Encarnacao, P.C., Crivello, J.F. (2012). Dibutyltin (DBT) an endocrine disrupter in zebrafish. Journal of Experimental Marine Biology and Ecology. 430, 43 – 47.

Meador, J. P. (2000). Predicting the fate and effects of Tributyltin in marine systems. Environmental Contamination andToxicology, 166, 1 – 48.

Meija, J., Centineo, G., Alonso, J.I.G., Sanz-Medel, A., Caruso, J.A. (2005). Interpretation of butyltin mass spectra using isotope pattern reconstruction for the accurate measurement of isotope ratios from molecular clusters. Journal of Mass Spectrometry, 40, 807 – 814.
Meng, P., Lin, J., Liu, L. (2009). Aquatic organotin pollution in Taiwan. Journal of Environmental Management, 90, 8 – 15.
Michaud, M.H., Pelletier, E. (2006). Sources and fate of butyltins in the St. Lawrence estuary ecosystem. Chemosphere, 64, 1074 – 1082.
Millan, E., Pawliszyn, J. (2000). Determination of butyltin species in water and sediment by solid phase microextraction gas chromatography flame ionization detection. Journal of Chromatography A , 873, 63 – 71.
Miliman, D.J., Deoxler, A.W. (1995). Calcium carbonate sedimantation in the global ocean : linkages between the neritic and pelagic environments. Oceanography, 8, 92 – 94.
Moens, L., Smaele, D.T., Dams, R., Broeck, P.V.D., Sandra, P. (1997). Sensitive, simultaneous determination of organomercury, lead and tin compounds with headspace solid phase microextraction capillary gas chromatography combined with inductively coupled plasma mass spectrometry. Analytical Chemistry, 69 : 1604 – 1611.
Monperrus, M., Zuloaga, O., Krupp, E., Amouroux, D., Wahlen, R., Fairman, B., Donard, O.F.X. (2003). Rapid, accurated and precise determination of tributyltin in sediments and biological samples by species specific isotope dilution – microwave extraction – gas chromatography – ICP mass spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 18, 247 – 253.
Montigny, C., Lespes, G., Potin-Gautier, M. (1998). Matrix effects and selectivity of the detector in the determination of butyl and phenyltins by gas chromatography flame photometric detector. Journal of Chromatography A, 819, 221 – 230.
Moon, Y.S., Kim, M., Hong, C.P., Kang, J.H., Jung, J.H. (2019). Overlapping and unique toxic effects of three alternatie antifouling biocides (Diuron, Irgarol 1051, Sea-nine 211) on non-target marine fish. Ecotoxicology and Environmental Safety, 180, 23 – 32.
Mora, S.J., Fowler, S.W., Cassi, R., Tolosa, I. (2003). Assessment of organotin contamination in marine sediments and biota from the Gulf and adjacent region. Marine Pollution Bulletin, 46 , 401 – 409.
Morabito, R., Massanisso, P., Quevauviller, P. (2000). Derivatization methods for the determination of organotin compounds in environmental samples. Trends in Analytical Chemistry, 19, 113 – 119.
Munoz, J., Baena, J.R., Gallego, M., Valcarcel, M. (2004). Speciation of butyltin compounds in marine sediments by preconcentration on C60 and gas chromatography – mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 1023, 175 – 181.
Muller, P.J. (1977) : C/N ratios in Pacific deep-sea sediments : Effect of inorganic ammonium and organic nitrogen compounds sorbed by clays. Geochimica et Cosmochimica Acta, 41, 765 – 776.
Müller, M.D. (1987). Comprehensive trace level determination of organotin compounds in environmental samples using high resolution gas chromatography with flame photometric detection. Analytical Chemistry, 59, 617 – 623.
Negri, A.P., Hales, L.T., Battershill, C., Wolff, C., Webster, N.S. (2004). TBT contamination identified in Antartic marine sediments. Marine Pollution Bulletin, 48, 1142-1144.
Nichols, D.S., Jordan, T.B., Kerr, N. (2014). Determination of tributyltin in marine sediment and waters by pressurised solvent extraction and liquid chromatography – tandem mass spectrometry. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 406, 2993 – 2998.
Noventa, S., Formalewicz, M., Barbaro, J., Gion, C., Rampazzo, F. Gabellini, M., Boscolo, R., Berto, D. (2017). Quantitative headspace solid-phase microextraction Gas

chromatography mass spectrometry (HS-SPME GCMSMS) method for determination of Tributyltin in sediment : Validation according to EU Directive Requirement. Journal of Analytical and Bioanalytical Techniques, 2(1), 1007 – 1015.
Okoro, H.K., Fatoki, O.S., Ximba, B.J., Adekola, F.A., Snyman, R.G. (2012). Development of an analytical method for determining tributyltin and triphenyltin in seawater, sediment and mussel samples using GCFPD and GCMSTOF. Polish Journal of Environmental Studies, 21, 1743 – 1753.
Okoro, H.K., Fatoki, O.S., Adekola, F.A., Ximba, B.J., Snyman, R.G. (2016). Spatio-temporal variation of organotin compounds in seawater and sediments from Cape Town harbour, South Africa using gas chromatography with flame photometric detector (GC-FPD). Arabian Journal of Chemistry, 9, 95 – 104.
Oliveira, C.R., DosSantos, D.M., Madureira, L. A.D., DeMarchi, M.R.R. (2010). Speciation of butyltin derivatives in surface sediments of three southern Brazillian harbors. Journal of Hazardous Materials, 181, 851 – 856.
Omae, I. (2003). Organotin antifouling paints and their alternatives. Applied Organometallic Chemistry, 17 , 81-105
Omae, I (2006). Chemistry and fate of organotin antifouling biocides in the environment. Antifouling Paint Biocides Vol5. Ed: Ioannis K. Konstantinou (s. 17-50), Springer.
OSPAR Commission (2008). CEMP Assessment Report 2008/2009.
OSPAR Commission (2011). Hazardous Substances Serier, Background Document on Organic Tin Compounds.
OSPAR Commission (2014). Guidelines for the Management of Dredged Material at Sea.
OSPAR Commission (2019). The Ospar list of chemicals for priority action. Suggestions for future actions.
Quevauviller, P., Etcheber, H., Raoux, C., Donard, O. (1991). Grain-size partitioning of butyltins in estuarine and coastal sediments. Oceanologica Acta, 11, 247 – 255.
Pinochet, H., Tessini, C., Bravo, M., Quiroz, W., Gregori, I.D. (2009). Butyltin compounds and their relation with organic matter in marine sediments from San Vicente Bay – Chile. Environmental Monitoring and Assessment, 155, 341 – 353.
Prieto, A., Zuloaga, O., Usobiaga, A., Etxebarria, N., Fernandez, L.A., Marcic, C., deDiego, A. (2008). Simultaneous speciation of methylmercury and butyltin species in environmental samples by headspace stir bar sorptive extraction thermal desorption gas chromatography mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 1185, 130 – 138.
Radke, B., Leczynski, L., Wasik, A., Namiesnik, J., Bolalek, J. (2008a). The content of butyl and phenyltin derivatives in the sediment from the Port of Gdansk. Chemosphere, 73, 407 – 414.
Radke, B., Staniszewska, M., Wasik, A., Namiesnik, J., Bolalek, J. (2008b). Organotin compounds in marine sediments. Polish Journal of Environmental Studies, 5, 643 – 654.
Radke, B., Wasik, A., Jewell, L.L., Piketh, S., Paczek, U., Galuszka, A., Namiesnik, J. (2012). Seaonal changes in organotin compounds in water and sediment samples from the semi-closed Port of Gdynia. Science of the Total Environment, 441, 57 – 66.
Radke, B., Wasik, A., Jewell, L.L., Paczek, U., Namiesnik, J. (2013). The speciation of organotin compounds in sediment and water samples from the port of Gydnia. Soil and Sediment Contamination, 22, 614 – 630.
Rajendran, R.B., Tao, H., Nakazoto, T., Miyazaki, A. (2000). A quantitative extraction method for the determination of trace amounts of both butyl and phenyltin compounds in sediments by gas chromatography – inductively coupled plasma mass spectrometry. Analyst, 125, 1757 – 1763.

Readman, J.W. (2006). Development, occurrence and regulation of antifouling paint biocides : Historical review and future trends. Antifouling Paint Biocides, Konstantinou I (Editor) Volume 5, Chapter 1, (s. 1 – 15), Germany.

Ritsema, R., DeSmaele, T., Moens, L., DeJong, A.S., Donard, O.F.X. (1998). Determination of butyltins in harbour sediment and water by aqueous phase ethylation GC-ICP-MS and hydride generation GC – AAS. Environmental Pollution, 99, 271 – 277.

Roberts, M.H., Huggett, R.J., Bender, M.E., Slone, H., DeLisle, P.F. (1996). Chapter 17 : Tributyltin bioconcentration from solution and suspended sediments by oysters, with a comparison with uptake in a field experiment. Champ, M.A ve Seligman, P.F. (Ed.), Organotin environmental fate and effects (s. 357 – 368), İngiltere : Chapman & Hall.

Rodriguez, J.G., Solaun, O., Larreta, J., Segarra, M.J.B., Franco, J., Alonso, J.I.G., Sariego, C., Valencia, V., Borja, A. (2010). Baseline of butyltin pollution in coastal sediments within the Basque country (northren Spain) in 2007 – 2008. Marine Pollution Bulletin, 60, 139 – 151.

Rumolo, P., Barra, M., Gherardi, S., Marsella, E., Sprovieri, M (2011): Stable isotopes and C/N ratios in marine sediments as a tool for discriminating anthropogenic impact. Journal of Environmental Monitoring, 13, 3399 – 3408.

Sakkas, V.A., Konstantinou, I.K., Albanis, T.A. (2006). Photochemical fate of organic booster biocides in the aquatic environment. Antifouling Paint Biocides, Konstantinou I (Editor) Volume 5, Chapter 8, (s. 171 – 200), Germany.

Sakultantimetha, A., Keenan, H.E, Dyer, M., Beattie, T.K., Bangkedphol, S., Songsasen, A. (2009). Isolation of tributyltindegrading bacteria citrobacter braakii and enterobacter cloacae from butyltin-polluted sediment. Journal of ASTM International, 6, 1-6.

Sakultantimetha, A., Keenan, H.E., Beattie, T.K., Aspray, T.J., Bangkedphol, S., Songsasen, A. (2010). Accelaration of tributyltin biodegradation by sediment microorganisms under optimized environmental conditions. International Biodeterioration & Biodegradation, 64, 467 – 473.

Sakultantimetha, A., Keenan, H.E., Beattie, T.K., Bangkedphol, S., Cavoura, O. (2011). Bioremediation of tributyltin contaminated sediment : Degredation enhancement and improvement of bioavailability to promote treatment process. Chemosphere, 83, 680 – 686.

Saleh, A., Molaei, S., Fumani, N.S., Abedi, E. (2016). Antifouling paint booster biocides (Irgarol 1051 and diuron) in marinas and ports of Bushehr, Persian Gulf. Marine Pollution Bulletin, 105, 367 – 372

Sampath, R., Venkatakrishnan, H., Ravichandran, V., Chaudhury, R.R. (2012). Biochemistry of TBT-degrading marine pseudomonads isolated from indian coastal waters. Water Air and Soil Pollution, 223, 99 – 106.

Sampei, Y., Matsumoto, E. (2001): C/N ratios in sediment core from Nakaumi Lagoon, southwest Japan-usefulness as an organic source indicator. Geochemical Journal, 35, 189 – 205.

Sapozhnikova, Y., Wirth, E., Schiff, K., Fulton, M. (2013). Antifouling biocides in water and sediments from California marinas. Marine Pollution Bulletin, 69, 189 – 194.

Schubert, P., Fernandez-Escobar, I., Rosenberg, E., Bayona, J.M. (1998). Evaluation of desulfurization procedures for the elimination of sulfur interferences in the organotin analysis of sediments. Journal of Chromatography A, 810, 245 – 251.

Schubert, P., Rosenberg, E., Grasserbauer, M. (2000). Optimization of a sample preparation procedure for the speciation of organotin compounds in sediment samples using GC-AED. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 78, 185 – 204.

Seligman, P.F., Maguire, R.J., Lee, R.F., Hinga, K.R., Valkirs, A.O., Stang, P.M. (1996). Chapter 21 : Persistence and fate of tributyltin in aquatic ecosystems. Champ, M.A ve Seligman, P.F. (Ed.), Organotin environmental fate and effects (s. 429 – 458), İngiltere : Chapman & Hall.

Senthilkumar, K., Duda, C.A., Villeneuve, D.L., Kannan, K., Falandysz, J., Giesy, J.P. (1999). Butyltin Compounds in Sediment and Fish from the Polish Coast of the Baltic Sea. Environmental Science and Pollution Research, 6(4), 200 – 206.

Ščančar, J., Zuliani, T., Turk, T., Milačič, R. (2007). Organotin compounds and selected metals in the marine environment of Northren Adriatic Sea. Environmental Monitoring and Assessment, 127, 271 – 282.

Schultz, M. (2007). Effects of coating roughness and biofouling on ship resistance and powering. Biofouling, 23 (5), 331 – 341.

Schulz, H.D. (1999) : Redox Measurement in Marine Sediments. Schüring, J., Schulz, H.D., Fischer, W.R., Böttcher, J., Duijnisveld, W.H.M. (Eds.) : Redox : Fundamentals, Processes and Applications (s. 235 – 246) New york.

Serra, H., Nogueira, J.M.F. (2005). Organotin speciation in environmental matrices by automated online hydride generation programmed temperature vaporaztion capillary gas chromatography mass spectrometry detection. Journal of Chromatography A, 1094, 130 – 137.

Sheldon, A.W., (1975). Effects of organotin anti-fouling coatings on man and his environment. Journal of Paint Technology, 47, 54.

Shepard, F.P. (1954). Nomenclature based on sand-silt-clay ratios . Journal of Sedimentary Petrology, 24, 151 – 158.

Shim, W.J., Oh, J.R., Kahng, S.H., Shim, J.H., Lee, S.H. (1999). Horizontal distribution of butyltins in surface sediments from an enclosed bay system, Korea. Environmental Pollution, 106, 351 – 357.

Shim, W.J. Kahng, S.H., Hong, S.H., Kim, N.S., Kim, S.K., Shim, J.H. (2000). Imposex in the rock shell, Thais clavigera, as evidence of organotin contamination in the marine environment of Korea. Marine Environmental Research, 49, 435 – 451.

Shreadah, M.A., Said, T.O., Ghani, S.A.A., Ahmed, A.E.M.M. (2011). Distribution of different organotin and organolead compounds in sediment of Suez Gulf. Journal of Environmental Protection, 2, 545 – 554.

Sousa, A.C.A., Oliveira, I.B., Laranjeiro, F., Takahashi, S., Tanabe, S., Cunha, M.R., Barroso, C.M. (2012). Organotin levels in Nazare canyon (west Iberian margin, NE Atlantic) and adjacent coastal area. Marine Pollution Bulletin, 64, 422 – 426.

Sousa, A.C.A., Pastorinho, M.R., Takahashi, S., Tanabe, S. (2014). History on organotin compounds, from snails to humans. Environmental Chemistry Letters, 12, 117-137

Souto, M.A.M (2014). The course of TBT pollution in the world druing the last decade. Master Science Thesis, page 174, Aveiro University.

Stab, J.A., Cofino, W.P., VanHattum, B., Brinkman, U.A.T. (1993). Comparison of GC/MSD and GC/AED for the determination of organotin compounds in the environment. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 347, 247 – 255.

Staniszewska, M, Radke, B., Namiesnik, J., Bolalek, J. (2008). Analytical methods and problems related to the determination of organotin compounds in marine sediments. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 88, 747 – 774.

Strand, J., Jacobsen, J.A., Pederson, B., Granmo, A. (2003). Butyltin compounds in sediment and molluscs from the shipping strait between Denmark and Sweeden. Environmental Pollution, 124, 7 – 15.

Sudaryanto, A., Takahashi, S., Iwata, H., Tanabe, S., Ismail, A. (2004). Contamination of butyltin compounds in Malaysian marine environments. Environmental Pollution, 130, 347 – 358.

Suzdalev, S., Gulbinskas, S., Blazauskas, N. (2015). Distribution of tributyltin n surface sediments from transtional marine-lagoon system of the south-eastern Baltic Sea, Lithuania. Environmental Sciences and Pollution Research, 22, 2634 – 2642.

Szpunar, J., Ceulemans, M., Schmitt, O.V., Adams, F.C., Lobinski, R. (1996a). Microwave accelerated speciation analysis for butyltin compounds in sediments and biomaterials by large volume injection capillary gas chromatography quartz furnace atomic absorption spectrometry. Analytica Chimica Acta, 332, 225 – 232.

Szpunar, J., Schmitt, O.V., Lobinski, R., Monod, J.L. (1996b). Rapid speciation of butyltin compounds in sediments and biomaterials by capillary gas chromatography microwave – induced plasma atomic emission spectrometry after microwave – assissted leaching / digestion. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 11, 193 – 199.

Takahashi, S., Tanabe, S., Takeuchi, I., Miyazaki, N. (1999). Distribution and specific bioaccumluation of butyltin compounds in a marine ecosystem. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 37, 50 – 61.

Thomas, K. (2009). The use of borad-spectrum organic biocides in marine antifouling paints. Advances in marine antifouling coatings and technologies, Claire Hellio and Diego Yebra (Editors), Chapter 20, (s. 522 – 553), Woodhead publishing, İngiltere.

Thomas, K.V., Langford, K.H. (2009a). The analysis of antifouling paint biocides in water, sediment and biota. Ecotoxicology of Antifouling Biocides, Arai, T., Harino, H., Ohji, M., Langston, W.J. (Editors), Chapter 18, (s. 311 – 327), Springer Japonya.

Thomas, K.V., Langford K.H. (2009b). Monitoring of alternative biocides, Europe and USA. Ecotoxicology of Antifouling Biocides, Arai, T., Harino, H., Ohji, M., Langston, W.J. (Editors), Chapter 19, (s. 331 – 344), Springer Japonya.

Tian, H., Wu, P., Wang, W., Ru, S. (2015). Disruptions in aromatase expression in the brain, reproductive behaviour, and secondary sexual characteristics in male guppies (Poecilia reticulata) induced by tributyltin. Aquatic Toxicology, 162, 117 – 125.

Tsang, V.W.H., Lei, N.Y., Lam, M.H.W. (2009). Determination of Irgarol-1051 and its related s-triazine species in coastal sediments and mussel tissues by HPLC–ESI-MS/MS. Marine Pollution Bulletin, 58, 1462 – 1471.

Turk, M.F., Ivanic, M., Dautovic, J., Bacic, N., Mikac, N. (2020). Simultaneous analysis of butyltins and total tin in sediments as a tool for the assessment of tributyltin behaviour, long-term persistence and historical contamination in the coastal environment. Chemosphere, 258, 127307, 1 – 12.

Tutschku, S., Schantz, M.M., Wise, S. (2002). Determination of methylmercury and butyltin compounds in marine biota and sediments using microwave assisted acid extraction solid phase microextraction and gas chromatography with microwave induced plasma atomic emission spectrometric detection. Analytical Chemistry, 74, 4694 – 4701.

Unger, M.A., Huggett, R.J., MacIntyre, W.G. (1996). Chapter 23 : Sorption behaviour of tributyltin. Champ, M.A ve Seligman, P.F. (Ed.), Organotin environmental fate and effects (s. 474 - 483), İngiltere : Chapman & Hall.

Valkirs, A.O., Seligman, P.F., Vafa, G., Stang, P.M. (1985). Speciation of butyltins and methyltins in seawater and marine sediments by hydride derivatization and atomic absorption detection. Nalval Ocean Systems Center, San Diego, Tech Report 1037.

Valkirs, A.O., Seligman, P.F., Lee, P.F. (1986). Butyltin Partitioning in marine waters and sediments. Oceans ’86 Organotin Symposium, Washington D.C., Institute of Electrical and Electronics Engineers, 1165 – 1170.

Valkirs, A.O.,Davidson, M.B., Seligman, P. (1987). Sublethal growth effects and mortality to marine bivalves from long-term exposure to tributyltin. Chemosphere, 16, 201 – 220.
Venkatesan, M.I., Chalaux N., Bayona, J.M., Zeng, E (1998). Butyltins in sediments from Santa Monica and San Pedro Basins, California. Environmental Pollution, 99, 263 – 269.
Viana, J.L.M., DosSantos, S.R.V., Franco, T.C.R.S., Almeida, M.A.P. (2019). Occurrence and partitioning of antifouling booster biocides in sediments and porewaters from Brazilian Northeast. Environmental Pollution, 255, 112988, 1 – 9.
Viana, J.L.M., Diniz, M.D.S., DosSantos, S.R.V., Verbinnen, R.T., Almeida, M.A.P., Franco, T.C.R.S. (2020). Antifouling biocides as a continuous threat to the aquatic environment : Sources, temporal trends and ecological risk assessment in an impacted region of Brazil. Science of Total Environment, 730, 139026, 1 – 12.
Vidal, J.L.M., Vega, A.B., Arrebola, F.J., Gonzalez-Rodriguez, M.J., Sanchez, M.C.M., Frenich, A.G. (2003). Trace determination of organotin compounds in water, sediment and mussel samples by low pressure gas chromatography coupled tandem mass spectrometry. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 17, 2099 – 2106.
Viglino, L., Pelletier, E., St.Louis, R. (2004). Highly persistent Butyltins in northren marine sediments : A long-term threat for the Saguenay Fjord (Canada). Environmental Toxicology and Chemistry, 23, 2673 – 2681.
Voulvoulis, N., Scrimshaw, M.D., Lester, J. N. (2000). Occurrence of Four Biocides Utilized in Antifouling Paints, as Alternatives to Organotin Compounds, in Waters and Sediments of a Commercial Estuary in the UK. Marine Pollution Bulletin, 40, 938 – 946.
Voulvoulis, N (2006). Antifouling paint booster biocides : Occurrence and partitioning in water and sediments. Antifouling Paint Biocides, Konstantinou I (Editor) Volume 5, Chapter 7, (s. 156 – 170), Germany.
Wafo, E., Sarrazin, L., Monod, J.L., Rebouillon, P. (2004). Speciation analysis of butyltin compounds in sediments of the Theoule Harbour (France) by GC/AES. Toxicology and Environmental Chemistry, 86, 117 – 126.
Wasik, A., Radke, B., Bolalek, J., Namiesnik, J. (2007). Optimisation of pressurised liquid extraction for elimination of sulphur interferences during determination of organotin compounds in sulphur rich sediments by gas chromatography with flame photometric detection. Chemosphere, 68, 1 – 9.
Week, M.E. (1956). Discovery of Elements 6th Edition. Catalog No. 56-6382. (s. 43 – 47), Mack Printing Company, Amerika.
Wetzel, M.A., Winterscheid, A., Wahrendorf, D.S. (2013). Baseline of the butyltin distribution in surface sediments (0-20cm) of the Elbe estuary (Germany, 2011). Marine Pollution Bulletin, 77, 418 – 423.
Won, Y., Jung, P.G., Chung, M., Kim, B., Yim, Y., So, H.Y., Kim, Y.S. (2004). Application of a Gas Chromatography / Mass Spectrometric method for the determination of butyltin compounds in sediment. Bulletin of the Korean Chemical Society, 25, 1508 – 1512.
Xiao, Q., Hu, B., He, M. (2008). Speciation of butyltin compounds in environmental and biological samples using headspace single drop microextraction coupled with gas chromatography – inductively coupled plasma mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 1211, 135 – 141.
Yang, L., Lam, J. W. H. (2001). Microwave assisted extraction of butyltin compounds from PACS-2 sediment for quantitation by high performance liquid chromatography

inductively coupled plasma mass spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 16, 724 – 731.

Yang, L., Mester, Z., Sturgeon, E.R. (2002). Improvement in measurement presicion with SPME by use of isotope dilution mass spectrometry and its application to the determination of tributyltin in sediment using SPME GC-ICP-Ms. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 17, 944 – 949.

Yemenicioğlu, S., Saydam, C, Salihoğlu İ. (1987). Distribution of tin in the northeastern Mediterranean. Chemosphere, 16, 429 – 443.

Yemenicioğlu, S., Tuğrul, S., Kubilay, N.İ Salihoğlu, I (1997). The distribution of methyltin species in different seas. Marine Pollution Bulletin, 9, 739 – 744.

Yemenicioğlu, S., de Mora, S (2009). Occurence and seasonal variation of butyltin species along the mediterranean coast of Turkey. Marine Pollution Bulletin, 58, 163- 166.

Yüksek, A. Ünlü S, Sarı, E., Altıok H., Ediger D. (2016). Deniz Dip Tarama Uygulamaları ve Tarama Malzemesinin Çevresel Yönetimi (DİPTAR), Proje No: 111G153, TÜBİTAK KAMAG 1007 Projesi, 0cak, 2016. Ankara

Yozukmaz, A., Sunlu, F.S., Unlu, U., Ozsuer, M. (2011). The determination of organotin compounds level in sediment samples from Turkish aegean sea coast. Turkish Journal of Fish Aquatic Science, 11, 649 – 660.

Zhang, A.Q., Leung, K.M.Y., Kwok, K.W.H., Bao, V.W.W., Lam, M.H.W. (2008). Toxicities of antifouling biocide Irgarol 1051 and its major degraded product to marine primary producers. Marine Pollution Bulletin, 57, 575 – 586.

Zhang, K., Shi, J., He, B., Xu, W., Li, X.D., Jiang, G. (2013). Organotin compounds in surface sediments from selected fishing ports along the Chinese coast. Chinese Science Bulletin, 58, 231 – 237.

Zhang, J., Zuo, Z., Zhu, W., Sun, P., Wang, C. (2013). Sex-different effects of tributyltin on brain aromatase, estrogen receptor and retinoid X receptor gene expression in rockfish (Sebastiscus marmoratus). Marine Environmental Eesearch, 90, 113 – 118.

Zhang, J., Sun, P., Kong, T., Yang, F., Guan, W. (2016a). Tributyltin promoted hepatic steatosis in zebrafish (Danio rerio) and the molecular pathogenesis involved. Aquatic Toxicology, 170, 208 – 215.

Zhang, J., Sun, P., Yang, F., Kong, T., Zhang, R. (2016b). Tributyltin disrupts feeding and energy metabolims in the goldfish (Carassius auratus). Chemosphere, 152, 221 – 228.

Zhang, C.N. Zhang, J.L., Ren, H.T., Zhou, B.H., Wu, Q.J., Sun, P. (2017). Effect of tributyltin on antioxidant ability and immune response of zebrafish (Danio rerio). Ecotoxicology and Environmental Safety, 138, 1 – 8.

Zhen-Hua, Y., Jie, Z., Xiau-Ru, W. (2011). Speciation analysis of organotin compounds in sediment by hyphenated technique of high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 39, 544 – 547.

Zhou, Q.F., Jiang, G.B., Liu, J.Y. (2002). Organotin Pollution in China. The scientific world journal, 2, 655 – 659.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi **:**

Doğum Yeri **:**

Yüksek Lisans **:** (2000 – 2003) İstanbul Üniversitesi, Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü

Çalıştığı Kurum **:** (2006 – devam ediyor) SEM Laboratuar Cihazları, Agilent Technologies Authorized Distributor.

INTERNATIONAL JOURNAL OF ENVIRONMENTAL ANALYTICAL CHEMISTRY
https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1769089

Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

ARTICLE

Check for updates

Rapid and sensitive determination of antifouling organotin compounds in sediments using Gas chromatography with Tandem MS (GC – MSMS / GC – QTOF)

Kartal Çetintürk and Selma Ünlü

Institute of Marine Science and Management, Istanbul University, Istanbul, Turkey

ABSTRACT

Organotin compounds are causing deterioration effect on non-targeted aquatic species in the environment, such as shell anomalies in oysters and imposex in gastropods, even at concentrations as low nanograms per litre. Specific analytical methods have been developed for different environmental matrices. Analysis of organotin compounds in sediment because of hydrophobic properties and tend to adsorb onto particulate matter is valuable for assessing the environmental distribution and fate. Therefore, in this study, a rapid, reliable, sensitive and effective method developed for quantification and identification of antifouling organotin butyl- and phenyltin compounds in sediment samples by using Gas chromatography with Tandem MS detector (GC-MSMS and GC-QTOF). The method is based on the single extraction step followed by GC-MSMS and GC-QTOF detection. The sample extraction steps were decreased for low labour laboratory costs and time-consuming. Not only the extraction procedure but instrumental method parameters were carefully optimised in order to increase sensitivity and precision. The QTOF system with the help of mass accuracy and mass resolution showed a good sensitivity and precision to analyse sediment samples. The isotopic disturbance and utilisation isotopic space for confirmation of organotin compounds have been scrutinised in GC-QTOF. GC Triple Quadrupole (GC-MSMS) system also utilised as a secondary confirmation method for organotin compound analysis. Additionally, the sensitivity of both MS detectors under the matrix effect was investigated. The recoveries of extraction were in the range of 82–106%. The acquired results have shown that the concentration range in 10–250 ppb (ng/ml) level was denoted good linearity (r^2 = 0.9725–0.9983). Moreover, limits of detection (LOD) for both butyl and phenyl fractions of organotin compounds were ranged between 0.23 and 22.11 pg/ml. Consequently, the developed method successfully was applied to certificated reference material (BCR – 462) and the targeted organotin compounds in a real marine/harbour sediment sample.

ARTICLE HISTORY
Received 23 March 2020
Accepted 7 May 2020

KEYWORDS
Sediment; organotin compounds; antifouling; GAS chromatography triple quadrupole; gas chromatography quadrupole time of flight; matrix effect; isotopic interference

CONTACT Kartal Çetintürk kartal.cetinturk@sem.com.tr

Supplemental data for this article can be accessed here.

© 2020 Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group

T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
DENİZ BİLİMLERİ VE İŞLETMECİLİĞİ ENSTİTÜSÜ

TEZ BENZERLİK RAPORU UYGUNLUK FORMU

ÖĞRENCİNİN ADI SOYADI	: Kartal ÇETİNTÜRK
ÖĞRENCİ NO	: 3002030004
ÖĞRETİM YILI	: 2020/21
ANABİLİM DALI / BİLİM DALI	: Fiziksel Oşinografi ve Deniz Biyolojisi
PROGRAM TÜRÜ	: **YÜKSEK LİSANS** ☐ **DOKTORA** ☒
TEZ DANIŞMANI ÜNVANI ADI SOYADI	: Prof. Dr. V. Selma ÜNLÜ
II. TEZ DANIŞMANI ÜNVAN ADI SOYADI	: -
TEZ BAŞLIĞI	: Antifouling Biosidlerden Organokalay ve Pestisid bileşiklerinin Sonsuz Limanici .....

DENİZ BİLİMLERİ VE İŞLETMECİLİĞİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE,

Yukarıda başlığı verilen tez çalışmamın Kapak sayfası, Türkçe ve İngilizce özet, giriş ve amaç, genel bilgiler, materyal-metot, bulgular, tartışma, sonuç ve kaynaklar bölümlerinden oluşan toplam 79. sayfalık kısmına ilişkin, 15./12/20 tarihinde Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsünün kullandığı TURNİTİN programı ile, *Lisansüstü Tezlere ait Benzerlik Raporlarının Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Uygulama Esaslarının* 5inci madde ikinci fıkrasında belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış nihai rapora göre benzerlik oranı % 21'dir.

Tezimin benzerlik oranı, *06/122017 tarih ve 20 sayılı Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü Yönetim Kurulu Kararıyla* Tezin intihal kapsamı dışında değerlendirilmesi için kabul edilmiş olan üst sınır benzerlik oranını aşmamaktadır.

İntihal programı ile raporlanan Tezime ait Benzerlik oranım Üst sınır benzerlik oranının altında olsa dahi aksinin tespit edilmesi durumunda her türlü yasal sorumluğu kabul ettiğimi ve hukuki sonuçlarına razı olduğumu beyan ederim.

Gereğini arz ederim.

[redacted]

Öğrenci Ad-Soyadı
Tarih: 17../.12../.2020
Kartal ÇETİNTÜRK

EK: TURNİTİN Benzerlik Nihai Raporu ilk sayfa çıktısı

DANIŞ
UYGUNDUR /
[redacted]

Prof. Dr. V. Selma ÜNLÜ

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM VE ÖĞRETİM YÖNETMELİĞİ (08.09.2016/29825)
(Yüksek Lisans) MADDE 36 – (2) Tezle ilgili benzerlik ön incelemesi, danışmanın bilgisi dahilinde öğrenci ile birlikte Üniversitenin kabul ettiği yazılım programı kullanılarak yapılır. Enstitü, söz konusu teze ilişkin intihal yazılım programı nihaî raporunu alarak danışmana ve jüri üyelerine gönderir. Rapordaki verilerde veya sınav jüri üyesi/üyelerinin somut kanıtlarla belgeledikleri verilere göre gerçek bir intihalin tespiti halinde; tez, gerekçesi ile birlikte, karar verilmek üzere enstitü yönetim kuruluna gönderilir.
(Doktora) MADDE 50 – (4) Öğrenci, doktora tezinin savunmasından önce tezini, düzeltme verilen tezlerde ise düzeltilmiş tezini danışmanına sunar. Tezle ilgili benzerlik ön incelemesi, danışmanın bilgisi dahilinde öğrenci ile birlikte Üniversitenin kabul ettiği yazılım programı kullanılarak yapılır. Enstitü, söz konusu teze ilişkin intihal yazılım programı nihaî raporunu alarak danışmana ve jüri üyelerine gönderir. Rapordaki verilerde veya sınav jüri üyesi/üyelerinin somut kanıtlarla belgeledikleri verilere göre gerçek bir intihalin tespiti halinde; tez, gerekçesi ile birlikte, karar verilmek üzere enstitü yönetim kuruluna gönderilir

Antifouling Biosidlerden Organokalay ve Pestisit Bileşiklerinin Samsun Limaniçi Güncel Sedimentinde GC – MSMS/Q-TOF Teknikleriyle Değerlendirilmesi

Yazar Kartal Çetintürk

Gönderim Tarihi: 15-Ara-2020 10:08AM (UTC+0300)
Gönderim Numarası: 1475585516
Dosya adı: kartal-cetinturk-dr.pdf (873.1K)
Kelime sayısı: 28311
Karakter sayısı: 182732

Antifouling Biosidlerden Organokalay ve Pestisit Bileşiklerinin Samsun Limaniçi Güncel Sedimentinde GC – MSMS/Q-TOF Teknikleriyle Değerlendirilmesi

ORIJINALLIK RAPORU

%2	%2	%2	%1
BENZERLIK ENDEKSI	İNTERNET KAYNAKLARI	YAYINLAR	ÖĞRENCI ÖDEVLERI

BIRINCIL KAYNAKLAR

1	es.scribd.com İnternet Kaynağı	<%1
2	anaarici.blogspot.com İnternet Kaynağı	<%1
3	Kartal Çetintürk, Selma Ünlü. "Rapid and sensitive determination of antifouling organotin compounds in sediments using Gas chromatography with Tandem MS (GC – MSMS / GC – QTOF)", International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2020 Yayın	<%1
4	www.utupub.fi İnternet Kaynağı	<%1
5	www.justice.govt.nz İnternet Kaynağı	<%1
6	orbit.dtu.dk İnternet Kaynağı	<%1