



TÜRKİYE’NİN BATI KARADENİZ KIYI SULARINDAKİ AĞIR METAL BİRİKİMİNİN MEVSİMSSEL OLARAK İNCELENMESİ

Seasonal Investigation of Heavy Metal Accumulation in Waters of Western Black Sea Coasts of Turkey

Nuri Mohamed ELDERWISH¹, Yiğit TAŞTAN¹, Adem Yavuz SÖNMEZ¹

¹ Kastamonu Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi, Kastamonu, Türkiye

E-posta: aysonmez@kastamonu.edu.tr

MAKALE BİLGİSİ

Alınış Tarihi: 30/08/2019

Kabul Tarihi: 26/12/2019

ARTICLE INFO

Received: 30/08/2019

Accepted: 26/12/2019

Anahtar Kelimeler:

Kastamonu

Sinop

Zonguldak

Su

Ağır Metaller

Keywords:

Kastamonu

Sinop

Zonguldak

Water

Heavy Metals

Öz

Bu çalışmada Kastamonu, Sinop ve Zonguldak kıyılarından üç istasyondan temin edilen su örneklerinin ihtiva ettiği Mn, Cd, Zn, Cu, Fe, Ni, Pb ağır metallerinin düzeyleri tespit edilmiş ve mevsimsel değişiklikleri incelenmiştir. Su numunelerinin analizleri ICP-OES (SpectroBlue) cihazında yapılmıştır. Çalışma sonuçlarına göre bazı ağır metallerde istasyonlar arası ve mevsimsel farklılıklar ortaya çıkarken analiz edilen metallerin hepsinde metal çiftleri arasında pozitif yönde kuvvetli korelasyon bulunmuştur. Ağır metallerle kaynaklık eden benzer kirleticiler olduğu sonucuna varılırken genel itibari ile sonuçlar tahammül edilebilir limitler içerisindedir.

Abstract

In this study, heavy metal (Mn, Cd, Zn, Cu, Fe, Ni, Pb) levels in water samples obtained from Kastamonu, Sinop and Zonguldak coasts were determined and seasonal changes were investigated. Analysis of water samples were performed by using ICP-OES (SpectroBlue). According to results, while there were significant positive correlation between all metal pairs, differences between seasons and stations were also observed in some heavy metals. Although it was concluded that are similar pollutants causing heavy metals to be present in the water, the results were within tolerable limits in general.

Atıf bilgisi/Cite as: Elderwish N. M., Taştan Y., Sönmez A. Y., 2019. Türkiye'nin Batı Karadeniz Kıyı Sularındaki Ağır Metal Birikiminin Mevsimsel Olarak İncelenmesi. Menba Kastamonu Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Dergisi, 5(2), 1-8.

GİRİŞ

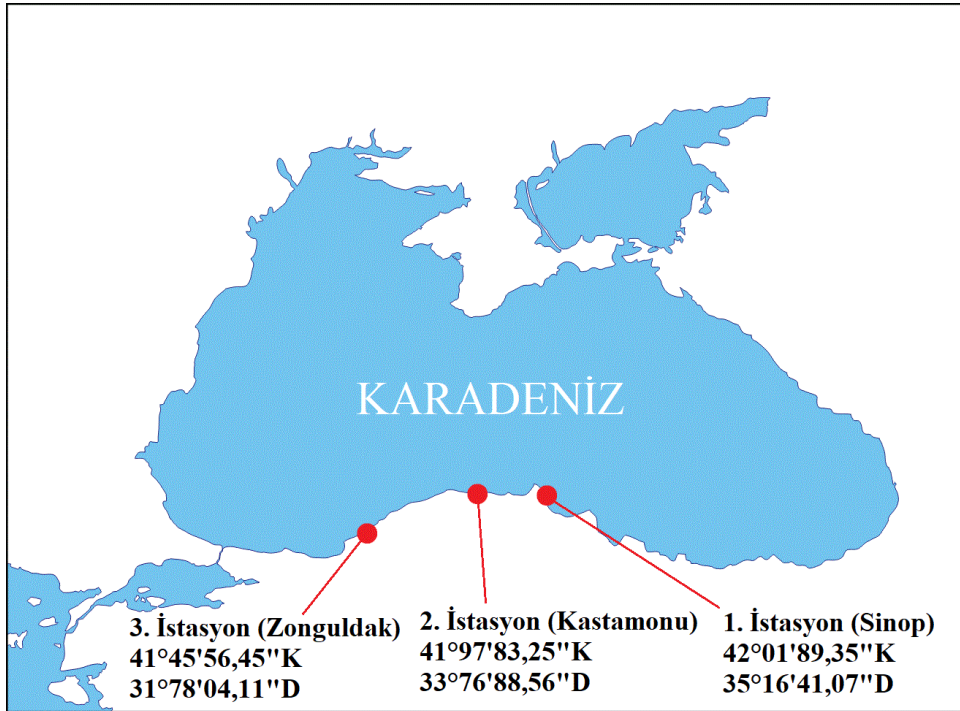
Su; evsel, endüstriyel, tarımsal sulama, rekreasyon, ticari ve sportif balıkçılık, enerji üretimi, drenaj ve atık imhası gibi birçok amaçla kullanılan en önemli doğal kaynaklarımızdan bir tanesidir. Bahsedilen kullanım amaçlarının yanı sıra sudaki yaşam da bir o kadar önemlidir. Su ortamları geniş bir flora ve faunaya ev sahipliği yapmaktadırlar. Örneğin algler sayesinde dünyadaki oksijen ihtiyacının çoğu karşılanmakta, sudaki birçok organizma sanayi, gıda, kozmetik, farmakoloji, tıp vb. gibi sektörlerle hizmet etmektedir. Tüm bu nedenlerden ötürü su kaynaklarımızın iyi muhafaza edilmesi ve iyi yönetilmesi gerekmektedir. Suyun yönetilmesi demek suyun ve sucul yaşamın korunması anlamına gelmektedir. Bu amaca ulaşmak için derinlik, akış rejimi, sıcaklık, bulanıklık gibi fiziksel; nitrit, nitrat, pH, çözünmüş maddeler gibi kimyasal kalite parametrelerinin belirli limitler arasında tutulması gerekir. Bilhassa planlı veya kazara atık boşaltılan sularda söz konusu parametreler istenmeyen şekilde değişebilir; bu değişim de bölgede yaşayan sucul organizmaların yaşam döngülerini etkileyerek su ortamının biyolojik özelliklerini istenmeyen yönde değiştirebilir (Abel, 2002).

Yukarıdaki paragraftan da anlaşılacağı üzere suyun özellikleri biyolojik, kimyasal ve fiziksel olarak sınıflandırılmaktadır. Su kirliliği ise bu özelliklerden herhangi birinde istenmeyen yönde meydana gelen değişimler olarak nitelendirilebilir (Sönmez vd., 2008). Su kirliliğinin en önemli kısımlarından birisi kimyasal kirlilik ve bunun temelini teşkil eden en mühim bileşen ise ağır metallerdir. Özellikle son yıllardaki artan nüfus ile birlikte sanayileşme ve endüstrileşmede yaşanan artışa bağlı olarak su kaynakları sürekli kirlilik baskısı altındadır. Bu nedenle su kaynaklarının kirlilik düzeyi sürekli izlenmeli ve kontrol altında tutulmalıdır. İcap ettiğinde karar mekanizmalarına eylem ve tedbir olanağı sağlanmalıdır.

Bu amaçla bu çalışmada Kastamonu, Sinop ve Zonguldak kıyılarından temin edilen su örneklerinin ihtiva ettiği Mn, Cd, Zn, Cu, Fe, Ni, Pb ağır metallerinin düzeyleri tespit edilmiş ve mevsimsel değişiklikleri incelenmiştir.

MATERYAL ve YÖNTEM

Çalışmada ağır metal düzeylerini tespit etmek amacıyla materyal olarak Kastamonu, Sinop ve Zonguldak illeri kıyılarından belirlenen üç istasyondan alınan su örnekleri kullanılmıştır (Şekil 1). Bütün örneklemeler Aralık 2016, Mart 2017, Haziran 2017 ve Eylül 2017 aylarında olmak üzere 4 kez gerçekleştirilmiştir. Deniz suyunun içerdiği ağır metal miktarlarını belirlemek için su örnekleri polietilen şişe vasıtasıyla alınmıştır. Kullanılan tüm şişeler örnek alınmadan önce ortam suyu ile üç kere çalkalanmıştır. Alınan örnekler katı partikülleri süzmek amacıyla 0.45 µm çapında membran filtrelerden geçirilmiş ve nitrik asit ilave edilerek önceden nitrik asit ile yıkanmış polietilen şişelere konulmuştur (Alam vd., 2001; Sönmez vd, 2012). Su örneklerinden ağır metal analizleri ise herhangi bir ön işleme tabi tutmadan ICP-OES (SpectroBlue) cihazında yapılmıştır. İstatistikî analiz için verilere varyans analizini (ANOVA) takiben Duncan çoklu karşılaştırma testi uygulanmıştır. Ayrıca metallerin aralarındaki ilişkinin görülebilmesi adına Korelasyon testi yapılmıştır.



Şekil 1. Örneklemeye istasyonları ve koordinatları

BULGULAR ve TARTIŞMA

Deniz suyundan alınan su örneklerindeki Cu seviyesinin mevsimsel değişimi Çizelge 1’de verilmiştir.

Çizelge 1. Deniz suyunda bakırın (Cu) mevsimsel değişimi ($\mu\text{g l}^{-1}$)

Mevsimler	İstasyonlar (Cu)		
	1 (Sinop)	2 (Kastamonu)	3 (Zonguldak)
	$\bar{X} \pm \sigma_{\bar{x}}$	$\bar{X} \pm \sigma_{\bar{x}}$	$\bar{X} \pm \sigma_{\bar{x}}$
Sonbahar	5,95±2,89 ^{AB}	9,27 ±3,40 ^A	0,73±0,33 ^B
Kış	6,18±2,52 ^{AB}	10,20±2,61 ^A	0,49±0,32 ^B
İlkbahar	2,60±1,57 ^B	16,50±2,38 ^A	0,88±0,28 ^B
Yaz	3,49±1,13 ^B	15,07±3,10 ^A	1,39±0,62 ^B

Küçük harfler mevsimler arası, büyük harfler ise istasyonlar arası farklılığı ifade etmektedir ($p < 0,05$).

Sinop, Kastamonu ve Zonguldak illerinden farklı mevsimlerde alınan su örneklerinde ölçülen bakır (Cu) değerleri Çizelge 1’de verilmiştir. Çizelgeye göre mevsimler arasında farklılık istatistiki açıdan önemli bulunmazken istasyonlar arasındaki farklılık istatistiki bağlamda önemli bulunmuştur ($p < 0,05$). Mevsimler ile istasyonlar arasındaki interaksiyon da önemsiz olarak tespit edilmiştir. İstasyonlarda en düşük Cu değeri sonbaharda Zonguldak istasyonundan ($0,73 \pm 0,33 \mu\text{g l}^{-1}$) elde edilirken, en yüksek ortalama ($16,50 \pm 2,38 \mu\text{g l}^{-1}$) ilkbaharda Kastamonu istasyonundan ölçülmüştür.

Doğu Karadeniz kıyılarında yapılan bir çalışmada Cu düzeyinin $7,57-14 \mu\text{g l}^{-1}$ arasında değiştiği ve mevsimsel bir farklılığın olmadığı bildirilirken (Yılmaz Bayrak, 2016), Çevik vd. (2008) tarafından Doğu Karadeniz kıyılarında yapılan bir başka çalışmada Cu değerleri $7,5-20,5 \mu\text{g l}^{-1}$ arasında bulunmuş, Orta Karadeniz (Sinop) kıyılarında yapılan bir başka çalışmada ise $0,02-0,17 \mu\text{g l}^{-1}$ arasında olduğu rapor edilmiştir (Karaalioğlu, 2006). Fransa’da yapılan bir çalışmada $5,59-15,10 \mu\text{g l}^{-1}$ arasında (Salem vd., 2004), Doğu Ege kıyılarında yapılan bir çalışmada $0,00083-0,0049 \mu\text{g l}^{-1}$ arasında (Aydın Önen vd., 2011), Marmara kıyılarında yapılan bir başka çalışmada ise $0,00114-0,0134 \mu\text{g l}^{-1}$ arasında olduğu bildirilmiştir (Bingöl vd., 2013).

Bulgular incelendiğinde ölçülen Cu değerlerinin Karadeniz Bölgesi’nde yapılan çalışmalarla uyumlu, diğer denizlerde yapılan çalışmalardan ise nispeten yüksek olduğu görülmektedir. Bu özellikle bölgede yoğun olarak yapılan bakır madenciliği faaliyetlerine bağlanırken ülkemizin önemli bakır rezervlerinin de bu bölgede olduğu bilinmektedir. Cu verileri genel hatları ile incelendiğinde 2. istasyonda değerlerin diğer istasyonlardan yüksek olduğu görülmektedir. Bu da yukarıdaki tespiti destekler niteliktedir. Çünkü Küre dağlarındaki bakır madenciliği faaliyetleri ve İnebolu limanındaki bakır sevkiyatı yoğunluğu mevcut değerlerin yükselmesine sebep olmaktadır.

Çizelge 2. Deniz suyunda çinkonun (Zn) mevsimsel değişimi ($\mu\text{g l}^{-1}$)

Mevsimler	İstasyonlar (Zn)		
	1 (Sinop)	2 (Kastamonu)	3 (Zonguldak)
	$\bar{X} \pm \sigma_{\bar{x}}$	$\bar{X} \pm \sigma_{\bar{x}}$	$\bar{X} \pm \sigma_{\bar{x}}$
Sonbahar	3,63±1,62 ^B	7,19±0,24 ^{aA}	1,98±0,19 ^{aB}
Kış	4,57±1,88 ^A	6,71±0,57 ^{abA}	0,75±0,36 ^{abB}
İlkbahar	4,49±2,01 ^{AB}	6,76±0,71 ^{abA}	1,62±0,75 ^{aB}
Yaz	4,76±2,12 ^A	4,46±1,21 ^{bA}	0,04±0,01 ^{bB}

Küçük harfler mevsimler arası, büyük harfler ise istasyonlar arası farklılığı ifade etmektedir ($p < 0,05$).

Çizelge 2 incelendiğinde Zn değerleri bakımından istasyonlar arasında farklılık istatistiki bağlamda önemli olarak tespit edilmiştir ($p < 0,05$). Mevsimler arasındaki farklılık ise yalnızca 2. ve 3. istasyonlarda önemli olarak ortaya çıkmıştır ($p < 0,05$). Birinci istasyonda mevsimler arasında herhangi bir farklılık görülmemiştir. Öte yandan mevsimler ile istasyonlar arasındaki interaksiyon da istatistiki bağlamda farksız olarak neticelenmiştir. En düşük ortalama yaz mevsiminde 3. istasyonda ($0,04 \pm 0,01 \mu\text{g l}^{-1}$) gerçekleşirken, en yüksek ortalama $7,19 \pm 0,24 \mu\text{g l}^{-1}$ ile sonbaharda 2. istasyonda gerçekleşmiştir.

Çalışma sonuçları literatür ile değerlendirildiğinde Karadeniz kıyılarındaki çalışmalar ile benzer sonuçlar elde edildiği müşahade edilmiştir. Doğu Karadeniz kıyılarında yapılan bir çalışmada Zn değerleri $6-207,5 \mu\text{g l}^{-1}$

arasında rapor edilirken (Çevik vd., 2008), Fransa’da yapılan bir çalışmada 5,52-9,90 $\mu\text{g l}^{-1}$ arasında (Salem vd., 2014), Doğu Karadeniz’de yapılan bir başka çalışmada ise 2,31-9,20 $\mu\text{g l}^{-1}$ arasında değiştiği rapor edilmiştir (Yılmaz Bayrak, 2016). Karaalioglu (2006) tarafından Orta Karadeniz kıyılarında yapılan çalışmada Zn değerleri 0,04-0,53 $\mu\text{g l}^{-1}$ arasında bildirilmiştir.

Çalışma sonuçlarımız Karadeniz kıyılarındaki çalışmalar ile uyumlu görünse de bazı mevsim ve istasyonlarda yükseklik göze çarpmaktadır. Birinci ve ikinci istasyonda verilerin yüksekliği yine mevcut madencilik faaliyetlerinin bu bölgede yoğunlaşması ve maden taşımacılığı faaliyetlerinin de değerleri etkilediği gerçeğini gözler önüne sermiştir. Öte yandan geçiş mevsimlerinde de yağışların suya taşınımı artırdığından mütevellit nisbi bir yükseklik olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 3. Deniz suyunda nikelin (Ni) mevsimsel değişimi ($\mu\text{g l}^{-1}$)

Mevsimler	İstasyonlar (Ni)		
	1 (Sinop)	2 (Kastamonu)	3 (Zonguldak)
	$\bar{X} \pm \sigma_{\bar{x}}$	$\bar{X} \pm \sigma_{\bar{x}}$	$\bar{X} \pm \sigma_{\bar{x}}$
Sonbahar	3,09±1,23 ^B	13,41±0,79 ^A	0,98±0,32 ^B
Kış	4,63±1,34 ^B	13,56±0,39 ^A	0,81±0,36 ^C
İlkbahar	4,38±1,96 ^B	14,77±0,24 ^A	1,03±0,34 ^B
Yaz	5,32±2,38 ^B	14,78±0,33 ^A	1,66±0,16 ^B

Küçük harfler mevsimler arası, büyük harfler ise istasyonlar arası farklılığı ifade etmektedir ($p < 0,05$).

İstasyonlarda Ni değişimine ilişkin Çizelge 3 incelendiğinde mevsimler arasında herhangi bir farklılık görülmezken ($p > 0,05$), istasyonlar arasında istatistiki bakımdan farklılık önemli düzeyde bulunmuştur ($p < 0,05$). Öte yandan mevsimler ile istasyonlar arası interaksiyon da istatistiki anlamda farksız olarak gerçekleşmiştir. Ni verileri de Cu ve Zn verilerinde olduğu gibi en düşük 3. istasyon olan Zonguldak’ta ölçülmüş, bu istasyonda en düşük ortalamayı ise 0,81±0,36 $\mu\text{g l}^{-1}$ ile kış mevsimi vermiştir. Mevsimler arasında fark olmamakla birlikte en yüksek ortalama da yine ikinci istasyon olan Kastamonu’da tespit edilmiştir.

Batı Akdeniz’de yapılan bir çalışmada Ni düzeyinin 1,65-4,446 mg l^{-1} arasında olduğu rapor edilirken (Morley vd. 1997), Haraldsson ve Westerlund (1991) tarafından Karadeniz açık sularında yapılan çalışmada 9,4 nmol l^{-1} , Medinets vd. (1994) tarafından yapılan çalışmada 3,92-189 nmol l^{-1} arasında olduğu bildirilmiştir. Yine Doğu Karadeniz kıyılarında yapılan bir diğer çalışmada ise 8,75-9,26 $\mu\text{g l}^{-1}$ arasında değiştiği bildirilmiştir (Yılmaz Bayrak, 2016). Çalışma sonuçları bu çalışmalarla uyum gösterirken Çoban (2009) tarafından Batı Karadeniz’de ve Bingöl vd. (2013) tarafından Marmara kıyılarında yapılan çalışmalara göre nispeten yüksek bulunmuştur.

Çalışma sonuçlarımıza göre nikel düzeyi 3. istasyon haricinde iki istasyonda nispeten yüksek olarak değerlendirilmiştir. Özellikle liman faaliyetlerinin olduğu bölgelerde artış dikkat çekmektedir. Yine endüstri ve sanayi faaliyetlerinin bu bölgelerdeki yoğunluğu, özellikle ikinci istasyon bölgesindeki ağaç işleme ve boya sanayisi mevcut yüksekliğin izah sebebi olabilecektir.

Çizelge 4. Deniz suyunda demirin (Fe) mevsimsel değişimi ($\mu\text{g l}^{-1}$)

Mevsimler	İstasyonlar (Fe)		
	1 (Sinop)	2 (Kastamonu)	3 (Zonguldak)
	$\bar{X} \pm \sigma_{\bar{x}}$	$\bar{X} \pm \sigma_{\bar{x}}$	$\bar{X} \pm \sigma_{\bar{x}}$
Sonbahar	5,70±2,94 ^B	17,06±0,08 ^A	0,59±0,11 ^B
Kış	8,21±3,67 ^B	17,12±0,10 ^A	0,71±0,09 ^C
İlkbahar	8,27±3,70 ^B	17,17±0,09 ^A	0,69±0,10 ^C
Yaz	8,60±3,85 ^B	16,99±0,05 ^A	0,76±0,09 ^C

Küçük harfler mevsimler arası, büyük harfler ise istasyonlar arası farklılığı ifade etmektedir ($p < 0,05$).

Demir verilerini içeren Çizelge 4 incelendiğinde mevsimler arasında herhangi bir istatistiki farkın ortaya çıkmadığı, buna karşın istasyonlar arasında önemli düzeyde farklılığın ($p < 0,05$) ortaya çıktığı görülmektedir. Mevsimler ile istasyonlar arasındaki interaksiyon da istatistiki bakımdan önemsizdir. Fe sonuçları da diğer metal sonuçlarında olduğu gibi ikinci istasyonda daha yüksek diğer istasyonlarda daha düşük olarak karşımıza çıkmıştır.

En yüksek ortalama Kastamonu istasyonunda $17,17 \pm 0,09 \mu\text{g l}^{-1}$ olarak ölçülürken en düşük ortalama yine Zonguldak istasyonunda $0,59 \pm 0,11 \mu\text{g l}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

Güney Doğu Akdeniz'de Haifa Körfezi'nde yapılan bir çalışmada demirin $20,4-953 \mu\text{g l}^{-1}$ arasında olduğu bildirilmiştir (Herut vd., 1999). Doğu Karadeniz kıyılarında yapılan bir çalışmada $130-680 \mu\text{g l}^{-1}$ arasında olduğu (Çevik vd.,2008), aynı bölgede yapılan bir başka çalışmada ise $11-442 \mu\text{g l}^{-1}$ arasında olduğu rapor edilmiştir (Yılmaz Bayrak, 2016).

Çalışma sonuçlarımıza göre Fe sulara bulunması gereken tahammül edilebilir limitlerin oldukça altındadır. Buna karşın diğer metal verilerinde olduğu gibi ikinci istasyonda diğerlerine nazaran bir yükseklik göze çarpmaktadır. Fe ve Mn metallerin her ikisi de yeraltı sularında hemen her zaman, yüzeysel sulara ise yılın bazı aylarında yüksek konsantrasyonlarda bulunurlar. Ayrıca Fe ve Mn suda çözünmeyen (Fe^{+3} ve Mn^{+4}) ile çözünen (Fe^{+2} ve Mn^{+2}) hallerinin her iki şeklinde de bulunmaktadır. İki değerlikli Fe ve Mn, genellikle yeraltı sularında bulunur (URL-1). Bu da ikinci istasyon bölgesinde sanayi faaliyetlerinin yanı sıra dağlardan doğarak denize karışan olukça fazla su kaynağı bulunması ile izah edilmektedir.

Çizelge 5. Deniz suyunda manganın (Mn) mevsimsel değişimi ($\mu\text{g l}^{-1}$)

Mevsimler	İstasyonlar (Mn)		
	1 (Sinop)	2 (Kastamonu)	3 (Zonguldak)
	$\bar{X} \pm \sigma_{\bar{x}}$	$\bar{X} \pm \sigma_{\bar{x}}$	$\bar{X} \pm \sigma_{\bar{x}}$
Sonbahar	$0,86 \pm 0,38^B$	$3,02 \pm 0,02^A$	$0,04 \pm 0,01^C$
Kış	$2,02 \pm 0,40^B$	$3,03 \pm 0,01^A$	$0,03 \pm 0,01^C$
İlkbahar	$1,32 \pm 0,59^B$	$3,02 \pm 0,02^A$	$0,04 \pm 0,01^C$
Yaz	$1,54 \pm 0,69^B$	$3,05 \pm 0,01^A$	$0,03 \pm 0,01^C$

Küçük harfler mevsimler arası, büyük harfler ise istasyonlar arası farklılığı ifade etmektedir ($p < 0,05$).

Mangan sonuçlarını içeren Çizelge 5'e bakıldığında mevsimsel olarak herhangi bir farklılığın ortaya çıkmadığı görülmektedir. Buna karşın istasyonlar arası farklılığın ise istatistiki bağlamda önemli olduğu tespit edilmiştir ($p < 0,05$). Mevsim ile istasyonlar arasındaki interaksiyon da önemli değildir. Mn verileri de diğer metallere benzer sonuçlar vermiştir. En düşük ortalama Zonguldak istasyonunda ($0,03 \pm 0,01 \mu\text{g l}^{-1}$) tespit edilirken, en yüksek ortalama yine Kastamonu istasyonunda ($3,02 \pm 0,02 \mu\text{g l}^{-1}$) ölçülmüştür.

Mn sonuçları literatürle değerlendirildiğinde uyumlu sonuçlar ortaya çıkmıştır. Doğu Karadeniz kıyılarında yapılan bir çalışmada Mn değerlerinin $5,89-12 \mu\text{g l}^{-1}$ arasında olduğu tespit edilmiştir (Yılmaz Bayrak, 2016). Batı Karadeniz'de Zonguldak kıyılarında yapılan bir başka çalışmada $0,011-0,039 \mu\text{g l}^{-1}$ arasında olduğu bildirilmiştir (Çoban vd., 2009). Bingöl vd., (2013) tarafından Marmara kıyılarında yapılan bir başka çalışmada $0,159-0,770 \mu\text{g l}^{-1}$ arasında, Türkmen (2003) tarafından İskenderun Körfezi'nde yapılan bir başka çalışmada $0,0095-0,435 \mu\text{g l}^{-1}$ arasında, Boran ve Altınok (2010) tarafından yapılan bir çalışmada ise Batı Karadeniz'de maksimum Mn konsantrasyonunun $7,753 \mu\text{g l}^{-1}$ olarak ölçüldüğü bildirilmiştir.

Çalışma sonuçlarımız genel hatları ile literatürle uyumlu olmakla birlikte bazı kaynaklara göre daha yüksek bulunmuştur. Fakat sulara bulunması gereken tahammül edilebilir limitler içerisinde müşahade edilmiştir. Diğer metal sonuçlarında olduğu gibi Kastamonu ve Sinop istasyonları Zonguldak istasyonuna göre daha yüksek olarak ortaya çıkmıştır. Bunun genel sebebi bu bölgelerdeki sanayi ve endüstri kuruluşlarının yoğun faaliyetleri olarak görülmektedir.

Çizelge 6. Deniz suyunda kadmiyumun (Cd) mevsimsel değişimi ($\mu\text{g l}^{-1}$)

Mevsimler	İstasyonlar (Cd)		
	1 (Sinop)	2 (Kastamonu)	3 (Zonguldak)
	$\bar{X} \pm \sigma_{\bar{x}}$	$\bar{X} \pm \sigma_{\bar{x}}$	$\bar{X} \pm \sigma_{\bar{x}}$
Sonbahar	$0,05 \pm 0,01^B$	$0,06 \pm 0,03^A$	$0,02 \pm 0,001^C$
Kış	$0,04 \pm 0,01^B$	$0,06 \pm 0,02^A$	$0,03 \pm 0,001^C$
İlkbahar	$0,04 \pm 0,01^B$	$0,06 \pm 0,02^A$	$0,02 \pm 0,002^C$
Yaz	$0,05 \pm 0,01^B$	$0,06 \pm 0,01^A$	$0,03 \pm 0,003^C$

Küçük harfler mevsimler arası, büyük harfler ise istasyonlar arası farklılığı ifade etmektedir ($p < 0,05$).

Deniz suyunda Kadmiyum (Cd) sonuçlarının verildiği Çizelge 6 incelendiğinde mevsimsel bir istatistiki fark ortaya çıkmazken istasyonlar arasındaki farkın istatistiki bağlamda önemli ($p < 0,05$) olduğu sonucuna varılmıştır. Yine mevsimler ile istasyonlar arasındaki interaksiyonun da önemsiz olduğu ortaya çıkmıştır. 3. İstasyon en düşük ortalamayı ($0,02 \pm 0,001 \mu\text{g l}^{-1}$) verirken, en yüksek ortalama yine ikinci istasyon olan Kastamonu'da belirlenmiştir ($0,06 \pm 0,01 \mu\text{g l}^{-1}$).

Sularda kadmiyum değerlerine ilişkin literatürler kısıtlı olsa da genel manada değerlendirildiğinde bazı çalışmalarla uyumlu bazı çalışmalara göre ise yüksek seyretmiştir. Boran ve Altınok (2010), çalışmalarında Batı Karadeniz'de Zonguldak'ta en yüksek Cd konsantrasyonunun $5,82 \mu\text{g l}^{-1}$ olduğunu rapor etmişlerdir. Çoban vd., (2009) yaptıkları çalışmada yine Zonguldak'ta 14 istasyonda Cd değerlerinin $0,29-1,71 \mu\text{g l}^{-1}$ arasında değiştiğini bildirmiştir. Ayas vd., (2009) tarafından Mersin Körfezinde yapılan çalışmada Kazanlı istasyonunda Cd seviyesinin $0,14-0,16 \mu\text{g l}^{-1}$, Karaduvar istasyonunda $0,23-0,73 \mu\text{g l}^{-1}$ ve Mersin Limanında $0,14-0,45 \mu\text{g l}^{-1}$ arasında olduğunu bildirmişlerdir.

Çalışmamızda Cd seviyesi literatüre göre nispeten yüksek seyretmiş olmasına karşın tehlike arz edecek seviyede değildir. Diğer metal sonuçları ile benzer olarak Kastamonu istasyonu diğerlerinden daha yüksek bulunmuştur. Özellikle bölgedeki sanayi ve endüstri kuruluşlarının yanı sıra liman ve tersane faaliyetleri de bu yüksekliği teşvik etmektedir.

Çizelge 7. Deniz suyunda kurşunun (Pb) mevsimsel değişimi ($\mu\text{g l}^{-1}$)

Mevsimler	İstasyonlar (Pb)		
	1 (Sinop)	2 (Kastamonu)	3 (Zonguldak)
	$\bar{X} \pm \sigma_x$	$\bar{X} \pm \sigma_x$	$\bar{X} \pm \sigma_x$
Sonbahar	$4,51 \pm 1,40^B$	$22,23 \pm 1,52^{bA}$	$1,54 \pm 0,54^B$
Kış	$6,51 \pm 2,33^B$	$23,10 \pm 0,54^{abA}$	$2,33 \pm 0,56^B$
İlkbahar	$7,07 \pm 2,55^B$	$25,23 \pm 0,44^{aA}$	$2,36 \pm 0,47^C$
Yaz	$10,51 \pm 3,50^B$	$24,83 \pm 0,69^{abA}$	$2,40 \pm 0,29^C$

Küçük harfler mevsimler arası, büyük harfler ise istasyonlar arası farklılığı ifade etmektedir ($p < 0,05$).

Mevsimlere göre istasyonların Pb değerlerini içeren Çizelge 7'ye bakıldığında istasyonlar arasında farklılık istatistiki bakımdan önemli olarak ortaya çıkmıştır ($p < 0,05$). Mevsimler arasındaki farklılık sadece ikinci istasyon olan Kastamonu istasyonunda istatistiki bağlamda önemli olarak gerçekleşmiştir ($p < 0,05$). Mevsimler ile istasyonlar arasındaki interaksiyon ise önemli değildir ($p > 0,05$). En düşük ortalama 3. istasyonda ($1,54 \pm 0,54 \mu\text{g l}^{-1}$) kaydedilirken, en yüksek ortalama yine 2. istasyon olan Kastamonu'da kaydedilmiştir ($24,83 \pm 0,69 \mu\text{g l}^{-1}$).

Çevik vd., (2008) tarafından Doğu Karadeniz kıyılarında yapılan bir çalışmada Pb verilerinin $17,5-39,5 \mu\text{g l}^{-1}$ arasında olduğu bildirilmiştir. Doğu Karadeniz kıyılarında (Yılmaz Bayrak, 2016) yapılan bir başka çalışmada ise Pb değerlerinin $3,49-13 \mu\text{g l}^{-1}$ arasında olduğu rapor edilmiştir. Türkmen (2003) tarafından İskenderun Körfezi'nde yapılan bir çalışmada ortalama Pb konsantrasyonunun $0,673 \mu\text{g l}^{-1}$ olduğu; Karaalioğlu (2006)'nun Orta Karadeniz kıyılarında yaptığı çalışmada ise $0,01-0,09 \mu\text{g l}^{-1}$ arasında olduğu bildirilmiştir.

Çalışma sonuçlarımız literatürdeki bazı bilgiler ile uyuşmakta iken bazılarına göre de farklı bulunmuştur. Bu çalışmaların yürütüldüğü alanların konumu, kirlenici kaynakları ve düzeylerinin farklılığından kaynaklanmaktadır. Öte yandan ikinci istasyon bölgesinin hem diğer istasyonlardan yüksek oluşu hem de istasyon içinde yaz aylarındaki nisbi artışın mevcut madencilik, taşımacılık faaliyetleri ile sanayi faaliyetlerinin yoğunluğuna bağlanmaktadır. Pb, yer kabuğunda oldukça yaygın bir element olup sediment ve toprak parçacıkları tarafından yoğun absorbe edilebilmektedir (Kesler, 1994). Aynı zamanda çevredeki ana kaynaklarının madencilik, aküler, tıbbi ekipmanlar, boyalar, seramik, kaplama ve kurşunlu benzin (ATSDR, 2003) olduğu düşünüldüğünde mevcut yükseklik rahatlıkla izah edilebilecektir.

Çizelge 8. Deniz sularında bulunan elementler arası korelasyon katsayıları

	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Cd	1						
Cu	0,727**	1					
Fe	0,984**	0,708**	1				
Mn	0,973**	0,715**	0,978**	1			
Ni	0,926**	0,751**	0,944**	0,952**	1		
Pb	0,899**	0,749**	0,924**	0,930**	0,986**	1	
Zn	0,884**	0,589**	0,867**	0,849**	0,754**	0,722**	1

** Korelasyon 0.01 düzeyinde anlamlı.

Çizelge 8’de deniz suyu örneklerinden ölçülen ağır metaller arası korelasyon katsayıları verilmiştir. Genel anlamda tamamında pozitif yönlü önemli bir korelasyon olduğu sonucu ortaya çıkmıştır. Benzer sonuçlar Yılmaz Bayrak (2016) tarafından yapılan çalışmada Mn-Pb, Ni-Zn ve Zn-Pb arasında görülmüştür. Yine Türkmen (2003) tarafından yapılan bir başka çalışmada Cd-Fe, Cu-Pb, Fe-Cu, Mn-Ni ve Pb-Zn arasında pozitif yönde önemli ilişki elde edildiği rapor edilmiştir.

SONUÇ

Bu çalışmada Batı Karadeniz sahil şeridinden Sinop, Kastamonu ve Zonguldak illeri olmak üzere 3 istasyondan farklı mevsimlerde alınan su örneklerindeki Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn konsantrasyonlarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

Çalışmadan elde edilen su örneklerinden ölçülen ağır metal verilerinde mevsimsel farklılıklar genel itibari ile geçiş mevsimlerinde izlenmiştir. İstasyonlar bağlamındaki farklılıklar ise genel itibari ile istasyonun yerine, kirletici unsurların çokluğuna ve çeşitliliğine bağlı olarak değişmiştir. Ayrıca istasyonlar bölgesindeki jeolojik yapının da ortaya çıkan metal düzeylerinde etki ettiği müşahede edilmiştir. Bazı ağır metallerin belirtilen limitlerin üstünde ortaya çıkması istasyonlar bölgesindeki endüstri ve sanayi faaliyetlerinin yoğunluğuna bağlıdır. Öte yandan istasyonlar bölgesi özellikle madencilik faaliyetleri bakımından yoğun bir bölgedir. Yine tersane ve liman taşımacılığı faaliyetleri de bu durumu olumsuz yönde etkilemiştir. Bununla beraber istasyonlar bölgesinin yıllık yağış durumları ve irili ufaklı bu bölgelerden denize karışan derelerle taşınan ağır metaller de mevcut durumu bazı mevsimlerde etkilemiştir.

Sonuç olarak Karadeniz, ülkemiz balıkçılığı açısından toplam üretimin çok büyük bir kısmını oluşturan önemli bir ekosistemdir. Genel itibari ile son yıllarda artan endüstrileşme ve sanayi faaliyetleri ile kıyılardaki diğer faaliyetler ve Karadeniz’deki yoğun maden yataklarına bağlı madencilik faaliyetleri kıyı şeridini sürekli tehdit altında bulundurmaktadır. Dolayısıyla bu ve bu tip kirlilik tespiti çalışmalarının sık sık yapılması ve karar mekanizmalarına gerekli tedbirlerin alınması için rutin raporlamalarının yapılması gereklidir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Nuri Mohamed ELDERWISH’in Kastamonu Üniversitesi Su Ürünleri Yetiştiriciliği Anabilim Dalında yürüttüğü doktora tezinin bir bölümüdür. Çalışma sözlü bildiri olarak 2. Uluslararası Mühendislik ve Yaşam Bilimleri Kongresinde sunulmuştur.

KAYNAKLAR

- Abel, P.D. (2002). *Water Pollution Biology*. London: Taylor & Francis.
- ATSDR. (2003). Agency for Toxic Substances and Disease Registry, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaq.html>
- Alam, M.G.M., Tanaka, A., Stagnitti, F., Allinson, G., & Maekawa, T. (2001). Observations on the effects of caged carp culture on water and sediment metal concentrations in lake Kasumigaura, Japan. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 48,107-115.
- Ayas, D., Kalay, M., Sangün, M. K. (2009). Mersin Körfezi’nden Örneklenen Yüzey Suyu ve *Patella* Türlerindeki (*Patella caerulea*, *Patella rustica*) Cr, Cd ve Pb Düzeylerinin Belirlenmesi. *Ekoloji*, 18(70), 32-37.
- Aydın Önen, S., Kucuksezgin, F., & Kocak, F. (2011). Temporal and spatial biomonitoring of heavy metals in Eastern Aegean coastal waters using Amphibalans Amphitrite. *Marine Pollution Bulletin*, 82, 2548-2556.

- Boran, M., Altınok, I. (2010). A Review of Heavy Metals in Water, Sediment and Living Organisms in the Black Sea. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 10, 565-572.
- Bingöl, D., Ay, Ü., Karayunlu, B. and Uzgoren, N. (2013). Chemometric evaluation of the heavy metals distribution in waters from the Dilovası region in Kocaeli, Turkey. *Marine Pollution Bulletin*, 63,134-139.
- Cevik, U., Damla, N., Kobya, A. I., Bulut, V.N., Duran, C., Dalgıç, G. and Bozacı, R. (2008). Assessment of metal element concentrations in mussel (*M. galloprovincialis*) in Eastern Black Sea. *Turkey Journal of Hazardous Material*, 160, 396-401.
- Çoban, B., Balkıs, N., Aksu, A. (2009). Heavy metal levels in sea water and sediments of Zonguldak. *Turkey Journal Black Sea/Mediterranean Environment*, 15, 23-32.
- Haraldson, C. and Westerlund, S. (1991). Total and suspended cadmium, cobalt, copper, iron, lead, manganese, nickel and zinc in the water column of the Black Sea. *Black Sea Oceanography*, 351, 161-172.
- Herut, B., Tibor, G., Yacobi, Y. Z., & Kress, N. (1999). Synoptic Measurements of Chlorophyll-a and Suspended Particulate Matter in a Transitional Zone from Polluted to Clean Seawater Utilizing Airborne Remote Sensing and Ground Measurements, Haifa Bay (SE Mediterranean). *Marine Pollution Bulletin*, 38(9), 762-772.
- Karaalioglu, O. (2006). Sinop İli Kıyı Şeridinde Deniz Ortamı Kalitesinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi. *Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı*, Sinop, Türkiye, 109 s.
- Kesler, S. E. (1994). Mineral Resources, Economics and the Environment. *New York: Macmillan College Publishing Company, Inc.*, s223, USA.
- Medinets, V.I., Kolosov, A.A. and Kolosov, V.A. (1994). Investigation of the Black Sea Ecosystem. *Collection of Papers of Ukrainian Scientific Center of the Sea Ecology*, 1, 47-53.
- Morley, N. H., Burton, J. D., Tankere, S. P. C., & Martin, J.-M. (1997). Distribution and behaviour of some dissolved trace metals in the western Mediterranean Sea. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 44(3-4), 675-691. doi:10.1016/s0967-0645(96)00098-7
- Salem, Z. B., Capelli, N., Lafferay, X., Elise, G., Ayadi, H. and Aleya, L. (2014). Seosanal variation of heavy metals in water, sediment and roach tissues in a landfill draining system pond (Etueffont, France). *Ecological Engineering*, 69, 25- 37.
- Sönmez, A.Y., Hisar, O., Karataş, M., Arslan, G., & Aras, M.S. (2008). Sular Bilgisi. *Nobel Yayın Dağıtım A.Ş.* Ankara.
- Sönmez, A.Y., Hisar, O., & Yanık, T. (2012). Karasu Irmağında Ağır Metal Kirliliğinin Tespiti ve Su Kalitesine Göre Sınıflandırılması. *Atatürk Üniv. Ziraat Fak. Derg.*, 43(1), 69-77.
- Türkmen A. (2003). İskenderun Körfezi'nde Deniz Suyu, Askıdaki Katı Madde, Sediment ve Dikenli Taş İstiridyesi'nde (*Spondylus spinosus* Schreibers, 1793) Oluşan Ağır Metal Birikimi Üzerine Araştırma. *Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Doktora Tezi, pp. 152, Erzurum.
- URL-1, www.proses-tim.com/medya/su-kimyasi.pdf (Erişim Tarihi: 28.08.2019)
- Yılmaz Bayrak, E. (2016). Doğu Karadeniz Kıyısı Alanının Ağır Metal Kirliliğinin Tespiti Ve Akdeniz Midyesinin (*Mytilus galloprovincialis*) Cu Tutma (Adsorbsiyon) Kapasitesinin Araştırılması. Doktora Tezi, *Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Rize.