

T. C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
DENİZ BİLİMLERİ VE İŞLETMECİLİĞİ ENSTİTÜSÜ

HALİÇ YÜZEY SUYUNDA ANTİFOULİNG İÇERİKLERİNİN BELİRLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
(Düzeltilmiş Tez)

Timuçin KAPUDAN

Kimyasal Oşinografi Ana Bilim Dalı

Danışman
Prof. Dr. Nuray Çağlar

HAZİRAN, 2020



“Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası FYL-2018-33034”.

ETİK BEYAN

İstanbul Üniversitesi Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü Tez Yazım Kılavuzu kurallarına uygun olarak hazırladığım “HALİÇ YÜZEY SUYUNDA ANTİFOULİNG İÇERİKLERİNİN BELİRLENMESİ” (YÜKSEK LİSANS) tez çalışmada bilimsel etik ve akademik kurallara riayet ettiğimi;

- Çalışma konusunun özgün olduğunu,
- Tez içinde sunduğum tüm veri ve belgeleri etik ve ahlak kuralları çerçevesinde elde ettiğimi,
- Çalışmamın bulgularında tahrifat yapmadığımı ve yanlış davranmadığımı,
- Tez kapsamında yararlandığım tüm eserlere ve doğrudan veya dolaylı olarak kullandığım her alıntıya atıfta bulunduğumu,
- Yararlandığım tüm eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu,
- Kullandığım 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.

11.06.2020

Timuçin Kapudan

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında Haliç yüzey suyunda antifouling içeriklerinin varlığı ve miktarları araştırılmıştır.

Tez danışmanın Prof. Dr. Nuray ÇAĞLAR'a desteklerinden ötürü teşekkürlerimi sunarım.

Araştırmalarım ve tez hazırlama sürecinde yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Abdullah AKSU'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın tamamında yaptığı yardımları için arkadaşım Araş. Gör. Nagihan KORKMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi borç bilirim.

Çalışmalarım esnasında desteklerini esirgemeyen Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımı destekleyen İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliği ve destekleri için özellikle İstanbul Üniversitesi Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü Sekreteri Zeki Yaşar YÜCEL'e teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olduğu için hayat arkadaşım Nurtaç KAPUDAN' a sonsuz teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ	i
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TABLO LİSTESİ.....	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
KISALTMA LİSTESİ	viii
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	1
1.2. Haliç'in Tarihçesi.....	1
1.3. Haliç'in Fiziksel Özellikleri.....	2
1.4. Haliç'te Sıcaklık ve Tuzluluk Değişimleri.....	2
1.5. Haliç'in Su Bütçesi	2
1.6. Haliç'in Hidrografik Özellikleri.....	3
1.7. Haliç'in Temizliği İçin Yapılan Çalışmalar	4
1.7.1. Haliç çevresi boşaltma çalışmaları	4
1.7.2. Haliç çevre koruma projesi.....	4
1.8. Fouling Olayının Oluşumu.....	5
1.8.1. Fouling olayı üzerine etkili olan başlıca faktörler	6
1.8.2. Fouling olayının yararlı yönleri.....	7
1.8.3. Fouling organizmaların duyarlılık grupları ve faktörleri.....	8
1.8.4. Fouling şiddeti ve antifouling etki faktörü	8
1.9. Antifouling Maddeler ve Çeşitleri	9
1.9.1 Tributalkalay (TBT).....	11
1.9.2. Antifouling alternatifleri.....	12
1.9.2.1 Irgarol 1051.....	12
1.9.2.2. Diklofluanid	14
1.9.2.3. Klorothalonil	17
1.9.2.4. Ziram.....	20
1.9.2.5. Diuron	22
1.9.2.6. Zineb	25
1.9.2.7. TCMTB (2-(tiyosiyano metiltiyobenzotiazol))	26
1.9.3. İdeal antifouling madde.....	29
1.10. Literatür ve Özeti	29
2. MATERYAL VE METOT	33
2.1. Örneklerin Alınması.....	33
2.2. GC/MS Cihazı Çalışma Parametrelerinin Belirlenmesi.....	39
2.3. Analiz Yöntemleri.....	39
2.3.1. Internal Standart Metodu ile Çalışma.....	39
2.3.1.1 Numunelerin hazırlanması	41
2.3.2. Standart ilavesi metodu ile çalışma	41
3. BULGULAR.....	42
3.1. Internal Standart Metod Çalışması Sonuçları	42
3.2. Standart İlave Etme Metodu Çalışması Sonuçları	42
4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	44

KAYNAKLAR	48
ÖZGEÇMİŞ	50
FORMLAR	
Tez Çalışması Benzerlik Raporu Uygunluk Yazısı ve Eki	



ÖZET

HALIÇ SUYUNDA ANTIFOULING İÇERİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Timuçin KAPUDAN

Fouling olayı, denizde bulunan insan yapısı araç ve gereçlerin yüzeylerine, su hareketlerinden ileri gelebilecek etkilere karşı koyabilecek şekilde; kabuklu, alg mikroorganizma gibi canlıların yapışarak bir tabaka oluşturması durumudur (Kırlı, 2005).

Özellikle su araçlarında foulingin olumsuz etkilerini önlemek için su içerisinde kalan yüzeylerde antifouling içeren maddeler kullanılır. Buradaki amaç fouling oluşumunu engellemek ve organizmaları uzaklaştırmaktır (Kırlı, 2005).

Bu çalışmada Haliç'teki farklı bölgelerden alınan deniz suyu numunelerinde antifouling madde varlığı ve miktarları araştırılmıştır. GC/MS cihazı ile yapılan analizlerde chlorothalonil, dichlofluanid ve irgarol 1051 için kalitatif ve kantitatif değerler elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Antifouling, GC/MS, Haliç, dichlofluanid, irgarol, chlorothalonil

ABSTRACT

DETERMINATION OF ANTIFOULING CONTENTS IN WATER FROM THE GOLDEN HORN ESTUARY

Timuçin KAPUDAN

Fouling is the condition of living things such as shelled algae microorganisms forming a layer to resist the effects of water movements on the underwater part of an object (Kırlı, 2005).

Antifouling containing substances are used on the surfaces remaining in the water to prevent the negative effects of fouling, especially in watercraft. The aim is to prevent the formation of fouling and remove organisms (Kırlı, 2005).

In this study, the presence and amount of anti-fouling material in seawater samples taken from different regions of the Golden Horn Estuary were investigated. Qualitative and quantitative values of chlorothalonil, dichlofluanid and irgarol 1051 were obtained by GC/MS.

Keywords: Antifouling, GC/MS, Golden Horn Estuary, dichlofluanid, irgarol, chlorothalonil

TABLO LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 1. Haliç'ten çıkan ve Haliç'e giren su debi ve ortalamaları.	3
Tablo 2. Organizmaların dayanıklılık ve duyarlılık faktörleri.....	8
Tablo 3. Fouling şiddetinin değerlendirilmesi	9
Tablo 4. Irgarol 1051 hakkında genel bilgiler	13
Tablo 5. Irgarol 1051 kimyasal satıcı ve ürün piyasa adları.....	13
Tablo 6. Diklofluanid hakkında genel bilgiler.....	15
Tablo 7. Diklofluanid kimyasal satıcı ve ürün piyasa adları.	16
Tablo 8. Klorothalonil hakkında genel bilgiler.....	18
Tablo 9. Klorothalonil kimyasal satıcı ve ürün piyasa adları	19
Tablo 10. Ziram hakkında genel bilgiler	21
Tablo 11. Ziram kimyasal satıcı ve ürün piyasa adları	21
Tablo 12. Diuron hakkında genel bilgiler.....	23
Tablo 13. Diuron kimyasal satıcı ve ürün piyasa adları.	24
Tablo 14. Zineb hakkında genel bilgiler.....	25
Tablo 15. Zinep kimyasal satıcı ve ürün piyasa adları	26
Tablo 16. TCMTB hakkında genel bilgiler	27
Tablo 17. TCMTB kimyasal satıcı ve ürün piyasa adları.....	28
Tablo 18. İzmir limanlarında 2014 yılında ölçülmüş Diuron miktarları.	30
Tablo 19. İzmir limanlarında 2014 yılında ölçülmüş Irgarol miktarları.....	31
Tablo 20. Monaco Limanı ve Fontvieille Marinası organotin ve Irgarol miktarları.	32
Tablo 21. Numunelerin alımı esnasındaki su kalite parametreleri, Nisan 2019	37
Tablo 22. Numunelerin alımı esnasındaki su kalite parametreleri, Ocak 2020.....	38
Tablo 23. Konumlara göre elde edilen antifouling madde miktarları (İlkbahar/Nisan 2019) ..	44
Tablo 24. Haliç suyunda antifouling madde miktarları (Kış/Ocak 2020)	44
Tablo 25. İzmir liman ve marinaları ile Haliç'in ortalama irgarol miktarları karşılaştırması ..	47
Tablo 26. Monaco Limanı ve Fonvielle Marinası ve Haliç irgarol miktarları karşılaştırması ..	47

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1. Fouling oluşumu	6
Şekil 2. Monobutilkalay.....	9
Şekil 3. Dibutilkalay	9
Şekil 4. Tributilkalay	10
Şekil 5. Monofenilkalay.....	10
Şekil 6. Difenilkalay	10
Şekil 7. Trifenilkalay	11
Şekil 8. Irgarol 1051	14
Şekil 9. Irgarol 1051 GC/MS kütle spektrumu	14
Şekil 10. Diklofuanid	15
Şekil 11. Diklofluanid GC/MS kütle spektrumu	17
Şekil 12. Klorothalonil	18
Şekil 13. Klorothalonil GC/MS kütle spekturumu	19
Şekil 14. Ziram	20
Şekil 15. Ziram GC/MS kütle spektrumu	22
Şekil 16. Diuron	23
Şekil 17. Diuron GC/MS kütle spektrumu	24
Şekil 18. Zineb	25
Şekil 19. TCMTB	28
Şekil 20. TCMTB GC/MS Spektrumu	29
Şekil 21. Haliç istasyon haritası.....	33
Şekil 22. Haliç çalışma alanı.....	34
Şekil 23. Haliç orta bölge	34
Şekil 24. Haliç Üniversitesi önü	35
Şekil 25. Haliç Köprüsü.....	35
Şekil 26. Haliç dış bölge	36
Şekil 27. Chlorothalonil kalibrasyon doğrusu	42
Şekil 28. Dichlofluanid kalibrasyon doğrusu	43
Şekil 29. Irgarol kalibrasyon doğrusu.....	43
Şekil 30. Haliç suyunda antifouling maddeler	45
Şekil 31. Haliç suyunda antifouling maddeler	45

KISALTMA LİSTESİ

CO ₂	: Carbon dioxide (Karbondioksit)
SO ₂	: Sulfur dioxide (Kükürtdioksit)
NO _x	: Nitrogen dioxide (Azotoksit)
İSKİ	: İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi
MBT	: Monobutyl tin (Monobutylkalay)
DBT	: Dibutyl tin (Dibutylkalay)
TBT	: Tributyl tin (Tributylkalay)
MPT	: Monophenyl tin (Monofenilkalay)
DPT	: Diphenyl tin (Difenilkalay)
TPT	: Triphenyl tin (Trifenilkalay)
TCMTB	: 2-Thiocyanomethylthiobenzothiozole (2-Tiyosyanometiltiyobenzotiyazol)
GC/MS	: Gas Chromatography Mass Spectrometer (Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi)
ÇO	: Çözünmüş Oksijen
SPE	: Solid Phase Extraction (Katı Faz Ekstraksiyonu)
LC-MS/MS	: Tandem Liquid Chromatography Mass Spectrometry (Birleştirilmiş Sıvı Kromatografisi Kütle Spektrometresi)
SIM	: Single Ion Monitoring (Tekli İyon Görüntüleme)
LOD	: Limit of Detection (Tespit Limiti)
LOQ	: Limit of Quantitation (Tayin Limiti)
NIH	: National Institute of Health (Ulusal Sağlık Enstitüsü)

1.GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Fouling nesnelerin su altında kalan kısımlarına, suyun hareketlerinden meydana gelebilecek etkilere karşı koyabilecek şekilde; kabuklu, alg, mikroorganizma gibi canlıların yapışarak bir tabaka oluşturmalarıdır (Kırlı, 2005).

Oluşan bu fouling durumundan ötürü özellikle gemilerde %30' a varabilen yakıt tüketimi artışı olabilmektedir. Yakıt tüketiminin artışı ile birlikte atmosfere daha fazla miktarda CO₂, SO₂, NO_x salınır. Ayrıca fouling ile birlikte işgalci türler taşınarak ekosistemlerin dengesi bozulabilir ve bu durum ekonomik sıkıntılara yol açabilir (Kırlı, 2005).

Fouling etkisinden kurtulabilmek için Antifouling içeren maddeler kullanılır. Antifouling içeren maddeler sayesinde zararlı organizmalar uzaklaştırılır (Kırlı, 2005).

Antifouling maddelerin avantajları olduğu gibi dezavantajları da vardır. Bu maddelerin en büyük zararı seçicilikleri olmayıp, hedef olmayan canlılara da zarar vermeleridir (Kırlı, 2005).

Bu çalışmanın amacı Haliç'in belirli bölgelerinden alınan su numunelerinde antifouling varlığını saptamak, eğer bulunursa bu maddelerin miktarlarına ulaşmaktır. Çalışmanın çıktıları Ulusal ve Uluslararası literatüre önemli bir katkı sağlayacaktır. Ayrıca konusu ve çalışma alanı itibariyle de ilk olma özelliğini de taşımaktadır.

1.2. Haliç'in Tarihçesi

Alibeyköy ve Kağıthane derelerinin kesişimiyle oluşan Haliç, buzul çağı adı verilen dönemde sular altında kalmasıyla oluşmuştur. En iyi derin körfez örneklerinden biridir. Çevresi tarih boyunca yerleşim alanı olarak değerlendirilmiştir (Eyice, 2006).

Haliç, İstanbul Boğazı ile benzer bir jeolojik oluşum ve evrime sahiptir. Jeolojik yapıları, deniz seviyesi altında tektonik olayların da katkısıyla oluşan eski vadilere dayanmakta olduğu düşünülmektedir (Kalaycı, 2017).

Haliç'i kirlenmekten korumak için Fatih Sultan Mehmet özel bir ferman yayınlamıştır. Bu dönemde Haliç çevresinde kirlenmeye karşı hayvancılık ve ziraat çalışmalarına karşı tedbirler alınmıştır. Haliç çamurundan yapılan malzemeler (çanak, çömlek) vergiden muaf tutulmuştur (Karabaş, 2015).

1.3. Haliç'in Fiziksel Özellikleri

İstanbul Boğazı'nın güneybatısı ve Marmara Denizi'nin kuzeyinde bulunan Haliç yaklaşık 28°56' ve 28°59'D boylamları ile 41°01' ve 41°04'K enlemleri arasında yer almaktadır (Dursun, 2015; Kalaycı, 2017). Haliç boynuzuna benzetilmesinden ötürü Golden Horn (Altın Boynuz) olarak da isimlendirilir (Dursun, 2015). Haliç'in yüzey alanı 2.632.000 m² ve iki yakasındaki kıyı uzunluğu 7,5-8 km olup, genişliği 150- 1010 m arasında değişmektedir (Dorak, 2010; Kalaycı, 2017; Karakaş, 2011). Haliç'e, bölgede geniş besleme alanına sahip başlıca iki akarsu olan Alibeyköy ve Kâğıthane dereleri akmaktadır Öte yandan, yağışlı zamanlarda İplikthane Deresi, Dolapdere, Piripaşa Deresi gibi sel yataklarından Haliç'e önemli miktarda tatlı su girişi bulunmaktadır (Karakaş, 2011; Dorak, 2010).

Haliç'in iç kısımlarda en geniş yeri Kasımpaşa-Cibali arası 700 m olması ile beraber Sarayburnu-Tophane arası 1000 m'dir (Karakaş, 2011; Dorak, 2010). Haliç'in en derin yeri Galata Köprüsü ile Atatürk Köprüsü arasında 42 m olmakla birlikte boğaz yönüne doğru derinliği artmaktadır. İç kesimlere doğru derinlik 4 m'ye kadar inmektedir (Dorak, 2010).

1.4. Haliç'te Sıcaklık ve Tuzluluk Değişimleri

Haliç'in üst tabakası İstanbul Boğazı'nın üst tabakasının karakteristiğini gösterir. İç kesimlere doğru girildikçe aylık sıcaklık farklılıkları giderek azalır. Sıcaklık değişimleri mevsimsel değişimlerle paralellik gösterir. Güneyli rüzgarlar üst tabakanın homojenliğini bozar. Yoğun yağış alan aylarda Haliç'in tuzluluk oranı düşer. Marmara suyu kökenli olan alt tabakanın tuzluluk değeri 34 psu'nun altına inmez. Kuzeyli rüzgarlar sebebiyle tabakalar daha homojen bir yapıya sahiptir (Müftüoğlu, 2002).

1.5. Haliç'in Su Bütçesi

Haliç'in Galata Köprüsü'nden itibaren sahip olduğu su hacmi yaklaşık 33.000.000 m³'tür. Tablo 1'de on üç aylık akıntı ölçümleri sonucunda, Haliç'e giren ve Haliç'ten çıkan toplam su miktarları gösterilmiş olup; ortalama sirkülasyon debisi 450 m³/sn kabul edilirse; Haliç'te suyun 20 saat gibi kısa bir sürede yenilendiği anlaşılmaktadır (Müftüoğlu, 2002).

Tablo 1. Haliç'ten çıkan ve Haliç'e giren su debi ve ortalamaları (Müftüoğlu, 2002)'den alınmıştır.

Ay.Yıl		Hat1	Hat2	Hat3	Hat4
Mart.01	Giren(m ³ /sn)	332	621	496	779
	Çıkan(m ³ /sn)	734	460	806	485
Mayıs.01	Giren(m ³ /sn)	773	423	411	747
	Çıkan(m ³ /sn)	471	531	234	409
Haziran.01	Giren(m ³ /sn)	537	481	-	488
	Çıkan(m ³ /sn)	499	471	-	366
Tem.01	Giren(m ³ /sn)	299	421	411	675
	Çıkan(m ³ /sn)	249	309	329	443
Ağu.01	Giren(m ³ /sn)	354	453	262	374
	Çıkan(m ³ /sn)	578	297	295	296
Eyl.01	Giren(m ³ /sn)	408	501	327	437
	Çıkan(m ³ /sn)	308	295	305	294
Ekim.01	Giren(m ³ /sn)	407	522	318	406
	Çıkan(m ³ /sn)	319	347	201	310
Kasım.01	Giren(m ³ /sn)	401	604	592	502
	Çıkan(m ³ /sn)	460	461	403	719
Ara.01	Giren(m ³ /sn)	469	581	473	490
	Çıkan(m ³ /sn)	354	437	497	614
Oca.02	Giren(m ³ /sn)	397	351	319	543
	Çıkan(m ³ /sn)	329	285	271	180
Şub.02	Giren(m ³ /sn)	310	513	444	374
	Çıkan(m ³ /sn)	369	355	298	363
Mart.02	Giren(m ³ /sn)	580	470	754	741
	Çıkan(m ³ /sn)	409	390	581	621
Nis.02	Giren(m ³ /sn)	321	429	315	433
	Çıkan(m ³ /sn)	344	419	415	339
May.02	Giren(m ³ /sn)	421	372	520	499
	Çıkan(m ³ /sn)	318	444	286	399
Haz.02	Giren(m ³ /sn)	480	353	476	507
	Çıkan(m ³ /sn)	432	365	314	282
Toplam Giren Su Ortalaması			494,59		
"Toplam Çıkan Su Ortalaması			417,75		
Fark			76,84		
Farkın Giren Suyu Oranı			%15,53		

1.6. Haliç'in Hidrografik Özellikleri

Haliç, iki tabakalı hidrodinamik bir yapıya sahiptir. Haliç'in giriş kısmındaki su, İstanbul Boğazı suyunun özellikleriyle benzerlik göstermektedir. Haliç'te, İstanbul Boğazı ile etkileşim altında bulunan kısım içeriye doğru yaklaşık 3,5 km daha devam etmekte ve daha

sonra sığlaşıp derinlik 10 m'ye kadar inmektedir. Bu bölgeden itibaren yüksek askıda katı madde ve düşük oksijen içeren yüzey tabaka hâkimiyetini artırmaktadır. Haliç giriş kısmında rüzgâra bağlı olarak 15-25 m derinlikleri arasında değişen, ‰18-20 tuzluluğa sahip üst tabaka bulunmaktadır. Mevsimsel koşullara bağlı olarak, üst ve alt tabaka arasında kalan ara tabaka derinliği ve kalınlığı değişim göstermektedir (Dursun, 2015). Haliç alt tabakası ‰37-38 tuzluluğa ve 13-14 °C arasında değişen sıcaklığa sahip su kütesidir. Haliç suyunda üç farklı akıntı yönü tespit edilmiştir. Genel olarak güneydoğu yönüne akan bu su kütesi, rüzgâr durumuna göre yön değiştirmektedir. 17,1-28,4 m su derinliğindeki su kütesinin baskın akıntı yönü kuzeydoğu olduğu, 5-12 m derinliğindeki Karadeniz kökenli su akıntısı kuzeybatı ve 11,5 m derinliğindeki su akıntısının ise doğu yönüne doğru ilerlediği çalışmalarla tespit edilmiştir (Kalaycı, 2017).

1.7. Haliç'in Temizliği İçin Yapılan Çalışmalar

Yıllar içerisinde kirlenen Haliç'in temizliği için birçok proje hayata geçirilmiş olup, yapılan bu çalışmaların kalıcılığının sağlanması amaçlanmıştır.

1.7.1. Haliç çevresi boşaltma çalışmaları

5 Haziran 1981'de yapılan "Çevre Günü Sempozyumu" sonrasında Haliç'in temizliği ile ilgili ilk adım atılmıştır. Bu sempozyum sonrasında Haliç Üst Kurulu, Haliç Çalışma Grubunu oluşturmuştur. Başkanlığı İstanbul Valiliğine verilen ve İstanbul Belediye Başkanlığı, İSKİ Genel Müdürlüğü, Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul Üniversitesi gibi, on sekiz kuruluşun temsilcilerinden meydana gelen bir çalışma grubu oluşturulmuştur. Bu Kurul, Haliç çevresinde bulunan, fabrika ve küçük esnafra ait iş yerini kaldırmaya karar vermiştir. Haliç temizleme çalışması için Çerkezköy ve Tuzla'da altı yüz bin metre kare arsa istimlak edilmiştir. 1984 yılında Büyükşehirlerin Kuruluşu ve İSKİ Kanununun sağladığı imkânlarla, Haliç ve çevresindeki sanayi tesislerinin faaliyetleri durdurularak, 1985-1986 yıllarında başka yerlere nakledilmiştir. Bu çalışmaların başlangıcında, Haliç'ten toplam on dokuz batık gemi çıkarılmıştır. 696 fabrika ve 2020 küçük esnafa ait işyeri yıkılmıştır (Karakaş, 2011).

1.7.2. Haliç çevre koruma projesi

Dünyanın en büyük çevre koruma projelerinden biri olan "Haliç Çevre Koruma Projesi" Haliç ve çevresinin yeniden düzenlenmesi ve eski tarihi özelliklerinin geri kazandırılması için İSKİ ve İstanbul Büyükşehir Belediyesi tarafından başlatılmıştır. Haliç'te

yıllar boyunca gerekli tedbirler alınmadığı için, Valide Sultan köprüsü ile Eyüp Sultan Camii arasında su derinliği yer yer 0,5 m' nin altına düşmüştür. Bu kesimlerde çok sayıda adacıklar oluşmuştur. O yıllarda Haliç'te, özellikle Eyüp Sultan Cami ve memba tarafında çok keskin ve rahatsız edici koku oluşmaktaydı. Alibeyköy ve Kâğıthane derelerinin taban kotları düştüğü için yağmurlu havalarda su taşkınları oluşmaktaydı.

- Haliç'teki koku probleminin giderilmesi,
- Alibeyköy ve Kâğıthane derelerindeki akışın sağlıklı bir şekilde devam etmesi,
- Haliç'in rekreasyon amaçlı kullanılabilmesi,

için "Haliç Çevre Koruma Projesi" uygulamaya konulmuştur (Karakaş, 2011).

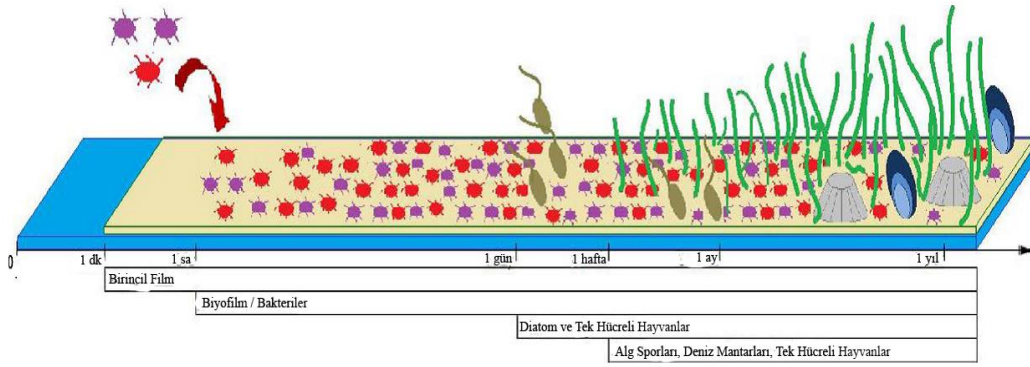
Haliç'in kurtarılabilmesi için öncelikli olarak iki önemli hamle yapılmıştır. İlk hamle, Haliç'e gelen atık suların önlenmesi ve bu atık suların arıtma tesislerine gönderilmesidir. İkinci hamle ise Haliç'te uzun zaman içinde birikmiş olan çamurun taranıp, uygun alanlara boşaltılmasıdır. Haliç'i iyileştirmek için hazırlanan bu proje 5 büyük aşamadan oluşmaktadır. Bu aşamalar, etüt ve proje, tarama, atık su kuşaklama kolektörleri ve tesislerinin inşası, çevre düzenlemesi, turizm ve rekreasyon vadisi olarak bölgenin tanzimi aşamalarından oluşmaktadır.

İstanbul Büyükşehir Belediyesi ve İSKİ, Haliç'i kurtarmak için "Haliç Çevre Koruma Projesi" kapsamında Kuzey ve Güney Haliç Projeleri'nin uygulamaya koymuştur. Bu proje kapsamında, Haliç'e boşaltılan tüm atık sular kontrol altına alınarak, arıtma tesisinde arıtmaları sağlanmıştır. Bununla birlikte uzun yıllar Haliç'e boşaltılan atık suların oluşturduğu çamurun taranması işlemi bu proje ile gerçekleştirilmiştir. Uzun zaman süren projeler sayesinde evsel ve endüstriyel atık suyun Haliç'e girişi önlenmiştir. Düzenli çamur taraması yapılarak Haliç bataklık olmaktan kurtarılmıştır (Karakaş, 2011).

1.8. Fouling Olayının Oluşumu

- Mikro fouling organizmalar sudaki doğal kökenli materyalin yüzeyine yerleşir. Bakteriler en az toleranslı ve en az duyarlı organizmalar olarak bunker arasında ilk sırayı alır. Bakteri popülasyonu artarak tüm yüzeyi örter.
- Diatome grubuna ait bazı türler ortama yerleşir. Bu iki mikroorganizma grubu "primer film" adı verilen sümüksü bir film tabakası salgılar. Bu organik yapıdaki tabaka daha sonra tutunacak türler için bir besin ortamı oluşturur. Bu tabakaya protozoa, rotifer ve nematod grupları yerleşir.

- Sümüksü tabaka ve diğer mikrofouling organizmaların katkısıyla zenginleşen besin tabakası makrofouling organizmaların larvaları için elverişli bir ortam sağlar.
- Larval yapının geçirdiği metaformozla kalker kabukla örtünen makrofouling organizmalar yüzeyi kaplar. Ortama yerleşen organizmalar arasında porifera, hydrozoa, bryozoan, bivalvia, polychaeta, cirripedia ve tunikat grupları vardır.
- Dahada zenginleşen ortama beslenme ve korunma amaçlı nemertini, polychaeta, amphipoda, isopoda, decapoda ve gastropod gruplarına ait seconder makrofouling organizmalar yerleşir (Selman, 1993).
- Fouling oluşumu zamana bağlı olarak gelişen bir süreçtir. Basit canlı türlerinden daha kompleks türlere doğru ilerleyen bu süreç Şekil 1’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1. Fouling oluşumu (Amara ve diğerleri (2018)’den alınmıştır).

1.8.1. Fouling olayı üzerine etkili olan başlıca faktörler

- Mevsimsel etkiler
- Deniz suyunun özellikleri
- Sıcaklık

Fouling olayı için en uygun sıcaklık 18°C – 30°C arasındır. Bu sebeple Marmara Denizi’nde tutunma etkinliği *Balanus* sp. larvaları için en fazla mayıs ayı sonu haziran ayı başı olarak gözlenmiştir. Bu mevsimde ortalama deniz suyu sıcaklığı 20°C dir

- Tuzluluk

Tuz oranı azaldıkça fouling organizmaların kabuklarında incelme gözlenmiştir.

- Çözünmüş Oksijen (ÇO)

Suda çözünmüş oksijen miktarı azaldıkça canlılıkta giderek yok olmaktadır. ÇO oranının artması ise metal yüzeylerde pas ve korozyonu arttırmaktadır.

- Işık

Fotosentetik aktivitesi olan fitoplankton ve floral yapıda pozitif fototaksi gözlenirken, mikro fouling organizma ve larval safhadaki fouling organizmalar negatif fototaksi gözlenmiştir.

- pH

- Su hareketleri

Fazla akıntılı olan sularda larva tutunması zorlaşırken, akıntının az olduğu liman içlerinde yoğun tutunma oluşmaktadır. Buna karşın durgun suda tutunma oldukça az gözlenmiştir.

- Organik ve inorganik atıkların oluşturduğu pollusyon

Organik atıklardan meydana gelen pollusyon besi rolü oynadığı için fouling popülasyonunda artışa sebep olmaktadır. Yağ ve petrol atıklarının olduğu tersane ve limanlarda ise fouling gelişimin engellendiği görülmüştür.

- Tutunma yüzeyinin özellikleri

Tutunma yüzeyi ne kadar doğalsa, fouling etkisi o kadar artmaktadır. Fouling canlılar sebebiyle tutunma noktalarında artan ÇO konsantrasyonu ve metabolizma artıklarının hidrojen sülfid ve asit ortamı meydana getirmesiyle metalik aşınmanın hızlandığı saptanmıştır (Selman, 1993).

1.8.2. Fouling olayının yararlı yönleri

- Özel yöntemlerle yetiştirilen midye ve istiridyeler gerek besin amaçlı olarak yada inci yetiştiriciliğinde kullanılır. *Mytilus* sp., *Ostrea* sp. gibi ekonomik değeri olan organizmalar Marmara ve Karadeniz’ de gözlenir.

- Primer fouling organizmalar besin zincirinin önemli bir halkasını oluşturur ve sekonder fouling organizmalar için besin ve mekan kaynağıdır.

- Batık gemiler yada su içindeki metal yapılarda oluşan fouling, balıklar için besin kaynağı oluşturur.

- Batıkların yaşının belirlenmesinde önemli bir bilgi kaynağıdır. Fouling tabakaları ölçülerek bu bilgiye ulaşılabilir (Selman, 1993).

1.8.3. Fouling organizmaların duyarlılık grupları ve faktörleri

Primer fouling organizmaların zehirli bir bileşik olan bakır okside karşı gösterdikleri direnç baz alınarak belirlenmiş olan tutunma toleransları Tablo 2’de gösterilmiştir.

Tablo 2. Organizmaların dayanıklılık ve duyarlılık faktörleri (Selman, 1993).

Grubu	Organizma	Dayanıklılık	Duyarlılık Faktörü
A GRUBU	Bakteri, Diatome ve Ulahrix	Çok Dayanıklı yada Az Duyarlı	0
B GRUBU	<i>Enteromorpha tubularia</i>	Dayanıklı	2
C GRUBU	Ectocarpus ve Balanus Türleri	Orta Dayanıklı	3
D GRUBU	Obelia ve <i>Bougain villia</i>	Az Dayanıklı	4
E GRUBU	Pometoceros, Serpula, Mytilus, Hydroides, Lebralia, Jassia, Membranipora, Schnizeporella, Didemnum ve Tunikat Türleri	Çok Dayanaksız yada Çok Duyarlı	5

1.8.4. Fouling şiddeti ve antifouling etki faktörü

Tablo 3’te istasyonun fouling özelliğine göre boyasız plakada fouling organizma gruplarının fouling şiddeti derecelendirmeleri gösterilmiştir. Bu tablodan yararlanılarak, plakalarda tutunan primer fouling organizmaların birey adetleri ya da, yüzey kaplama oranları, nötral ve antifouling boyalı plakaların organizmalara karşı etkinlik faktörünün hesaplanmasında rol oynar (Selman, 1993). Antifouling etki faktörü aşağıdaki denklem ile hesaplanarak; elde edilen sonuç üçten büyük olursa nötral plaka, fouling’e karşı etkinliğini kaybetmiş olur (Selman, 1993).

Antifouling etki faktörü:

$$AF_f = \frac{F_r \times S_f}{2} \quad (1.1)$$

F_r : Organizmaların fouling şiddet derecesi

S_f : Organizmaların duyarlılık faktörü

Tablo 3. Fouling şiddetinin değerlendirilmesi (Selman, 1993).

Fouling Şiddeti	Fouling Şiddetinin İfadesi	Birey Adeti ya da Yüzey Kaplama
0	Eser	12'den az
1	Seyrek	13-25
2	Orta	26-50
3	Şiddetli	51-100
4	Çok Şiddetli	100'den fazla

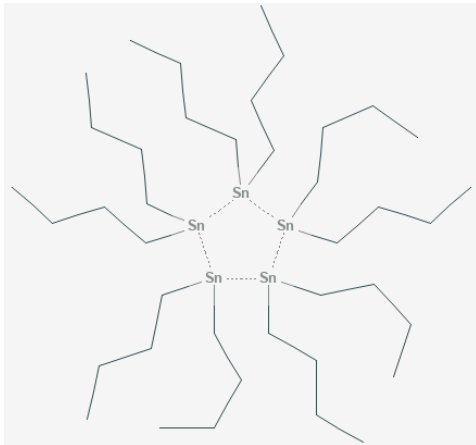
1.9. Antifouling Maddeler ve Çeşitleri

Antifouling maddeler özellikle gemilerde foulingin olumsuz etkilerini önlemek için su içerisinde kalan yüzeylerde kullanılır (Kırlı, 2005).

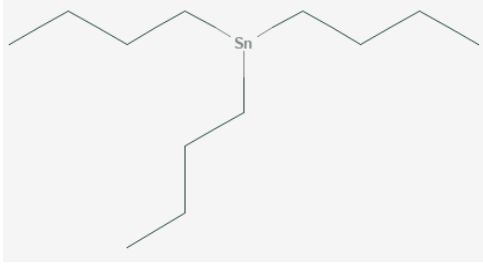
Endüstride kullanılan organokalay bileşiklerine örnek olan, Monobutikalay Şekil 2'de, Dibutikalay Şekil 3'te, Tributikalay Şekil 4'te, Monofenikalay Şekil 5'te, Difenikalay Şekil 6'da, Trifenikalay Şekil 7'de gösterilmiştir.



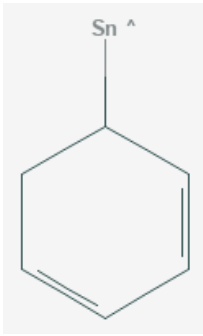
Şekil 2. Monobutikalay (NIH (2020a)' den alınmıştır).



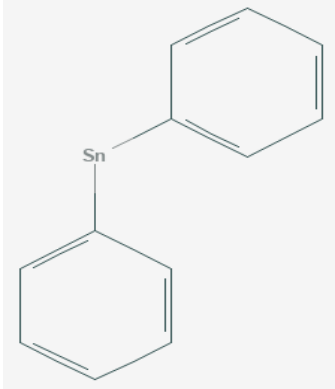
Şekil 3. Dibutikalay (NIH (2020b)' den alınmıştır).



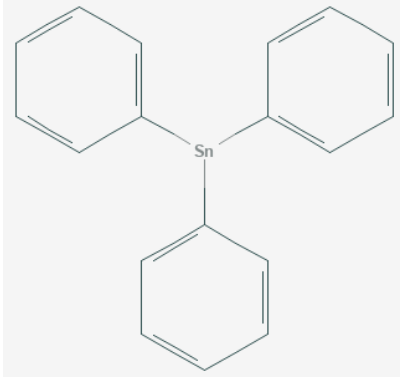
Şekil 4. Tributilkalay (NIH (2020c)' den alınmıştır).



Şekil 5. Monofenilkalay (NIH (2020ç)' den alınmıştır).

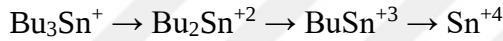


Şekil 6. Difenilkalay (NIH (2020d)' den alınmıştır).



Şekil 7. Trifenilkalay (NIH (2020e)’ den alınmıştır).

Organokalay bileşiklerinin çoğunun sudaki çözünürlükleri düşüktür. TBT-Cl nin sudaki çözünürlüğü 5-50 ppm, DBT-Cl nin sudaki çözünürlüğü 92 ppm’ dir. Su ortamında nötral iyon çiftleri, kompleksler ve katyonlar olarak bulunabilirler. Su ortamında organokalay bileşiklerinin degradasyonu biyotik ve abiyotik yolla olur. Dealkilasyon ve dearilasyon sonrasında inorganik kalay ortaya çıkar.



Organokalay bileşiklerinin degradasyonları fotoliz ve hidroliz sonucu gerçekleşir (Kırlı, 2005).

1.9.1 Tributylkalay (TBT)

Anti-fouling maddeler içerisinde en çok kullanılan organokalay bileşiği türü TBT’ dir. 60 aya yakın etki süresi vardır. Yarılanma ömrü çok uzun olduğu için organizmalar ve sedimentlerde birikme yapar. TBT nin biyotik degradasyonu 6 günden birkaç haftaya kadar uzayabilir. Anaerobik sedimentte bu 12 yıla kadar çıkabilir. Deniz organizmalarında, suya oranla 1000 kat daha fazla TBT bulunabilir. Çok düşük konsantrasyonlarda bile yüksek toksik etkiye sahiptir. Besin zincirinde insana kadar ulaşabilirler. Kabuklu organizmaların kabuklarında deformasyon ve kalınlaşmalara sebep olur. Gastropodlar (karından bacaklılar) ve bilvalveler (çift kabuklular) TBT’ ye en duyarlı organizmalardır. Biyolojik indikatörleri salyangoz türleridir. Balıklar ve deniz memelilerinin immune sistemlerinin bozulmasına yol açar. Cinsiyet farklılaşmalarına sebep olur. Mikroalglerin fotosentetik pigmentlerini etkiler. Ortamdaki TBT miktarı 1 ng/l olduğu zaman hormonal etkiler gözlenmektedir. Balıklarda en fazla karaciğerde birikme yapar.

TBT sudaki partiküler maddelere dolayısıyla sedimente bağlanmaya eğilimlidir. Toprak ve su ortamında genellikle fazla miktarlarda organik karbon bulunur. Böylelikle topraktaki ve sedimentteki organik karbon içeriği TBT nin alıkonma kapasitesini etkiler.

Deniz suyunda pH>8 olduğundan TBT ve TPT de disosiyasyon düşüktür ve sucul organizmaların doku ve organlarında birikme eğilimi gösterirler.

TBT' nin sudan aerosol olarak geçmesi mümkündür. Su ortamında oluşan köpüklerin patlaması ile fiziksel transfer oluşur. Bu durum liman, sahil ve sığ kanallarda ön plana çıkar. Kıyı kesimindeki atmosfer organokalay bileşiklerinin analizinde kullanılabilir (Kırlı, 2005).

1.9.2. Antifouling alternatifleri

Antifouling alternatiflerinin en fazla bilinen örnekleri irgarol 1051, diklofluanid, klorothalonil, ziram, diuron, zineb ve TCMTB olarak sıralanabilir.

1.9.2.1 Irgarol 1051

Irgarol 1051, 6 pozisyonunda bir N-tert-butil, N'-siklopropil ve bir metilsülfanil grubu taşıyan 1,3,5-triazin-2,4-diamin olan bir diamino-1,3,5-triazindir. Antifouling, biyosit, ksenobiyotik ve çevresel kirleticisi olarak rol oynar. Bir aril sülfür, bir siklopropan üyesi ve bir diamino-1,3,5-triazindir. 1,3,5-triazin-2,4-diamin ve 1,3,5-triazin hidritinden türetilir.

Irgarol 1051 çevreye salınırsa, hidroksil radikalleri ile reaksiyona girerek havada parçalanır. Sonunda toprağa düşen parçacıkların içinde veya üzerinde olacaktır. Toprak veya su yüzeylerinden havaya uçmaz. Toprakta orta derecede hareket etmesi beklenir. Toprak ve su yüzeylerinde güneş ışığı ile parçalanır. Mikroorganizmalar tarafından parçalanır. Balıklarda birikmesi mümkündür.

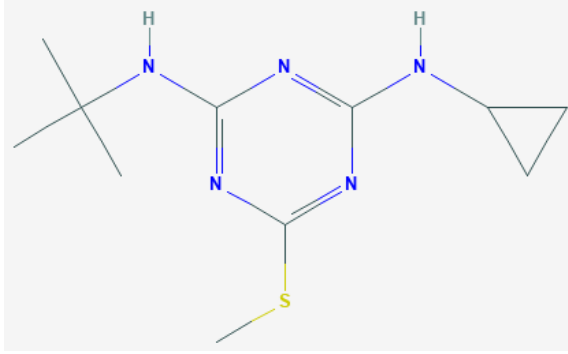
Irgarol 1051'e tekrar tekrar cilt maruziyetini takiben laboratuvar hayvanlarında alerjik cilt reaksiyonları bildirilmiştir. Tekrarlanan orta oral dozlar sonrasında laboratuvar hayvanlarında anemi, azaltılmış vücut ağırlığı ve böbrek ve dişi üreme organlarına zarar bildirilmiştir. Gebelik öncesinde ve sırasında Irgarol 1051'e maruz kalan laboratuvar hayvanlarında infertilite kanıtı gözlenmemiştir. Hamilelik öncesinde ve / veya gebelik sırasında maruz kalan laboratuvar hayvanlarında anneleri de hasta eden kürtaç, gecikmiş kemik gelişimi, değişen yavru davranışı ve yavruların vücut ağırlığında azalma gözlenmiştir. Tablo 4'te Irgarol hakkında genel bilgiler ve Tablo 5'te ürünün kimyasal satıcı ve piyasa adları verilmiş olup; Şekil 8'de Irgarol 1051'in molekül yapısı gösterilmiştir (NIH, 2020f).

Tablo 4. Irgarol 1051 hakkında genel bilgiler (NIH (2020f)' den alınmıştır).

Molekül Formülü	C ₁₁ H ₁₉ N ₅ S
Sinonimleri	Cybutryne 28159-98-0 Irgarol 1051 Irgarol 2-(tert-Butylamino)-4-(cyclopropylamino)-6-(methylthio)-s-triazine
Molekül Ağırlığı	253,37g/mol
IUPAC Adı	2-N-tert-butyl-4-N-cyclopropyl-6-methylsulfanyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine
Renk / Form	Sudan Kristaller
Erime Noktası	128-133 °C
Çözünürlük	Suda, 7 mg/L 0,3 mol / L tuzlulukta 9,0 ppm 0,6 mol / L tuzlulukta 1.8 ppm
Buhar Basıncı	6,6x10 ⁻⁷ mm Hg

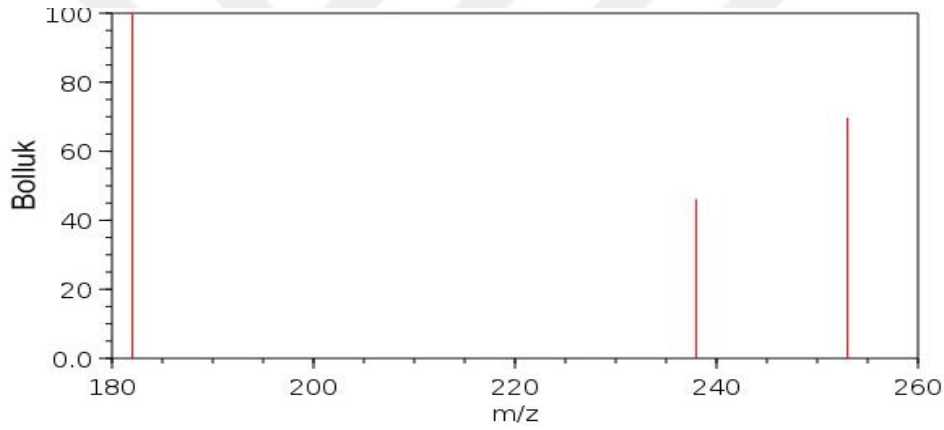
Tablo 5. Irgarol 1051 kimyasal satıcı ve ürün piyasa adları (NIH (2020f)' den alınmıştır).

King Scientific	KS-000015TU
Alfa Chemistry	28159-98-0
Sigma-Aldrich	46105_SIGMA
Tractus	TC-171577
Achemica	ACMC-20aoma
eNovation Chemicals	K49006
MuseChem	R006888
OChem	17619
AA BLOCKS	AA003F1W
Alichem	490002232
Finetech Industry Limited	FT-0670416
Angel Pharmatech Ltd.	AG193220
LabNetwork, a WuXi AppTec Company	LN01293628
LGC Standards	DRE-C14374000
Ambinter	Amb17616168
Debye Scientific Co., Ltd	DB-029303
TCI (Tokyo Chemical Industry)	I0842



Şekil 8. Irgarol 1051 (NIH (2020f)’ den alınmıştır).

Irgarol 1051’in GC/MS kütle spektrumu Şekil 9’da verilmiş olup, m/z en yüksek değerleri sırasıyla 182, 253, 238’dir.



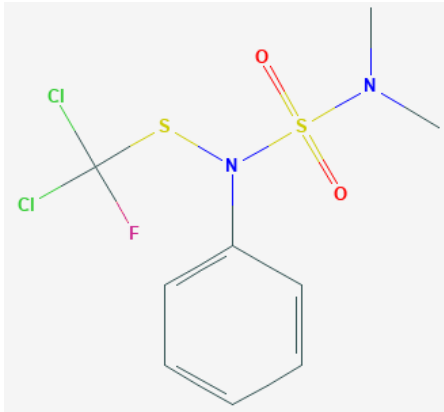
Şekil 9. Irgarol 1051 GC/MS kütle spektrumu (NIH (2020f)’ den alınmıştır).

1.9.2.2. Diklofluanid

Diklofluanid, içinde azotlardan birine bağlı hidrojenlerin metil gruplarıyla değiştirildiği sülfamid olan sülfamid sınıfının bir üyesidir. 1965 yılında tanıtılan ve meyve ve sebzelerin yanı sıra ahşap koruyucuların yetiştirilmesinde kullanılan bir mantar ilacıdır. Avrupa Birliği’nde kullanım için onaylanmamıştır. Akarisit ve antifungal agrokimyasal olarak rol oynar. Sülfamidlerin, organoflorin bileşiğinin, organoklorin bileşiğinin ve fenilsülfamid fungisidinin bir üyesidir. Sülfamiddan türetilir.

Diklofluanid orta derece toksit olarak belirtilmiştir. 70 kg lık bir insan için olası oral ölümcül doz 0,5-5 g/kg arasındadır.

Diklofluanid bir akarisit ve fungusit olarak kullanılırsa, çevreye doğrudan salınmasına neden olabilir. Atmosfere salındığında, diklofluanid, 25°C'de 1.57×10^{-7} mm Hg ölçülen buhar basıncına dayanarak, ortam atmosferindeki hem buhar hem de partikül fazlarında bulunacaktır. Buhar fazlı diklofluanid, yaklaşık 1 günlük yarılanma ömrüne sahip fotokimyasal olarak üretilen hidroksil radikalleri ile reaksiyona sokularak atmosferde bozunur. Partikül fazlı diklofluanid ıslak ve kuru biriktirme yoluyla havadan fiziksel olarak uzaklaştırılabilir. Kuru ve nemli toprak yüzeylerinden buharlaşma önemli olmamalıdır. Sınırlı verilere dayanarak, bu bileşiğin hem toprakta hem de suda biyolojik olarak parçalanması beklenmektedir. Diklofluanid alkali topraklarda ve suda bozunabilir; bu bileşiğin alkalın çözeltisi içinde bu reaksiyonun bir ürünü olarak N',N'-dimetil-N-fenilsülfamid veren bozunması gösterilmiştir. Diklofluanid, sudaki tortu veya partikül maddeye adsorbe olabilir. Suda yaşayan organizmalarda ılımlı biyokonsantrasyon tahmini 70 BCF değerine dayanarak meydana gelebilir. Genel popülasyon kontamine gıdaların yutulması yoluyla diklofluanide maruz kalabilir (NIH, 2020g). Şekil 10'da Diklofluanid'in molekül yapısı gösterilmiş olup, Tablo 6'da Diklofluanid hakkında genel bilgiler ve Tablo 7'de ürünün kimyasal satıcı ve piyasa adları verilmiştir (NIH, 2020g).



Şekil 10. Diklofluanid (NIH (2020g)' den alınmıştır).

Tablo 6. Diklofluanid hakkında genel bilgiler (NIH (2020g)' den alınmıştır).

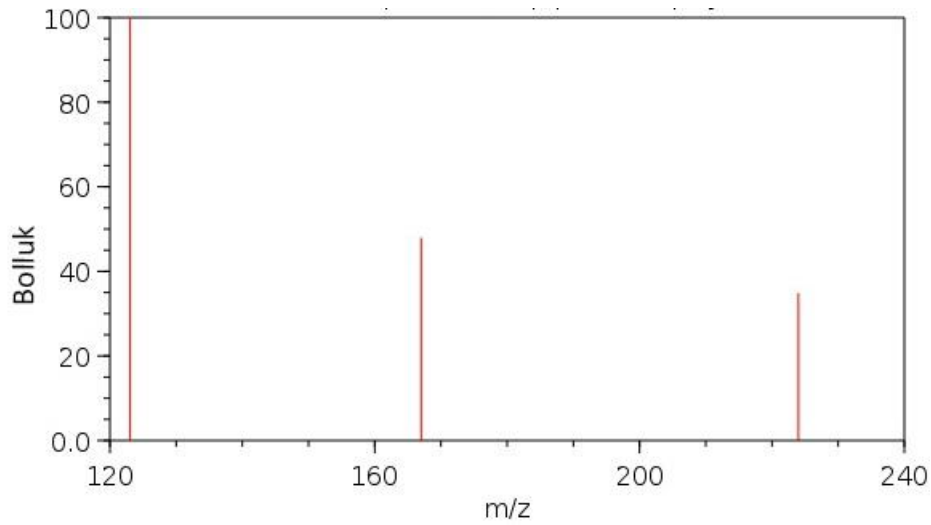
Molekül Formülü	C ₉ H ₁₁ Cl ₂ FN ₂ O ₂ S ₂
Sinonimleri	1085-98-9

	Diklofluanide Elvaron Euparen
Molekül Ağırlığı	333.2 g/mol
IUPAC Adı	<i>N</i> -[dichloro(fluoro)methyl]sulfanyl- <i>N</i> -(dimethylsulfamoyl)aniline
Renk / Form	Beyaz Toz
Erime Noktası	106.0 °C
Çözünürlük	Su'da 1.3 mg/l (20 °C) Diklorometan'da >200 (g/l, 20 °C) Toluen'de 145 (g/l, 20 °C) Xylene'de 70 (g/l, 20 °C) Metanol'de 15 (g/l, 20 °C) İzopropanol'de 10.6 (g/l, 20 °C) Hekzan'da 2.6 (g/l, 20 °C)
Buhar Basıncı	1.57x10 ⁻⁷ mm Hg, 25 °C

Tablo 7. Diklofluanid kimyasal satıcı ve ürün piyasa adları (NIH (2020g)' den alınmıştır).

BioChemPartner	BCP28604
Key Organics/BIONET	AS-35177
LGC Standards	DRE-C12300000
Sigma-Aldrich	45433_SIAL
MuseChem	M069115
Parchem	37737
3B Scientific (Wuhan) Corp	3B2-6043
Acorn PharmaTech Product List	ACN-037999
Debye Scientific Co., Ltd	DB-040835
AKos Consulting & Solutions	AKOS015888203
MolPort	MolPort-003-933-368
Yuhao Chemical	JZ4415
ABCR GmbH	AB457826
ZINC	ZINC1755316
Finetech Industry Limited	FT-0603081
AHH Chemical co.,ltd	MT-49979
Aurora Fine Chemicals LLC	A17.890.249

Diklofluanid'in GC/MS kütle spektrumu Şekil 11'de verilmiş olup, m/z en yüksek değerleri sırasıyla 123, 167 ve 224'tür.



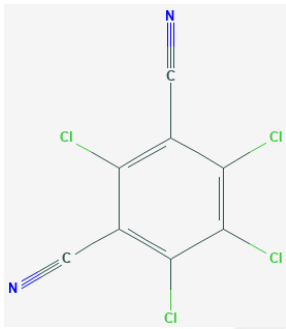
Şekil 11. Diklofluanid GC/MS kütle spektrumu (NIH (2020g)' den alınmıştır).

1.9.2.3. Klorothalonil

Klorothalonil kokusuz, renksiz veya beyaz kristalimsi bir katıdır. Suda çok az çözünür. Klorothalonil geniş spektrumlu bir pestisit olarak kullanılır. Sebze, tarla ve süs bitkilerini mantar hastalıklarından korumak için kullanılır. Ayrıca ahşabı korumak için, boyalarda ve yapıştırıcılarda koruyucu olarak ve küf ve küflerden korumak için kullanılır. Bakterisit, mikrobisit, algaecide ve insektisit olarak kullanılabilir. Klorothalonil kullanan çiftliklerde çalışan kişiler en yüksek maruz kalma riskine sahip olacaktır. Genel popülasyon için maruziyet esas olarak kalıntı pestisit içeren ürünlerden elde edilen ürünlerle meydana gelir. Ortam havasını solumaktan da etkilenebilir. Kullanıldığı yerlerde ekin tarlalarının yakınında yaşayan insanların maruz kalma olasılığı daha yüksektir. Klorothalonil, böcek ilacı olarak kullanıldıktan sonra havada, suda ve toprakta bulunabilir. Havada bozulabilir. Toprak veya su yüzeylerinden buharlaşmaz. Toprakta veya suda kalan klorothalonil, bakteri veya diğer mikroorganizmalar tarafından parçalanabilir. Klorothalonilin sudaki organizmalarda birikmesi beklenir. Çiftçiler, ağaç işçileri ve ressamalarda klorothalonil içeren ürünler kullanan cilt döküntüleri bildirilmiştir. Göz tahrişi, burun ve boğaz ağrısı, yanma ve ağrı ile birlikte klorothalonil işleyen bir tesiste çalışanlar tarafından bildirilmiştir. ABD EPA Önleme, Pestisitler ve Zehirli Maddeler Ofisi, bebeklerin ve çocukların klorothalonilin toksisitesine yetişkinlerden daha duyarlı olmaları gerektiği sonucuna varmıştır. Bu belirleme, ağızdan klorothalonil verilen gebe sıçanlarda sadece bazı gebe sıçanların ölmesine neden olan

yüksek dozlarda kürtaj veya doğum kusurlarına dair kanıtlara dayanmaktadır. Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC), klorothalonilin "muhtemelen insanlar için kanserojen" olduğunu ve ABD EPA'sı, klorothalonilin "insanlar için muhtemelen kanserojen" olduğunu belirlemiştir (NIH, 2020ğ).

Klorothalonil'in molekül yapısı Şekil 12'de gösterilmiş olup, Tablo 8'de Klorothalonil hakkında genel bilgiler ve Tablo 9'da ürünün kimyasal satıcı ve piyasa adları verilmiştir.



Şekil 12. Klorothalonil (NIH (2020ğ)' den alınmıştır).

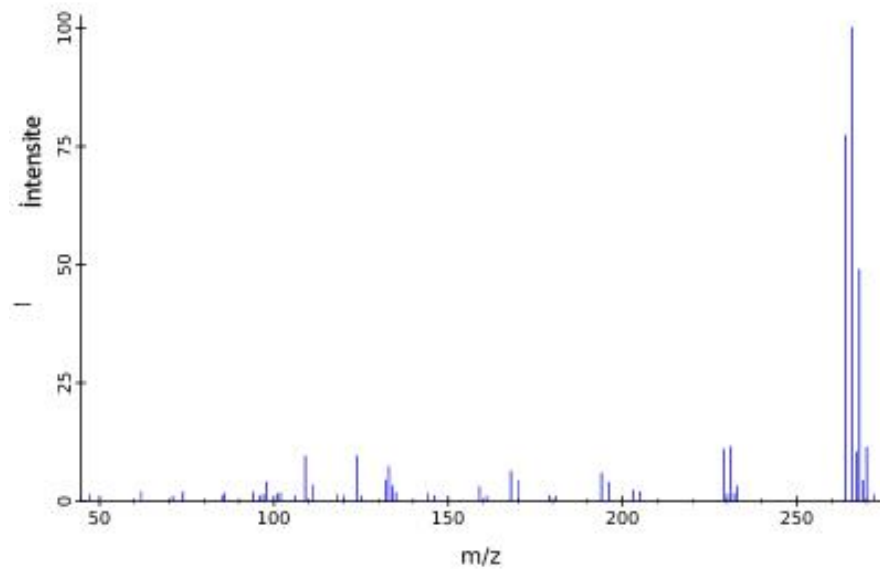
Tablo 8. Klorothalonil hakkında genel bilgiler (NIH (2020ğ)' den alınmıştır).

Molekül Formülü	C ₈ Cl ₄ N ₂
Sinonimleri	Tetrachloroisophthalonitrile 1897-45-6 Daconil Bravo
Molekül Ağırlığı	265.9 g/mol
IUPAC Adı	2,4,5,6-tetrachlorobenzene-1,3-dicarbonitrile
Renk / Form	Renksiz Kristaller
Erime Noktası	482 to 484 °F
Çözünürlük	Su'da 0.81 mg/L, 25 °C Aseton'da 20.9 (g/L, 25 °C) 1,2-dichloroethane'da 22.4 (g/L, 25 °C) Etil asetat'da 13.8 (g/L, 25 °C) n- heptan'da 0.2 (g/L, 25 °C) metanol'de 1.7 (g/L, 25 °C) xylene'de 74.4 (g/L, 25 °C)
Buhar Basıncı	5.7x10 ⁻⁷ mm Hg, 25 °C

Tablo 9. Klorothalonil kimyasal satıcı ve ürün piyasa adları (NIH (2020ğ)' den alınmıştır).

Hairui Chemical	HR132342
TCI (Tokyo Chemical Industry)	T0895
AHH Chemical co.,ltd	MT-49189
Sigma-Aldrich	36791_SIAL
Angene Chemical	AGN-PC-0JKCKN
AA BLOCKS	AA003ORU
OChem	388
ChemTik	CTK8B1087
MuseChem	R054581
Enamine	EN300-42790
Boc Sciences	1897-45-6
MolPort	MolPort-003-931-110
AK Scientific, Inc. (AKSCI)	O177
Achemica	ACMC-209esy
Acadechem	ACDS-035389
ZINC	ZINC900730
3B Scientific (Wuhan) Corp	3B2-1915

Klorothalonil'in GC/MS kütle spektrumu Şekil 11'de verilmiş olup, m/z en yüksek değerleri sırasıyla 266, 264 ve 268'dir.

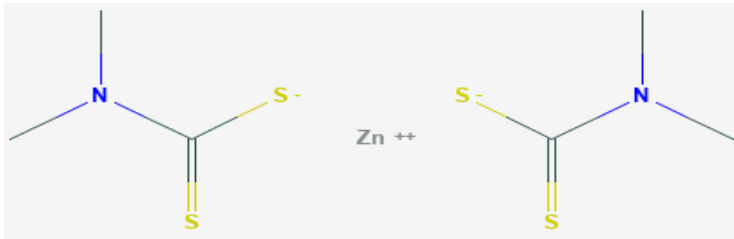


Şekil 13. Klorothalonil GC/MS kütle spektrumu (NIH (2020ğ)' den alınmıştır).

1.9.2.4. Ziram

Ziram'ın su arıtma, kağıt boyutlandırma ve yapıştırıcılarda kauçuk hızlandırıcı ve biyosit olarak üretimi ve kullanımı, çeşitli atık akışları yoluyla çevreye salınmasına neden olabilir; tarımsal bir mantar ilacı olarak kullanılması, çevreye doğrudan salınmasına neden olacaktır. Havaya bırakılırsa, 0° C'de $7,5 \times 10^{-9}$ mm Hg buhar basıncı, ziramın sadece ortam atmosferindeki partikül fazında mevcut olacağını gösterir. Partikül faz ziramı ıslak ve kuru biriktirme ile atmosferden uzaklaştırılacaktır. Toprağa salındığında, ziramın 0,33 ila 0,62 arasında değişen Rf değerlerine dayanarak toprakta hafif ila orta derecede hareketliliğe sahip olması beklenir. Asidik koşullar altında dimetilditiokarbamatlar, karbon disülfür ve dimetilamin oluşturmak üzere kolayca ayrışır. Toprak ortamlarında biyodegradasyon, bileşik toprakta biyolojik olarak parçalanarak dimetilditiyokarbamat iyonları oluşturmak üzere iyonlaştıkça meydana gelebilir; 49 gün sonra 68-79 'luk bir CO₂ evrimi bildirilmiştir. Ziram, özellikle gram pozitif organizmalar için, birçok durumda biyolojik bozunmayı engelleyecek antibakteriyel özelliklere sahiptir. Suyu salınırsa, ziramın 0,3 ila 0,62 arasında değişen Rf değerlerine dayanarak asılı katılara ve tortulara adsorbe olması beklenir, zemine dayanma faktörleri toprak sütun çalışmaları kullanılarak elde edilir. Henry Yasası sabitine göre su yüzeylerinden buharlaşma beklenmemektedir. 5-90 BCF aralığı, sucul organizmalarda biyokonsantrasyonun düşük ila orta derecede olduğunu gösterir. Ziram, 2 ila 18 günlük suda yarılanma ömürleri ile ortamda hidrolize uğrar. Ziram'a mesleki maruziyet, ziramın üretildiği veya kullanıldığı işyerlerinde bu bileşikle inhalasyon ve dermal temas yoluyla ortaya çıkabilir (NIH, 2020h).

Ziram'ın molekül yapısı Şekil 14'de gösterilmiş olup, Tablo 10'da Ziram hakkında genel bilgiler ve Tablo 11'de ürünün kimyasal satıcı ve piyasa adları verilmiştir.



Şekil 14. Ziram (NIH (2020h)' den alınmıştır).

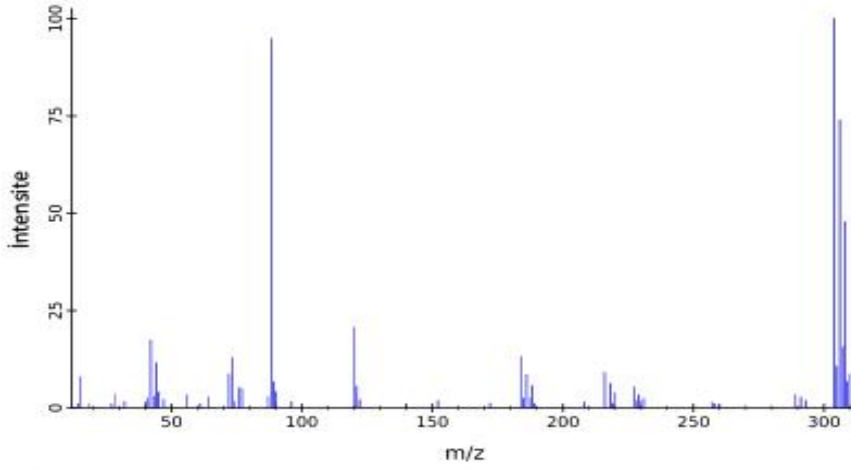
Tablo 10. Ziram hakkında genel bilgiler (NIH (2020h)' den alınmıştır).

Molekül Formülü	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Zn
Sinonimleri	Zinc dimethyldithiocarbamate 137-30-4 Carbazinc Fuclasin
Molekül Ağırlığı	305,8 g/mol
IUPAC Adı	N,N-dimethylcarbamoedithioate
Renk / Form	Kokusuz beyaz toz
Erime Noktası	246 °C
Çözünürlük	Su'da 65 mg/l, 25 °C Alkol'de 0,2 g/100 ml, 25 °C Aseton'da 0,5 g/100 ml, 25 °C Benzen'de 0,5 g/100 ml, 25 °C Karbon Tetra Klorür'de 0,2 g/100 ml, 25 °C Ether'de 0,2 g/100 ml, 25 °C
Buhar Basıncı	7,5x10 ⁻⁹ mm Hg, 0 °C
Oktanöl/Su Ayrılma Katsayısı	log Kow = 1,23 , 20 °C

Tablo 11. Ziram kimyasal satıcı ve ürün piyasa adları (NIH (2020h)' den alınmıştır).

MuseChem	R017637
Anward	ANW-20230
King Scientific	KS-00000Z7Y
AKos Consulting & Solutions	AKOS015907829
VWR, Part of Avantor	BT223595-1KG
Achemica	ACMC-209cbc
Tractus	TR-004973
AHH Chemical co.,ltd	MT-10644
Angene Chemical	AGN-PC-0PLCNE
Achemtek	0104-008803
VladaChem	VL145103
TCI (Tokyo Chemical Industry)	D0717
Parchem	35784
Debye Scientific Co., Ltd	DB-042386
ChemTik	CTK4C0723
Ambinter	Amb22486651
381982132	AA003O4G

Ziram'ın GC/MS kütle spektrumu Şekil 15'de verilmiş olup, m/z en yüksek değerleri sırasıyla 88,44 ve 305'tir.



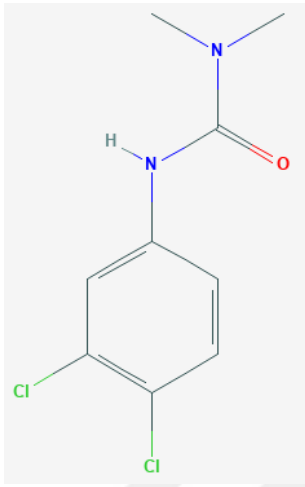
Şekil 15. Ziram GC/MS kütle spektrumu (NIH (2020h)' den alınmıştır).

1.9.2.5. Diuron

Diuron renksiz kristalimsi bir katıdır. Kokusuzdur. Suda orta derecede çözünür. Diuron önemli bir ticari kimyasaldır. Geniş yapraklı yabancı otları, otları ve yosunları kontrol etmek için bir herbisit olarak kullanılır. Bir tüketici ürününde balık tankı alglerini kontrol etmek için bulunur. Diuron üreten veya kullanan çalışanlar sislerde nefes alabilir veya cilt ile doğrudan temas edebilir. Genel popülasyon, uygulama bölgelerinin yakınındaki havadaki diuron partikülleri veya diuron içeren ürünlerle cilt teması ile maruz kalabilir. Havaya salınan diuron, sonunda yere düşen parçacıkların içinde veya üzerinde olacaktır. Güneş ışığı ile parçalanabilir. Toprak veya su yüzeylerinden havaya uçmaz. Toprakta orta derecede hareket etmesi beklenir. Sudaki mikroorganizmalar tarafından parçalanabilir, ancak toprakta oldukça kararlı görünmektedir. Balıklarda birikmesi beklenmez. Diuron, insanlarda cildi, gözleri ve boğazı tahriş edebilir. Kan, herhangi bir yoldan tekrarlanan düşük doz maruziyetini takiben laboratuvar hayvanlarında toksisitenin birincil hedefidir. Etkiler arasında kırmızı kan hücrelerine verilen hasar, anemi ve değişiklikler ve kan hücresi üretimi ile sonuçlanır. Fazla oral dozlara maruz kalan laboratuvar hayvanlarında vücut ağırlığında azalma ve böbrek ve mesanede hasar da gözlemlenmiştir. Hamilelik öncesinde ve / veya sırasında diurona maruz kalan laboratuvar hayvanlarında infertilite, kürtaj veya ciddi doğum kusurları kanıtı gözlenmemiştir. Bununla birlikte, bazı yavrular vücut ağırlığını azaltmış ve anneleri hasta yapan yüksek dozlarda gecikmiş veya anormal kemik gelişimine sahiptir. Bazı laboratuvar

hayvanlarında yaşam boyu oral diuron maruziyetinin ardından mesane, böbrek ve meme tümörlerinde artış olduğu bildirilmiştir. ABD Pestisit Programları Çevre Koruma Dairesi, diuronu laboratuvar hayvanlarındaki tümörlere dayanan "bilinen / olası" bir insan kanserojen olarak sınıflandırmıştır (NIH, 2020i).

Diuron'un molekül yapısı Şekil 16'da gösterilmiş olup, Tablo 12'de Diuron hakkında genel bilgiler ve Tablo 13'de ürünün kimyasal satıcı ve piyasa adları verilmiştir.



Şekil 16. Diuron (NIH (2020i)' den alınmıştır).

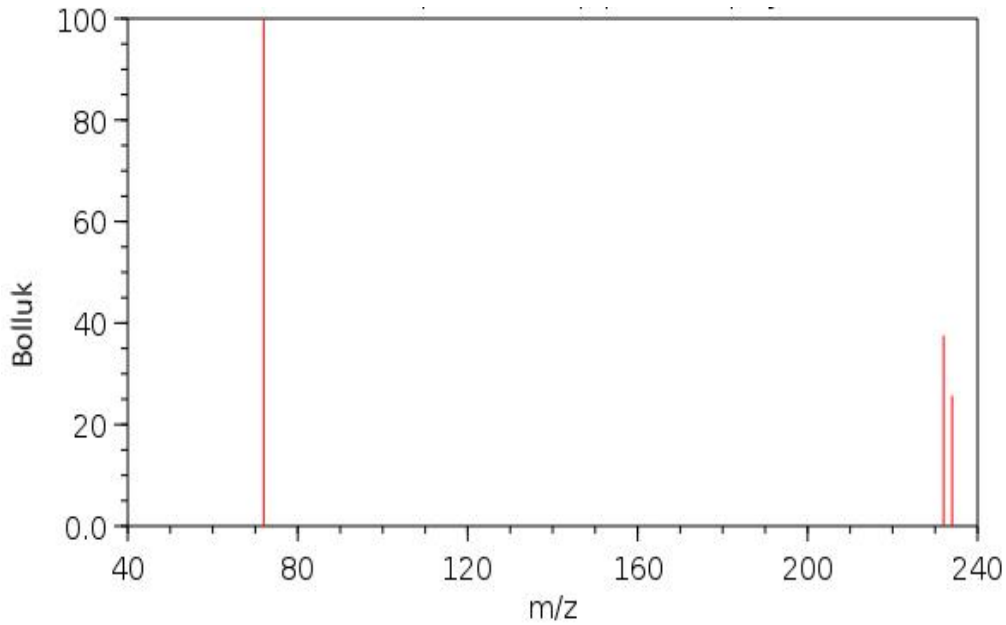
Tablo 12. Diuron hakkında genel bilgiler (NIH (2020i)' den alınmıştır).

Molekül Formülü	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O
Sinonimleri	3-(3,4-Dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea 330-54-1 DCMU Duran
Molekül Ağırlığı	233,09 g/mol
IUPAC Adı	3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea
Renk / Form	Kokusuz beyaz kristal katı
Erime Noktası	158-159 °C
Çözünürlük	Suda 37.4 mg/L, 25 °C Asetonda 53 g/kg, 27 °C Butil Stirat 1,4 g/kg, 27 °C Benzende 1,2 g/kg, 27 °C
Buhar Basıncı	8,25x10 ⁻⁹ mm Hg (1,1x10 ⁻³ mPa), 25 °C
Oktanöl/Su Ayrılım Katsayısı	log Kow = 2,68

Tablo 13. Diuron kimyasal satıcı ve ürün piyasa adları (NIH (2020ı)' den alınmıştır).

3B Scientific (Wuhan) Corp	3B2-2495
Vitas-M Laboratory	BBL003847
ZINC	ZINC57287
Boc Sciences	330-54-1
Tractus	RTR-013860
ChemBridge	5104305
Sigma-Aldrich	16902_SIAL
Mcule	MCULE-1921281405
ChemTik	CTK7G2120
LGC Standards	DRE-C13020000
AHH Chemical co.,ltd	MT-50542
Key Organics/BIONET	AS-15493
AK Scientific, Inc. (AKSCI)	P597
AA BLOCKS	AA00CVCT
MuseChem	R047970
Aurora Fine Chemicals LLC	K02.071.519
Ambinter	Amb1233668

Diuron'un GC/MS kütle spektrumu Şekil 17'de verilmiş olup, m/z en yüksek değerleri sırasıyla 72, 232 ve 234'tür.

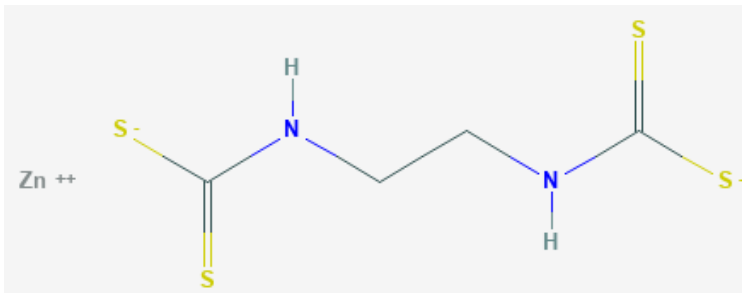


Şekil 17. Diuron GC/MS kütle spektrumu (NIH (2020ı)' den alınmıştır).

1.9.2.6. Zineb

Zineb etkin bir mantar ilacı olarak kullanılmıştır. Havaya bırakılırsa, 20°C'de $<7,5 \times 10^{-8}$ mm Hg'lik bir buhar basıncı, zineb'in sadece partikül fazında olması beklendiğini gösterir. Partikül faz zineb, ıslak veya kuru biriktirme ile atmosferden uzaklaştırılacaktır. Zineb, 290 nm'den büyük dalga boylarında emilen ve bu nedenle güneş ışığının doğrudan fotolizine yatkın olabilen kromoforlar içerir. Zineb saha yarılanma ömürleri 23-43 gün arasında değişmektedir. Suyu salınırsa, zineb'in asılı katılara ve tortulara adsorbe etmesi beklenir. Tortu ile karıştırılan yüzey suyu, 50 günlük inkübasyondan sonra %70 kümülatif radyoaktif işaretli karbondioksit üretir, bu da biyo-bozunmanın suda önemli bir kader süreci olabileceğini düşündürmektedir. Su yüzeylerinden buharlaşmanın zineb'in bir çinko tuzu olması nedeniyle önemli bir kader süreci olması beklenmez. Tahminen 3 olan BCF, sucul organizmalarda biyokonsantrasyon potansiyelinin düşük olduğunu göstermektedir. Hidroliz, pH 3,8' de 9 dakikalık, pH 5,7' de 6,5 saat, pH 7,0' da 96 saat ve pH 8,0' da 405 saat ile ilgili olarak yarı ömürlerle belirtildiği gibi önemli bir çevresel kader işlemi olabilir. Zineb'e mesleki maruziyet, zineb'in daha önce üretildiği veya kullanıldığı işyerlerinde tozun solunması ve bu bileşikle dermal temas yoluyla ortaya çıkabilir. İzleme verileri, genel popülasyonun, zineb ile işlenmiş gıdaların yutulması ve ABD dışındaki kaynaklardan zineb içeren fungusit ürünleri ile dermal temas yoluyla zineb'e maruz kalabileceğini göstermektedir (NIH, 2020i).

Zineb'in molekül yapısı Şekil 18'de gösterilmiş olup, Tablo 14'de Zineb hakkında genel bilgiler ve Tablo 15'de ürünün kimyasal satıcı ve piyasa adları verilmiştir.



Şekil 18. Zineb (NIH (2020i)' den alınmıştır).

Tablo 14. Zineb hakkında genel bilgiler (NIH (2020i)' den alınmıştır).

Molekül Formülü	C ₄ H ₆ N ₂ S ₄ Zn
Sinonimleri	Polyram 12122-67-7 METIRAM 9006-42-2
Molekül Ağırlığı	275,8 g/mol
IUPAC Adı	zinc;N-[2-(sulfidocarbothioylamino)ethyl]carbamodithioate
Renk / Form	Sarı toz
Erime Noktası	314,6°F
Çözünürlük	Suda 10 mg/L, 25 °C
Buhar Basıncı	<7,50x10 ⁻⁸ mm Hg, 20 °C
Oktanöl/Su Ayrılma Katsayısı	log Kow = 1,30

Tablo 15. Zinep kimyasal satıcı ve ürün piyasa adları (NIH (2020i)' den alınmıştır).

Achemtek	0104-020809
J-004462	J-004462
VWR, Part of Avantor	101180-954
ChemTik	CTK4B2251
Finetech Industry Limited	FT-0651788
Parchem	35783
AA BLOCKS	AA0080JM
Ambinter	Amb22729523
Boc Sciences	12122-67-7
Clearsynth	CS-T-87452
MuseChem	R054781

1.9.2.7. TCMTB (2-(tiyosiyanoimetiltio)benzotiazol))

2- (Tiyosiyanoimetiltio) benzotiazolün deri, kağıt ve kağıt hamuru endüstrilerinde biyosit olarak üretimi ve kullanımı, çeşitli atık akımları yoluyla çevreye salınmasına neden olabilir; ahşap koruyucu, deniz biyosit, fungusit ve zehirli boyalarda koruyucu ve biyosit olarak kullanılması, çevreye doğrudan salınmasına neden olacaktır. Havaya bırakılırsa, 25 °C'de 9x10⁻⁶ mm Hg'lik bir buhar basıncı, ortam atmosferindeki hem buhar hem de partikül fazlarında 2-(tiyosiyanoimetiltio)benzotiazol bulunacağını gösterir. Buhar fazı 2-(tiyosiyanoimetiltio) benzotiazol, atmosferde fotokimyasal olarak üretilen hidroksil radikalleri ile reaksiyona sokularak bozunur; havadaki bu reaksiyonun yarılanma ömrünün 4 saat olduğu tahmin edilmektedir. Partikül faz 2- (tiyosiyanoimetiltio) benzotiazol, ıslak ve kuru biriktirme ile atmosferden uzaklaştırılacaktır. 2- (Tiyosiyanoimetiltio) benzotiazol, hava, toprak ve

sudaki güneş ışığından doğrudan fotoliz yapmaya duyarlıdır. Toprağa salınırsa, 2-(tiyosiyanometiltio) benzotiazolün, 282 ila 7.896 Koc aralığında, orta veya hiç hareketliliğe sahip olması beklenir. 2- (Tiyosiyanometiltio) benzotiazol, hem Japon MITI testi hem de OECD Metodu 301B testi (CO2 Evrim Modifiye Sturm Testi) kullanılarak biyolojik olarak kolayca parçalanamaz olarak sınıflandırılmıştır. OECD Yöntemi 301B kullanılarak, başlangıç 2- (tiyosiyanometiltio) benzotiazolün %96' sını 28. güne kadar bozulmuş, ancak bozunmanın %10' dan %60' a çıkması 10 günden fazla sürmüştür. Sulu hidroliz (alkali toprakta) ve doğrudan fotoliz gibi abiyotik süreçler, toprakta 2-(tiyosiyanometiltio)benzotiazolü parçalayabilir. 1,4 günlük bir toprak aerobik metabolizması yarılanma ömrü bildirilmiştir. Suyu salınırsa, 2- (tiyosiyanometiltio) benzotiazolün, askıdaki katılara ve tortulara, Koc değerlerine dayanarak adsorbe olması beklenir. Su yüzeylerinden buharlaşmanın, bu bileşiğin tahmini Henry Yasası sabitine dayalı olarak önemli bir kader süreci olması beklenmemektedir. Balıklarda ölçülen BCF aralığı <14 ila 268, sucul organizmalarda biyokonsantrasyonun düşükten yükseğe değiştiğini gösterir. Hidrolizin asidik sularda önemli bir çevresel kader işlemi olması beklenmemektedir, çünkü bileşik 5 ve 7 pH' ında hidrolize dayanıklıdır. Bununla birlikte, hidroliz yarılanma ömrü pH 9 ve 25 °C' de yaklaşık 2 gündür. Tam güneş ışığı koşullarında saf su çözeltilerinde bir günden daha az olan doğrudan fotoliz yarılanma ömürleri bildirilmektedir. 2-(Tiyosiyanometiltio)benzotiazol, 2-merkaptobenzotiazol ve benzotiazol üretmek için güneş ışığında doğrudan fotolizise uğrar. 2-(tiyosiyanometiltio) benzotiazole mesleki maruziyet, 2- (tiyosiyanometiltio) benzotiazolün üretildiği veya kullanıldığı işyerlerinde bu bileşikle inhalasyon ve dermal temas yoluyla meydana gelebilir. Kullanım verileri, genel popülasyonun, 2- (tiyosiyanometiltio) benzotiazol içeren zehirli boya veya işlenmiş ahşap gibi tüketici ürünleriyle dermal temas yoluyla 2-(tiyosiyanometiltio) benzotiazole maruz kalabileceğini göstermektedir (NIH, 2020j).

Tablo 16'da TCMTB hakkında genel bilgiler ve Tablo 17'de ürünün kimyasal satıcı ve piyasa adları verilmiş olup; TCMTB'nin molekül yapısı Şekil 19'da gösterilmiştir.

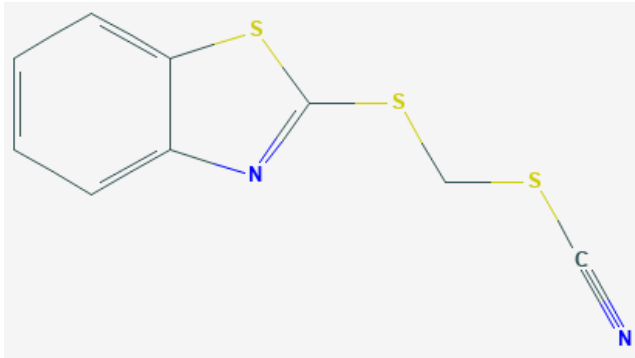
Tablo 16. TCMTB hakkında genel bilgiler (NIH (2020j)' den alınmıştır).

Molekül Formülü	C ₉ H ₆ N ₂ S ₃
Sinonimleri	21564-17-0

	2-(Thiocyanatomethylthio)benzothiazole TCMTB Superdavloxan Benthiazole
Molekül Ağırlığı	238,4 g/mol
IUPAC Adı	1,3-benzothiazol-2-ylsulfanylmethyl thiocyanate
Renk / Form	Parlak turuncu sıvı
Erime Noktası	<-10 °C
Çözünürlük	Suda 125 mg/L, 24 °C
Buhar Basıncı	9,0x10 ⁻⁶ mm Hg, 25 °C
Oktanöl/Su Ayrılım Katsayısı	log Kow = 3,23 , 20 °C

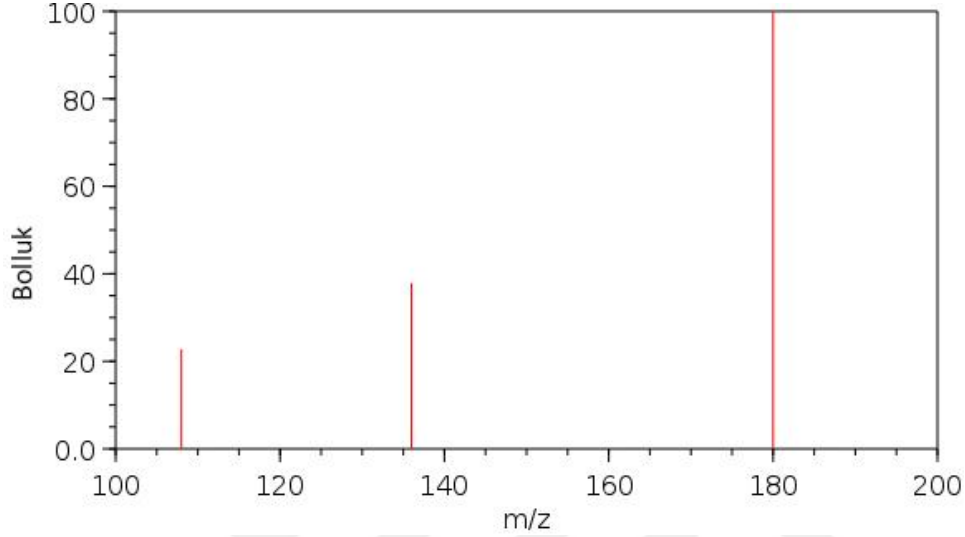
Tablo 17. TCMTB kimyasal satıcı ve ürün piyasa adları ((NIH (2020j)' den alınmıştır).

Boc Sciences	21564-17-0
Chem-Space.com Database	CSC009992050
Debye Scientific Co., Ltd	DB-030386
Alfa Chemistry	21564-17-0
MolPort	MolPort-006-109-699
eNovation Chemicals	D541368
DC Chemicals	DC10594
MuseChem	R049967
AKos Consulting & Solutions	AKOS015915374
Pi Chemicals	PI-32511
LGC Standards	DRE-C17178500
CAPOT	23353
ChemTik	CTK1A2536
OXCHEM CORPORATION	AX8019384
Oakwood Products	240598
Achemo Scientific Limited	AC-33024
King Scientific	KS-00000ZR0



Şekil 19. TCMTB (NIH (2020j)' den alınmıştır).

TCMTB'in GC/MS kütle spektrumu Şekil 20'de verilmiş olup, m/z en yüksek değerleri sırasıyla 180, 136 ve 108'dir.



Şekil 20. TCMTB GC/MS Spektrumu (NIH (2020j)' den alınmıştır).

1.9.3. İdeal antifouling madde

İdeal Antifouling maddelerden aşağıdaki özellikler beklenir.

- Aktivitesi geniş spekturumlu olmalıdır.
- Yalnız hedef organizmalara karşı yüksek düzeyde toksik koruma sağlamalıdır.
- Memelilere toksisitesinin düşük olması gerekir.
- Sudaki çözünürlüğü düşük olmalıdır.
- Besin zincirinde birikmemelidir.
- Çevre kalıcı olmamalı ve hızlı parçalanmalıdır.
- Uygun fiyatlı olmalıdır (Kırlı, 2005).

1.10. Literatür ve Özeti

Seongeon ve diğerleri (2016), Kore kıyılarındaki alternatif antifouling madde konsantrasyonları araştırmışlardır. Sıvı-sıvı ekstraksiyon metodu sonrasında elde edilen organik fazın GC/MS cihazı ile analizi yapılmış ve elde edilen sonuçlardaki antifouling madde varlığı ve miktarları belirlenmiştir.

Andrade ve diğerleri (2016), Panama kıyılarında deniz suyunda antifouling alternatifleri üzerine çalışmış, katı faz ekstraksiyon (SPE) yöntemi ile ekstra edilen numunelerin sıvı kromatografisi birleştirilmiş kütle spektrometresi (LC-MS/MS) cihazı ile analizini yaparak antifouling maddelerin kalitatif ve kantitatif tayinini yapmışlardır.

Yozukmaz ve diğerleri (2011), Türk Ege kıyı şeridinden seçilen farklı marinalarda organik kalay bileşikleri düzeylerini ortaya çıkarmışlardır. Toplanan numunelerdeki tributyltin, monobutyltin ve dibutyltin konsantrasyonları saptanmıştır.

Kırlı (2005), hazırlamış olduğu derlemede organo kalay bileşiklerinin kimyasal yapısı, biyotik ve abiyotik çevreden alınan örneklerdeki miktar tayinleri, biyoindikatör canlılarda oluşturduğu yapısal ve işlevsel değişiklikler üzerinde durulmuştur. Antifouling etkili gemi boyalarına organokalay bileşiklerinin katılmasını yasaklayan düzenlemelerin oluşturabileceği sorunlara dikkat çekilmiştir.

Olushola ve diğerleri (2012), Organotin bileşiklerinin toksisite ve kimyasal özelliklerinin belirtilmesi üzerine bir araştırma yapmıştır.

Cavas ve diğerleri (2016), İzmir deniz suyunda diuron ve irgarolün miktarlarının bulunması ve yapay sinir ağı modellemesi üzerine bir çalışma yapmıştır. Diuron ve irgarolün LOD değerleri sırasıyla 25,38 ngL⁻¹ ve 39,49 ngL⁻¹ olarak bulunmuştur. Maksimum diuron ve irgarol miktarları sırasıyla 1779 ngL⁻¹ ve 908 ngL⁻¹ olarak ölçülmüştür. Tablo 18 ve Tablo 19'da İzmir liman ve marinalarında yılın belirli zamanlarında ölçülmüş olan sırasıla diuron ve irgarol miktarları gösterilmiştir.

Tablo 18. İzmir limanlarında 2014 yılında ölçülmüş Diuron miktarları (Cavas ve diğerleri (2016)'dan alınmıştır).

Diuron ng/L			
Tarih	Alsancak Limanı	Teos Marina'sı	Çeşme Marina'sı
Ağustos 2014	n.d.	n.d.	n.d.
Eylül 2014	132±59	276±44	194±88
Ekim 2014	n.d.	124±68	n.d.
Kasım 2014	n.d.	n.d.	n.d.
Aralık 2014	n.d.	n.d.	n.d.
Ocak 2016	n.d.	947±28	288±16
Şubat 2016	833±47	1310±27	1340±84
Mart 2016	92±22	763±12	111±54
Nisan 2016	422±38	804±20	870±72

Mayıs 2016	356±34	996±21	961±53
Haziran 2016	1543±31	1779±81	1762±47
Temmuz 2016	342±41	797±14	521±22

Tablo 19. İzmir limanlarında 2014 yılında ölçülmüş Irgarol miktarları (Cavas ve diğerleri (2016)’dan alınmıştır).

Irgarol ng/L			
Tarih	Alsancak Limanı	Teos Marina'sı	Çeşme Marina'sı
Ağustos 2014	n.d.	n.d.	n.d.
Eylül 2014	n.d.	n.d.	n.d.
Ekim 2014	n.d.	114±58	n.d.
Kasım 2014	n.d.	n.d.	n.d.
Aralık 2014	n.d.	n.d.	n.d.
Ocak 2016	n.d.	n.d.	n.d.
Şubat 2016	170±70	n.d.	n.d.
Mart 2016	n.d.	n.d.	n.d.
Nisan 2016	377±43	438±44	412±28
Mayıs 2016	420±52	426±65	299±63
Haziran 2016	230±85	191±33	275±17
Temmuz 2016	840±12	891±30	908±97

Pocurull ve diğerleri (2000), Ebro nehir suyu, marina ve balıkçı marinalarından alınan örneklerdeki antifouling madde miktarlarını bulmak için katı faz ekstraksiyon ve GC/MS tekniklerini kullanarak yeni bir metod geliştirmiştir. Nehir suyundan alınan örneklerde Irgarol 1051 miktarı 0,01-0,05 mikrogram/litre olarak ölçülmüştür.

Tolosa ve diğerleri (1996), marina ve liman suyu örneklerinde organotin bileşiklerinin ve irgarol 1051'in eser konsantrasyonlarının eşzamanlı olarak belirlenmesi için analitik bir yöntem geliştirmiş ve optimize etmiştir. Tek bir ekstraksiyon türevlendirme adım prosedürü içeren yöntem, basitlik ve duyarlılığın bir kombinasyonunu sunar. Bu nedenle, kıyı ortamlarında hem organotin hem de s-triazin zehirli boya bileşiklerini izlemek için kolayca uygulanabilir. Tablo 20' de Monaco Limanı ve Fontvieille Marina'sı'nda ölçülmüş olan farklı organotin bileşikleri ve Irgarol 1051 miktarları belirtilmiştir.

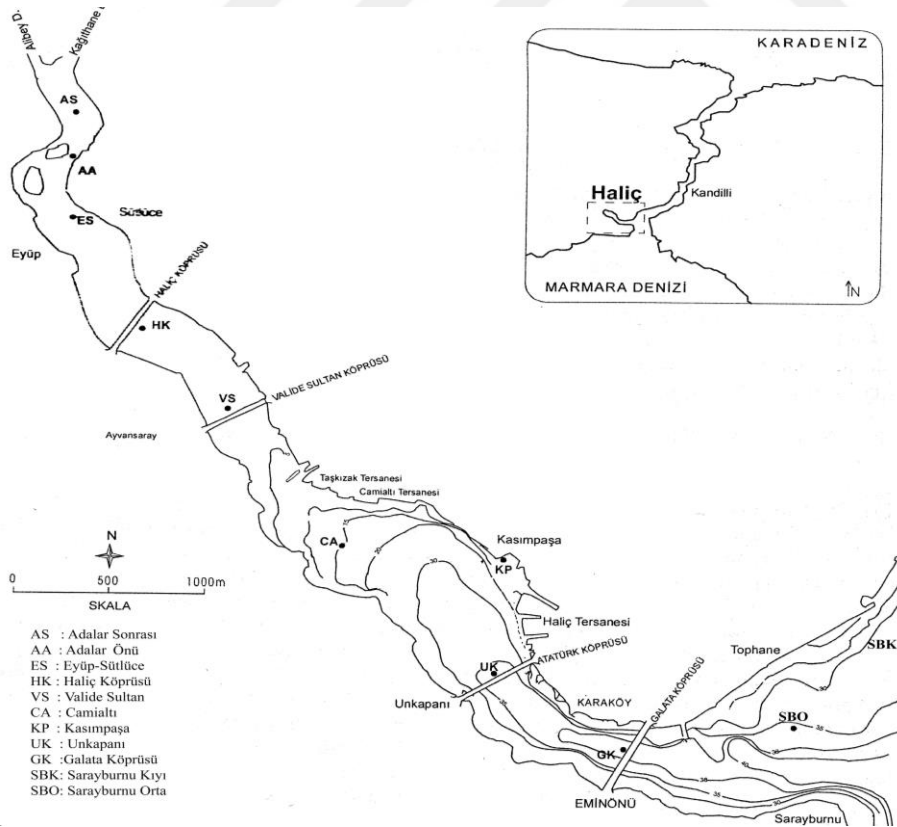
Tablo 20. Monaco Limanı ve Fontvieille Marinası organotin ve Irgarol miktarları (ng/L)
(Tolosa ve diğerleri (1996)'dan alınmıştır).

	MBT	DBT	TBT	MPhT	DPhT	TPhT	Irgarol-1051
Monaco Port	<0,6	30	123	<1	<1	29	132
Fontvieille Marina	<0,6	15	83	<1	<1	10	275

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Örneklerin Alınması

Bu çalışmada Haliç'te Galata Köprüsü, Unkapanı, Kasımpaşa, Camialtı, Valide Sultan Köprüsü, Haliç Köprüsü, Eyüp-Sütlüce, Adalar Arası, Sünnet Köprüsü olmak üzere 9 istasyondan ilkbahar (Nisan 2019) ve kış (Ocak 2020) olmak üzere iki defa numune alınmıştır. Numuneler Niskin şişeleri alınmış olup, yüzey numuneleri 0,5 m derinlikten, dip numuneleri 30 m derinlikten alınmıştır. Numuneler cam şişelerde +4 °C' de saklanmıştır. Şekil 21'de numune alınan istasyonların konumları belirtilmiştir. Şekil 22, Şekil 23, Şekil 24, Şekil 25 ve Şekil 26'da çalışma alanından alınan görseller verilmiştir.



Şekil 21. Haliç istasyon haritası



Şekil 22. Haliç çalışma alanı



Şekil 23. Haliç orta bölge



Şekil 24. Haliç Üniversitesi önü



Şekil 25. Haliç Köprüsü



Şekil 26. Haliç dış bölge

Tablo 21 ve Tablo 22’ de numunelerin alımı esnasındaki su kalite parametreleri görülmektedir (Korkmaz ve diğerleri, 2019).

Tablo 21. Nisan 2019’da numunelerin alımı esnasındaki su kalite parametreleri, (Korkmaz ve diğerleri (2019)’dan alınmıştır).

İstasyon	Derinlik (m)	pH	Tuzluluk (%0)	Sıcaklık (°C)	Bulanıklık (Ntu)	Çözülmüş Oksijen (Sature %) (mg/L)	Seki (m)	AKM (mg/L)
Galata Köprüsü Yüzey	0,5	8,53	16	9,4	2,3	102 / 10,45	3,7	14,9
Galata Köprüsü Dip	38	8,28	22,72	11,4	1,8	68 / 6,8		12,3
Unkapanı Yüzey	0,5	8,5	15,73	9,4	1,94	104 / 10,8	3,5	13,4
Unkapanı Dip	33	8	28,58	13,8	3	34 / 2,88		13,1
Kasımpaşa Yüzey	0,5	8,28	15,9	9,5	4,05	91 / 9,45	2,5	28,42
Kasımpaşa Dip	3,5	8,27	16,42	9,3	2,21	87,97 / 9		7,6
Camialtı Yüzey	0,5	8,59	15,13	10,1	5,27	99 / 10,13	1,5	9,3
Camialtı Dip	11	8,43	16,7	9,2	3,26	82,2 / 8,45		12
Valide Sultan Köprüsü Yüzey	0,5	8,47	15,24	10,1	3,98	106 / 10,81	1	8
Valide Sultan Köprüsü Dip	4	8,3	16,42	9,2	5,02	77,6/8,03		11,3
Haliç Köprüsü Yüzey	0,5	8,55	15,09	10	10,1	103 / 10,45	0,5	10,8
Haliç Köprüsü Dip	4	8,4	15,93	9,6	6,18	93,3 / 9,6		11,4
Eyüp-Sütlüce Yüzey	0,5	8,55	14,77	10,3	11,3	119 / 12,21	0,30	10,4
Eyüp-Sütlüce Dip	3,5	8,41	15,88	9,5	5,56	90 / 9,01		12,1
Adalar Arası Yüzey	0,5	8,53	15,09	9,9	10,9	99 / 10,08	0,20	11,4
Adalar Arası Dip	4	8,75	15,86	9,5	4,64	79 / 8,69		9,8
Sünnet Köprüsü Yüzey	0,5	8,3	14,48	10,2	18,6	87 / 8,87	0,30	19,8
Sünnet Köprüsü Dip	4	8,32	15,42	9,8	47,8	76,2 / 7,72		43,2

Tablo 22. Ocak 2020’de,numunelerin alımı esnasındaki su kalite parametreleri, (Korkmaz ve diğerleri (2020)’den alınmıştır).

İstasyon	Derinlik (m)	pH	Tuzluluk (‰)	Sıcaklık (°C)	Bulanıklık (NTU)	Çözülmüş Oksijen (doymun(%)) / (mg/l)	Seki (m)	AKM (mg/L)
Galata Köprüsü Yüzey	0,5	7,79	19,57	10,4	1,9	7,1	4	10,1
Galata Köprüsü Dip	36	7,59	32,8	10,6	2,3	1,78		19,5
Unkapanı Yüzey	0,5	7,52	8,13	10,3	3,0	5,11	2,5	8,2
Unkapanı Dip	33	7,65	17,54	10,1	2,9	1,83		13,8±1,17
Kasımpaşa Yüzey	0,5	7,62	8,78	10,0	2,8	4,89	2	108
Kasımpaşa Dip	3	7,25	8,73	9,8	4,5	6,45		16,2
Camialtı Yüzey	0,5	7,49	8,57	10,2	2,12	5,14	2	7,3
Camialtı Dip	12	7,70	9,42	9,2	1,96	6,92		8,5
Valide Sultan Köprüsü	0,5	7,55	16,25	10,3	4,46	5,33	1,5	9
Haliç Köprüsü Yüzey	0,5	7,74	11,8	9,5	2,39	5,34		9,4
Haliç Köprüsü Dip	3	7,57	16,46	10,0	8,12	5,29	1,5	9,6
Eyüp-Sütlüce Yüzey	0,5	7,58	18,42	9,6	3,10	5,15		14,2
Eyüp-Sütlüce Dip	2	7,57	8,25	10,3	4,61	6,76	1	8,3
Adalar Arası Yüzey	0,5	7,62	8,38	9,6	4,21	5,21		9,8
Adalar Arası Dip	2	7,39	7,17	9,8	9,15	5,83	0,5	14,1
Sünnet Köprüsü Yüzey	0,5	7,59	9,30	9,2	9,46	4,33		25,7
Sünnet Köprüsü Dip	2	7,46	6,78	10,1	12,5	5,64	0,4	12,8
Valide Sultan Köprüsü Dip	1	7,46	8,48	9,9	15,7	3,86		24,6

2.2. GC/MS Cihazı Çalışma Parametrelerinin Belirlenmesi

GC/MS cihazı ile yapılan çalışmada SIM çalışma öncesi, analit tutunma zamanlarının ve Hedef ve niteleyici iyonlarının belirlenmesi için tarama çalışması yapılmış olup, cihaz metod parametreleri aşağıda belirtilmiştir. Çalışma Perkin Elmer Clarus 500 GC/MS cihazı ile yapılmıştır.

- Enjeksiyon hacmi: 1 µl
- Kolon: HP-5MS 30m x 0.25 µm x 0.25 µm
- Kolon akış hızı: 1 ml/dk, 13.83 dk sonrasında 2.5 ml/dk
- Bölmeden enjeksiyon
- Enjeksiyon bloğu sıcaklığı: 250 °C
- Fırın sıcaklık programı: 70 °C de 2 dk, 20 °C/dk artışla 120 °C ye, 120 °C de 1 dk, 30 °C/dk ile 280 °C ye çıkacak, 280 °C de 15 dk beklenecek
- Solvent erteleme zamanı: 7,5 dk
- Tarama aralığı: 40 – 500 amu

Çalışma için 10 ppm lik Klorothalonil, vinclozolin, diklofluanid ve Irgarol 1051 içeren bir karışım hazırlanmıştır.

Çalışma sonucu olarak Klorothalonil, vinclozolin, Diklofluanid ve Irgarol 1051' in çıkış zamanları sırasıyla 9,48; 9,78; 10,05 ve 10,42 olarak bulunmuştur. Hedef ve niteleyici iyonları Klorothalonil için 266, 229, 205 (m/z); Diklofluanid için 332, 224, 167, 154 (m/z); Irgarol 1051 için 253, 238, 182, 111 (m/z) ve vinclozolin için 285, 241, 212 ve 187 (m/z)' dir

GC/MS cihazı ile yapılmış olan SIM çalışma yukarıdaki parametrelere dayandırılarak yapılmıştır.

2.3. Analiz Yöntemleri

Yapılan çalışmada internal standart metodu ve standart ilavesi metodu olmak üzere iki farklı analiz yöntemi kullanılmıştır.

2.3.1. Internal Standart Metodu ile Çalışma

Kalibrasyon doğrusu oluşturmak için aşağıdaki çözeltiler oluşturulmuştur.

- 100 ppm lik internal standart çözelti hazırlamak için, 0,01 gr vinclozolin tartılıp, 100 ml lik balon jode, toluen ile 100 ml ye seyreltilmiştir.

- 100 ppm lik karışım hazırlamak için Klorothalonil, Irgarol 1051 ve Diklofluanid' ten 0,01'er gr tartılıp, 100 ml lik bir balon jodede tolue ile 100 ml'ye seyreltilmiştir
- Hazırlanmış olan 100 ppm lik karışım 1 ml alınıp, 100 ml lik bir balon jodede tolue ile 100 ml ye seyreltilmiştir. Böylece 1 ppm lik bir karışım elde edilmiştir.
- 1 ppm lik karışım 2 ml alınıp, üzerine 100 ppm lik internal standart çözeltiden 0,1 ml ilave edilmiş ve tolue ile 10 ml lik bir balon jodede, 10 ml ye seyreltilmiştir. 200 ppb Irgarol 1051, Diklofluanid, Klorothalonil ve 1 ppm Vinclozolin içeren bir çözelti oluşturulmuştur. Çözeltiyle GC/MS cihazında SIM metod ile çalışılmıştır.
- 1 ppm lik karışım 1 ml alınıp, üzerine 100 ppm lik internal standart çözeltiden 0,1 ml ilave edilmiş ve tolue ile 10 ml lik bir balon jodede, 10 ml ye seyreltilmiştir. 100 ppb Irgarol 1051, Diklofluanid, Klorothalonil ve 1 ppm Vinclozolin içeren bir çözelti oluşturulmuştur. Çözeltiyle GC/MS cihazında SIM metod ile çalışılmıştır.
- 1 ppm lik karışım 0,5 ml alınıp, üzerine 100 ppm lik internal standart çözeltiden 0,1 ml ilave edilmiş ve tolue ile 10 ml lik bir balon jodede, 10 ml ye seyreltilmiştir. 50 ppb Irgarol 1051, Diklofluanid, Klorothalonil ve 1 ppm Vinclozolin içeren bir çözelti oluşturulmuştur. Çözeltiyle GC/MS cihazında SIM metod ile çalışılmıştır.
- 1 ppm lik karışım 0,2 ml alınıp, üzerine 100 ppm lik internal standart çözeltiden 0,1 ml ilave edilmiş ve tolue ile 10 ml lik bir balon jodede, 10 ml ye seyreltilmiştir. 20 ppb Irgarol 1051, Diklofluanid, Klorothalonil ve 1 ppm Vinclozolin içeren bir çözelti oluşturulmuştur. Çözeltiyle GC/MS cihazında SIM metod ile çalışılmıştır.
- 1 ppm lik karışım 0,1 ml alınıp, üzerine 100 ppm lik internal standart çözeltiden 0,1 ml ilave edilmiş ve tolue ile 10 ml lik bir balon jodede, 10 ml ye seyreltilmiştir. 10 ppb Irgarol 1051, Diklofluanid, Klorothalonil ve 1 ppm Vinclozolin içeren bir çözelti oluşturulmuştur. Çözeltiyle GC/MS cihazında SIM metod ile çalışılmıştır.
- 1 ppm lik karışım 0,1 ml alınıp, tolue ile 10 ml lik bir balon jodede, 10 ml' ye seyreltilmiştir. Oluşan 10 ppb lik çözeltiden 1 ml alınıp, 100 ppm lik internal standart çözeltiden 0,1 ml ilave edilip, 10 ml bir balon jodede, tolue ile 10 ml' ye seyreltilmiştir. Böylece 1 ppb Irgarol 1051, Diklofluanid, Klorothalonil ve 1 ppm vinclozolin içeren bir çözelti oluşturulmuştur. Çözeltiyle GC/MS cihazında SIM metod ile çalışılmıştır.

2.3.1.1 Numunelerin hazırlanması

Örnekler 0.45µm'lik membran filtrelerden süzölmüştür. 1 Lt lik balon jojelere son değerde 1 ppm olacak şekilde internal standart ilave edilmiştir. Daha sonra belirtilen koordinatlardan alınan numuneler ile 1 Lt ye tamamlanıp üzerine 1 ml tolueu ilave edilmiştir. Manyetik karıştırıcıda yarım saat karıştırıldıktan sonra faz ayırımına bırakılmış, sonrasında üst faz pastör pipeti ile alınmıştır. Alınan kısım 2 ml lik viallere konularak GC/MS sistemine verilmeye hazır hale getirilmiştir. Numuneler GC/MS cihazında oluşturulmuş olan SIM metodu ile çalışılmıştır.

2.3.2. Standart ilavesi metodu ile çalışma

- 100 ppm lik karışım hazırlamak için Klorothalonil, Irgarol 1051 ve Diklofluanid' ten 0,01' er gr tartılıp, 100 ml lik bir balon jodede tolueu ile 100 ml'ye seyreltilmiştir
- Hazırlanmış olan 100 ppm lik karışım dan 1 ml alınıp, 100 ml lik bir balon jodede tolueu ile 100 ml ye seyreltilmiştir. Böylece 1 ppm lik bir karışım elde edilmiştir.
- 100 ppm lik karışım dan 1,2 ml alınıp, 100 ml lik bir balon jodede tolueu ile 100 ml ye seyreltilmiştir. Böylece 1,1 ppm lik bir karışım elde edilmiştir.
- 100 ppm lik karışım dan 1,4 ml alınıp, 100 ml lik bir balon jodede tolueu ile 100 ml ye seyreltilmiştir. Böylece 1 ppm lik bir karışım elde edilmiştir.
- 100 ppm lik karışım dan 1,5 ml alınıp, 100 ml lik bir balon jodede tolueu ile 100 ml ye seyreltilmiştir. Böylece 1,5 ppm lik bir karışım elde edilmiştir.
- İnternal standart metodunu uygularken hazırlamış olduğumuz numunelerimizden 0,1 ml alınıp, insert yardımıyla bir vial e konuldu. Gene internal standart metod esnasında hazırlamış olduğumuz 100 ppm lik dichlorofluanid, Klorothalonil ve Irgarol 1051 içeren çözeltiden tolueu ile seyreltilerek 2 ppm lik bir çözelti oluşturuldu ve bu çözeltiden 0,1 ml alınarak insert içerisinde bulunan numunenin üzerine ilave edildi.
- Numune ve standartlar GC/MS cihazında SIM metodu ile okutuldu.

3. BULGULAR

3.1. Internal Standart Metod Çalışması Sonuçları

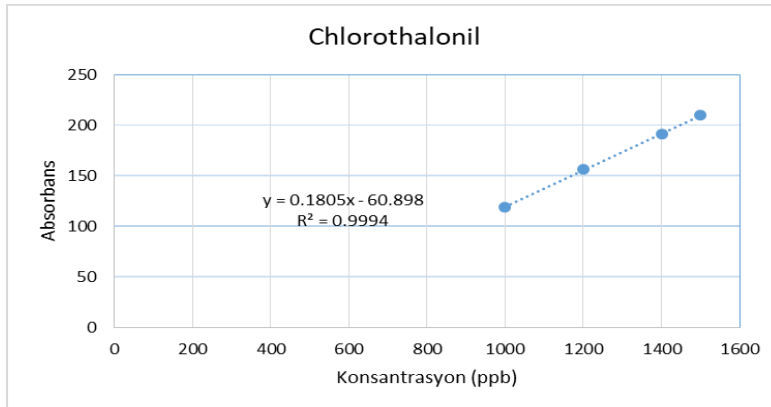
Internal standart metodu ile yapılan çalışmada standartlar 1, 10, 20, 50, 100 ve 200 ppb lik karışımlar olarak hazırlanmıştır fakat bu konsantrasyonlarda GC/MS cihazında verimli sonuçlar alınamamıştır. Cihazdan elde edilecek olan veriler gürültü sebebiyle ayrılamamış, Diklofluanid, Klorothalonil ve Irgarol 1051 için anlamlı sonuçlar elde edilememiştir. Aynı şekilde numunelerden alınan veriler de gürültü sebebiyle anlamlı değildir.

Bu sebeplerden ötürü kalitatif ve kantitatif analiz işlemleri için standart ilave etme metodu tercih edilmiştir.

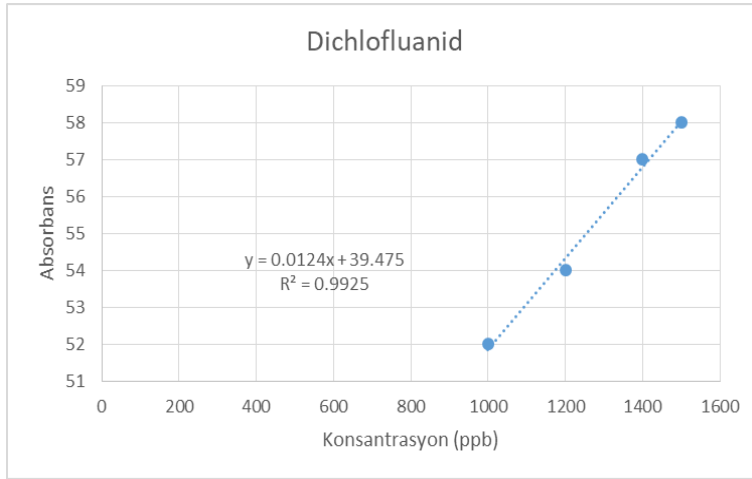
Internal standart çalışmasından elde edilen veriler % geri kazanım hesaplarında kullanılmıştır. Yapılan hesaplamalara göre % geri kazanım değerleri Klorothalonil için %97,8; Diklofluanid için %98,2 ve Irgarol 1051 için %72,35' tir.

3.2. Standart İlave Etme Metodu Çalışması Sonuçları

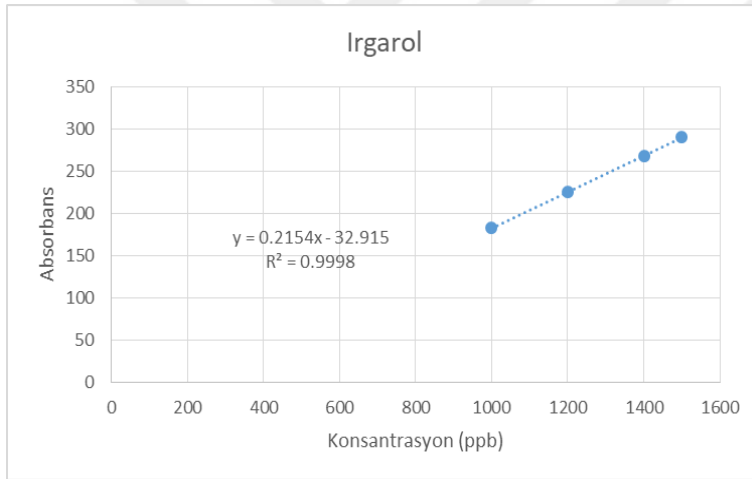
Varlıkları ve içerikleri incelenen chlorothalonil, dichlofluanid ve Irgarol 1051 için standart ilave etme metodu kullanılarak oluşturulmuş kalibrasyon doğruları sırasıyla Şekil 27, Şekil 28 ve Şekil 29' da verilmiştir.



Şekil 27. Chlorothalonil kalibrasyon doğrusu



Şekil 28. Dichlofluanid kalibrasyon doğrusu



Şekil 29. Irgarol kalibrasyon doğrusu

4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

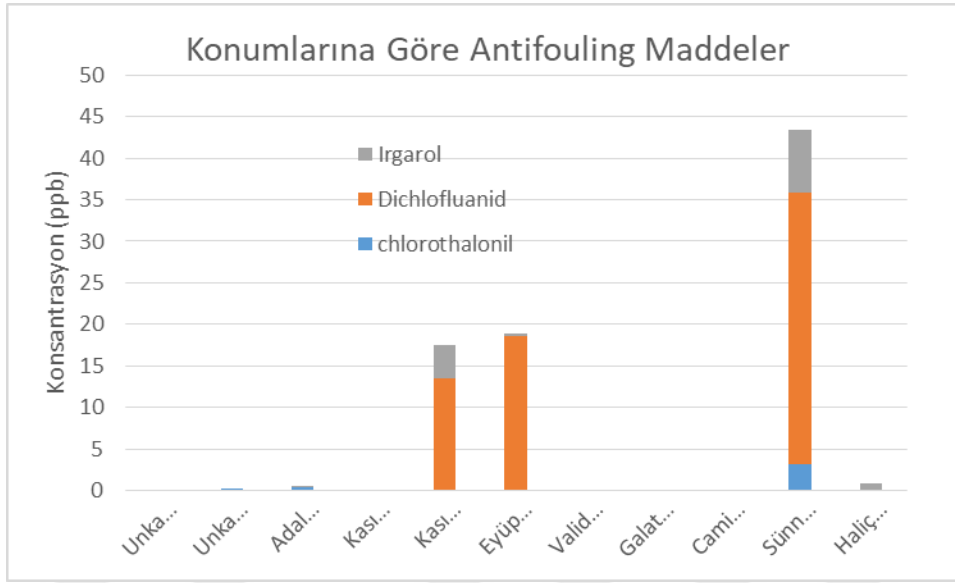
Bu çalışmada Haliç'ten ilkbahar ve kış dönemlerinde alınan su numunelerinde chlorothalonil, dichlofluanid ve Irgarol 1051 içerikleri standart ilave etme metodu kullanılarak belirlenmeye çalışılmış ilkbahar ve kış numunelerinden elde edilen sonuçlar Tablo 23 ve Tablo 24'te verilmiştir

Tablo 23. Konumlara göre elde edilen antifouling madde miktarları (İlkbahar/Nisan 2019).

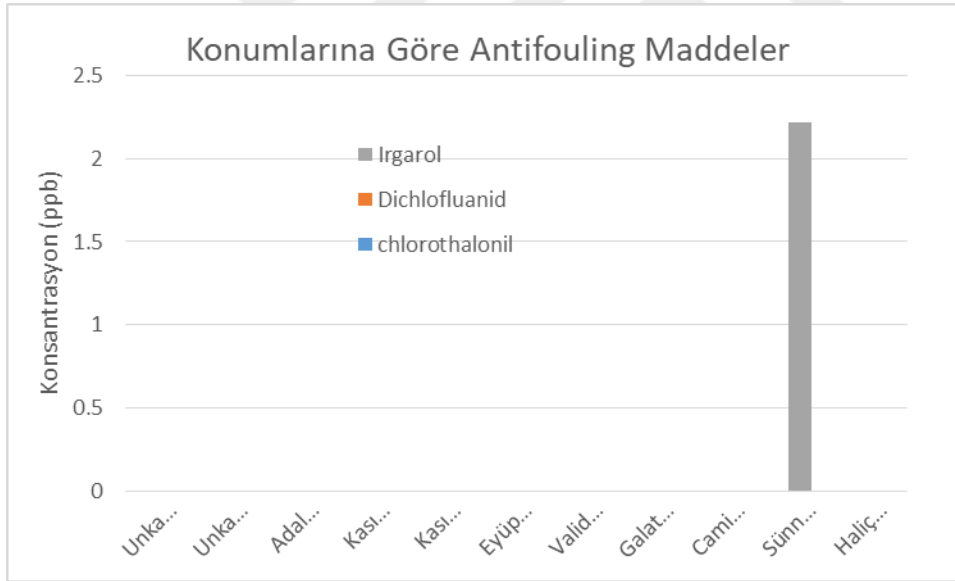
İstasyon	Klorothalonil (ppb)	Diklofluanid (ppb)	Irgarol (ppb)
Unkapanı Yüzey	<LOD	<LOD	<LOD
Unkapanı Dip	0,26	<LOD	<LOD
Adalar Arası Yüzey	0,34	<LOD	0,02
Kasımpaşa Yüzey	<LOD	<LOD	<LOD
Kasımpaşa Dip	<LOD	13,44	4,12
Eyüp-Sütlüce Yüzey	<LOD	18,61	0,31
Valide Sultan Köprüsü Yüzey	<LOD	<LOD	<LOD
Galata Köprüsü Yüzey	<LOD	<LOD	<LOD
Camialtı Yüzey	<LOD	<LOD	<LOD
Sünnet Köprüsü Yüzey	3,17	32,68	7,62
Haliç Köprüsü Yüzey	<LOD	<LOD	0,80

Tablo 24. Haliç suyunda antifouling madde miktarları (Kış/Ocak 2020).

İstasyon	Klorothalonil (ppb)	Diklofluanid (ppb)	Irgarol (ppb)
Unkapanı Yüzey	<LOD	<LOD	<LOD
Unkapanı Dip	<LOD	<LOD	<LOD
Adalar Arası Yüzey	<LOD	<LOD	<LOD
Kasımpaşa Yüzey	<LOD	<LOD	<LOD
Kasımpaşa Dip	<LOD	<LOD	<LOD
Eyüp-Sütlüce Yüzey	<LOD	<LOD	<LOD
Valide Sultan Köprüsü Yüzey	<LOD	<LOD	<LOD
Galata Köprüsü Yüzey	<LOD	<LOD	<LOD
Camialtı Yüzey	<LOD	<LOD	<LOD
Sünnet Köprüsü Yüzey	<LOD	<LOD	2,22
Haliç Köprüsü Yüzey	<LOD	<LOD	<LOD



Şekil 30. Haliç suyunda antifouling maddeler (İlkbahar /Nisan 2019).



Şekil 31. Haliç suyunda antifouling maddeler (Kış / Ocak 2020).

Yapılan çalışmanın sonucunda Haliç'ten numune alınmış olan konumların birçoğunda antifouling madde varlığına rastlanmıştır. Kantitatif olarak tayinleri yapılmış olan bu maddeler bazı konumlarda LOD değerinin altında kaldığı için tayinleri yapılamamıştır.

Çalışma sonucunda LOD değeri Klorothalonil için 21,29 ppb; diklofluanid için 77,47 ppb, Irgarol 1051 için 13,96 ppb olarak hesaplanmıştır. LOQ değerleri Klorothalonil için 64,51 ppb; Diklofluanid için 234,77 ppb; Irgarol 1051 içinse 41,31 ppb olarak hesaplanmıştır.

% Geri kazanım değerleri Klorothalonil için %97,8; Diklofluanid için %98,2; Irgarol 1051 için %72,35 tir.

Yapılan çalışma sonucu Haliç'te ölçüm yapılan bölgelerdeki ortalama Klorothalonil, Diklofluanid ve Irgarol 1051 değerleri bahar çalışması için sırasıyla 0,34 ppb, 5,88 ppb ve 1,17 ppb olarak bulunmuştur. Bu değerlere göre en fazla diklofluanide rastlanmıştır. Kış çalışmasında ise sadece irgarole rastlanmış olup ortalama değer 0.20 ppb olarak bulunmuştur.

Şekil 30 ve Şekil 31' deki grafiklere göre Haliç'te ölçülen en yüksek değerler Sünnet Köprüsü mevkiinde ölçülmüştür. Sırasıyla Eyüp-Sütlüce ve Kasımpaşa takip etmektedir.

Eyüp-Sütlüce ve Sünnet Köprüsü askıda katı madde oranı yüksek ve su sirkülasyonu yüksek bir bölgedir. Bu nedenle kirleticilerin burada bulunma olasılığı diğer konumlara göre daha yüksek olması gerektiği düşüncesindeyiz.

Kasımpaşa bölgesinde aktivitesi yüksek olmayan 2 adet tersane bulunmakta ayrıca küçük gemilerin raspa ve boya işlemlerinin olduğu bir kayıkhanesi mevcuttur. Diklofluanid gibi suda çözünürlüğü diğer iki antifoulinge göre yüksek olan maddenin bulunması bu aktivitelerden olduğunu düşündürmektedir.

Bulanıklık incelendiğinde Kasımpaşa yüzey bölgesinde dibe göre yüksek olduğu görülmektedir. Bu istasyonumuz Haliç tersanesi çok yakındır. Bu nedenle tespit edilen yükseklik buradaki tekne, ve yolcu vapuru vb deniz araçlarının bakım –onarım çalışmalarından kaynaklı yüzey girdisine işaret etmektedir.

Irgarol genel olarak diğer iki antifouling maddeden daha düşük bulmamızın sebebi , Irgarol'un diğerlerine göre daha fazla hidrofobik karakter sergilemesindendir. Bu nedenle Irgarol'un sudaki çözünürlüğü Diklofluanid ve Klorothalonil'e göre daha düşüktür.

İlkbahar ve yaz aylarında balıkçılık faaliyetleri yasak olduğu için genellikle küçük teknelerin bakım boya ve raspa işlemleri olmaktadır. Antifouling maddelerin bu kayıkhaneden girdiği düşünülürse bahar döneminde bu maddelerin konsantrasyonlarının yüksek olması nedenini açıklamaktadır.

Kore sahillerinde 2016 yılında yapılan bir çalışmada ölçülen toplam antifouling madde alternatifleri ortalaması 63.06 ng/L'dir (Lee, 2016).

Panama’da yapılan bir diğer çalışmada da ölçüm değerleri ng/L mertebesinde (Chen, 2015).

Haliç’ten elde edilen ortalama Irgarol miktarları yurtiçi ve yurtdışı çalışmalarına göre yüksektir. Tablo 25 ve Tablo 26 sırasıyla yurt içi ve yurt dışında yapılan bir çalışmadan alınmış olan verilerle Haliç’te ölçülen veriler gösterilmiştir.

Tablo 25 ve Tablo 26’ daki veriler Haliç’in antifouling maddeler bakımından dünya ve Türkiye ortalamalarının üzerinde olduğunu göstermiştir.

Tablo 25. İzmir liman ve marinaları ile Haliç’in ortalama irgarol miktarları karşılaştırması

Irgarol ng/L				
	Alsancak Limanı 2014	Teos Marina’sı 2014	Çeşme Marina’sı 2014	Haliç 2020
Ocak 2016	n.d.	n.d.	n.d.	201,82
Nisan 2016	377±43	438±44	412±28	1170

Tablo 26. Monaco Limanı ve Fonvielle Marina’sı ve Haliç irgarol miktarları karşılaştırması

Irgarol ng/L		
Monaco Limanı	Fontvielle Marina’sı	Haliç
132	275	1170

Yüksek lisans tez çalışması olarak yürütülen bu çalışma kapsamında Haliç suyunda varlıkları ve miktarları incelenen chlorothalonil, dichlofluanid ve Irgarol 1051’e ait bulgular çalışma alanı olarak ilk sonuçlardır. Bu nedenle de gelecekteki araştırmalar için önemli ve temel bir kaynak olacaktır. Bundan sonraki çalışmalarda ise kirlilik izlenmelerinde indiktor canlı olan midyelerdeki birikimler araştırılarak besin zinciri yoluyla insan sağlığına olası etkilerinin belirlenmesi önerilmektedir.

Bu çalışma antifoulingler üzerinde Haliç bölgesinde yapılan ilk çalışmadır. Bu nedenle diğer çalışmalara referans olacağı için özgün değer taşımaktadır. Ayrıca düşük konsantrasyonda bulunan bu antifoulinglerin standart ekleme metodu ile analizi gerçekleştirilmesi analitik açıdan da özgünlük taşımaktadır.

KAYNAKLAR

- Amara, I., Miled, W., Slama, R. B., Ladhari, N. (2018). Antifouling processes and toxicity effects of antifouling paints on marine environment. A review. *Environmental Technology and Pharmacology*, 57, 115-130.
- Batista-Andrade, J.A., Caldas, S.S., Arias, J.L.D.O., Castro, I.B., Fillmann, G., Primel, E.G. (2016). Antifouling booster biocides in coastal waters of Panama: First appraisal in one of the busiest shipping zones. *Elsevier*, 112, 415-419.
- Cavas, L., Donut, N., Mert, N. (2016). Artificial neural network modeling of diuron and irgarol-based HPLC data and their levels from the seawaters in Izmir, Turkey. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 39, 2, 87-95.
- Çağlar, N., Korkmaz, N. (2019). Haliç'te Su-biota ve Sedimentte Farmosotik ve Hormon Dağılımlarının İncelenmesi, Ara Rapor. İstanbul: İ.Ü. Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü.
- Dorak, Z. (2010). İstanbul, Haliç'de Abiyotik Faktörlerin Zooplanktonun Mevsimsel Değişimi Üzerine Etkileri (Yayınlanmamış Doktora Tezi). İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Dursun, F. (2015). Haliç Üst Tabaka Suyunda Domoik Asit Dağılımının Çevresel Faktörler ile Birlikte Araştırılması (Yayınlanmamış Doktora Tezi). İ.Ü. Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü, İstanbul.
- Eyice, S. (2006). Tarih Boyunca İstanbul. İstanbul: Etkileşim Yayınevi.
- Kalaycı, G. (2017). İstanbul Haliç Sediment Örneklerinde Metal ve Radyoaktivite Konsantrasyonları ile Sedimentasyon Hızının Belirlenmesi (Yayınlanmamış Doktora Tezi). İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Karabaş, M.N. (2015). Haliç Yüzey Suyunun Koliform Grubu Bakteriler Açısından İncelenmesi (Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi). İ.Ü. Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü, İstanbul.
- Karakaş, K. (2011). Haliç Islah Projesi Çalışma Sonuçlarının İstatiksel Değerlendirilmesi (Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi). Y.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kirli, L. (2005). Organotin pollution in the marine environment. *G.Ü. Fen Bilimleri Dergisi*, 18(3), 517-528.
- Lee, S., Lee, Y., (2016). Determination of the concentrations of alternative antifouling agents on the Korean Coast, *Elsevier*, 113, 253-257.
- Müftüoğlu, A. E. (2002). Haliç'in Fiziksel Oşınorafisi (Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi). İ.Ü. Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü, İstanbul.
- National Institute of Health (NIH, 2020a). Monobutylkalay. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Monobutyltin> (Erişim Tarihi: 30.03.2020).
- NIH (2020b). Dibutylkalay. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dibutyltin> (Erişim Tarihi: 30.03.2020).
- NIH (2020c). Tributylkalay. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Tributyltin> (Erişim Tarihi: 30.03.2020).
- NIH (2020ç). Monofenilkalay. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Phenyltin_3 (Erişim Tarihi: 30.03.2020).
- NIH (2020d). Difetilkalay. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Diphenyltin> (Erişim Tarihi: 30.03.2020).

- NIH (2020e). Trifenilkalay. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Triphenyltin> (Erişim Tarihi: 30.03.2020).
- NIH (2020f). Irgarol. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cybutryne> (Erişim Tarihi: 30.03.2020).
- NIH (2020g). Diklofluanid. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dichlofluanid> (Erişim Tarihi: 30.03.2020).
- NIH (2020ğ). Klorothalonil. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Chlorothalonil> (Erişim Tarihi: 30.03.2020).
- NIH (2020h). Ziram. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ziram> (Erişim Tarihi: 30.03.2020).
- NIH (2020ı). Diuron. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Diuron> (Erişim Tarihi: 30.03.2020).
- NIH (2020i). Zineb. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Zineb> (Erişim Tarihi: 30.03.2020).
- NIH (2020j). TCMTB. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2-Thiocyanomethylthio_benzothiazole (Erişim Tarihi: 30.03.2020).
- Pocurull, E., Brossa, L., Borrull, F., Marce', R. M., (2000). Trace determination of antifouling compounds by on-line solid-phase extraction – gas chromatography – mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 885, 361-368.
- Selman, İ. (1993). Gemi Karinalarındaki Fouling Organizmalar (Yayınlanmamış Doktora Tezi). İ.Ü. Deniz Bilimleri ve İşletmeciliğı Enstitüsü, İstanbul.
- Sunday, A.O., Alafara, B.A., Oladele, O.G., (2012). Toxicity and speciation analysis of organotin compounds, *Chemical Speciation & Bioavailability*, 24(4), 216-226.
- Tolosa, I., Readman, J.W., (1996). Simultaneous analysis of the antifouling agents: tributyltin, triphenyltin and Irgarol 1051 in marine water samples, *Analytica Chimica Acta*, 335, 267-274.
- Yozukmaz, A., Sunlu, F.S., Sunlu, U., Ozsuer, M. (2011). The determination of organotin compounds levels in sedimen samples from Turkish Aegean Sea Cost. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 11, 649-660.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi :
Doğum Yeri :
Lise : (1995-2002), Hendek Atike Hanım Anadolu Lisesi
Lisans : (2004-2008), İstanbul Üniversitesi, Kimya Bölümü
Çalıştığı Kurumlar : (2010-2015), SEM Laboratuvar Cihazları A.Ş.
(2015, - devam ediyor) İstanbul Analitik Laboratuvar Cihazları San. ve Tic. A.Ş.
Bilimsel Etkinlikler : Eren, Ş., Üzer A., Can, Z., Kapudan, T., Erçağ, E., Apak, R. (2010). Determination of peroxide-based explosives with copper(II)-neocuproine assay combined with a molecular spectroscopic sensor. The Analyst, 135, 2085-2090.



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
DENİZ BİLİMLERİ VE İŞLETMECİLİĞİ ENSTİTÜSÜ
TEZ BENZERLİK RAPORU UYGUNLUK FORMU



ÖĞRENCİNİN ADI SOYADI : Timuçin KAPUDAN
ÖĞRENCİ NO : 3001160001
ÖĞRETİM YILI : 2019-2020
ANABİLİM DALI / BİLİM DALI : Kimyasal Oşinografi
PROGRAM TÜRÜ : YÜKSEK LİSANS ☒ DOKTORA ☐
TEZ DANIŞMANI ÜNVANI ADI SOYADI : Prof. Dr. Nuray ÇAĞLAR
II. TEZ DANIŞMANI ÜNVAN ADI SOYADI :
TEZ BAŞLIĞI : Haliz Yüzey Suyunda Antjenlerin
İçeriklerin Belirlenmesi

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. . . . sayfalık kısmına ilişkin, 17.06/20 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 % 7. 'dir.

Tezimin benzerlik oranı, 06/12/2017 tarih ve 20 sayılı Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü Yönetim Kurul
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 sorumluluğu kabul ettiğimi ve hukuki sonuçlarına razı olduğumu beyan ederim.

Gereğini arz ederim.

EK: TURNİTİN Benzerlik Nihai Raporu ilk sayfa çıktısı

İmza
Öğrenci Ad-Soyadı
Tarih: 23.07.2020

Timuçin Kapudan

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR / UYGUN DEĞİLDİR
(Ünvan, Ad Soyadı, İmza)

Prof. Dr. Nuray ÇAĞLAR

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 nihai 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 nihai 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.

Haliç Yüzey Suyunda Antifouling İçeriklerinin Belirlenmesi

ORIJINALLIK RAPORU

%7

BENZERLİK ENDEKSİ

%5

İNTERNET
KAYNAKLARI

%4

YAYINLAR

%1

ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ

BİRİNCİL KAYNAKLAR

1

www.fbe.gazi.edu.tr

İnternet Kaynağı

%2

2

dyorum.com

İnternet Kaynağı

%1

3

Levent Cavas, Nursin Donut, Nazlı Mert.
"Artificial neural network modeling of diuron and
irgarol-based HPLC data and their levels from
the seawaters in Izmir, Turkey", Journal of
Liquid Chromatography & Related
Technologies, 2016

Yayın

<%1

4

Submitted to Ankara University

Öğrenci Ödevi

<%1

5

digitalcommons.fiu.edu

İnternet Kaynağı

<%1

6

www.odevsel.com

İnternet Kaynağı

<%1

7

www.degisti.com

İnternet Kaynağı

<%1