

**GEMİ KAYNAKLI ATIKSULARIN KİRLİLİK DÜZEYİNİN
İNCELENMESİ**

Mehtap GÜNDOĞDU

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Özge HANAY

EKİM - 2013

**T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

GEMİ KAYNAKLI ATIKSULARIN KİRLİLİK DÜZEYİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehtap GÜNDOĞDU

(092112101)

Anabilim Dalı: Çevre Mühendisliği

Programı: Çevre Bilimleri

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Özge HANAY

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 23 Ekim 2013

EKİM - 2013

**T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

GEMİ KAYNAKLI ATIKSULARININ KİRLİLİK DÜZEYİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehtap GÜNDOĞDU

(092112101)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 23 Ekim 2013

Tezin Savunulduğu Tarih: 19 Haziran 2013

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Özge HANAY (F.Ü.)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr.Ayhan ÜNLÜ (F.Ü.)
Prof.Dr.Habibe ÖZMEN (F.Ü.)

EKİM-2013

ÖNSÖZ

Tez çalışmamın hazırlık, planlama, yürütölme, kontrol ve baskı aşamasında göstermiş olduğu yoğun ve özverili katkılarından dolayı danışman hocam *Sayın Yrd.Doç.Özge HANAY'a*,

Yaşamım ve eğitimim boyunca hep yanımda olan ve desteklerini eksiltmeyen EŞİME, ANNEME VE BABAMA,

Ayrıca, çalışmamın hazırlanmasında her türlü imkânı sağlayan Çevre ve Yakıt Analiz laboratuvarının çok değerli çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Mehtap GÜNDOĞDU

ELAZIĞ-2013

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	VI
SUMMARY.....	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VIII
TABLolar LİSTESİ.....	X
KISALTMALAR.....	XI
1 GİRİŞ.....	1
2 DENİZ KİRLİLİĞİ.....	2
2.1 Denizlerin Havadan Kirlenmesi.....	3
2.2 Denizlerin Karadan Kirlenmesi.....	3
2.2.1 Yerleşim Bölgelerinden Denize Atılan Kirlilik.....	3
2.2.2 Sanayi Tesislerinden Denize Atılan Kirlilik.....	4
2.2.3 Tarımdan Gelen Kirlilik.....	4
2.2.4 Enerji Üretimi.....	4
2.2.5 Turizm.....	5
2.2.6 Erezyon.....	6
2.3 Denizlerin Denizden Kirlenmesi.....	6
2.3.1 Deniz Trafiği.....	6
2.3.2 Limanlarda Meydana Gelen Kirlilik.....	8
2.3.3 Deniz Dibi Kaynaklarından Çıkarılan ve Rafine Edilen Petrol.....	8
2.3.4 Deniz Dibi Araştırmaları ve Kazıları ile Ortaya Çıkan Kirlilikler.....	8
2.3.5 Su Ürünlerinin Elde Edilme Metotları.....	8
2.3.6 Denizlerde Sürdürülen Askeri Faaliyet ve Savaşlar.....	9
2.4 Gemi Kaynaklı Deniz Kirliliği.....	9
2.4.1 Sintine Suları.....	9
2.4.2 Balast Suları.....	10
2.4.3 Evsel Nitelikli Atıksular.....	11
2.4.4 Anti-fouling Boyalar.....	12
2.5 Gemi Kaynaklı Petrol Kirliliği.....	12

2.5.1	Petrolün Deniz Canlıları Üzerindeki Etkisi.....	13
3	GEMİ KAYNAKLI DENİZ KİRLİLİNİN ÖNLENMESİ.....	16
3.1	Gemi İçinde Yağlı Su Ayırma Cihazı Yağ Dökme Düzenleme ve Kontrol Sistemi.....	16
3.2	Vakumlu Tuvalet Sistemleri.....	17
3.3	Yağlı Atık Sulara Uygulanabilecek Arıtma Sistemleri.....	18
3.3.1	Çökeltme.....	18
3.3.2	Suyun Petrol Seperatörleriyle Arıtılması.....	19
3.3.3	Plakalı Ayırıcılar.....	20
3.3.4	Filtrasyon.....	20
3.3.5	Yüzdürme.....	20
3.4	Atık Su Arıtma Sistemleri.....	21
3.5	Gemilerde Paket Arıtma Sistemleri.....	21
3.6	Gemide Pissu Sisteminde Vakumlu Hava Taşıma Sistemi.....	22
3.7	Mekanik Kimyasal Geri Dönüşlü Sistem.....	22
4	KROMOTOGRAFI.....	24
4.1	Kromatografi Tipleri.....	25
4.1.1	Kolon Kromatografisi.....	25
4.1.1.1	Jel Filtrasyon.....	26
4.1.1.2	İyon Değişim (değiş-tokuş) Kromatografisi.....	27
4.1.1.3	Affinite Kromatografisi.....	28
4.2	İnce Tabaka Kromatografisi.....	29
4.3	Kâğıt Kromatografisi.....	31
4.4	Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi (HPLC).....	31
4.5	İyon Kromatografisi.....	32
4.6	Gaz Kromatografisi (GC) \ Gaz Kütle Spektroskopisi (GC\MS).....	34
5	İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA EMİSYON SPEKTROSKOPİSİ (ICP-OES).....	37
5.1	ICP Kaynağı.....	38
5.2	Spektrometre.....	39
5.3	Plazma.....	40
5.3.1	Gözlem Bölgesi.....	40
5.3.2	Radyofrekans Enerjisi (RF).....	41
5.3.3	Nebülizör Argon Hızı.....	41

6	GEMİ KAYNAKLI DENİZ KİRLİLİĞİ KONTROLÜNDE UYULACAK ULUSAL VE ULUSLAR ARASI MEVZUAT.....	42
6.1	Türkiye'nin Deniz Kirliliğini Önlemeye Yönelik Uyguladığı Mevzuatlar.....	43
6.1.1	Çevre Kanunu.....	45
6.1.2	Limanlar Kanunu.....	47
6.1.3	Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği(31.14.2004).....	47
6.1.4	Gemilerden Atık Alınması ve Atıkların Kontrolü Yönetmeliği.....	49
6.1.5	Sahil Güvenlik Komutanlığı Kanunu.....	49
6.1.6	Gemi ve Deniz Araçlarına Verilecek Cezalarda Suçun Tespiti ve Cezanın Kesilmesi Usulleri ile Kullanılacak Makbuzlara Dair Yönetmelik.....	50
6.1.7	Yüzeysel Su Kalitesi Yönetimi Yönetmeliği(30.11.2012)	51
6.2	Gemi Kaynaklı Deniz Kirlenmesi ile İlgili Bazı Uluslararası Sözleşmeler.....	52
6.2.1	Petrol Kirliliğinden Doğan Zararın hukuki Sorumluluğu İle İlgili Uluslar arası Sözleşme (1992 Sorumluluk Sözleşmesi, CLC).....	53
6.2.2	Denizlerin Gemiler Tarafından Kirlenmesinin Önlenmesine Ait Uluslararası Sözleşme (MARPOL - 73/78 Sözleşmesi).....	53
6.2.3	Akdeniz'in Kirliliğe Karşı Korunmasına İlişkin Sözleşme.....	57
6.2.4	Karadeniz'in Kirlenmeye Karşı Korunması Sözleşmesi.....	57
7	MATERYAL VE METOT.....	59
7.1	Örnek Toplama ve Koruma.....	59
7.2	Metotlar.....	60
7.2.1	Evsel Nitelikli Atıksularda Yapılan Analizler.....	60
7.2.1.1	Kullanılan Cihazlar.....	60
7.2.1.2	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	60
7.2.1.3	Kullanılan Çözeltiler.....	61
7.2.1.3.1	KOI Analizi İçin Çözeltilerin Hazırlanması.....	61
7.2.1.3.2	BOI Analizi İçin Çözeltilerin Hazırlanması.....	62
7.2.2	Petrol Türevi İçeren Numunelerde Yapılan Analizler.....	63
7.2.2.1	Kullanılan Cihazlar.....	63
7.2.2.2	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	64
7.2.2.3	Kullanılan Çözeltiler.....	65
7.2.2.3.1	Ağır Metal Analizi İçin Kullanılan Kimyasal Çözeltiler.....	65

7.2.2.3.2	PCB Analizi İçin Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	66
7.2.2.3.3	Toplam Halojenler ve Klorür Analizi İçin Kullanılan Çözeltiler.....	66
7.2.3	Eysel Nitelikli Atıksularda pH Tayini.....	67
7.2.4	Eysel Nitelikli Atıksularda AKM Tayini.....	67
7.2.5	Eysel Nitelikli Atıksularda Yağ-Gress Tayini.....	68
7.2.6	Eysel Nitelikli Atıksularda BOI Tayini.....	68
7.2.7.	Petrol Türevi İçeren Numunelerde PCBs Tayini.....	70
7.2.8.	Petrol Türevi İçeren Numunelerde Toplam Halojenler ve Klorür.....	71
7.2.9	Petrol Türevi İçeren Numunelerde Ağır Metal Tayini.....	71
7.2.10	Petrol Türevi İçeren Numunelerde Parlama Noktası Tayini.....	71
7.2.11	Parmak İzi Analizleri.....	72
8	BULGULAR.....	73
8.1	Gemi Eysel Nitelikli Atıksu Numunelerinin Analiz Sonuçları.....	73
8.2	Gemi Kirli Balast Suyu Numunelerinin Analiz Sonuçları.....	74
8.3	Deniz Suyu Numunelerinin Analiz Sonuçları.....	75
8.4	Gemi Petrol Türevi İçeren Atıksu Numunelerinin Analiz Sonuçları....	75
8.5	Gemi Eysel Nitelikli, Kirli Balast Suyu ve Deniz Suyu Analiz Sonuçlarının Grafikselsel.....	76
8.6	Gemi Petrol Nitelikli Numunelerin Analiz Sonuçlarının Grafikselsel Gösterimi.....	79
8.7	Gemi Petrol Türevi İçeren Numunelerin Orjininin Tayini.....	83
8.7.1	Vaka1:15 No'lu Kuru Yük Gemi Numunesi.....	84
8.7.2	Vaka2: 92 No'lu Tanker Gemi Numuneleri.....	84
8.7.3	Vaka3:147 No'lu Kuru Yük Gemi Numuneleri.....	85
8.7.4	Vaka4:005 No'lu Tanker Gemi Numuneleri.....	86
9	SONUÇLAR.....	88
10	KAYNAKLAR.....	91
	EKLER.....	93
	ÖZGEÇMİŞ.....	

ÖZET

Küreselleşen dünyada ülkeler ve kıtalararası ulaşımın önemi gittikçe artmakta ve daha ucuz olması nedeniyle tercih edilen deniz taşımacılığı birçok sorunu beraberinde getirmektedir. Bu sorunlardan biri ve en önemlisi deniz taşımacılık faaliyetlerinden kaynaklanan deniz kirliliğidir.

Bu çalışmada gemilerden kaynaklanan kirlenme çeşitleri, oluşum tipleri, evsel nitelikli atıksular ve kirli balast suyu kaynaklanan kirlenmenin tanımlanması, ve analiz sonuçları ulusal ve uluslararası standartlarla karşılaştırılmıştır.

Gemilerden alınan evsel nitelikli atıksularda; pH, askıda katı madde, yağ ve gres, kimyasal oksijen ihtiyacı ve biyolojik oksijen ihtiyacı değerleri belirlenmiş, petrol türevi olan numunelerde ise ağır metal, toplam halojenler, parlama noktası, PCB (poliklorlu bifeniller), klorür analizleri ve petrol kökenli atıkların kirletici kaynağını belirlenmesi için parmak izi analizi yapılmıştır. Çalışmanın sonuçlarına göre araştırılan gemilerin evsel nitelikli atıksularını ve kirli balast sularını denize boşaltmaları MARPOL 73/78 Sözleşmesine aykırı olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla bu gemiler atıklarını uğramış oldukları limanlardaki atık alım tesislerine bırakmaları gerekmektedir. Petrol türevi içeren gemi numunelerinin ise, rafinasyon ve rejenerasyon yolu ile geri kazanımı veya uygun tesislerde ilave yakıt olarak kullanımına uygun yağlar olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Deniz kirliliği, Evsel nitelikli atıksu, Kirli balast suyu

SUMMARY

THE INVESTIGATION OF POLLUTION LEVEL IN SHIP WASTEWATER

The significance of international and intercontinental transportation has been increased globally in the world and also due to its low price marine transportation can result in several problems. Among these, marine pollution generated from marine transportation is the most important issue.

In this study the identification of ship-born marine pollution, the type of generation, domestic wastewater from shipwater and polluted ballast water was made and the results from analysis was compared to national and international regulations.

Several physicochemical parameters such as pH, suspended solid matter, oil and gress, chemical oxygen demand and biological oxygen demand were determined from ship wastewater and also the concentrations of heavy metals, total halogen, polychlorinated biphenyl (PCB) and explosion point were measured in petroleum waste. According the results from this study, it was indicated that domestic wastewater from ships and polluted ballast water must not discharge to marine when considered the MARPOL 73/78 Agreement. Therefore, the wastes from the studied ships must be discharged to waste acceptance facility at the port. Moreover, it was concluded that petrolium wastes from ships were suitable to recover by regeneration and refinement or to use as an additive to fuel.

Keywords: Marine pollution, domestic wastewater, polluted ballast water.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 3.1. Yağlı Su Speratörü.....	17
Şekil 3.2. Gemilerde kullanılan vakumlu tuvalet sistemi.....	18
Şekil 3.3. Petrolün speratör ile ayrılması.....	19
Şekil 3.4. Mekanik kimyasal geri dönüşlü sistem.....	23
Şekil 4.1. Kolon Kromatografisi.....	26
Şekil 4.2. Jel Filtrasyon.....	27
Şekil 4.3. İyon Değişim Kromatografisi.....	28
Şekil 4.4. Afinite Kromatografisi.....	28
Şekil 4.5. İnce Tabaka Kromatografisi.....	29
Şekil 4.6. Gaz Kromatografi Cihazı Şematik görüntüsü.....	36
Şekil 5.1. Uyarılmış Bir Atom Veya İyonun Işın Yayması.....	37
Şekil 5.2. İndüktif Eşleşmiş Plazma Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) Cihazının Temel Bileşenleri.....	38
Sekil 5.3. ICP’de Plazma Oluşum Aşamaları.....	39
Şekil 5.4. Plazmanın Yapısı.....	39
Şekil 4.11. ICP’de Plazmanın Görünümü.....	40
Şekil 8.1. Evsel nitelikli atıksular, kirli balast ve deniz suyu analizlerini pH değerlerinin değişimi.....	77

Şekil 8.2. Evsel nitelikli atıksular, kirli balast ve deniz suyu analizlerini AKM değerlerinin değişimi.....	78
Şekil 8.3. Evsel nitelikli atıksular, kirli balast ve deniz suyu analizlerini yağ-gres değerlerinin değişimi.....	78
Şekil 8.4. Evsel nitelikli atıksular, kirli balast ve deniz suyu analizlerinin KOI değerlerinin değişimi.....	79
Şekil 8.5. Evsel nitelikli atıksular, kirli balast ve deniz suyu analizlerini BOI değerlerinin değişimi.....	79
Şekil 8.6. Parlama noktası değerlerinin petrol türevi içeren numunelerin Atıkyag Kontrolü Yönetmeliğine göre durumu.....	80
Şekil 8.8. Arsenik değerlerinin petrol türevi içeren numunelerin Atıkyag Kontrolü Yönetmeliğine göre durumu.....	80
Şekil 8.9. Kadminyum değerlerinin petrol türevi içeren numunelerin Atıkyag Kontrolü Yönetmeliğine göre durumu.....	81
Şekil 8.10. Kurşun değerlerinin petrol türevi içeren numunelerin Atıkyag Kontrolü Yönetmeliğine göre durumu.....	81
Şekil 8.11. Krom değerlerinin petrol türevi içeren numunelerin Atıkyag Kontrolü Yönetmeliğine göre durumu.....	82
Şekil 8.12. Toplam Halojen değerlerinin petrol türevi içeren numunelerin Atıkyag Kontrolü Yönetmeliğine göre durumu.....	82
Şekil 8.13. Klorür değerlerinin petrol türevi içeren numunelerin Atıkyag Kontrolü Yönetmeliğine göre durumu.....	83
Şekil 8.14. PCBs değerlerinin petrol türevi içeren numunelerin Atıkyag Kontrolü Yönetmeliğine göre durumu.....	83

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Denizlere Bırakılan PetrolÜrünlerinin atıkkaynaklarına göre dağılımı.....	13
Tablo 7.1. Evsel nitelikli atıksularda yapılan analizler için kullanılan cihazlar.....	59
Tablo 7.2. Evsel nitelikli atıksularda yapılan analizler için kullanılan kullanılan kimyasal maddelerin.....	59
Tablo7.3. Petrol türevi içeren numunelerde yapılan analizler için kullanılan cihazlar.....	63
Tablo 7.4. Petrol türevi içeren numunelerde yapılan analizler için kullanılan kimyasallar.....	64
Tablo 7.6. BOI seyretme oranları.....	68
Tablo 8.1. Evsel atıksu için analiz sonuçları.....	72
Tablo 8.2. Kirli Balast Analiz Sonuçları.....	75
Tablo 8.3. Deniz Suyu Analiz Sonuçları.....	75
Tablo 8.4. Atıkyağ Analiz Sonuçları.....	76
Tablo 8.5. 15 no’lu kuru yük gemisinin homolog serisine ait isomer piklerin oranı.....	84
Tablo 8.6. 92 no’lu tanker gemisinin homolog serisine ait isomer piklerin oranı.....	85
Tablo 8.7. 147 no’lu kuru yük gemisinin homolog serisine ait isomer piklerin oranı.....	85
Tablo 7.8. 005 no’lu tanker gemisinin homolog serisine ait isomer piklerin oranı.....	86

KISALTMALAR

AKM	: Askıda katı madde
BOI	: Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
KOI	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
PCB	: Poliklorlu bifeniller
MARPOL	: Denizlerin Gemiler Tarafından Kirlenmesinin Önlenmesine Dair Uluslararası Sözleşme
IMO	: Uluslar arası Denizcilik Örgütü
SKKY	: Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği
YSKYY	: Yüzeysel Su Kalitesi Yönetimi Yönetmeliği
COW	: Ham petrolle yıkama
TBT	: Organotin tributilin
PAH	: Polinükleid aromatik hidrokarbonların
BAP	: Benzo/a/pyrene
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
GC	: Gaz Kromatografisi
MS	: Kütle Spektrofotometre
HPLC	: Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi
UV	: Ultraviyole
IR	: Refraktif indeks
FD	: Flüoresan dedektör
MS	: Mass Spektrofotometri
UV/VIS	: Ultraviyole/görünür bölge dedektörü
DAD	: Fotodiyot array dedektörü
FLD	: Floresan dedektörü

CDD	: İletkenlik dedektörü
RID	: Refraktif indeks dedektörü
ECD	: Elektrokimyasal dedektör
EL	: Evaporatif ışık dağıtıcı dedektör
CD	: İletkenlik dedektörü
FID	: Alev iyonizasyon dedektör
TCD	: Termal iletkenlik Dedektörü
FPD	: Alev Fotometrik Dedektör
SIM	: Selective İonization Method
SCAN	: Tarama
EI	: Elektronik Etki İyonizasyon
CI	: Kimyasal iyonizasyon
ICP	: İndüktif eşleşmiş plazma spektroskopisinin
RF	: Radyo frekans
IMCO	: Deniz trafiğindeki artış ve bunun sonucu meydana gelen deniz kirliliği Hükümetler Arası Deniz Danışma Örgütü
GESAMP	: Denizlerdeki Çevre Kirliliğine Bilimsel Bakış Açıları Uzman Grubu olan
OILPOL	: Denizin Petrol ve Türevleri ile Kirlenmesinin Önlenmesi Sözleşmesi
CLC	: Petrol Kirliliği Zararlarından Doğan Sivil Sorumluluklar Hakkında Uluslararası Sözleşme
FUND	: Petrol Nedeniyle Kirlenmeden Doğan Zararlar için Uluslararası Tazminat Fonu Kurulmasına Dair Sözleşme
SOLAS	: Denizde Can Güvenliğine Dair Uluslararası Sözleşme
HNS	: Denizde Tehlikeli ve Zararlı Maddelerin Taşınması
HSS	: Hukuki Sorumluluk Sözleşmesi
AKKKS	: Akdeniz'in Kirliliğe Karşı Korunmasına ilişkin Sözleşme
UCM	: Unresolved Complex Mixture
DCM	: Diklorametan

DBT : Dibenzthiophene

Phe : Phenanthren

Pr : Pristane

Ph : Phytane

1. GİRİŞ

Küreselleşen dünyada ülkeler ve kıtalararası ulaşımın önemi gittikçe artmakta ve daha ucuz olması nedeniyle tercih edilen deniz taşımacılığı birçok sorunu beraberinde getirmektedir. Bu sorunlardan biri ve en önemlisi deniz taşımacılık faaliyetlerinden kaynaklanan deniz kirliliğidir. Günümüzde büyük boyutlara ulaşan deniz kirlenmesi sorunu, denizci ülkelerin yanı sıra tüm dünya toplumlarını ilgilendiren bir konu haline gelmiştir. Deniz taşımacılığı ve taşımacılık kaynaklı atıklar, denizlerdeki toplam kirliliğin % 20'sini oluşturmaktadır. Gemilerden kaynaklanan yağlı balast ve tank yıkama suları, sintine suları ve evsel nitelikli atık sular ile katı atıkların uluslararası kurallara uyulmaksızın denizlere boşaltılması ve kazalar sonucu taşınan yüklerin denizlere dökülmesi denizlerde kirliliğe neden olmaktadır. Bu tip işlemler nedeniyle denize bırakılan petrol ürünlerinin yaklaşık 1 milyon ton/yıl gibi inanılmaz boyutlara ulaşması tüm dünya ülkelerinde endişelere yol açmaktadır.

Deniz taşımacılığında denizlere ulaşan kirletici maddeler, petrol ürünleri, radyoaktif maddeler, kütle halinde taşınan zehirli sıvı maddeler, paket halinde veya taşınabilir tanklarda, yük konteynırlarında, vagon veya kamyonlu tanklarda taşınan zararlı maddeler, gemilerin sintine, balast ve tank yıkama suları, gemi kaynaklı evsel atık sular (tuvalet, lavabo, duş ve mutfaklardan gelen sular) ve katı atıklar şeklinde sayılabilir [1].

Bu çalışma ile, gemilerden kaynaklanan kirlenme çeşitleri, sintine balast ve evsel nitelikli atık suların kaynaklanan kirlenmenin anımlanması, çözüm önerileri, çevresel etkileri, ulusal ve uluslararası hukuk açısından değerlendirilmesi ortaya koyulmuştur. Ayrıca petrol türevli atıkların kirlilik kaynaklarının belirlenmesine çalışılmıştır. Bu amaçla 2011 yılı Haziran, Temmuz, Ağustos, Eylül, Ekim, Kasım ve Aralık 2012 yılı Ocak, Şubat, Mart, Nisan, Mayıs aylarında Marmara Bölgesi'nde bulunan yük ve akaryakıt gemilerinin atıksuları analiz edilmiştir.

Araştırılan parametreler; gemilerin atıksularına ait numunelerin evsel nitelikli atıksularında pH, AKM, Yağ-Gress, KOI ve BOI ve petrol türevi içeren numunelerde ise ağır metal, toplam halojenler, parlama noktası, PCB (poliklorlu bifeniller) ve klorür analizleri ile birlikte kirletici kaynağının belirlenmesi için parmak izi analizi yapılmıştır.

2. DENİZ KİRLİLİĞİ

19. yüzyılın sonundan itibaren dünya üzerindeki insan nüfusunun kontrolsüz olarak artması, sanayi devrimi ile teknolojinin hızlı bir şekilde gelişmesi ve bu gelişme sürerken doğal ortamın korunmasına yönelik tedbirlerin alınmaması çevre ve doğa üzerinde olumsuz etkisini göstermiştir. Bu olumsuz etkilenmelerden, doğanın büyük bir kısmını oluşturan deniz ve okyanuslar da kendi paylarını almışlardır. Fakat 1970'lerin başına kadar olan zaman zarfında bu ani gelişmenin denizler üzerinde oluşturduğu kirlilik ve tahribat uluslararası kuruluşlar ve halk tarafından ya fark edilmemiş ya da ciddi olarak ele alınmamıştır. 1970 yılında Birleşmiş Milletler tarafından ilk adım atılmış ve deniz kirlenmesi konusunda bir toplantı yapılarak, deniz kirlenmesi geniş bir biçimde tanımlanmıştır. Buna göre deniz kirlenmesi; “Körfezleri de kapsayan deniz ortamına, biyolojik kaynaklara zarar verecek, insan sağlığına tehlike yaratacak, su ürünleri üretimini de içeren, denizden ekonomik yararlanma olanaklarını kısıtlayacak ve deniz suyunun kalitesini bozarak denizin dinlenme amacı ile kullanılmasını engelleyecek şekilde, insanlar tarafından doğrudan veya dolaylı olarak madde ve enerji bırakılması olayıdır” şeklinde tanımlanmıştır [2].

Deniz kirliliğinin başlıca kaynaklarını karadan ve denizlerden deniz ortamına verilen kirleticiler oluşturmaktadır. Bu kirliliğin yaklaşık % 80'i kara kaynaklı, % 20'si ise deniz kaynaklı kirleticiler sonucu oluşmaktadır. Kara kökenli kirliliğe endüstriyel bölgeler, yerleşim bölgeleri, madencilik bölgeleri gibi kaynaklardan gelen atıklar, deniz kökenli kirlenmeye neredeyse sadece gemilerin yol açması ve bunun toplam kirlenmenin %20' sini teşkil etmesi, gemi kökenli kirlenmeye karşı alınacak ve alınması gereken önlemlerin önemini göstermektedir [3].

Denizler, yerküredeki bütün su kaynakları ile direkt veya dolaylı olarak bir ilişki halindedir. Sular doğal çevrimlerini meydana getirirken daima denizlere karıştığı için, denizler pek çok kirliliğin toplandığı alan olmaktadır. Bu nedenle deniz kirliliği konusu, diğer kirlilik türlerinden ayrılarak incelenemez.

Denizler genel olarak havadan, karadan ve denizden olmak üzere üç ayrı kaynaktan kirletilmektedir.

2.1. Denizlerin Havadan Kirlenmesi

Hava taşıtlarının yağlı atıkları genelde açık denize dökülmektedir. Ancak bu atıkların neden olduğu zararlar henüz çok önemli boyutlara ulaşmamıştır. Bu soruna en kısa sürede çözüm bulunacağı umulmaktadır. Denizin havadan kirlenmesinin en önemli nedeni ise sanayiler veya konutlar tarafından oluşturulan hava kirliliğidir. Atmosfere bırakılan zehirli gazlar ve moleküller (kükürt gibi-) asit yağmuru şeklinde deniz ve tatlı sularımıza karışmaktadır. Asit yağmuru, yağmurun atmosferden geçerken karşılaştığı gazlarla tepkimeye girerek doğa açısından zararlı olan molekülleri yeryüzüne geri indirmesidir [4].

2.2. Denizlerin Karadan Kirlenmesi

Denizler karadan beş ana kaynak tarafından kirlenmektedir. Bunlar;

- Yerleşim Bölgelerinden denize atılan kirlilik
- Sanayi tesislerinden denize atılan kirlilik
- Tarımdan gelen kirlilik
- Enerji Üretimi
- Turizm

2.2.1. Yerleşim Bölgelerinden Denize Atılan Kirlilik

Yerleşim bölgelerinin iyi organize olmamaları gerekli altyapı ve arıtma tesislerinin yeterli düzeyde olmaması bu tür kirlenmeyi arttıran etkilere [4]. Kanalizasyon suları organik madde içerirler. Bu organik maddeler suda bakteriler tarafından kuşatılır, kararlı ve zararsız inorganik bileşik haline dönüştürülürler. Bu tarz kirliliğin çok uç olduğu bölgelerde sudaki bütün oksijenin tükendiği, dolayısıyla toplu balık ölümleri olduğu gözlenmiştir.

2.2.2. Sanayi Tesislerinden Denize Atılan Kirlilik

Su kirliliğine neden olan en önemli sanayi dalları, kâğıt, kimya, petrol ve demir çeliktir. Bu sanayilerin deniz sularına attığı çözülebilen tuzlar, gazlar ve kimyasal maddeler organik moleküllerin arıtıldığı gibi doğal yollarla arıtilamazlar.

Sanayi tesislerinden denize verilen atıklar da, yarattıkları kirlilik nedeniyle tüm dünyada önemle tartışılmaktadır. Üretim teknolojisinin bir sonucu olarak, kullanılan kimyevi maddeler deniz ortamını hızla bozmaktadırlar. Gelişmiş ülkelerde daha yoğun yaşanan bu sorun, bütün ülkeleri etkileyerek zarara sebep olmaktadır [5].

2.2.3. Tarımdan Gelen Kirlilik

Tarımda kullanılan zehirli ilaçların topraktan sulara karışması ve denizlere akması yapay ilaçların çok kullanıldığı günümüzde önemli sorunlar yaratabilecek düzeydedir.

Tüm dünyada tarım, dağınık su kirliliğinin başlıca kaynağıdır. Tarımsal uygulamalar, su kirliliği yaratacak çeşitli maddelerin ortaya çıkmasına sebep olurlar. Sulara sızan tarım ilaçları (pestisitler) su organizmalarını ve insanları olumsuz yönde etkilerler. Gübre sızıntıları suların besin bakımından zenginleşmesini sağlar. Hayvan atıkları ve bitki kalıntıları, sularda yüksek BOİ (Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı) ve çamura sebep olur; besin bakımından zenginleştirirler. Bu da su organizmalarının sayıca fazla miktarda artmasına ve su üzerinde kirlilik yaratmasına sebep olur.

Tarım arazilerindeki toprak erozyonu sularda çökebilen katı madde miktarını artırır. Ayrıca, suda kolaylıkla çözünmeyen bazı tarım kimyasalları, bu katı taneciklere tutunarak sulara girer. Buradan anlaşılacağı gibi, toprak erozyonunu önlemek aynı zamanda su kirliliğini önlemek demektir.

2.2.4. Enerji Üretimi

Dünyada gittikçe artan enerji ihtiyacını karşılamak için deniz kenarlarında kurulmakta olan termik ve nükleer enerji santrallerinin ötrofikasyon olayına yol açtığı tespit edilmiştir.

Enerji santrallerinin denizden aldıkları soğutma sularını, ısıtarak tekrar denize bırakmaları, o bölgede genel bir sıcaklık artışına yol açmakta ve deniz ekosisteminin dengesini bozup o bölgeyi çölleştirmektedir.

Termik santrallerin soğutma sularını deşarj ettikleri su ortamındaki normal sıcaklık derecesi zamanla yükselerek, termik santral kurulmadan önceki doğal halinden farklı yeni bir sıcaklık dengesi oluşur. Sıcaklık; sulardaki canlılar ve canlı metabolizması üzerinde hızlandırıcı, katalizleyici, kısıtlayıcı, dondurucu ve öldürücü gibi çeşitli etkilerde bulunur. Sıcaklık aynı zamanda sudaki çözünmüş oksijen konsantrasyonunun azalmasına neden olmaktadır. Termik santrallerde kullanılmakta olan soğutma suyu pompalarla çekilerek arıtmadan geçirilmekte ve bu sırada geçici sertlik giderimi, çöktürme ve mikroorganizmaların yok edilmesi aşamalarında kimyasal maddeler ilave edilmektedir. Kullanılan bu kimyasallar soğutma suyunun bir alıcı ortama verilmesi durumunda alıcı ortamda kirliliğe sebebiyet vermektedir. Ayrıca santral bacasından çıkacak olan kirletici gazların oluşturacağı asit yağmurları da suların pH'ını değiştirebilmektedir. Uçucu küllerde bulunan Fe, Mn, Co, Cu, Zn, Pb ve U gibi ağır metaller de zamanla taban suları vasıtasıyla alıcı ortama varabilmektedir.

Nükleer santrallerde kondansörden ısınarak çıkan soğutma suyu, karıştığı nehir, göl veya deniz suyunda bir sıcaklık artışı meydana getirir. Aynı problem termik santrallerde de mevcut olmasına rağmen, özellikle hafif ve ağır su ile soğutulan nükleer santrallerden çevreye % 30-40 oranında daha fazla ısı verilmektedir. Su sıcaklığındaki artış, ekolojik dengeyi bozmakta, ekonomik değeri olan balık türleri ölmekte, zararlı canlı türleri daha fazla üremektedir. Bu nedenle alıcı ortamın su sıcaklığının 2-3°C'den fazla yükseltilmemesi gerekmektedir.

2.2.5. Turizm

Günümüzde turizm olayı potansiyel açıdan bazı ülkelerin tek geçim kaynağı olabilecek kadar önemli boyutlara yükselmiştir. Bu potansiyelin birlikte denizlere getirdiği bir etki ise aşırı derecedeki organik kirliliktir. Turizm yatırımları yaparken deniz kirlenmesinin tedbirleri önceden alınmalıdır [4].

2.2.6. Erozyon

Erozyon, toprağın çeşitli etkenlerle aşınıp, taşınıp, birikmesidir. Erozyon, tabiatın normal süreci içinde meydana geliyorsa buna normal erozyon denir ve jeolojik oluşumlar içinde cereyan eder. Şayet insanın tabiattaki toprak-su-bitki arasındaki dengeyi bozucu nitelikteki müdahaleleri sonucunda meydana geliyorsa buna da hızlandırıcı erozyon denir. Günümüzde dünya ülkelerinin pek çoğu erozyon tehlikesiyle karşı karşıyadır. Uzmanlarca yapılan araştırmalara göre; dünyada her yıl yaklaşık olarak ortalama 24 milyar ton toprak erozyonla kaybedilmektedir. Dünyada erozyon sebebiyle 110 ülke çölleşme tehlikesi ile karşı karşıyadır. Birleşmiş Milletler Çevre Programı tarafından yapılan hesaplamalarla, dünyada çölleşme ve erozyonun önüne geçebilmek için yılda 42 milyar dolar harcanması gerektiği ortaya çıkmaktadır. Özellikle ülkemizde tahribatı büyük boyutlara ulaşan su erozyonu, erozyon çeşitleri içerisinde en önemlisidir. Su erozyonundan sonra, diğer erozyon çeşitlerini; rüzgar erozyonu, çığ erozyonu, heyelanlar, dalga erozyonu ve buzul erozyonu şeklinde sıralayabiliriz. Türkiye'nin %29'u orta yüksek dağlık arazi, %27'si yüksek dağlık araziden oluşmaktadır. Arazi kullanım durumuna göre ülkemiz topraklarının %31,1'ni tarım alanı, %18,6'sini mera ve otlak alanı, %27,6'sini orman alanı ve %22,7'sini ise yerleşim yerleri ve diğer alanlar oluşturmaktadır. Türkiye'de tarım alanlarının %59'unda, Orman alanlarının %54'ünde ve Mera alanlarının %64'ünde orta ve şiddetli erozyon mevcuttur [6].

2.3. Denizlerin Denizden Kirlenmesi

2.3.1. Deniz Trafiği

Deniz kirliliğine neden olan en önemli maddelerden birisi akaryakıttır. Denizlere akaryakıt sürekli olarak gemilerdeki kaçaklardan girmektedir. Bu kaçaklar az miktarda oldukları için genelde ekosistemde çok ciddi bir soruna yol açmazlar. Asıl sorun deniz kazaları sonucu büyük miktarlarda denize dökülen akaryakıttan kaynaklanır [5]. Denizlerde meydana gelen tanker kazaları denizlerden uzun süreli giderilemeyecek ölçüde çevre kirliliklerine yol açmaktadır.

Dünyada taşımacılığın % 90'ı denizyolu ile yapılmaktadır. Deniz taşımacılığının tercih edilmesindeki etkenler, güvenlik kaygıları ve ekonomik oluşudur. "Karayoluyla taşınırsa sekiz birim, deniz yolu ile taşınırsa bir birim ödenmektedir. Üstelik 150.000 ton demir cevheri taşıyan bir dökme yük gemisi varsayılırsa, bu miktarda yükü karadan taşımak için 4.000 tırayüklemek gerekir. Bu mümkün değildir. Yani, denizyolu aslında çoğunlukla alternatifsizdir "[7]

Tanker kazalarının yanı sıra, denizleri kirleten iki önemli neden daha vardır;

Petrol tankerlerinin sintine suları ve tanker yıkama atıkları: Yük boşaltıldıktan sonra, petrol tankerleri, dengeleri bozulmasın diye deniz suyuyla doldurulur ve yeniden yola koyulur. Yeni petrol yüklenmeden önce, tankerdeki deniz suyu boşaltılır. Teoride bu işlemin limanda, özel olarak gerçekleştirilmesi gerekir, ama çoğu zaman, tankerler, limana varmadan önce petrolle kirlenmiş sintine suyunu denize boşaltır [8].

Petrol ve türevlerini taşıyan tankerlerin yüklerini boşalttıktan sonra, bir miktar ürün tankın duvarlarında kalır. Aynı tanka farklı bir petrol ürünü alınması söz konusu olduğunda, ürünün saflığının bozulmaması için tank, deniz suyu ile yıkanır. Yıkama suyu denize basılır. Bu tankın duvarlarında kalan ürün artıklarının taşınan toplam miktarın % 0,35'i olduğu hesaplanmıştır. Bu durumda 100.000 ton fuel-oil taşıyan bir tanker, yükünü boşalttıktan sonra toplam 350 ton fuel-oil'i yıkama suyu ile birlikte denize basmaktadır.

Tankerlerden ve diğer gemilerden petrolün illegal deşarjıyla kirlenmenin yinelenmesi süregelmektedir. Deşarjlar makine sintine dairesinde biriken atık petrol ve fuel oil veya gemi kargolarından meydana gelebilir (Ship Specific Tagging of Oil Contaminated Discharges, Marine Pollution Bulletin, Zoe Cairns). Tanker olmayan gemilerin, tersanelerde onarılması işleminden önce "kendi yakıt tanklarını" boşaltma ve daha sonra yıkamaları gerektiğinde aynı işlem yine yapılır. 1970'den sonra kullanılmaya başlanan ve adına ham petrolle yıkama denilen (COW) yeni bir teknoloji ile kirlenme bir ölçüde önlenebilmiştir. Ham petrolün solvent etkisi, boş yakıt tankının duvarlarında kalan petrol/ürün bakiyesini çözmektedir. Ancak son durulama suyunda petrol (az miktarda ham petrol) bulunmaktadır. Bu sistemin ham petrol taşıyan tankerlere takılması, Denizlerin Gemiler Tarafından Kirletilmesinin Önlenmesine Ait Uluslararası Sözleşme Marpol 73/78 ile zorunlu hale getirilmiştir. Gemiler tersanede onarımda iken buhar veya solvent sıvılarıyla yapılan temizlikte bu sıvının alınabilmesi için gerekli donanımın bulundurulması, 2 Ekim 1984'den sonra zorunlu kılınmıştır [9].

Petrol tankerleri, yük ve yolcu gemilerinin atıkları; Yakıt ve yağ kalıntı ve sızıntıları da denizi kirleten en büyük tehditler arasındadır. Bu tür kirlilikleri önleme çabaları uluslararası platformda çok yoğunluk kazanmıştır. Bütün sefer yapan araçlarda belirli niteliklerin aranması ve her memleketin karasularında ve limanlarında gemilerin kirlilik oluşturmamaları için denetleme yapmaları öngörülmektedir [8].

2.3.2. Limanlarda Meydana Gelen Kirlilik

Gemilerin limanlarda yükleme, boşaltma işlemleri sırasında ve temizliklerinde meydana gelen kirlilik de limanlarda meydana gelen kirlenme olarak bilinir. Özellikle sintine petrol tankerlerinin tanklarının yıkanması sırasında ortaya çıkan balast suları önemli boyutlarda bir kirlenmedir [4].

2.3.3. Deniz Dibi Kaynaklarından Çıkarılan ve Rafine Edilen Petrol

Bu konu uluslararası anlaşmazlık noktası haline gelmiştir. Petrole kimin sahip olacağı konusu yanında devletler kirlilik bahanesi ile diğer devletlerin işlerine karışma imkanları elde etmeğe uğraşmaktadırlar [4].

2.3.4. Deniz Dibi Araştırmaları ve Kazılarıyla Ortaya Çıkan Kirlilikler

Askeri, arkeolojik ve bilimsel amaçlı deniz dibi araştırmaları; patlama, radyoaktivite, artık madde vb. yollarla deniz dibindeki ekosisteme ve coğrafi yapıya zarar verirler.

2.3.5. Su Ürünlerinin Elde Edilme Metotları

Denizlerde avlanma amacıyla kullanılan çeşitli yöntemler (trol, patlayıcı v.b) denizlerin ekosistemini zaman laolumsuz yönde etkileyecek sonuçlar doğurmaktadır. Ayrıca denizlerin mücevheri sayılan mercanlar, deniz kabukluları gibi canlıların talan edilmesi ve artıklarının denizde bırakılması da bir tür kirlilik yaratmaktadır.

2.3.6. Denizlerde Sürdürülen Askeri Faaliyet ve Savaşlar

Günümüzde çok sık olarak, gelişmiş ülkeler yeni buldukları tahrip gücü yüksek nükleer silahlarını denizlerde deneyerek deniz ortamına zarar vermektedirler. Savaşlarda ise batık gemiler, mermi kovanları vb. birçok metal parçaları deniz tabanını çöplüğe dönüştürmektedir [4].

2.4. Gemi Kaynaklı Deniz Kirliliği

Gemi kökenli deniz kirliliği oluş şekillerine göre rutin kirlenme ve kaza sonucu kirlenme olmak üzere iki ayrı grupta incelenebilir. Rutin kirlenme, gemilerin uluslar arası kuralları uygulamaksızın sintine, balast ve evsel nitelikli atık sular gibi seyir halini sürdürürken ürettiği atık suları denize boşaltması sonucu oluşan kirlenmedir. Kaza sonucu kirlenme ise, tanker ve zararlı atık yüklü gemilerin karaya oturması, çarpışması gibi kaza sonucu oluşan deniz kirliliğine denir. Her iki tür kirlenmede de kirliliğin büyüklüğü geminin boyuna, deplasmanına, tipine, kullanım amacına ve ayrıca seyrettiği denizin özelliklerine göre değişir. Örneğin rutin kirlenme açısından bir tankerle bir yolcu gemisinin, bir yat ile bir yük gemisinin deniz üzerindeki etkisi farklı olabilmektedir [10].

2.4.1. Sintine Suları

Gemilerde oluşan ve içerisinde yüksek miktarda yağ barındıran sulara sintine suları denir. Bir gemideki sintine suyu miktarı, geminin yaşına, tonajına ve bakımına bağlıdır. Sintine suları geminin en altında bulunan sintine tankında biriktirilir ve belirli bir zaman içerisinde gemiden atılması gerekir. Aksi halde gemi bünyesinde paslanmaya sebep olabilir. Soğuk hava depolu gemilerde suyun sintine tankında aşırı birikmesi, ambar izolasyonunun bozulmasına, yük gemilerinde ise yükün ıslanmasına ve nemlenmesine neden olabilir. Makine ve kazan dairelerinin sintinelerindeki sular eğer boşaltılmazsa personelin ve makinelerin normal çalışmasını engelleyebilir [11].

Sintine suları gibi tank yıkama suları da içerisinde yüksek oranda petrol ihtiva ettiğinden denizler için en az sintine suları kadar tehlike arz etmektedir. Tank yıkama suları

genellikle petrol taşıyan tankerlerin yüklerini boşalttıktan sonra yeni ürün almaları halinde tank çeperlerine yapışan eski ürün artıklarının yeni ürünün kalitesini bozmaması için tankın deniz suyu ile yıkanması işlemiyle oluşan ve yine denizlere basılan atık sulardır. Bu tanker çeperlerinde kalan ürünün toplam ürünün %0.35'i olduğu saptanmıştır. Bir tankerin onbinlerce ton petrol taşıdığını düşünürsek bu % 0.35'lik atık petrol hiçte azımsanmayacak miktardadır. Yapılan bir araştırmaya göre tank yıkama işleminin denizde yapılması sonucunda, yılda yaklaşık 8 ila 20 milyon varil petrol denize atıldığı ortaya çıkmıştır [13,14].

2.4.2. Balast Suları

Balast suları geminin seyir esnasında, yük almadığı veya yükünü boşalttığı zaman stabilitesini sağlamak için balast tanklarına alınan deniz suyudur. Balast tankları uygulamada sadece balast suyu taşıyan tanklar değildir. Özellikle tankerlerde bazen balast tankları ile petrol ve diğer petrol ihtiva eden sıvılar taşınmaktadır. Bu petrolle karışmış balast sularının denize basılması da çevre açısından olumsuz etkiler yaratmaktadır. Balast tankları ile petrol taşınmadığı zaman denizde petrol kirliliği açısından balast suyu hiçbir olumsuz etki taşımaz. Ancak balast suları ile taşınan organizmaların farklı bir limanın sularına, dolayısıyla farklı bir yaşama alanına bırakılması ekolojik dengenin bozulması bakımından önem taşımaktadır. Büyük yük gemileri tanklarında fazla miktarlarda balast suyu taşırlar. Tankerlerin balast sistemlerinin yük sistemlerinden ayrılması gerekmektedir. Bu tür gemilerde balast sistemlerinin borularının yük tankları içinden, yük sistemi borularının da balast tankları içinden geçirilmemesi gerekmektedir [14].

Petrollü balast suları denize deşarj edildikleri takdirde su yüzeyinde bir tabaka oluştururlar. Bunun nedeni petrolün yoğunluğunun deniz suyunun yoğunluğundan daha düşük olmasıdır. Bu tabaka deniz canlılarının yaşamlarını sürdürebilmesi için gerekli olan oksijenin su içine girişini engellemekte ve ekosistemin temel üretiminin gerçekleşmesini sağlayan fotosentezin oluşumunu sınırlandırmaktadır. Fotosentezin gerçekleşmemesi hem oksijen üretimini azaltmakta hem de deniz canlıları için gerekli olan besin üretimini sınırlandırmaktadır. Balast suyu bir kıyı limanından alınır ve diğer bir limanda deşarj edilir. Genel yargı, deniz suyunun depolandığı tankta daha önce kirletici özelliğe sahip bir madde depolanmışsa balast suyunun kirlilik açısından dikkate alınması gerektiği, aksi takdirde önemli

bir kirletici kaynağı olmadığıdır. Bugün artık ayrı balast tankları kullanılmaktadır. Dolayısıyla günümüzde balast suyu genellikle kirletici kaynak olarak kabul edilmemektedir.

Ancak son zamanlarda bu konuda yapılan çalışmalarda balast suyu taşımasının, liman ekosistemleri üzerinde yarattığı bir takım etkilere dikkat çekilmektedir. Gemilerin balast tanklarını doldurdukları limanlar suda ve dip sedimentlerinde yaşayan kendi bölgelerine özgü çeşitli organizmalar için bir yaşam alanı olup, yarı kapalı bir ekosistem özelliği taşımaktadır. Buradaki canlılar kendi yaşam alanlarında bir denge içinde yaşamaktadır. Gemilere balast suyu yüklenirken birçok organizma da yüklenir. Bunların bir kısmı tankların içinde bulunduğu koşullar altında ölürken bazıları yeni çevrelerinde hayatta kalmayı başarabilmektedir. Bu organizmalar kendi ekosistemlerinde diğer canlılar tarafından dengelenirken yeni geldikleri liman ekosisteminde dengeleyici organizmalar olmaması nedeniyle ekosistem üzerinde olumsuzluk yaratabilmektedirler. Gemilerin balast suyu, türlerin dünya boyunca taşınımı için önemli araçtır. Bilim adamları bir günde 3000 kadar türün dünyada yolculuk ettiğini hesaplamışlardır. Bu problemin çözümü için sunulan en önemli çözüm kıyılardan alınan balast suyunun açık denizde değiştirilmesidir. Uluslararası Denizcilik Örgütü açık denizde balast değişimini önermekte, ancak çok az ülke buna uymaktadır [15].

Açık denizde balast suyu değişimi gemi işletmeciliği açısından ek bir iş gerektirmektedir. Bu yöntemin kontrol ve denetimi zordur. Gemi işletiminden sorumlu kişilerin duyarlılığına bağlıdır. Açık denizde böyle bir işlemin yapıldığına dair kanıt sadece gemi işletmesinden sorumlu kişilerin tuttukları kayıtlarla olmaktadır. Denetleyici ve kontrol edici bir ekibin açık denizde bulunması mümkün değildir.

2.4.3. Evsel Nitelikli Atıksular

Gemi personelinin yaşamlarını idame ettirmeleri için kullandıkları mutfak, tuvalet ve banyo suları gibi sulardır. Bu sulardan, yüksek miktarda organik madde, azot, fosfor, koliform ve askıda katı madde barındıran tuvalet suları siyah su olarak adlandırılırken, mutfak suları ise gri su olarak adlandırılır. Gri suların koliform ve diğer kirletici madde içeriği siyah suya oranla daha azdır. Azot ve fosfor gibi besin maddelerinin yoğun olduğu evsel atıksuların, su sirkülasyonunun az olduğu sığ bölgelere basılması ötrifikasyona sebep olur. Askıda katı madde ise dibe çökerek oradaki doğal yaşamı tehdit eder [3].

Denizlerin Gemiler Tarafından Kirlenmesinin Önlenmesine Ait Uluslararası Sözleşme MARPOL 73/78 Konvansiyonu EK IV’de evsel nitelikli atık sular su sekilde tanımlanmıştır;

- Tuvaletlerden gelen drenaj ve her türlü atıklar
- Yıkama, borulardaki ve boruların yıkanmasından çıkan drenaj suları
- Hayvanlara tesis edilen yerlerden çıkan drenaj suları
- Yukarıda belirtilen diğer drenaj sularının karıştığı sular

2.4.4. Anti-fouling Boyalar

Antifouling’ler (zehirli boyalar); algılar, yosunlar ve kabuklular gibi gemi karinesine tutunarak yaşayan, böylece geminin suya sürtünmesini çoğaltan ve gemiyi yavaşlatarak yakıt tüketimini arttıran deniz canlılarını engellemek için gemilerin faça (geminin su hattının belirtildiği hat) ve karinelerinde (bir geminin su içinde kalan dış yüzeyi) kullanılan boya sistemleridir. Bu sistemlerin içinde bulunan aktif maddeler yavaşça su içinde çözünürler ve gemiye tutunan deniz canlılarını öldürürler. Yelkenli gemiler zamanında, gemilerin su altı kesimleri kireç ve daha sonraları da arsenikli bileşimler ile kaplanırdı. Sonradan modern kimya endüstrisi oluştuğça bu maddelerin yerini metal içeren bileşimler almıştır. Aktif maddelerin gücü çok artmış ve gemi karinalarında tam koruma sağlanmıştır. Ancak yapılan araştırmalar, bu aktif maddelerin suda çözündükten sonra dahi zararlı etkilerini sürdürdüklerini ve deniz canlılarını öldürmeye ve deniz çevresine zararlı olmaya devam ettiğini, hatta besin zincirine girdiğini göstermiştir. 1960’ larda geliştirilen en etkili antifouling boyları, etkin madde olarak “organotin tributilin” (TBT) içermekte olup bu maddenin deniz salyangozları ve istiridyeler üzerindeki deforme edici ve cinsiyet değişimi etkileri kanıtlanmıştır. Bununla ilgili olarak 5 Ekim 2001’de “Zararlı Antifouling Boyalarının Kontrolü Hakkında Uluslararası Sözleşme” kabul edilmiştir. Ancak halen yürürlükte değildir [16].

2.5. Gemi Kaynaklı Petrol Kirliliği

Deniz ortamında bulunan petrol bileşikleri, bu ortama genellikle üç şekilde ulaşır. Bunlar; insanlar tarafından kazayla veya kasıtlı olarak petrolün denize dökülmesiyle, deniz

organizmaları tarafından fizyolojik olarak oluşturulmasıyla ve deniz dibindeki çatlaklar sebebiyle suya sızan petrol bileşikleridir. Bu üç ulaşma yolundan birincisi büyük miktarda petrolün denizlere ulaşmasına neden olmaktadır. Petrolün denizlere insanlar tarafından dökülmesinde şüphesiz gemilerin, denizlerde petrol kirliliğine hem en çok katkıda bulunmaları açısından, hem de kirletici kaynak olmalarının ayrı bir yeri vardır. Gemi kökenli petrol kirliliği sintine, balast ve tank yıkama sularının denize boşaltılması ve deniz kazaları özellikle tanker kazaları sonucu olmaktadır. Gemilerden denizlere bırakılan petrolün atık kaynaklarına göre dağılımı Tablo 2.1’de verilmiştir [17].

Tablo 2.1 Denize bırakılan petrol ürünlerinin atık kaynaklarına göre dağılımı.

Kaynaklar	Yıllık Miktar (milyon ton)	%
LOT Tankeri	0,31	14,6
Diğer Tankerler	0,77	36,1
Gemi Havuzlama	0,25	11,7
Liman(yükleme-boşaltma)	0,003	0,1
Tank yıkama	0,5	23,5
Tanker kazaları	0,2	9,4
Diğer kazalar	0,1	4,6
Toplam	2,133	100

2.5.1. Petrolün Deniz Canlıları Üzerindeki Etkisi

Petrolün deniz canlıları üzerindeki olumsuz etkisi iki şekilde oluşur ya deniz yüzeyine dökülen petrol ve yağ tabakası canlıların ihtiyacı olan oksijen ve güneş ışığının deniz suyu diplerine gitmesini engeller ya da petrol zehirli kimyasal bir bileşik olması itibarıyla canlıları zehirler. Fakat petrol içersinde bulunan ve canlılar için en fazla zehirli olan bileşikler, petrol deniz yüzeyine dağıldığında hızla buharlaşmaya başladığından dolayı, petrol dökülen sulardaki büyük ölçekli ölüm oranları sınırlı bir bölgede, nadir ve kısa sürede gözlenir. Petrolün ölümcül etkilerinin yanı sıra canlıların fizyolojilerinde yaptığı beslenme, üreme ve

büyüme davranış bozuklukları ise deniz ekosistemi açısından son derece önemlidir. Ayrıca dökülen petrolün temizlenme işlemleri sırasında da birçok bitkisel ve hayvansal organizmanın yaşam alanları yok olmaktadır.

Deniz yüzeyine dökülen petrol, planktonlardan balıklara, deniz kuşlarından insanlara kadar denizle iletişim halindeki birçok canlıyı doğrudan veya dolaylı olarak etkiler. Deniz yüzeyini kaplayan petrol ve yağ tabakası ilk önce deniz yüzeyi ile temas halindeki bitki ve hayvanların vücutlarına yapışır ve onların yaşamlarını direkt olarak etkiler. Bu canlılardan en çok etkilenenler ise planktonlardır. Planktonlar hem kendi olanakları ile hareket edemedikleri için petrolden kaçamazlar hem de yaşamsal faaliyetlerini sürdürmeleri için gerekli olan osmoz gibi fizyolojik işlemleri dış çeperlerinin petrol ve yağ ile kaplanması sonucu durur. Yukarıda da belirtildiği gibi dökülen petrol ve yağ tabakası güneş ışığının deniz suyu diplerine gitmesini engeller. Bu da fitoplanktonların fotosentez yapması için gerekli olan güneş ışığına ulaşamamasını sağlayıp fitoplanktonların yaşamsal faaliyetlerinin durmasına neden olur. Planktonları doğrudan etkileyen petrol bileşikleri, planktonların denizlerdeki besin zincirinin ilk halkasını oluşturması aracılığıyla onlardan beslenen diğer canlı gruplarını da dolaylı olarak etkilemektedir.

Midye, istiridye, yengeç, karides, yumuşakçalar, kurtlar, hidroitler ve solenteralar gibi besinlerini suyu ve sedimentleri filtre ederek temin eden canlılarda ise petrol bileşikleri vücutta tutulu kalır. Bu canlılardan hareket etme yeteneği olanların kirlenme etkilerinden kurtulabilmelerine karşın özellikle midye ve istiridyeler kirlenmeden kaçamazlar. Balıklar ise petrol kirliliğinden en az etkilenen canlılardır. Açık deniz ve derinlerde yaşayan balıkların petrolden korunmak için duyu organları vardır. Balıklarda en fazla görülen etkiler solungaca petrol bulaşması sonucu solunumun durma ve yutma sonucu zehirlenmedir. Petrol ürününün türüne göre balıkların etkilenmesi de değişir, ham petrol ve fuel-oil türleri, rafine ürünlerinden daha az etkilidir. Ayrıca sudan yoğunluğu az olan ve tıpkı planktonlar gibi kendi başına hareket edemeyen balık yumurtaları ve larvaları yüzeydeki petrol kirlenmesinden önemli derecede etkilenmektedir.

Deniz kuşları ise petrol kirliliğinden en çok etkilenen canlılardır. Petrolün kuşun tüylerine bulaşması sonucu, tüyler su geçirmez özelliklerini kaybederler ve su tüyle deri arasındaki kuşun yüzmesini ve ısı yalıtımını sağlayan hava ile yer değiştirir. Hava yok oldukça tüyler su dolar ve kuş sulara gömülür, boğulabilir. Kuş boğulmasa bile ısı yalıtımı bozulduğu için fazla

enerji kaybından ölebilir. İnsanları ise petrol kirliliği doğrudan ya da dolaylı olarak etkiler. Okyanus veya sahil şeridinde yaşamayan insanlar da petrollü bölgeden çıkarılan deniz ürünlerinin tüketilmesi sonucu olumsuz olarak etkilenirler.

Sigara, kok ve kömürün yanması ile ortaya çıkan ve kanserojen bir bileşik olan polinükleid aromatik hidrokarbonların (PAH) ve başka bir kanserojen bileşik olan benzo/a/pyrene (BAP)'nin çok az miktarda ham petrolde bile bulunduğu bilinmektedir. Petrol kirliliğine uğramış bir bölgeden çıkarılmış olan deniz mahsulünün tüketimi ile bu bileşikler insan vücuduna girebilir ve kanser riskine yol açabilir [18].

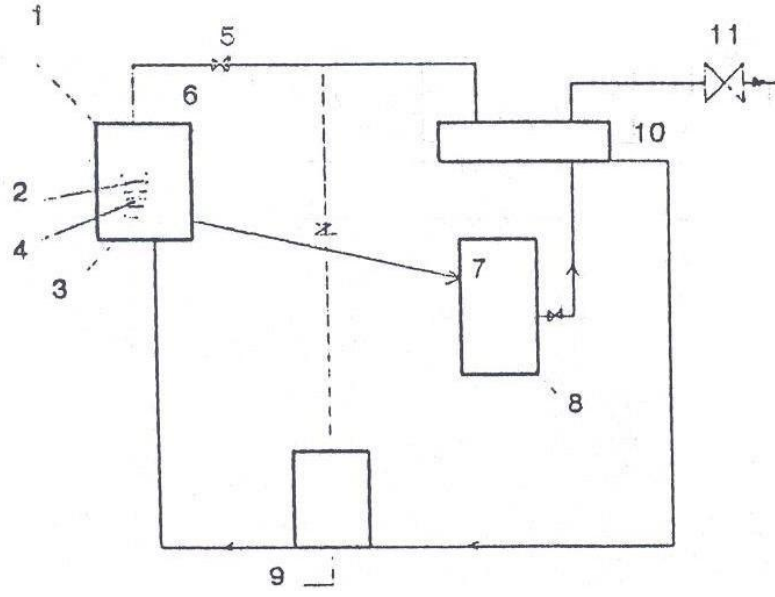
3. GEMİ KAYNAKLI DENİZ KİRLİLİĞİNİN ÖNLENMESİ

Gemi kaynaklı deniz kirlenmesinin önlenmesi için büyük bir kirliliğe sahip olan bu suların bazı işlemlere tabi tutulması gerekmektedir. Bu amaçla alınacak başlıca tedbirler aşağıda belirtilmiştir.

3.1. Gemi İçinde Yağlı Su Ayırma Cihazı Yağ Dökme Düzenleme ve Kontrol Sistemi

Yağlı su ayırma cihazı (seperatör), geminin her türlü makine ve pompalarından gelen yağlı suyun yağ ve suyunu ayırmak üzere kullanılır. Sintine seperatörü gemilerin tonajlarına göre yerleştirilmektedir. Şekil 3.1' de görüldüğü gibi yağlı su ayırma cihazında yağlı su önce bir kaba çamur tutucudan geçer. Buradan santrifüjün yapıldığı bölmeye gider [8]. Bu seperatörlerin genelde çalışma prensibi, içine giren karışımın yüksek hızlı bir dönme hücresinde yağ ve suyun yoğunluk farkından yararlanılarak birbirlerinden faz olarak ayrılması prensibine dayanır [4]. Burada helezonik dişlilerin etkisiyle su ve yağın ayrılması sağlanır. Çıkışta yağ bir kontrole tabi tutularak, kirli yağ tankına verilir. Ayrılmış su ise kontrol edilerek denize verilir.

Bu sistem, denize deşarj edilen yağlı suyun milyonda kaç kısım yağ içerdiğini devamlı kaydeden bir aletle donatılır. Tarih ve saati gösteren ve en az üç yıl saklanan bir kayıt tutma sistemi vardır. Yağ dökme, düzenleme ve kontrol sistemi denize sıvı dökülmeye başladığı anda işlemeye başlar. Denize dökülen yağ miktarı ilgili standartta izin verilen miktarı aştığı zaman denize dökülmeyi otomatik olarak durdurabilecek özellikte olmalıdır [9].



Şekil 3.1. Yağlı Su Seperatörü

(1.Yağ Toplama Odası, 2.Dönme Odası, 3.Elek, 4.Helezonlu Bölme, 5.Vana, 6.Yağ Toplama Cihazı, 7.Birleştirme Bölmesi, 8.Numune Alma Yeri, 9.Kaba Çamur Tutucu, 10.Kirli Yağ Tankı, 11.Deşarj Vanası)

3.2. Vakumlu Tuvalet Sistemleri

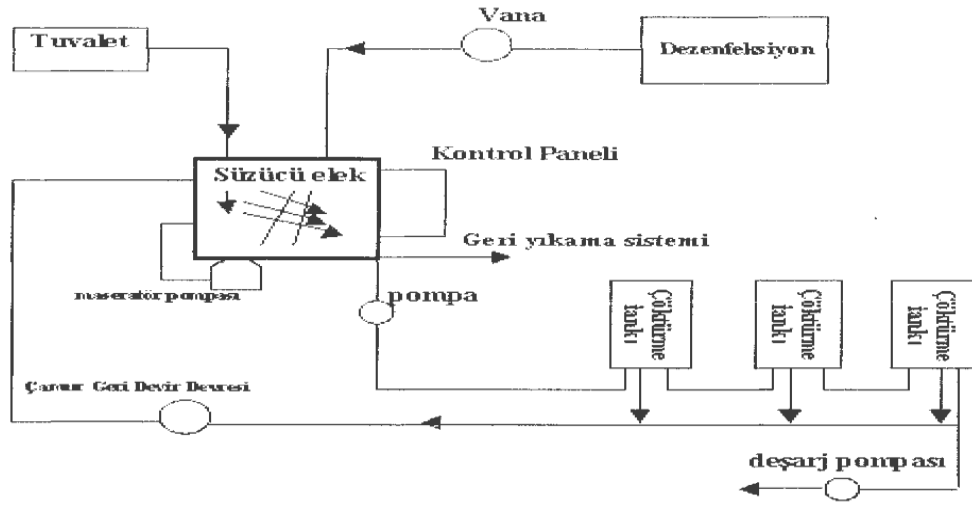
Vakumlu tuvalet sistemi, son yıllarda özellikle yolcu gemilerinde kullanılmaya başlanmıştır. Bu sistem sayesinde bekletme tankının hacmi küçültülebilir. Gemilerde kullanılan tuvaletler özel imalatlar olup, küçük çaplı borularla bekletme tankına bağlanmıştır. Bu sistemde $\frac{1}{2}$ atmosferik bir vakum oluşturulmaktadır. Bu sistemdeki tuvaletlerde kullanılan su, normal sistemlerin %20-25'i kadardır. Bu sistemin kullanımının yaygınlaşmasıyla evsel nitelikli atık suyun neden olduğu deniz kirlenmesinde önemli ölçüde gerileme beklenmektedir.

Bu sistemin avantajları, sifon görevini su yerine vakum yapar ve yerçekimine bağlı olarak çalışır. Böylece çıkan atık su miktarı da azaltılmış olur. Tek bir toplama tankı ve fazla bağlantı borusu gerektirmeden yerleştirildiği gibi malzeme masrafı ve işçiliğin düşük olması da sistemin avantajlarındandır.

Sistemin dezavantajları ise, boru bağlantıları gibi özel aksamlar bağlıdır. Bekletme tankına gelen atık su konsantredir. Kesin olarak havalandırmak gerekir.

Vakumlu sistemde tuvaletlerden gelen ham atık su arıtma tankına gelir. Burada sürekli bir geri devire tabi tutularak süzücü elekten geçebilecek kadar küçük parçalara ayrılır.

Elek sürekli geri yıkamaya tabi tutularak, katı parçacıkların burada birikerek eleği tıkanması önlenir. Süzücü elekten geçen atıklar bir seri çöktürme tankına verilirler. Bu tanklar iki veya daha fazla olabilir. Çöktürülen bu atıklar arıtma tankına çamur geri devir pompası yardımıyla tekrar iletilirler ve yeniden bu işlemlere tabi tutulurlar. Atıkların dezenfeksiyonu hipokloritle klorlama şeklinde gerçekleştirilir. Daha sonra çıkış suyu gemi dışına verilir [9].



Şekil 3.2. Gemilerde kullanılan vakumlu tuvalet sistemi

3.3. Yağlı Atık Sulara Uygulanabilecek Arıtma Birimleri

Atık su debisine, karakteristiğine ve istenen çıkış suyu kalitesine bağlı olarak; çöktürme, santrifüj ayırma, koagülasyon, flotasyon, filtrasyon veya diğer bazı arıtma yöntemleri kullanılır. Bu metotlar ayrı ayrı veya birkaçı bir arada kullanılabilirler.

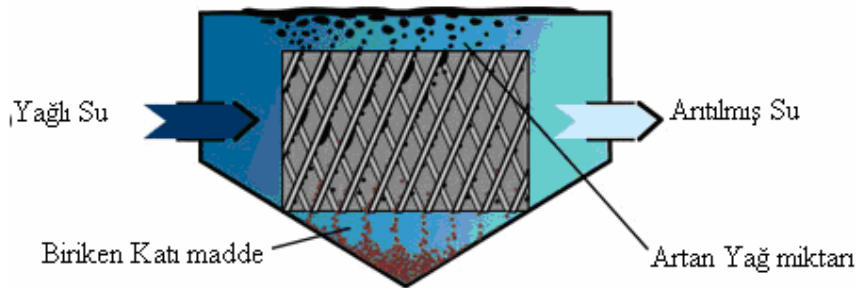
3.3.1. Çöktürme

Bu metot atık su bünyesinde yüzer ve seyrek halde bulunan petrol atıkları için yaygın bir şekilde kullanılır. Temel olarak ön arıtma adımı veya son arıtmadır. Hidrolik ve teknolojik özelliklerin ve arıtma tipinin seçiminde temel nitelikler; atık su miktarı, petrol partiküllerinin konsantrasyonu yine bu parçacıkların dispersiyonu derecesi, çökelme (yoğunlaşma) ve kinetik stabilitesidir. Ek olarak mineral partiküller (parçacık) madde varlığı da önemlidir [9].

3.3.2. Suyun Petrol Seperatörleriyle Arıtılması

Düşey ve yatay ayırıcılar bu maksatla en çok kullanılan reaktörlerdir. Yatay ayırıcılarda hız 2-4 mm/sn ve düşey ayırıcılarda 0,5 mm/sn olarak verilir. Bekletme süresi ikisi için de 2-4 saattir. Boyutlandırma atık suda 5000 mg/l yağ ve 500 mg/l nin üzerinde AKM kabulü ile yapılır. Yağ parçacıklarının da 80-10 μ m mertebesinde olduğu bilinir. Düşey akışlı tanklar 4-9 m yarıçaplı dizaynedilirler ve kapasiteleri 12-44 l/sn dir. Düşey akışlı tankların avantajı hidrostatik basınç altındaki çamurun alınma kolaylığıdır ve bu reaktörde yüzer haldeki yağlar üstten toplanarak uzaklaştırılır. Yukarı akış hızı partiküllerin çökme hızının % 50-75'i seviyesinde olmalıdır. Tanka besleme yapan giriş borusunda hız 30 mm/s dir.

En çok kullanılan yağ ayırıcılar dikdörtgen planlı 2-3 veya 4 paralel bölümlü tanklar şeklindedir. Yatay akışlı ayırıcılarda girişte her bölümü uniform olarak su dağıtılmalı ve çökeltim zonuna giriş yapılmalıdır. Buradan savaklanarak ortak bir çıkış bölgesinden reaktörü terk ettirilmelidir. En çok kullanılan yatay ayırıcı her biri 55 l/st' lik (198 m³/st) kapasitedeki kısımlardan oluşur. Tank uzunluğu 9-36 m arasında değişir ve her bir kısmın genişliği 2-6 m arasında olur. Toplam derinlikse 2-4 m'nin üzerindedir. Su derinliği ise 1.2-2 m arasındadır. Bir bölümün yüzey alanı 18-216 m² arasındadır. Reaktördeki su akış hızı ise 3-8 m/s arasında değişir. Bekletme süresi ise 2 saattir.



Şekil 3.3. Petrolün speratör ile ayrılması

3.3.3. Plakalı Ayırıcılar

Yatay akışlı çökeltim tanklarının eksikliği; çökelen veya yüzen parçacıkların tank derinliği boyunca düşey bir yol almak durumunda olmalarıdır. Çökelen ya da yükselen parçacıkların hızlı bir şekilde bir yüzeyde yoğunlaşarak hareketlerine devam edebilmeleri için tank içine yatayla belli bir açı yapacak şekilde ince levhalar yerleştirilir. Temel prensip; yatay akışlı tankta çökeltim zonuna yükseklik boyunca levhalarla ayırarak, seri halde küçük yüksekliklere sahip çökeltim zonu oluşturmaktır.

Bu durumun avantajı, açık kısımdan paralel plakalar arasına giren yağınüniform olarak dağılmasıdır. Bu da mevcut hacmin daha faydalı hale gelmesini sağlar.

1930'lu yıllarda hidroklinler kömür ve diğer maden cevherlerinin zenginleştirilmesi için kullanılmıştır. Daha sonra birçok endüstriye adapte olmuştur. Basınçlı, basınçsız çok kademeli ve bunların bileşimi olarak atık su arıtma sistemlerinde kullanılırlar. Basınçlı olanları temel olarak askıda madde giderimin de kullanılmakla beraber bazen yağ ayırma işleminde kullanılırlar. Hidroklinler yüksek verimli çalışırlar, yüksek verim için dizayn rejimi basınç ve hidrokline ait diğer parametrelerin optimum olmasıyla sağlanır.

3.3.4. Filtrasyon

Su ve atık su arıtılmasında birçok uygulanması olan filtreler yağlı atık suların arıtılması içinde kullanılır. Bu amaçla kullanılan filtreler özel üretim, fiber glass, odun yongaları, kuru ot, pirinç kabuğu ve diğer maddelerde yasaklanmış filtrelerdir. Son yıllarda fiber granüler plastik ve polisitren gibi sentetik malzemelerde filtre dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır. Petrol atık sularının arıtımında filtre hızı yavaşlarda 0,5m/st, hızlılarda 2,15 m/st ve yüksek hızlı filtrelerde 25 m/st tir.

3.3.5. Yüzdürme

Yüzdürme (flotasyon) yüzebilen ve askıdaki katı zerrecikleri ve yağları içinde bulunduğu sıvı ortamdan ayırmak amacıyla kullanılan bir yöntemdir. Askıdaki ve bazı çökebilir zerrecikler gaz kabarcıklarıyla birleşerek müşterek yoğunlukları sıvının yoğunluğundan daha düşük hale gelmek sureti ile yüzeye doğru yükselirler. Yüzeyde

biriken zerrecikler bir sıyırıcıyla sıyrılmak süratiyle uzaklaştırılır. Tasfiye edilmiş su sıvı yüzdürme ünitesinin dip kısmına yakın yerden alınır.

Yüzdürme(Flotasyon) işlemini işleyiş tarzına göre 5 ayrı sınıfa ayırmak mümkündür. Bunlar;

- Çözünmüş hava ile yüzdürme
- Elektroflotasyon
- Havalandırma ile yüzdürme
- Vakum ile yüzdürme
- Tabii yüzdürme

3.4. Atık Su Arıtma Sistemleri

Gemilerde oluşan atık sular ya bu gemilerdeki paket arıtma tesislerinde arıtıldıktan sonra denize verilir ya da atık sular gemide depolanır, gemi limana girdiğinde limanda kurulu tasfiye tesisine veya limanda bulunan şehir arıtma tesisine ve ya özel arıtma tesisine götürülecek olan tanklara boşaltılır. Diğer bir yol ise, gemilerde depolanan atık suların, dünya kuruluşlarınca açık denizlerde belirlenmiş noktalara boşaltılmasıdır. Bu durumda geminin atık sularını depolayacak yeterli bir hacimde tankı olmalıdır. Ayrıca tankta bekleyen suyun kokma problemi vardır. Bu problemin giderilmesi için gerekli önlem alınmalıdır.

3.5. Gemilerde Paket Arıtma Sistemleri

Havalandırılmalı Biyolojik Tesis; Bu sistem aktif çamur tesisine dayalı olarak çalışır. Kentsel aktif çamur tesislerinde su 2-4 saat havalandırıldığı halde uzun havalandırılmalı tesislerde 1-3 gün havalandırılır. Uzun havalandırılmalı sistemlerde oluşan çamurun kendi kendini stabilize etmesi gerekir. Havalandırma tankının ısıtılması veya bulunduğu ortamın sıcak olması biyolojik ayrışmayı hızlandırır. Sistemde oluşan çamur;

- Çıkan çamuru aerobik olarak havalandırma
- Yakma
- Müsaade edilen yerlerde denize dökme şeklinde üç yolla uzaklaştırılabilir.

Uzun havalandırılmalı sistem havalandırma tankı, çöktürme tankı ve dezenfeksiyon birimlerinden meydana gelir. Havalandırma tankı geminin evsel atık sularının geldiği ilk

birimdir. Atık su içerisinde bulunan kağıt, naylon, plastik gibi atıklar bu tankın girişindeki bir elek tarafından tutulur. Bu tankta atıklar biyolojik olarak parçalanarak giderilirler. Sistem için gerekli oksijen geminin hava hattından veya sistemin üfleyicilerden alınan havanın difüzörlerden geçirilerek kabarcıklar halinde suda çözünmesi ile sağlanır. Su akımı tankın üst kısmından yatay bir boru ile çöktürme birimine gider. Çöktürme tankında atık sudaki askıda katı maddelerin ve aktif kütlenin çöktürülmesi sağlanır. Tankın alt kısmı koni şeklinde yapılarak askıdaki katı maddelerin daha kolay çökmesi sağlanır. Bu tanktan alınan aktif kütlenin belli bir oranı geri devrettirilerek havalandırma tankına gönderilir. Çöktürme tankının üst fazından alınan duru su klor tankına giderek dezenfektan madde ile direk temas eder. Bu sırada çözünen madde aktif klor (Cl_2) halinde suya geçer. Bu tanktaki bekletme süresi sudaki patojen mikroorganizmaların ölmesini sağlayacak şekilde seçilir.

3.6. Gemide Pissu Sisteminde Vakumlu Hava Taşıma Sistemi

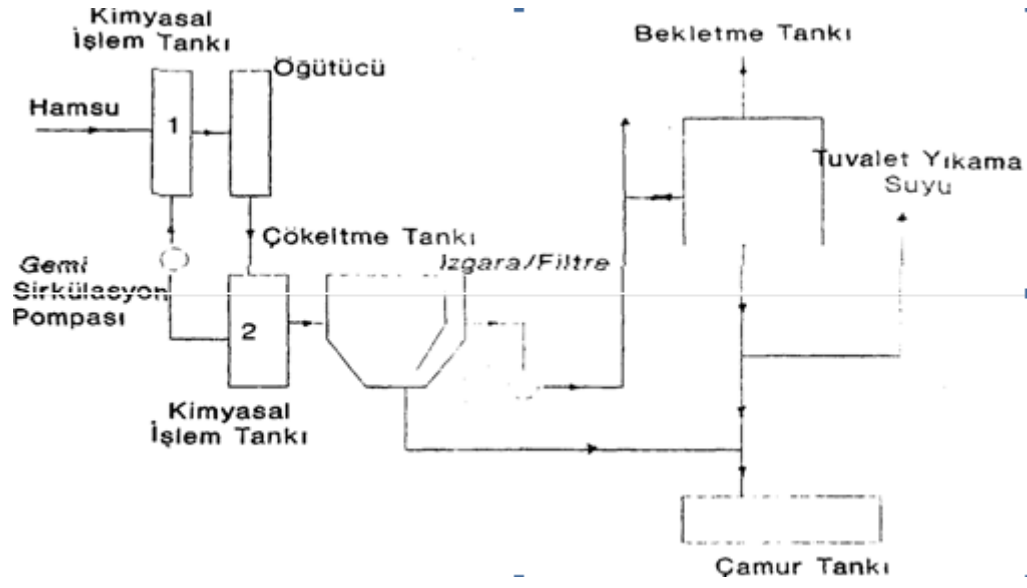
Bu sistem sayesinde bekletme tankının hacmi küçültülebilir. Gemilerde kullanılan tuvaletler özel imalat olup, küçük çaplı borularla bekletme tankına bağlanmıştır. 0.5 atmosferlik bir vakum vardır.

Buharlaştırma veya Yakma: Gemide oluşan atıkların buharlaştırılma işlemi kokuya sebep olur. Yakma işleminde gaz veya elektrik kullanılır, dolayısıyla pahalı bir olaydır. Gemideki her bir tuvalet için yapılacak yıllık masraf 300 \$'dır. Gerek buharlaştırma gerekse yakma işleminde biriken katı maddenin gemiden uzaklaştırılması gerekir.

3.7. Mekanik Kimyasal Geri Dönüslü Sistem

Atık su içerisindeki organik maddeler çökebilecek hale getirilmek için kimyasal madde ilavesiyle çöktürme tanklarında çöktürürler. Üst kısımdaki kısmen temizlenmiş duru faz geminin tuvaletlerinde tekrar tuvalet yıkama suyu olarak kullanılmak üzere pompalanır. Fazla atık su denize deşarj edilir. Sistemde meydana gelen çamur;

- Limanlarda depolanır,
- Açık denizde denize deşarj edilir,
- Sahildeki en yakın tasfiye tesisine verilir.



Şekil 3.4. Mekanik kimyasal geri dönüşlü sistem

4. KROMATOGRAFI

Kelime anlamı “renkli yazmak” olan kromatografi terimi ilk kez Rus Botanikçi Mikhail Tsweet tarafından 1906 da yazdığı bir makalede kullanılmıştır. Kromatografi, bir karışımdaki çeşitli maddeleri, maddelerin özelliklerindeki farklılıklara dayalı olarak ayıran analitik tekniktir. Polarite, çözünürlük, affinite(ilgi) iyonik güç ve/veya çap farklılıklarına bağlı olarak karışımdaki maddeler ayrılabilir.

Diğer ayırma yöntemlerinin tam yeterli olamadığı durumlarda, tercihen kullanılır. Özellikle fiziksel ve kimyasal nitelikleri çok benzeyen maddelerin ayrılma işlemlerinde, kromatografi yönteminin kullanımı ile başarılı sonuçlar elde edilmektedir. Kromatografi tekniğinde yararlanılan temel prensip, bir karışımdaki çeşitli maddelerin hareketli bir faz yardımı ile sabit bir faz üzerinden geçirilmeleri ve bu geçiş sırasında farklı hızlarla hareket edebilmeleridir.

Kromatografi tekniğinin temelinde üç ana unsur yer alır.

- Sabit faz: Bu faz daima bir "katı" veya bir "katı destek üzerine emdirilmiş bir sıvı tabakasından" oluşur.

- Hareketli faz: Bu faz daima bir "sıvı" veya "gazdan" oluşur.

- Sabit faz, hareketli faz ve karışımında yer alan maddeler arasındaki etkileşimin türü:

Kromatografide "yüzey tutunması veya adsorpsiyon" ile "çözünürlük" olguları temel etkileşim türlerini oluştururlar.

Şayet sabit faz bir "katı" ise, karışımdaki maddelerle sabit faz arasında "yüzey tutunması (adsorpsiyon)" etkileşimi gerçekleşir. Bu durumda farklı polaritelere (kutuplaşmalara) sahip maddelerin, farklı derecelerde yüzey tutunması göstermeleri doğaldır. Buna bağlı olarak, hareketli faz yardımı ile sabit faz üzerinden geçiş hızlarının da farklı olmaları beklenir. Bu tür etkileşim gösteren kromatografik yöntemlerin tümü "adsorpsiyon kromatografisi" genel adı ile anılırlar. Şayet sabit faz bir "sıvı" ise, karışımdaki maddelerle sabit faz arasında "çözünme" etkileşimi gerçekleşir. Bu durumda farklı maddelerin, sabit ve hareketli fazlarda farklı çözünürlüklere sahip olmaları söz konusudur. Yani farklı maddelerin iki faz arasındaki dağılımları ön plana geçmektedir.

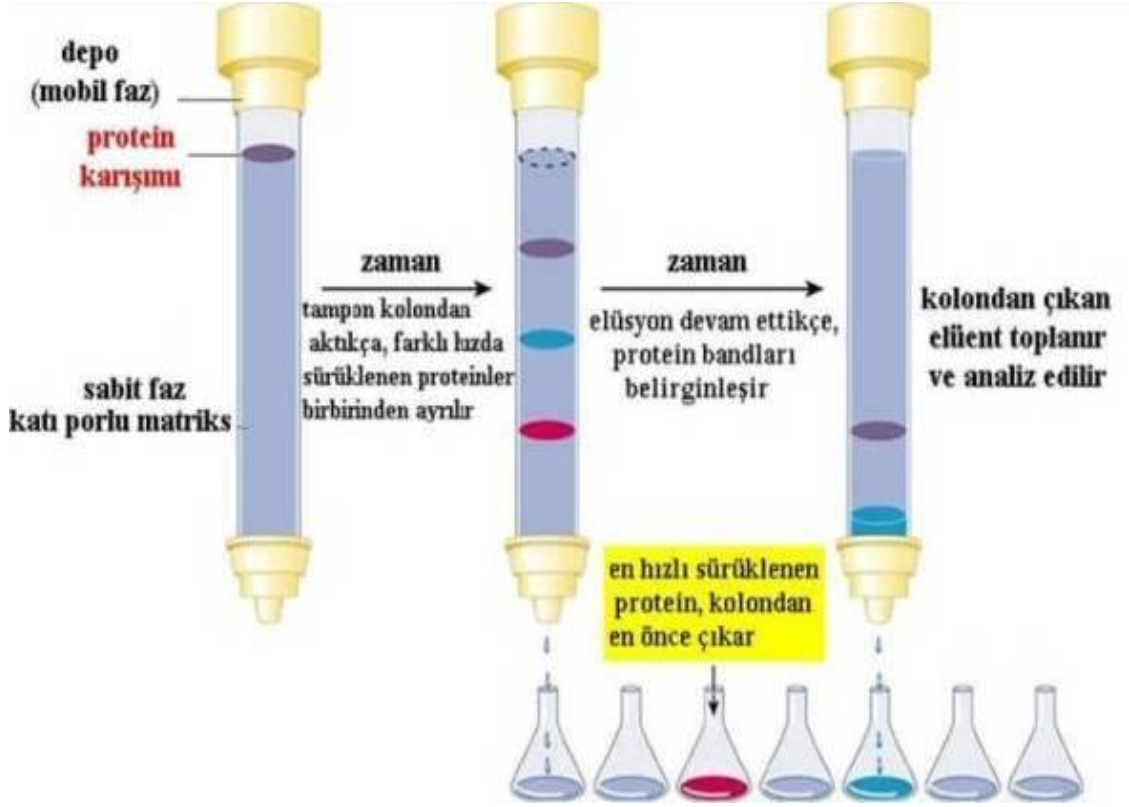
Buna bağlı olarak hareketli faz yardımı ile sabit faz üzerinden geçiş hızlarının da farklı olmaları beklenir. Bu tür etkileşim gösteren kromatografik yöntemlerin tümü "dağılım kromatografisi" genel adı ile anılırlar.

4.1. Kromatografi Tipleri

- Kolon Kromatografi (Column Chromatography)
- İnce Tabaka Kromatografisi (Thin Layer Chromatography-TLC)
- Kağıt Kromatografisi (Paper Chromatography)
- Gaz Kromatografi (Gas Chromatography-GC) & Kütle Spektrofotometre (Mass Spectrometry-MS)
- Yüksek Performans Sıvı Kromatografi (High Performance Liquid Chromatography-HPLC)

4.1.1. Kolon Kromatografisi

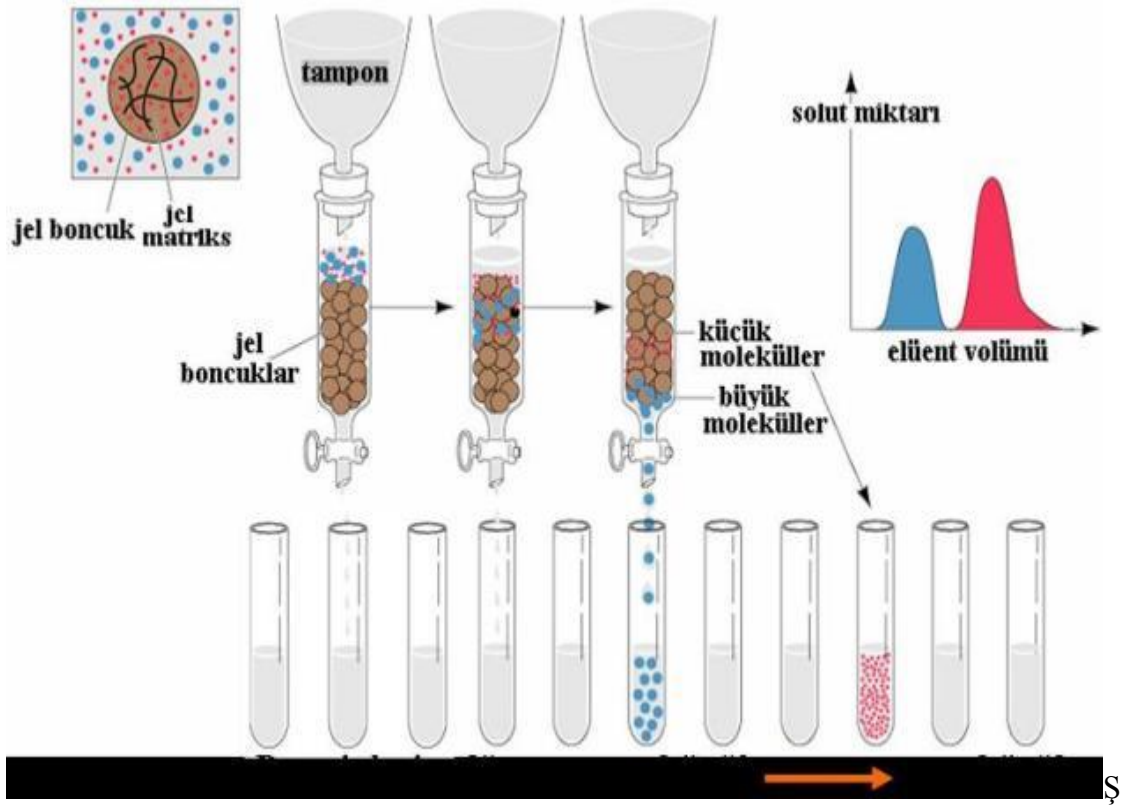
Kolon kromatografisi biyomoleküllerin saflaştırılmasında sıklıkla kullanılır. Kolon, biyomolekülleri seçici adsorblayan bir maddeyle (katı porlu matriks) doldurulur. Sabit faz biyomolekül karışımı kolona tatbik edilir. Tampon çözelti yani mobil faz ile yıkanan kolon tarafından, adsorbe edilmeyenler önce, adsorbe edilenler ise daha geç kolondan çıkarlar. Başlıca katı dolgu maddeleri (hareketsiz faz) silika jeldir. Genellikle nötr ve asidik yapıdaki bileşikler için uygundur. Diğer bir sabit faz ise alumina olup genellikle nötr ve bazik yapıdaki bileşikler için uygundur. Sellüloz da genellikle biyokimyasal maddeler için uygundur. Hareketli faz görevini üstlenecek çözücüler; Sikloheksan, Kloroform (kanserojen), Metanol, Petrol eter, Metilen klorür, Etanol, Benzen(kanserojen), Etil asetat, Aseton, Toluen, Dietil eter, Karbon tetraklorür(kanserojen), n-Butanol İzopropanol olabilir. Kolon kromatografide kolondaki dolgu maddesi ve seçilen elüsyon metoduna göre Jel filtrasyonu (büyüklük) İyon değişim(yük) ve Affinite (bağlanma) tipleri bulunmaktadır.



Şekil 4.1. Kolon Kromatografisi

4.1.1.1. Jel Filtrasyon

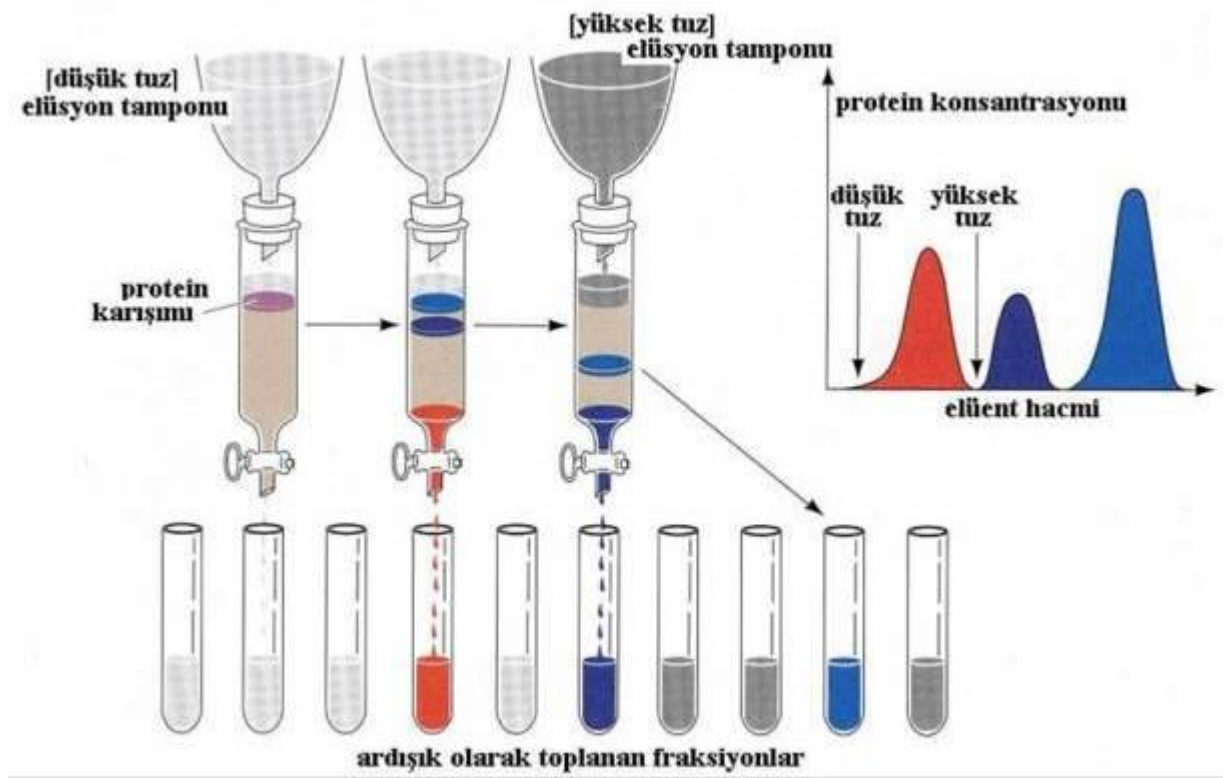
Biyomoleküllerin, molekül büyüklüğüne göre ayrılırlar. Kolon, jel boncuklar (polisakkarid veya poliakrilamid polimer) ile doldurulur. Biyomolekül karışımını içeren tampon, kolondan geçirilir. Biyomoleküllerin, matriksteki porlara takılma yüzdesi, büyüklüğü ile ters orantılıdır. Porlara takılan moleküller daha yavaş sürüklenirler. Büyük miktarda biyomolekül karışımı saflaştırılabilme avantajı yanında yavaş ayırım bir dezavantajdır.



Şekil 4.2. Jel Filtrasyon

4.1.1.2. İyon Değişim (değiş-tokuş) Kromatografi

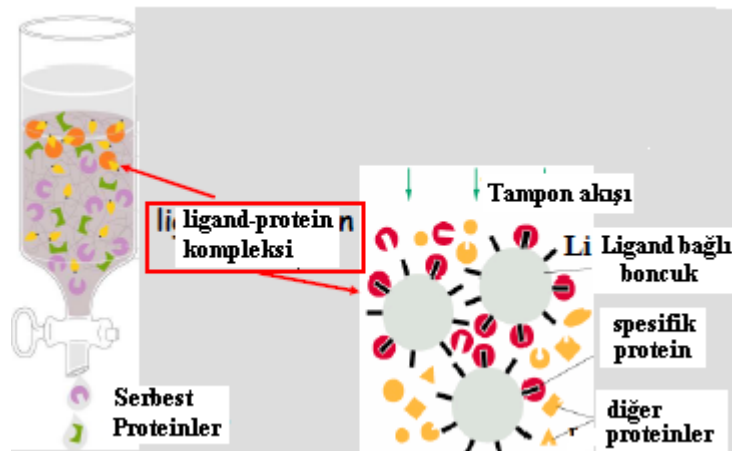
İyon ve polar moleküllerin elektrik yüklerine dayanarak ayrımını sağlar. Sabit faz, kovalent bağlı pozitif veya negatif fonksiyonel grupları taşıyan jel veya reçineden oluşur. Katyon değiştirici reçine, negatif yüklü grupları, anyon değiştirici reçine pozitif yüklü grupları taşır. Hareketli faz ise reçinenin tersi yük taşıyan tamponlanmış sulu çözeltilerdir. Proteinleri, üzerlerinde taşıdıkları net yüke göre ayırır. Biyomolekül karışımındaki iyonlar, sabit fazdaki aynı yüklü iyonlarla ((+) $\rightarrow$ (+) veya (-) $\rightarrow$ (-) ile) yer değiştirerek kolona bağlanırlar. Bağlanmayan proteinler, kolondan en önce çıkarlar. Daha sonra, iyonik gücü/pH'sı farklı bir tampon kolondan geçirilir, bağlı moleküllerin yükü değiştirilerek elüsyonu sağlanır.



Şekil 4.3. İyon Değişim Kromatografisi

4.1.1.3. Affinite Kromatografisi

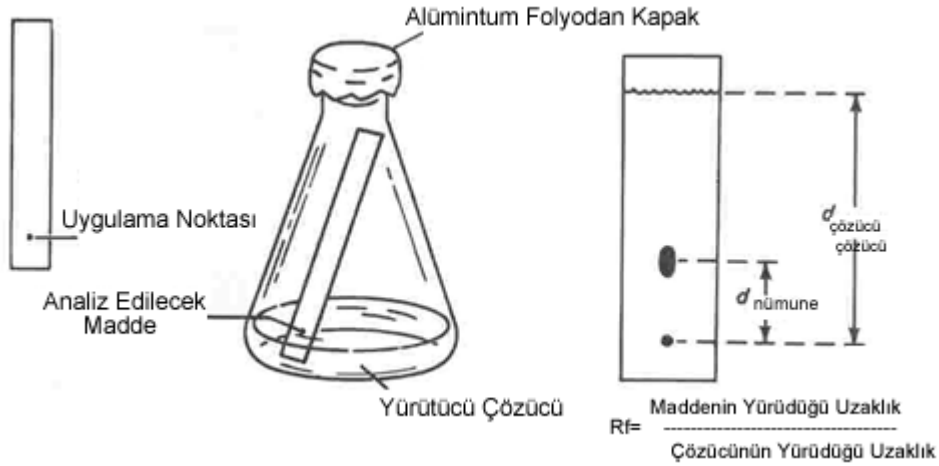
Enzim, hormon vb spesifik proteinlerin saflaştırılmasında kullanılır. Kolonun dolgu maddesine (dekstran, poliakrilamid, selüloz vb) spesifik protein ile kompleks yapabilen bir ligand bağlanır.



Şekil 4.4. Afinite Kromatografisi

4.2. İnce Tabaka Kromatografisi

1944’de uygulamaya giren ve düzlemsel yüzeyde ayırım sağlayan kağıt kromatografisinin yerini 1950’lerde rutin kromatografik teknik olarak ince tabaka kromatografisi almıştır. TLC tekniği ilk kez 1937 de İzmailov ve öğrencisi Shraiber tarafından bitki ekstraktlarının ayırımında “spot kromatografisi” şeklinde kullanılmıştır. Modern anlamda TLC tekniği (cam pleyt üzerinde sabit faz kullanımı ve tanka daldırarak yürütmenin yapılması) ise ilk kez Kitchner tarafından kullanılmış ancak TLC’nin uluslararası kabul edilen analitik teknik haline gelmesi 1950’lerde Egon Stahl’ın çalışmaları ve bunları kitap halinde yayınlaması sonucu olmuştur. Daha sonraki yıllarda TLC ile ilgili cihazlar geliştirilmiş ve teknikler düzeltilmiştir.



Şekil 4.5. İnce Tabaka Kromatografisi

İnce tabaka kromatografisi, bir "katı-sıvı adsorpsiyon kromatografisidir." Bu yöntemde sabit faz, çeşitli boyutlardaki "cam plakalar üstüne, ince bir tabaka halinde sıvanmış katı adsorban maddedir. "Adsorban madde olarak kolon kromatografisinde kullanılan tüm katılar (alumina, siliko jel, sellüloz vb.) kullanılabilir. Bu yöntemde hareketli fazın sabit faz üzerinden ilerleyişi, aşağıdan yukarı doğru olur. Çözücü kılcallık etkisi ile içerisine daldırılan ince tabaka plakası üzerinde yürür. Bu işlem sırasında, plakanın alt kesimlerine bir damlalıkla önceden damlatılmış olan karışımı da farklı hızlarla

yukarıya sürükler. Ayırım bu şekilde sağlanmış olur. Yürüme hızı maddenin, katı fazın ve çözücünün polaritesine bağlıdır.

Sabit faz olarak sıklıkla katı adsorban (silika jel-SiO₂ veya alumina-Al₂O₃) kullanılırsa da (normal faz adsorbsiyon TLC), lipofilik C-18,C-8,C-2 bağlı silika jel kullanılarak revers faz TLC de yapılabilir. Yine magnezyum silikat (Florisil), sellüloz, iyon değiştiriciler, poliamid, kimyasal olarak bağlanmış fenil, amino, siyano, diol tabakaları katı faz olarak kullanılabilir. Normal faz adsorbsiyon TLC'sinde (silika jel kromatografi) hareketli faz sıklıkla organik çözücü karışımıdır. TLC de küçük miktarda sıvı haldeki ayrılacak karışım pleytin bir ucuna yakın adsorban üzerine spotlanır. Pleyt kapalı bir kaptan (tank) bulunan hareketli faz içine, sadece çok az kısmı dölacak şekilde konur ve kapağı kapatılır. Hareketli fazı oluşturan çözücü, kapiller etkiyle yavaş olarak TLC pleytinde yükselir ve karışımındaki maddeler de farklı hızda hareket ederek ayrılırlar. Çözücü tatbik edilen spotu geçtikten sonra, karışımın her maddesi için örneğin silika jel kromatografisinde, silika jel de adsorbe edilen ile çözeltide kalan moleküller arasında denge kurulur.

Prensipte, maddeler çözünürlükleri ve silika jel'de adsorbe edilmeleri açısından farklıdır ve bazı moleküller pleytte daha fazla yürürler. Polar moleküller, polar SiO₂ ye, daha az polar olan çözücüye göre daha az bağlanırlar. Çözücü pleytin ucuna vardığında pleyt tanktan alınır, kurutulur ve karışımın maddeleri görünür hale getirilir. Bileşikler renkli ise gözle farkedilirler, renksiz ise ya kimyasal reaksiyonlarla renklendirilir veya UV ışık altında incelenirler. Ya gözle veya aletle zon çapları veya yoğunlukları ölçülerek miktarları saptanabilir. Karışımındaki maddelerin R_f değerleri (spotun yürüdüğü mesafe/çözücünün yürüdüğü mesafe) ile standartların R_f değerleri karşılaştırılarak tercihen aynı TLC pleytinde yürütölür ve bilinmeyen maddeler saptanır. TLC hızlı bir tekniktir zira birçok örnek birden analiz edilebilir ayrıca örnek başına az çözücü kullanılması ve fazla cihaz gerektirmemesi nedeniyle ucuz bir tekniktir. Ayrıca her basamağının ayrı çalışılabilmesi gibi avantaja sahiptir. Duyarlılığı nanogram-pikogram düzeyindedir. Ancak uçucu bileşikler TLC ile analiz edilemez ve sınırlı birbirinden ayırma (resolution) yeteneği vardır. Ancak klinik laboratuvarda çoğu durumlarda TLC nin sağladığı bilgiler HPLC'ninkiler kadar yararlı olabilir.

4.3. Kâğıt Kromatografisi

Bu yöntemde kalın bir süzgeç kağıdı destek; ve gözeneklerine yerleşen su ise, sabit "sıvı fazı" oluşturur. Hareketli faz bir yürütücü tank içine yerleştirilmiş uygun bir sıvıdır. Bu durumda, kâğıt kromatografisinin bir "sıvı-sıvı dağılım kromatografisi" olduğunu belirtmeliyiz.

4.5. Yüksek Performans Sıvı Kromatografi (HPLC)

HPLC, bir karışım içinde bulunan kimyasal bir maddenin miktar tayininde kullanılır. Örneğin incelenebilmesi için, su veya alkol gibi bir sıvıda çözünmüş olması gerekir. Bu yüzden yöntem sıvı kromatografisi adını almıştır. HPLC'nin temel çalışma prensibine göre, detektör çözücü ve çözelti arasındaki karakteristik değişiklikleri ölçer. Bu değişiklikler monitörde görüntülenir. Diyagramda; çözücünün geçtiği bölüm, örneği sabit bir akış hızıyla cihaza iter. Enjektör (autosampler), örneği, sıvının içinden geçtiği kolona alır. Kolon, araştırılan maddeyi örnekteki diğer maddelerden ayıran silikon boncukların bulunduğu paslanmaz çelikten yapılmış tüptür. Dedektör, çözeltideki değişiklikleri belirleyen optik sensördür. Monitör, sistem elemanlarının kontrolünü, verilerin kaydedilmesini sağlar. Pompa, genellikle 0.1-2ml/dk hızla örneği kolona iter.

Kromatografi sırasında likit, gözenekli ve katı olan sabit fazdan geçer ve çözünen maddenin dedektör içine geçmesini sağlar. Sabit faz genellikle küçük çaplı (5-10mm), tek çeşit partiküllerin paketlenildiği silindirik kolondur. Tipik bir kolon sert bir maddeden (paslanmaz çelik veya plastik) yapılmış, uzunluğu 5-30cm ve iç çapı 1-9mm civarındadır. Sabit faz, hareketli fazın sürekli içinden aktığı katı desteği ifade eder. Hareketli faz ise, sabit fazdan veya kolondan kesintisiz olarak geçirilen çözücüyü ifade eder. Örnek için bir taşıyıcı gibi görev yapar. Sabit fazla örnek arasındaki farklı etkileşimleri belirlemek için farklı hareketli fazlar kullanılabilir. Hareketli fazla birlikte sabit fazdan geçerken örneğin sabit fazla olan nonkovalent etkileşimine bağlı olarak çözeltinin bileşenleri göç eder.

Sabit fazla daha kuvvetli bağları olan örnekler kolondan daha yavaş geçer ve ayrışım süresi daha uzun olur. Hareketli fazla olan etkileşimi daha kuvvetli olan örneklerin ayrışımı ise daha hızlıdır. Ayırma kolonu ve sabit faza ek olarak farklı kolon çeşitleri vardır. Bunlar bekçi, ayırıştırma, kılcal kolonlar olarak sayılabilir. En etkili olan kolonlar en keskin pikleri oluşturan ve yayılmayı önleyerek daha iyi ayrışım sağlayanlardır.

Dedektör, cihazdan geçen bir maddenin varlığını tespit edip monitöre bununla ilgili sinyal gönderen kısımdır. Monitörde, kromatogramı meydana getiren pikleri oluşturur. Sabit fazın hemen arkasında yer alır. HPLC’de kullanılan dedektör çeşitlerinden bazıları UV (ultraviyole), IR (refraktif indeks), FD (flüoresan detektör), MS (mass spektrofotometri)’tir.

UV dedektörleri, örneğin farklı dalga boylarında ışığı absorblama oranını ölçer. IR dedektörleri, örnekteki moleküllerin ışığı yansıtma oranını ölçer. Bu özellik, maddenin refraktif indeksini verir. FD dedektörleri, bileşiğin farklı dalga boylarında ışığı emme ve tekrar yayma oranını belirler. MS dedektörlerinde moleküller iyonize edilir ve kütle analizatöründen geçer, bulunan iyonlar tespit edilir.

HPLC’de bulunan diğer önemli parçalar, ard basınç regülatörü ve parça kolektörüdür. Basınç regülatörü dedektörün arkasında bulunur ve basıncın sabit tutulmasını sağlar. Böylelikle sistemde hava kabarcığı oluşumu önlenmiş olur. Parça kolektörü ise kromatografiden arta kalanları biriktirir. Cam konteynerler kolektörün platformuna yerleştirilmiştir ve kullanıcı makinenin her parçayı biriktireceği zamanı ayarlayabilir.

Farklı HPLC modelleri için kolon paketleri de farklılık gösterir. Farklı ebat, çap ve süzgeç büyüklüğüne sahip paketler mevcuttur. Farklı uygulama alanlarında kullanılmak üzere tasarlanmış kolon paketlemeleri de bulunmaktadır.

Maddelerin tanımlanması tüm HPLC uygulamalarında en kritik kısımdır. Bunun için dedektör seçimi çok önemlidir. Kolon ve hareketli fazın seçimi de kritik noktalar. Miktar analizi ise, bir maddenin çözelti içindeki yoğunluğunun bulunmasıdır. Öncelikle standart bileşiklerin madde konsantrasyonlarının ölçülmesi gerekir. Bu bileşiklerin kromatografisiyle elde edilen grafikler (kromatogram) bilinmeyen maddeyle karşılaştırılır ve miktar tayini yapılabilir [19].

4.6. İYON KROMOTOGRAFİSİ

Kromatografi, bir karışımda bulunan bileşenlerin birbirinden ayrılmasını gerçekleştiren ve bu sayede kalitatif ve kantitatif analizlerinin yapıldığı yöntemlerin genel adıdır.

İyon Değişim Kromatografisi yüklü bir maddenin ters yükle yüklenmiş katı bir sabit fazla tutulması prensibine dayanır. Bu yöntemlerde çalışma düzeneği temel olarak iki bileşenden oluşur. Bu bileşenlere sabit faz (stationary phase) ve hareketli faz ya da mobil

faz (mobile phase) adı verilir. Bileşenler sabit fazın sonlarına doğru, farklı hızlarda ilerledikleri için, birbirinden ayrılmış vaziyette sabit fazı farklı zamanlarda terkederler. Bu şekilde “kromatogram” denilen grafikler elde edilir.

Mobil faz; örnek bileşenlerini, sabit faz (kolon) boyunca taşıyan, çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip çözelti veya çözücü karışımları içerir. Kullanılacak mobil fazın seçiminde, analizi yapılacak örnek madde bileşenlerinin özellikleri, kullanılacak sabit faz ve dedektörün özellikleri vb. birçok parametreye dikkat edilmelidir.

Sabit faz; mobil faz içerisinde gelen örneğe ait bileşenlerin etkileşime girdikleri ve belirli ölçüde alıkonuldukları fazdır.

Alıkonma; mobil faz içerisinde gelen, analizi yapılacak maddeye ait bileşenlerin sabit faz ile etkileşime girerek belirli oranda tutulması daha doğrusu yavaşlatılması ve böylece daha geç olarak sabit fazı terk etmesi olayıdır.

Pompa; sıvı kromatografisinde, özellikle de HPLC donanımında temel bir bileşendir. HPLC uygulamalarında mobil fazı oluşturan çözücü karışımlarının, enjektör, kolon ve dedektör içerisinde belirli, sabit veya değişken bir hızda, belirli basınç altında geçmesini sağlar.

Dedektör; kolonda ayırımı yapılan analizlenecek maddeye ait bileşenlerin alıkonma zamanlarına göre sırayla içerisinde geçerken miktar tayinlerinin yapıldığı HPLC donanımdır. Kullanılacak dedektörün türü analizlenecek maddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre seçilmelidir.

Dedektörler ölçümünü yaptıkları, analizlenecek maddeye ait, fiziksel özelliğe göre şu şekilde sınıflandırılırlar:

- Ultraviole/görünür bölge dedektörü (ultraviolet/visible dedector-UV/VIS)
- Fotodiyot array dedektörü (photodiode array dedector-DAD)
- Floresan dedektörü (fluorescence dedector-FLD)
- İletkenlik dedektörü (conductivity dedector-CDD)
- Refraktif indeks dedektörü (refractive index dedector-RID)
- Elektrokimyasal dedektör (electrochemical dedector-ECD)
- Kütle dedektörü (mass dedector-MS)
- Evaporatif ışık dağıtıcı dedektör (evaporative light scattering dedector-EL)

Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , NH_4^+ , iyonlarının sıvı kromatografik ayırımı, ayırma kolonu kullanılarak yapılır. Durgun faz olarak düşük kapasiteli katyon değiştirici ve hareketli faz olarak mono ve dibazik asitlerin sulu çözeltileri (eluentler) kullanılır. Bu

katyonlar, iletkenlik dedektörü ile tespit edilirler. Eluentlerin yeterince düşük iletkenlikte olması esastır. Bu nedenle bu iletkenlik dedektörü(CD) sıklıkla, bastırıcı bir cihaz (mesela bir anyon değiştirici) ile birleştirilerek ayrılmış katyonların kendilerine karşılık gelen bazlara dönüşmesi ve eluentin iletkenliğinin azalması sağlanır. Kimyasal bastırıcı olmaksızın iletkenlik tespitinde iyonun eşdeğer iletkenlikleri arasındaki fark kolondan sonra doğrudan ölçülür. Bu fark mümkün olduğunca yüksek olmalı ve dedektör hücresi sıcaklığı $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ doğrulukla karalı halde tutulmalıdır [20].

4.7. Gaz Kromatografisi(GC) \ Gaz Kütle Spektrometresi(GC\MS)

Bu teknik laboratuarda basit aletlerle yürütülemez. Yöntemin uygulanmasında çok gelişmiş otomatik cihazlar gereklidir. Bu yöntemde sabit faz, cihaz içine yerleştirilen ve içinde katı destek maddesi üzerinde emdirilmiş sıvı bulunan bir kolondur. Taşıyıcı faz ise, He veya N_2 gibi bir gazdır. Buna göre gaz kromatografinin bir "gaz-sıvı dağılım kromatografisi" olduğunu söyleyebiliriz.

GC veya GC/MS aletlerinde değişik kolonlar kullanılarak analiz yapılır. Bu teknik ile kalitatif ve kantitatif tayin yapılabilir. GC’de kalitatif tayinde referans maddelere ihtiyaç vardır. Bunlar ile petrol komponentlerinin alıkonma sürelerinin tayini yapılır ve bunun örnekteki uygunluğu incelenir. GC/MS’te ise aletin hafızasındaki spektrumlar ile örneğin spektrumlarının karşılaştırılması yapılır. Buna ek olarak referans maddenin spektrumları da incelenerek karar verilir. Çalışma esnasında örneğe kontrol için değişik internal standartlar ilavesi önerilir. Gaz kromatografisinde uçucu solvent içindeki madde aletin kolonundan geçerken taşınır ve sıralanır. Bunun için itici gaz, hareketli faz olarak N_2 , He veya H_2 gibi gazlar kullanılır. Sabit faz ise kolon içindeki inert yapıda katıdır. Uygulamada uçucu solvent içinde çözüldürülmüş madde bu dolgulu kolonlara 20 μL , kapiler kolonlara ise 1-5 μL arası verilir. Enjektör split ve splitless olmak üzere iki farklı şekilde çalışabilir. Enjeksiyon bloğunda enjeksiyonun yapıldığı ‘lineer’ ve onu çevreleyen ısıtıcı vardır.

Kolonlar: Genel olarak kapiler ve dolgulu olmak üzere iki farklı kolon tipi vardır. Dolgulu kolonlar sıvı sabit faz ile kaplanmış, küçük çaplı, inert, dolgu maddelerinden oluşur. Genelde boyları 1.5 –10 m ve iç çapları 2-4 mm arasında değişir. Bu kolonlardan petrol için kullanılan: Polidimetilsiloksan OV-1, SE-30, max. Sıcaklık 350°C , genel amaçlı apolar faz, hidrokarbonlar için uygundur. Kolonu ısıtmak için fırın kullanılır Hassas ve tekrarlanabilir çalışmalar için kolon sıcaklığı hassas bir şekilde kontrol edilir. Burada kolon fırını sıcaklığı sürekli veya kademeli olarak artırılarak ayırıştırma sağlanır.

Dedektörler; gaz kromatografisi sistemlerinde bir çok dedektör kullanılabilir. Farklı dedektörler farklı seçicilikler sağlarlar. Seçici olmayan dedektör taşıyıcı gaz dışında tüm bileşiklere cevap verir. Seçici dedektör belli yapılardaki, (kimyasal ve fiziksel özelliklerdeki) bileşiklere cevap verirken, spesifik dedektörler ise tek bir kimyasal bileşiğe cevap verir.

Alev İyonizasyon Dedektör (FID): FID dedektörü çalışmada iyon haline geçen bileşikler kollektor denilen elektrodla çarpılarak sinyalin oluşmasını sağlar.

Elektron Yakalama Dedektörü (ECD): Elektron yakalama dedektörü genellikle halojen, sülfür ve nitro grubu içeren elektonegatif içeren bileşiklere uygun bir dedektördür.

Termal iletkenlik Dedektörü (TCD): TCD dedektör kolon çıkışında dedektöre gelen örneklerin ısı iletkenliğinin değişimini ölçmeye dayanan bir dedektördür.

Alev Fotometrik Dedektör (FPD): Çevre analizlerinde kullanılan bu dedektör kükürt ve fosfor içeren bileşiklere karşı seçicidir. Özellikle fosfor içeren pestisidlerin analizinde oldukça fazla kullanılır.

Kromatografi sistemlerine bağlı dedektörlerin haricinde kütle spektroskopisi de bu sisteme bağlanabilir. Kromatografi sistemlerinde çok iyi ayrılan maddeler kütle spektroskopisinde kolaylıkla tanınabilir. Bunlara ait hafızada, GC/MS'in kütüphanesinde, 275.000 maddenin spektrumu kayıtlıdır.

GC/MS sistemleri kendi içinde üç bölümden oluşur bunlar sırası ile;

- Örnek Kısımı (Gaz Kromatografisi)
- İyonlaşma Bölümü (APCI, ESI ve APPI problar, EI, CI)
- Kütle analizörü (Quadropol, iyon Trap, TOF)

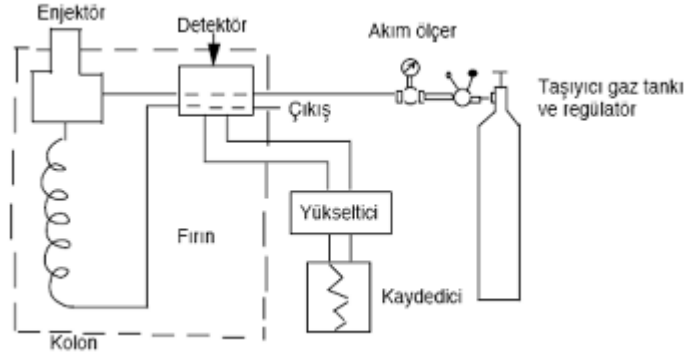
GC/MS sistemlerinde kullanılan iyonlaşma teknikleri aşağıdaki gibidir.

Quadropol analizör: Yüksek voltaja dayanıklı 4 metal çubuktan oluşan bir sistemdir. Uygulanan voltaja göre küçük veya büyük kütle sayısına sahip iyonlar quadropolün içinden geçerek dedektöre gelirler. Sabit bir voltaj uygulanırsa sadece istenilen iyon quadrapolden geçer, bu tekniğe SIM (Selective İonization Method) denir. Eğer voltaj bir zaman programı ile yavaş yavaş arttırılarak uygulanırsa bir çok iyon quadropolden geçer, bu tekniğe SCAN (tarama) denir.

Vakum pompaları: Bunlar gaz fazın katı faz içeren kolondan geçmesini hızlandırır. Dakikada vakumda pompa hızı litre (l pm) dir. Farklı pompa tiplerinin pompalama hızları pompanın fiziksel büyüklüğüne göre değişir.

Kütle spektrometresi iyonizasyon metodları: Elektronik Etki İyonizasyon (EI); Elektron iyonizasyon kaynağı, gaz fazındaki atom veya molekülleri iyonize etmek için genelde tungsten filament vasıtasıyla üretilen elektron akımını kullanır. Akımdaki bir elektron analit

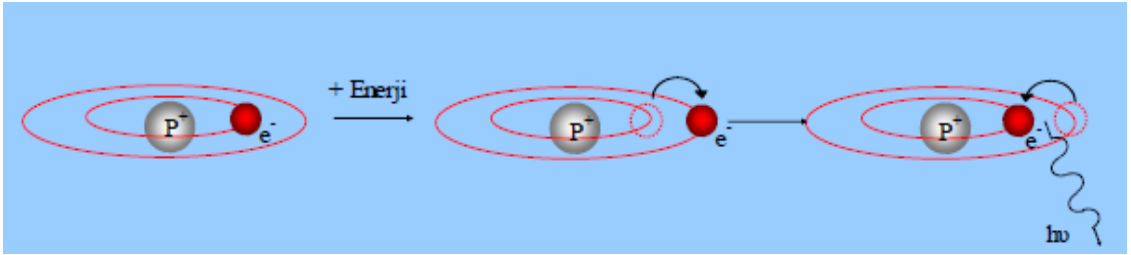
atomundan veya molekülünden bir elektron kopartarak iyonları olusturur. Kimyasal iyonizasyon (CI), analit molekülleri ile reaksiyona girerek proton veya hidrit transferi sağlayan reaktif iyonlarını kullanır. Reaktif iyonları, iyonizasyon kaynağına, analite göre yüksek miktarda metan iyonları gönderilmesiyle meydana gelir. Elektron arpışması ile oluşan iyonlar, metanla reaksiyona girerek tayine yardım ederler [21].



Şekil 4.6. Gaz Kromatografi Cihazı Şematik görüntüsü

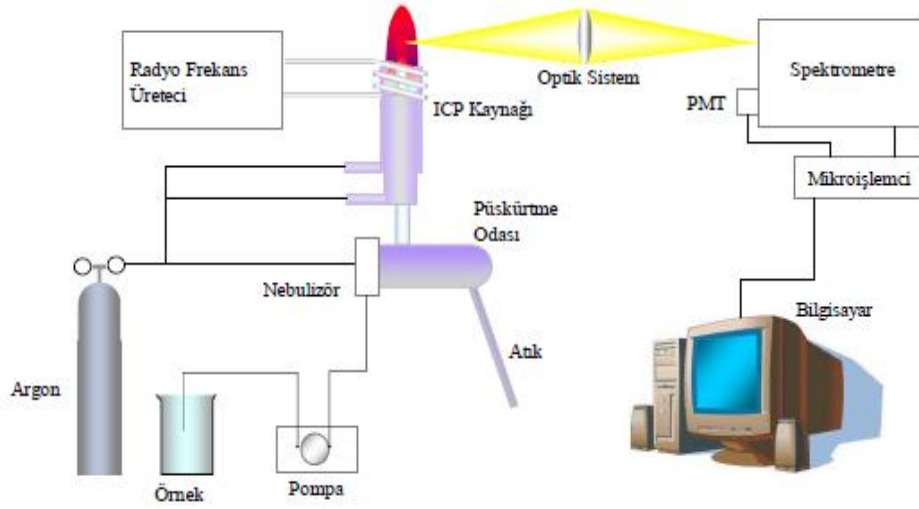
5. İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA EMİSYON SPEKTROSKOPİSİ (ICP-OES)

İndüktif eşleşmiş plazma spektroskopisinin temel prensibi (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy - ICP) yüksek derişimde katyon ve buna eşdeğer derişimde elektron içeren, elektriksel olarak iletken bir gaz ortamı olan plazmada, atomlar ve iyonların uyarılması ile yaydıkları emisyonun (Sekil 4.7) ölçülmesidir.



Şekil 5.1. Uyarılmış Bir Atom Veya İyonun Işın Yayması

Plazma görüntüsü alev gibi olmakla beraber bir yanma olayı yoktur. ICP kaynağı iyonlaşmış bir argon gazı akışı ile genellikle 27 veya 40 MHz'lik güçlü bir radyofrekans alanının eşleştirilmesi ile elde edilir. Örnek genellikle sıvı fazda, aerosol şeklinde yüksek sıcaklıktaki plazmaya gönderilir. Şekil 4.8'de şematik olarak gösterilen ICP-OES cihazında, aerosol tanecikleri plazmada sırasıyla kurur, parçalanır, atomlaşır, iyonlaşır ve oluşan atom ve iyonlar uyarılır. Analit elementin atomik ve iyonik çizgileri bir spektrometre ve uygun bir bilgisayarla değerlendirilerek analiz edilirler

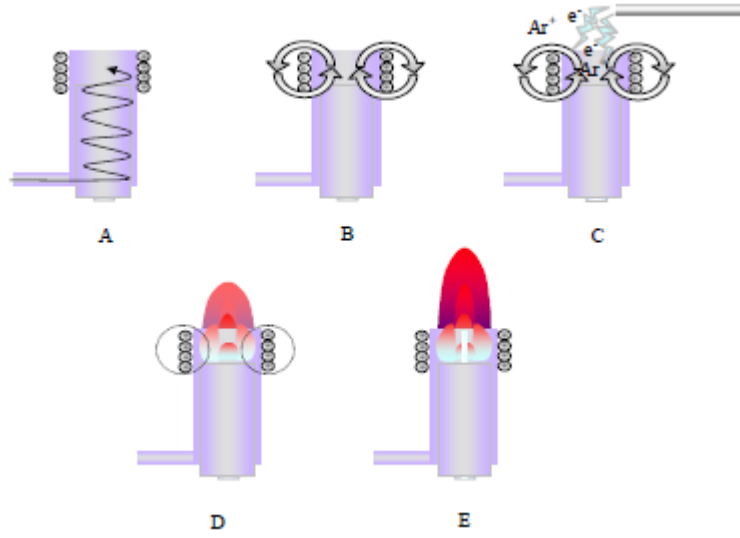


Şekil 5.2. İndüktif Eşleşmiş Plazma Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) Cihazının Temel Bileşenleri

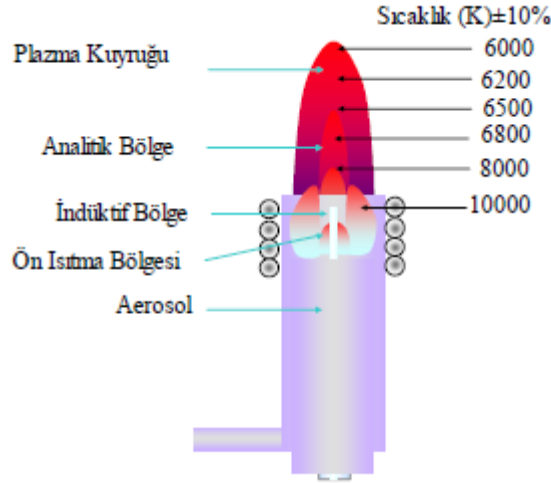
5.1. ICP Kaynağı

İç içe yerleştirilmiş üç kuartz tüpten en içteki, bir sisletirme odacığı ve nebulizöre bağlıdır. Diğer iki tüpe ise argon gazı gönderilir. İçinden su geçen bakır boru şeklindeki indüksiyon bobini ile kuartz tüpün üst tarafı sarılmıştır. En dış boruya, boru çeperine teğet şekilde 15 L/dak hızla gönderilen argon gazı plazmanın korunmasını sağlar, soğutucu görevi görür ve böylece plazmanın kuartz tüpü eritmesini önler. En içteki borudan 1 L/dak hızla akan argon ise örneğin plazmaya taşınmasını sağlar. Organik çözücülerle çalışıldığında ortadaki tüpe argon gazı 1 L/dak hızla da gönderilebilir.

Plazmayı başlatmak için tesla bobini ile argonda ilk iyonlaşma yapılır ve oluşan ilk çekirdek elektronlar güçlü radyofrekans alanda yüksek enerjiye ulaşarak çarptıkları diğer argon atomlarını da iyonlaştırırlar. Elektron değişimi ve enerjisiindeki artış sonucu çarpışma ile uyarma gerçekleşir ve bunun sonucu alev benzeri boşalım gözlenir (Şekil 4.9). Aerosol gaz akısı plazmanın merkezine girer ve torroidal bir yapı oluşturur. Örnek çözeltisi sis biçiminde uzun ve dar merkez kanalı boyunca ilerleyip, 5000-10000° C sıcaklığa erişmiş plazma ortamına ulaşır (Şekil 4.10) [22].



Şekil 5.3. ICP'de Plazma Oluşum Aşamaları. (A) Argon gazı verilmesi B) Radyofrekans uygulanması C) Kıvılcımla ilk serbest elektronların oluşması, D) Radyofrekans etkisi ile elektronların artması ve plazma oluşması, E) Örneğin plazmaya gönderilmesi.



Şekil 5.4. Plazmanın Yapısı.

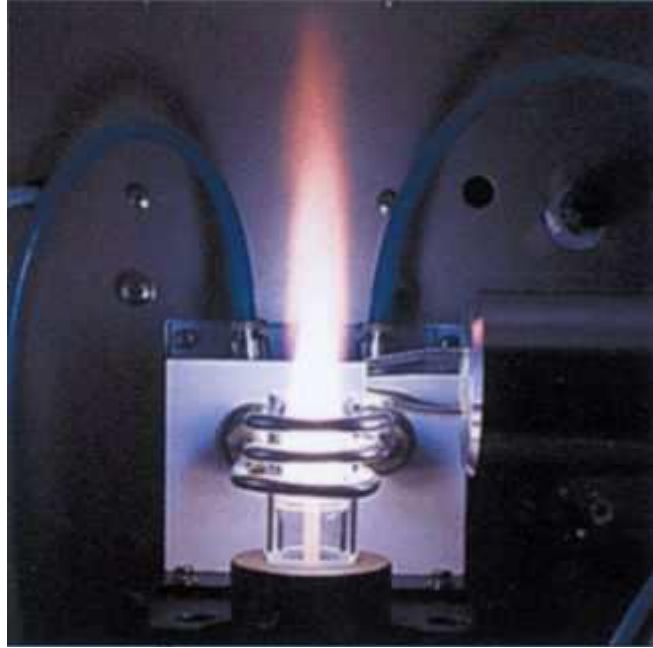
5.2. Spektrometre

İki tür spektrometre kullanılır: Sequential ve simultane spektrometreler. Her ikisinde de ICP kaynağından yayımlanan ışınlar bir giriş yarığından geçirilerek optik ağılı monokromatöre düşürülür ve burada ışınlar kırılarak dalga boylarına ayrılır. Sequential aletler her element için optimize edilebildiğinden daha duyarlı ölçümler yapılabilir, ancak elementler sırayla ölçüldüğü için daha yavaştır ve bu nedenle argon gazı tüketimi fazladır. Simultane aletlerde ise optik ağ ve çok sayıda çıkış yarığı belirlenmiş dalga boylarını

okumak üzere sabittir. Bu tür polikromatik simultane aletlerin kuruluş maliyeti daha fazla olmakla beraber çok sayıda elementi aynı anda okuduğu için argon tüketimi ve dolayısıyla işletme maliyeti daha düşüktür. Ancak çok sayıda elementin ölçümü için optimizasyon yapıldığından duyarlık daha düşüktür.

5.3. Plazma

ICP emisyon spektrometresinde bir elementin belirtilme başarısını başlıca üç etmen belirler. Bunlar radyo frekans (RF) gücü, taşıyıcı gaz hızı, plazma gözlem bölgesidir. Bir element için optimum plazma koşulları araştırılırken, o elementin sinyalinin zemin sinyaline oranının en yüksek olduğu koşullar saptanmaya çalışılır. Sinyalin zemine oranı büyük olduğu zaman sinyalin gürültüye oranının da büyük olacağı kabul edilmektedir. Plazmanın çıplak gözle görünümü Şekil 4.11'deki gibidir.



Şekil 5.5. ICP'de Plazmanın Görünümü

5.3.1. Gözlem Bölgesi

En iyi ölçümler indüksiyon bobininin 14-20 mm üstündeki bölgede alınır. Örneğin 0-7 mm'lik plazma yüksekliğinde plazma sıcaklığı daha yüksek, argonun sürekli zemin

yayımı şiddetli olduğundan ve analitin bu bölgede gazlaşıp, uyarılacak kadar uzun süre kalmaması nedenleriyle analitin yayımını izlemeye pek uygun değildir.

5.3.2. Radyofrekans Enerjisi(RF)

RF enerjisi arttığında plazma sıcaklığı ve buna bağlı zemin yayımı, ayrıca plazma hacmi ve parlaklığı da artar. Çoğu elementin yayım şiddeti sıcaklıkla artar, ancak optimum RF enerjisi daha çok zemin yayım şiddetini minimum yapacak şekilde seçilir. Sulu çözeltilerde genellikle 1,5 KW'lık RF gücü kullanılır.

5.3.3. Nebülizör Argon Hızı

Ortadaki argon taşıyıcı gazı, örnek çözeltisini püskürtme odacığına püskürtüp, küçük aerosol taneciklerini plazmaya taşımaya yarar. Uygun argon hızında örnek sisi plazmaya girer ve orta eksenindeki ince kanal boyunca ilerler. Bu gazın hızı çok arttırıldığında plazmanın soğuması ve analitin plazmada daha kısa süre kalması nedeni ile ölçüm duyarlılığı azalır. Gazın hızı çok düşürüldüğünde ise aerosol damlacıklarının hızı plazmaya girecek kadar yüksek olmadığı için tanecikler plazmanın dış bölgesinden geçerler. Taşıyıcı gaz hızı 1 L/dak düzeyindedir. Çözelti çekiş hızı genellikle 0,5-2 mL/dak ve emilen çözeltinin plazmaya ulaşma verimi % 1-3 arasındadır.

6. GEMİ KAYNAKLI DENİZ KİRLİLİĞİ KONTROLÜNDE UYULACAK ULUSAL VE ULUSLAR ARASI MEVZUAT

Deniz kirliliğinin önlenmesi amacıyla 1973 yılında yürürlüğe konulan MARPOL 73/78 sözleşmesi (Denizlerin Gemiler Tarafından Kirletilmesinin Önlenmesine Dair Uluslararası Sözleşme) liman kabul tesislerinin yapılmasını zorunlu kılmıştır. Bu sözleşmeye taraf ülkelerde bu zorunluluğu yerine getirmekle mükelleftir. Bu konuda uluslar arası alanda çalışmaları IMO (Uluslar Arası Denizcilik Örgütü), yürütmektedir. Ülkemiz 24 Haziran 1990 tarihinde MARPOL 73/78 sözleşmesini kabul etmiş, gerekli önlemlerin alınmasından ve takibinden sorumlu olmuştur [4].

Bu sözleşmede belirtildiği üzere denizlerin gemiler tarafından kirletilmesinin önlenmesi iki yolla gerçekleştirilmektedir. Bunlardan birincisi denizlerin petrol, zehirli sıvılar, ambalajlı zararlı maddeler, pis sular ve çöpler ile kasıtlı kirlenmesinin önlenmesi, ikincisi ise gemilerin neden olduğu kaza sonucu doğabilecek deniz kirlenmesinin en aza indirilmesidir [19].

Gemilerden kaynaklanan sintine suları ve petrol taşımacılığı esnasında oluşabilecek kazalar nedeniyle ortaya çıkan petrol kirlenmesi gemi kaynaklı kirleticilerin en önemlileridir. Yağ deniz suyundan daha az bir yoğunluğa sahip olduğundan, yüzeyde tabaka oluşturur, bu durum ışık geçirgenliğini etkileyerek fotosentezi ve atmosferden denizlere oksijen geçişini engeller. Kamuoyu ilgisinin yoğunlukla, gemilerle taşınan ve deniz kirliliğine neden olan yüklerden petrol ve türevleri üzerinde yoğunlaşmasına rağmen, bunlar dışında taşınan, kimyasal, sıvılaştırılmış gaz ve radyo aktif maddeler gibi yükler, deniz çevresi açısından çok daha tehlikeli olan kirleticilerdir. Zira bu yükler sadece deniz kirliliği için bir tehdit olmayıp, aynı zamanda gemi, cihazlar ve en önemlisi de insan sağlığı için ciddi tehlike oluşturmaktadır. Ayrıca, bu kimyasallar ile diğer maddelerin çeşidi ve miktarı endüstrileşme ile birlikte artmakta ve daha karmaşık hale gelmektedir [20].

Türkiye Avrupa ile Asya kıtalarını birbirinden ayıran, Karadeniz'i, Akdeniz'e birleştiren, dünyanın en yoğun ve kaza ihtimali en yüksek uluslararası deniz trafiğine geçiş imkanı veren İstanbul ve Çanakkale Boğazlarına sahiptir. İstanbul Boğazı'nda, Panama Kanalı'nın 4 katı, Süveyş Kanalı'nın 3 katı yoğunluğunda trafik vardır. Boğazların gerek

hukuksal gerekse fiziksel durumları güvenli geçiş ortamını tehdit etmektedir. Boğazlardan güvenli geçişi etkileyen temel faktörlerin başında doğal unsurlar (dar ve kıvrımlı yapı, yer yer sığlaşan bölgeler, ters yönlü ve siddetli akıntılar, meteorolojik şartlar) gelmektedir. Yoğun deniz trafiği İstanbul Boğazı'nın güvenliğini etkileyen diğer önemli faktördür. Özellikle petrol ve petrol türevi taşıyan gemiler çevresel güvenlik açısından önemli risk oluşturmaktadır [21].

Denizcilik Müsteşarlığının verilerine göre son 10 yılda İstanbul Boğazı'nda 350 deniz kazası olmuştur. Bu kazaların % 57'si çarpışma, % 22'si karaya oturma ve % 21'i diğer nedenlerle meydana gelmiştir. Bu kazalardan ciddi sonuçlar doğuranların sayısı 30'dur. Boğazlar, ciddi deniz kirliliğine yol açacak kaza tehditleri ile karşı karşıyadır [20].

Ülkemiz bakımından taşıdığı öneme rağmen, gemilerin sebep olduğu deniz kirliliği konusu üzerinde yakın zamana kadar ciddi olarak durulmamıştır. Ancak, ülkemizin Avrupa Birliği'ne giriş sürecindeki çalışmalarının hız kazanması ile birlikte, çeşitli alanlarda uyum yasaları çıkarılmıştır. Bu kapsamda, deniz çevre güvenliği de, daha ciddi olarak ele alınmaya başlanmıştır. Ancak, gelişmiş denizci devletlerde dahi, zararların tazmini ve yargılama süreci bakımından halen çözülmeyi bekleyen birçok problem bulunduğu dikkate alındığında, kirlenmenin önlenmesi kadar, kirlenme zararlarının tazmini konusunda da, ortaya çıkan sorun ve eksikliklerin giderilmesinin uzun zaman alacağı görülmektedir.

1960'lı yıllara kadar, gemi kökenli kirlenme denince, büyük petrol tankerlerinin her bir taşımadan sonra balast, sintine ve tank yıkama sularının denize bilinçli olarak deşarjı veya kaza sonucu petrol ürünlerini denize boşaltmaları anlaşılmaktaydı. 1970'li yıllardan sonra, petrol dışındaki yüklerin de ciddi olarak denizi tehdit ettiği anlaşılmıştır. Deniz trafiğindeki artış ve bunun sonucu meydana gelen deniz kirliliği Hükümetler Arası Deniz Danışma Örgütü (Inter-Governmental Maritime Consultative Organization) IMCO, Denizlerdeki Çevre Kirliliğine Bilimsel Bakış Açıları Uzman Grubu olan GESAMP (Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Pollution) GESAMP ve nihayet Uluslararası Denizcilik Örgütü IMO gibi uluslararası kuruluşların önlem alması için faaliyete geçmesini zorunlu hale getirmiştir [22].

6.1.Türkiye'nin Deniz Kirliliğini Önlemeye Yönelik Uyguladığı Mevzuatlar

Denizlerin gemilerden kirlenmesinin önlenmesine yönelik uluslararası sözleşmeler 20. yüzyılın ortalarından itibaren görülmeye başlamaktadır. Denizlerde petrol taşımacılığı 19.

yüzyılın sonunda başlamıştır. Fakat denizlerin kirlenmesi ve bu kirlenmenin önlenmesi bilinci 20. yüzyılın ortalarından itibaren oluşmuştur.

Gemi kaynaklı deniz kirlenmesinin önlenmesi konusunda ilk uluslararası sözleşmede 1954 tarihli Denizin Petrol ve Türevleri ile Kirlenmesinin Önlenmesi Sözleşmesi (OILPOL 1954)'dır 1954 tarihinde imzalanan bu sözleşme ile petrol ve türevleri ile denizlerin kirlenmesini önleyici kurallar getirilmiştir.

1958 yılında yürürlüğe giren Denizlerin Petrol ve Türevleri ile Kirlenmesinin Önlenmesi Sözleşmesi 1962, 1969 ve 1971 tarihlerinde bazı değişikliklere uğramıştır. Bu sözleşmenin sadece petrol ve türevleri ile oluşan kirliliğine dair yükümlülükler getirmesi ve uluslararası ortamda fazla uygulanamamasından dolayı yeni bir sözleşmenin yapılması ihtiyacını doğurmuştur.

Bu ihtiyaçları gidermek petrol ve türevleri dışında gemiler ile taşınan bütün zehirli sıvılarla oluşan kirliliğin önüne geçmek için 1974 yılında Gemilerin Neden Olduğu Kirlenmenin Önlenmesine Dair Uluslararası Sözleşme(MARPOL) kabul edilmiştir.

1978 yılında MARPOL sözleşmesine işlerlik kazandıran ekler getirilmiştir. Daha sonraki yıllarda eklenenlerle birlikte 6 adet olan ekler MARPOL sözleşmesinin en önemli kısımlarını oluşturmaktadır.

MARPOL 73/78 dışında deniz kirliliğinin zararlarını tazmin için uluslar arası sözleşmeler mevcuttur. Bunlardan en önemlileri; Petrol Kirliliği Zararlarından Doğan Sivil Sorumluluklar Hakkında Uluslararası Sözleşme (CLC 1992) ve Petrol Nedeniyle Kirlenmeden Doğan Zararlar için Uluslararası Tazminat Fonu Kurulmasına Dair Sözleşme (FUND 1992)'leridir.

Uluslararası sözleşmeler dışında denizlerin gemiler yolu ile kirlenmesinin önlenmesi konusunda bölgesel antlaşmalarda oluşturulmuştur. Bunların isimleri şöyledir:

- Akdeniz'in Kirlenmeye Karşı Korunmasına Dair Konvansiyon(1974)
- Kızıldeniz ve Aden Körfezi Deniz Çevresinin Korunmasına Dair Bölgesel Konvansiyon(1982)
- Kuzey Denizi'nin Petrol ve Türevleri ve Diğer Zararlı Maddelerle Kirlenmesinde İşbirliğine Dair Andlaşma(1983)
- Karadeniz'in Kirlenmeye Karşı Korunması Sözleşmesi(1992)

Türkiye'nin kabul ettiği uluslararası ve bölgesel sözleşmeleri yanında günümüzde yürürlükte olan ulusal kanun ve yönetmeliklerden söz etmek gerekmektedir. 09.08.1983 yılında kabul edilen 2872 sayılı Çevre Kanunu, Türkiye'de deniz kirlenmesini ve daha

genel manada çevre kirlenmesini önlemek için çıkarılan en önemli yasa tasarısıdır. Çevre Kanunu, çevre korunmasına ilişkin önlemler ve yasakları, cezai hükümleri ve diğer hükümleri kapsamaktadır. Çevre Kanununun dışında çevre kirliliğini önlemek için birçok yönetmelik çıkartılmıştır. Gemilerden oluşan deniz kirliliğini önlemek için çıkartılan yönetmelikler ise şunlardır:

- Gemi ve Deniz Araçlarına Verilecek Cezalarda Suçun Tespiti ve Cezanın Kesilmesi Usulleri ile Kullanılacak Makbuzlara Dair Yönetmelik (03.04.2007)
- Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (31.12.2004)
- Gemilerden Atık Alınması ve Atıkların Kontrolü Yönetmeliği (Çevre ve Orman Bakanlığı-26.11.2004).

6.1.1. Çevre Kanunu

Madde 8 – Her türlü atık ve artığı, çevreye zarar verecek şekilde, ilgili yönetmeliklerde belirlenen standartlara ve yöntemlere aykırı olarak doğrudan ve dolaylı biçimde alıcı ortama vermek, depolamak, taşımak, uzaklaştırmak ve benzeri faaliyetlerde bulunmak yasaktır.

Kirlenme ihtimalinin bulunduğu durumlarda ilgililer kirlenmeyi önlemekle; kirlenmenin meydana geldiği hallerde kirleten, kirlenmeyi durdurmak, kirlenmenin etkilerini gidermek veya azaltmak için gerekli tedbirleri almakla yükümlüdürler.

Madde 12 – (Değişik: 26.4.2006 – 5491/9 md.)Bu Kanun hükümlerine uyulup uyulmadığını denetleme yetkisi Bakanlığa aittir. Gerekğinde bu yetki, Bakanlıkça; il özel idarelerine, çevre denetim birimlerini kuran belediye başkanlıklarına, Denizcilik Müsteşarlığına, Sahil Güvenlik Komutanlığına, 13.10.1983 tarihli ve 2918 sayılı Karayolları Trafik Kanununa göre belirlenen denetleme görevlilerine veya Bakanlıkça uygun görülen diğer kurum ve kuruluşlara devredilir. Denetimler, Bakanlığın belirlediği denetim usul ve esasları çerçevesinde yapılır.

Askerî işyerleri, askerî bölgeler ve tatbikatların bu Kanun çerçevesindeki denetimi ve neticelerine ait işlemler; Genelkurmay Başkanlığı, Millî Savunma Bakanlığı, İçişleri Bakanlığı ve Bakanlık tarafından müştereken hazırlanacak yönetmeliğe göre yürütülür.

İlgililer, Bakanlığın veya denetimle yetkili diğer mercilerin isteyecekleri bilgi ve belgeleri vermek, yetkililerin yaptıracakları analiz ve ölçümlerin giderlerini karşılamak, denetim esnasında her türlü kolaylığı göstermek zorundadırlar.

İlgililer, çevre kirliliğine neden olabilecek faaliyetleri ile ilgili olarak, kullandıkları hammadde, yakıt, çıkardıkları ürün ve atıklar ile üretim şemalarını, acil durum plânlarını, izleme sistemleri ve kirlilik raporları ile diğer bilgi ve belgeleri talep edilmesi halinde Bakanlığa veya yetkili denetim birimine vermek zorundadırlar.

Denetim, bilgi verme ve bildirim yükümlülüğüne ilişkin usul ve esaslar Bakanlıkça çıkarılacak yönetmelikle düzenlenir.

Madde 20 – (Değişik: 26.4.2006 – 5491/14 md.)

İdarî nitelikteki cezalar şunlardır:

1) Bu Kanunda öngörülen yasaklara ve sınırlamalara aykırı olarak ülkenin egemenlik alanlarındaki denizlerde ve yargılama yetkisine tâbi olan deniz yetki alanlarında ve bunlarla bağlantılı sularda, tabii veya sunî göller ve baraj gölleri ile akarsularda;

2) Petrol ve petrol türevleri (ham petrol, akaryakıt, sintine, Slam, Slıp, rafine ürün, yağlı atık vb.) tahliyesi veya deşarjı yapan tankerlerden, bin (dahil) gros tona kadar olanlar için gros ton başına 40 Türk Lirası, bin ilâ beşbin (dahil) gros ton arasında olanlara, bu miktar ve ilave her gros ton başına 10 Türk Lirası, beşbin gros tondan fazla olanlara ise, yukarıdaki miktarlar ve ilave her gros ton başına 100 Kuruş,

3) Kirli balast tahliyesi yapan tankerlerden bin (dahil) gros tona kadar olanlar için gros ton başına 30 Türk Lirası, bin ilâ beşbin (dahil) gros ton arasında olanlara bu miktar ve ilave her gros ton başına 6 Türk Lirası, beşbin gros tondan fazla olanlara ise, yukarıdaki miktarlar ve ilave her gros ton başına 100 Kuruş,

4) Petrol türevleri (sintine, slaç, slop, akaryakıt, yağlı atık vb.) veya kirli balast tahliyesi yapan gemi ve diğer deniz vasıtalarından bin gros tona kadar olanlar için gros ton başına 20 Türk Lirası, bin ilâ beşbin (dahil) gros ton arasında olanlara bu miktar ve ilave her gros ton başına 4 Türk Lirası, beşbin gros tondan fazla olanlara ise, yukarıdaki miktarlar ve ilave her gros ton başına 100 Kuruş,

5) Katı atık bırakan veya evsel atıksu deşarjı yapan tanker, gemi ve diğer deniz araçlarından bin (dahil) gros tona kadar olanlar için gros ton başına 10 Türk Lirası, bin ilâ beşbin (dahil) gros ton arasında olanlara bu miktar ve ilave her gros ton başına 2 Türk Lirası, beşbin gros tondan fazla olanlara ise, yukarıdaki miktarlar ve ilave her gros ton başına 40 Kuruş, idarî para cezası verilir.

6.1.2. Limanlar Kanunu

Limanlar kanunu 20.04.1925 tarihinde yürürlüğe girmiştir.

Madde 1 – Limanların idare ve temizlenme ve derinlenme, genişlenme, taranmasına, şamandıraların konma ve iyi halde tutulmasına ve bu hususlara müteferri bütün liman işlerinin yapılmasına hükümet mecburdur.

6.1.3. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (31.14.2004)

Amaç ve Kapsam

Madde 1 — Bu Yönetmeliğin amacı, Ülkenin yeraltı ve yerüstü su kaynakları potansiyelinin korunması ve en iyi bir biçimde kullanımının sağlanması için, su kirlenmesinin önlenmesini sürdürülebilir kalkınma hedefleriyle uyumlu bir şekilde gerçekleştirmek üzere gerekli olan hukuki ve teknik esasları belirlemektir.

Bu Yönetmelik su ortamlarının kalite sınıflandırmaları ve kullanım amaçlarını, su kalitesinin korunmasına ilişkin planlama esasları ve yasaklarını, atıksuların boşaltım ilkelerini ve boşaltım izni esaslarını, atıksu altyapı tesisleri ile ilgili esasları ve su kirliliğinin önlenmesi amacıyla yapılacak izleme ve denetleme usul ve esaslarını kapsar.

Hukuki Dayanak

Madde 2 — (Değişik:RG-13/2/2008-26786)

Bu Yönetmelik, 9/8/1983 tarihli ve 2872 sayılı Çevre Kanununun 8, 9, 11, 12, 15 ve 20 nci maddeleri ile 1/5/2003 tarihli ve 4856 sayılı Çevre ve Orman Bakanlığı Teşkilat ve Görevleri Hakkında Kanunun 9 uncu maddesi hükmüne dayanılarak hazırlanmıştır.

Denizlerle İlgili Kirletme Yasakları

Madde 23 — Bu Yönetmeliğin 6 ncı maddesinde verilen kirletici etkileri doğuran her türlü deniz ve kıyı suyu kullanımı ile boşaltımlar tamamen yasaklanmış veya izne bağlanmıştır. Türkiye'nin karasularına doğrudan yapılacak deşarj ve atık boşaltımlarının izinsiz yapılmasına getirilen yasaklama hükümleri, ülkenin ekonomik kullanım hakkı olan sulara dışardan gelecek dolaylı etkileri de ihtiva eder. Bu tür durumlarda İdare, bu etkileri yaratan veya yaratma tehdidini oluşturanlara karşı gerekli tedbirleri alır. Buna göre;

a) Hiç kimse gerekli izni almadıkça yukarıda belirlenmiş sulara veya bu suları etkileyebilecek yakın sulara yasaklanmış veya izne tabi kılınmış maddeleri, Türkiye'den veya Türkiye dışından getirerek boşaltamaz ve atamaz.

b) (Değişik:RG-13/2/2008-26786) Türkiye'nin hükümlerlik bölgesine giren denizlerde; gemilerden çöp, petrol ve petrol türevleri ile bunlarla bulaşık sintine suları, kirli balast suları, slaç, slop, yağ ve benzeri katı ve sıvı atıkların, her türlü kargo artıklarının ve bu denizler üzerindeki hava sahasında seyreden uçakların atıklarının boşaltılması yasaktır. Gemilerden kaynaklanan atıklar lisanslı atık kabul tesislerine ve/veya lisanslı atık alma gemilerine verilir. Gemilerden evsel nitelikli atıksu boşaltımı tüm gemiler için 24/6/1990 tarihli ve 20558 sayılı Resmî Gazete'de yayımlanan Denizlerin Gemiler Tarafından Kirletilmesinin Önlenmesine Ait Uluslararası Sözleşmenin Ek-IV hükümlerine tabidir. Hassas alan niteliğindeki koy ve körfezlerde, gemide arıtma cihazı olsa dahi gemilerden evsel nitelikli atıksu boşaltımı yasaktır.

c) (Değişik:RG-13/2/2008-26786) Yüzme ve rekreasyon amacıyla kullanılan kıyı sularının kirlenmesinin önlenmesi için sahillerin kum bandı üzerinde veya burayı etkileyecek yakınlıkta inşa edilen fosseptiklerin sızdırmaz olması ve oluşan atıksuyun arıtma tesisi ya da kanalizasyon sistemine verilmesi gereklidir.

d) (Değişik:RG-13/2/2008-26786) Petrol ve türevlerini işleyen, doldurup-boşaltan, depolayan işletmeler kaza sonucu ve istenmeyen özel durumlar nedeniyle su ortamlarına petrol boşalması ihtimali göz önünde bulundurularak, gerekli acil müdahale planlarını yapmakla, personel, ekipman ve malzemeyi her an hazır bulundurmakla yükümlüdürler.

e) Kaza nedeniyle yangın tehlikesinin bulunduğu durumlar hariç olmak üzere, Bakanlığın uygun görüşü alınmadan su ortamına dağılmış petrolün dibe çöktürülmesi veya kimyasal dispersant kullanılarak seyreltilmesi yasaktır.

f) Hafriyat artıkları, moloz, arıtma ve proses artığı çamurlar ve benzeri atıkların bertaraf amacıyla deniz ve kıyı sularına boşaltımı yasaktır.

g) Balıkçılıkla ilgili olarak yapılan, su ürünleri ekimi ve balık, sünger ve diğer su ürünleri kalıntılarının geri boşaltımı ve buna benzer işlemlerin liman, koy ve körfezlerde Bakanlığın uygun görüşü alınmadan yapılması yasaktır.

h) (Değişik:RG-13/2/2008-26786) Tarım ve Köyişleri Bakanlığı tarafından gerçekleştirilen, kıyı ve açık denizlerde su ürünleri yetiştiriciliği amacıyla yapılan potansiyel alan belirleme çalışmalarında Bakanlığın görüşünün alınması zorunludur.

Deniz Dibi Tarama Faaliyetlerinin Kontrolü

Madde 24 — (Değişik:RG-13/2/2008-26786)

Deniz dibi taraması ve buna bağlı olarak taramadan çıkarılacak malzemenin denize dökülmesi faaliyetine ilişkin olarak Çevresel Etki Değerlendirmesi Yönetmeliği kapsamı dışında kalan faaliyetler için Bakanlığın görüşünün alınması zorunludur.

6.1.4. Gemilerden Atık Alınması ve Atıkların Kontrolü Yönetmeliği

Amaç

Madde 1 — Bu Yönetmeliğin amacı; Türkiye'nin deniz yetki alanlarında gemilerin normal faaliyetlerinden kaynaklanan atıkların deniz ortamına verilmesinin önlenmesi amacıyla gemilerden; atıkların alınması, depolanması ve bertaraf tesislerine taşınması ile ilgili işlemlerin yapılması ve bu amaçla limanlarda kurulması ve işletilmesi gerekli olan atık kabul tesisleri ve atık alma gemilerine ilişkin usul ve esasları düzenlemektir.

Kapsam

Madde 2 — Bu Yönetmelik hükümleri; Türkiye'nin deniz yetki alanlarında bulunan gemileri, bu alanlarda bulunan limanlarda yapılması gerekli atık kabul tesislerini, atık alma gemilerini ve atıkların bertaraf tesislerine taşınmasını kapsar.

6.1.5. Sahil Güvenlik Komutanlığı Kanunu

Bu Kanunun amacı, Türkiye Cumhuriyetinin bütün sahillerinde, iç suları olan Marmara Denizi, İstanbul ve Çanakkale boğazlarında, liman ve körfezlerinde, karasularında, münhasır ekonomik bölgesi ile ulusal ve uluslararası hukuk kuralları uyarınca egemenlik ve denetimi altında bulunan deniz alanlarında, kanunlarla kendisine verilen görevlerin uygulanması ve yetkilerin kullanılması maksadıyla Sahil Güvenlik Komutanlığı teşkilatını kurmak, görev ve yetkilerini düzenlemektir.

Silahlı bir güvenlik gücü olarak kurulan Sahil Güvenlik Komutanlığına aynı yasa ile diğer görevlerinin yanında deniz kirliliğini önleme görevi de verilmiştir. Çevre Kanununda öngörülen Kirlenme Yasağına aykırı eylemleri izlemek ve önlemek, Çevre Kanununun 22. maddesinde belirlenen cezayı kesmek ve Mal Müdürlüğü'ne yatırmak görevi 2692 sayılı kanunun 4. maddesi ve bu kanuna dayanılarak çıkarılan SG Komutanlığı İdari ve Adli görevlerine ilksin tüzüğün 3.maddesi ile SG Komutanlığı'na verilmiştir.

6.1.6. Gemi ve Deniz Araçlarına Verilecek Cezalarda Suçun Tespiti ve Cezanın Kesilmesi Usulleri ile Kullanılacak Makbuzlara Dair Yönetmelik

Kirletme Yasağına göre; Gemi ve deniz vasıtalarından Türk Karasuları ile serbest ve münhasır ekonomik bölgeler içinde kalan denizler, iç denizler, boğazlar, körfezler, limanlar, tabii ve suni göller, akarsular, kanallar ve bunlara ait kıyılara doğrudan veya dolaylı biçimde balast ve sintine tahliyesi yapmak, her türlü atık ve artığı dökmek yasaktır (madde 5). Sulara atılan, bırakılan ya da dökülen;

- a) Petrol, petrollü karışım ve yağ atıkları,
- b) Dökme olarak taşınan zehirli sıvı maddeler,
- c) Ambalajlı bir şekilde veya konteynelerde, portatif tanklarda veya kara ve demiryolu tank vagonlarında deniz yolu ile taşınan zararlı maddeler,
- d) Gemi ve deniz vasıtalarından çıkan pis sular,
- e) Atılan çöpler, katı ve sıvı maddeler, kirletici olarak kabul edilir (madde 6).

İdari Ceza Vermeye Yetkili Amirler; Büyükşehir Belediye Başkanları: Büyükşehir belediye hudutları içinde kalan sahillerimiz, boğazlarımız ile liman ve körfezlerimizde; göl ve akarsularımızda yapılan kirletmeler için cezalar Büyükşehir Belediye Başkanları tarafından verilir (madde 12).

Sahil Güvenlik Bot Komutanları: Büyükşehir belediyelerinin hudutları dışında kalan denizlerimizde yapılan kirletmeler için cezalar doğrudan doğruya Sahil Güvenlik Bot Komutanlarınca verilir (madde 13).

Mülki Amirler: Büyükşehir belediye hudutları dışında kalan yerlerde, yapılan kirletmeler ile deniz liman, bütün göl ve akarsulara yapılan kirletmeler için mülki amirlerin ceza verme yetkileri saklıdır (madde 14).

2872 sayılı Çevre Kanunu, 26 Nisan 2006 tarihli Resmi Gazetede Çevre Kanununda Değişiklik Yapılmasına Dair Kanun (Kanun No: 5491)'la yeniden düzenlenmiştir.

2872 sayılı Çevre Kanununa istinaden çıkarılmış olan “Gemi ve Deniz Araçlarına Verilecek Cezalarda Suçun Tespiti ve Cezanın Kesilmesi Usulleri ile Kullanılacak

Makbuzlara Dair Yönetmelik” su an iptal durumundadır. Yeni yönetmelik de düzenlenme aşamasındadır. Mevcut yönetmelik bilgi olarak yukarıda verilmiştir.

Mevcut yönetmelikte idari ceza vermeye yetkili amirler ve sorumluluk sahaları belirtiliyor iken, 5491 sayılı Çevre Kanununda Değişiklik Yapılmasına Dair Kanun hükümlerine uyulup uyulmadığını denetleme yetkisi Bakanlığa aittir. Gerekğinde bu yetki, Bakanlıkça; il özel idarelerine, çevre denetim birimlerini kuran belediye başkanlıklarına, Denizcilik Müsteşarlığına, Sahil Güvenlik Komutanlığına, 13/10/1983 tarihli ve 2918 sayılı Karayolları Trafik Kanununa göre belirlenen denetleme görevlilerine veya Bakanlıkça uygun görülen diğer kurum ve kuruluşlara devredilir. Denetimler, Bakanlığın belirlediği denetim usul ve esasları çerçevesinde yapılır (madde 12).

6.1.7. Yüzeysel Su Kalitesi Yönetimi Yönetmeliği (30.11.2012)

Amaç

MADDE 1 – (1) Bu Yönetmeliğin amacı, yüzeysel sular ile kıyı ve geçiş sularının biyolojik, kimyasal, fiziko-kimyasal ve hidromorfolojik kalitelerinin belirlenmesi, sınıflandırılması, su kalitesinin ve miktarının izlenmesi, bu suların kullanım maksatlarının sürdürülebilir kalkınma hedefleriyle uyumlu bir şekilde koruma kullanma dengesi de gözetilerek ortaya konulması, korunması ve iyi su durumuna ulaşılması için alınacak tedbirlere yönelik usul ve esasların belirlenmesidir.

Kapsam

MADDE 2 – (1) Bu Yönetmelik, açık deniz haricindeki bütün yüzeysel sular ile kıyı ve geçiş sularını kapsar.

Dayanak

MADDE 3 – (1) Bu Yönetmelik, 29/6/2011 tarihli ve 645 sayılı Orman ve Su İşleri Bakanlığının Teşkilat ve Görevleri Hakkında Kanun Hükmünde Kararnamenin 2 nci, 9 uncu ve 26 ncı maddeleri ile 9/8/1983 tarihli ve 2872 sayılı Çevre Kanununun 3 üncü ve 9 uncu maddelerine dayanılarak hazırlanmıştır.

6.2. Gemi Kaynaklı Deniz Kirlenmesi ile İlgili Bazı Uluslararası Sözleşmeler

1982 Anayasasının 90. maddesinin son fıkrasına göre, yürürlüğe konulmuş Milletlerarası antlaşmalar kanun hükmündedir. Bunlar hakkında Anayasaya aykırılık İddiası ile Anayasa Mahkemesine başvurulamaz". Söz konusu hüküm ile Türk Hukuk'unda

antlaşmalarla, kanunlar eşdeğerli olarak kabul edilmiştir. Buna göre, Türkiye'nin taraf olduğu antlaşmalar aynen kanunlar gibi uygulanacaktır.

Bu nedenle, Türkiye'nin deniz kirliliği konusunda taraf olduğu sözleşmeler de bir kanun hükmü gibi kabul edilip uygulanacaktır. İngiltere gibi bazı ülkeler, uluslar arası sözleşmeleri, sözleşmenin ilgili olduğu kanuna eklemek suretiyle, kendi iç hukukuna ithal etme usulünü benimsemektedir. Bazı ülkeler ise, bu sözleşmeler için uygulama kanunu çıkarmayı tercih etmektedir. Ancak, Türk Hukuku'nda, sözleşmeler bir yandan Anayasanın 90. maddesi gereğince kanun hükmünde, yani kanunlar gibi uygulanması gerekirken, diğer yanda uygulamada tereddütlerle karşılaştığı, sözleşme hükümlerine itibar edilmediği gözlenmektedir. Danıştay'ın bazı kararlarında ise sözleşmelerin, kanunların üzerinde yer aldığı kabul edilmektedir. Deniz kirlenmesinin önlenmesi ya da ortadan kaldırılması için ortaya koyulan genel kabul görmüş standartları belirlemek için, ilgili çok taraflı uluslararası sözleşmelere bakılması gerekir. Bu sözleşmelerin başında, gemilerin neden olduğu kirlenmelerin önlenmesi veya kontrol altına alınması amacıyla akdedilen 12 Mayıs 1954 tarihli "Denizin Petrol ve Türevleri İle Kirlenmesinin Önlenmesine Dair Uluslararası Sözleşme (International Convention for the Prevention of Pollution of The Sea by Oil "OILPOL")" ile 2 Kasım 1973 tarihli "Gemilerin Neden Olduğu Kirlenmenin Önlenmesine Dair Uluslararası Sözleşme" (International Convention for the Prevention of Pollution from Ships "MARPOL")" gelir. Değiştirilmiş sekli ile 1954 Sözleşmesi ve 1973 Sözleşmesi, gemilerden kaynaklanan kirlenmeyi düzenleyen başlıca evrensel ve çok taraflı sözleşmelerdir.

Bu sözleşmelerin yanı sıra, denizin petrol dışındaki maddelerle kirlenmesinden doğan sorumluluk konusunda da önemli gelişmeler olmuştur. Tankerlerle, dökme yük taşıyan gemilerle, konteynır ve genel yük gemileriyle taşınan petrol haricinde taşınan tehlikeli maddeler konusu IMO tarafından ele alınmış ve 1984 yılında Denizde Tehlikeli ve Zararlı Maddelerin Taşınması (The Carriage of Hazardous and Noxious Substances (HNS) at Sea) hazırlanmıştır.

Ancak, gemilerden kaynaklanan kirlenmenin önlenmesi ve ortadan kaldırılması için kabul edilen uluslararası sözleşmeler bunlarla da sınırlı değildir. Ayrıca, deniz kirliliğinin önlenmesi hakkında hükümler içeren 1974 tarihli Denizde Can Güvenliğine Dair Uluslararası Sözleşme (SOLAS) ile bölgesel nitelikli, 1976 tarihli Akdeniz' in Kirlenmeye Karşı Korunmasına Dair Sözleşme ve 1974 tarihli Baltık Deniz Alanı Çevresinin Korunmasına Dair Sözleşmeler de yapılmıştır.

6.2.1. Petrol Kirliliğinden Doğan Zararın hukuki Sorumluluğu İle İlgili Uluslararası Sözleşme (1992 Sorumluluk Sözleşmesi, CLC)

Hukuki Sorumluluk Sözleşmesi (HSS 1992) ile gemi sahipleri petrol kirlenmesinden kaynaklanan hasarlardan sorumlu tutulmaları sağlanmaktadır. Sözleşme kaza sonucu bir gemiden dökülen veya boşaltılan hidrokarbonun neden olduğu kirlilik zararının tazminini amaçlamaktadır. Sözleşme ile öngörülen kirlilik nedeniyle oluşan zarar, hidrokarbonun gemiden dökülmesi veya boşaltılması sonucu ortaya çıkan kirlenmenin sebep olduğu ve korunma tedbirlerinin masrafları ile bu tedbirler nedeniyle sebep olunan zararı kapsamaktadır [20].

6.2.2. Denizlerin Gemiler Tarafından Kirletilmesinin Önlenmesine Ait Uluslararası Sözleşme (MARPOL - 73/78 Sözleşmesi)

Genel olarak, gemilerin neden olduğu deniz kirliliğini kontrol altına almak için tamamen yeni bir yasal belgenin gerekli olduğu düşünüldüğünden, Uluslararası Denizcilik Örgütü (IMO), gemilerin yol açtığı deniz kirliliğine dair tüm konuları tartışmak üzere 1973 yılında büyük bir konferans düzenlemiştir. Bu konferans, 2 Kasım 1973 tarihinde kirliliğe karşı ilk kapsamlı Sözleşme olan “Denizlerin Gemiler Tarafından Kirletilmesinin Önlenmesine ait Uluslararası Sözleşme -The International Convention for the Prevention of Pollution from Ships (MARPOL)” Sözleşmesinin kabulü ile sonuçlanmıştır [22].

Türkiye denize döküldüğü zaman insan sağlığı için tehlikeli olan deniz canlıları kaynaklarına zarar veren, güzellikleri bozan, denizin meşru bir şekilde kullanılmasına engel olan zararlı maddelerin veya birleşiminde bu zararlı maddeleri ihtiva eden sıvıların Sözleşme hükümlerine aykırı hareket edilerek, kaçma elden çıkarma, saçma, sızma, pompa ile basma, akıtma ve boşaltma suretiyle yani nasıl olursa olsun gemiden salıverilmesi (boşaltımı) neticesinde deniz çevresinin kirlenmesinin önlenmesi amacıyla hazırlanan, "Denizlerin Gemiler Tarafından Kirletilmesinin Önlenmesine Ait Uluslararası Sözleşme (MARPOL 73/78)' ye 24.06.1990 tarihinde taraf olmuştur.

Zararlı maddelerin karıştığı kazaların rapor edilme usulü ve tahkime dair iki de protokol içeren bu Sözleşme, sadece petrol kirliliğine değil, aynı zamanda kimyasallar ve diğer zararlı maddeler ile katı atıklara yönelik olup, gemilerden kaynaklanan kirlenmenin önlenmesinde ileri doğru atılmış tarihi ve esaslı bir adımdır. Ancak, bu sözleşmenin

başlangıçta yürürlüğe girmesi için dünyadaki brüt tonajın % 50' den fazla olan ticari gemi filosuna sahip 15 devletin sözleşmeyi onaylaması gerekmektedir. Hâlbuki Sözleşme 1976 yılında sadece Ürdün, Kenya ve Tunus tarafından imzalanmıştır. Bu sebeple, önemine rağmen bu sözleşmenin yürürlüğe girememesi ihtimali belirmiştir.

Bazı teknik sorunlar nedeniyle, çok sayıda devletin Sözleşmeyi imzalamaktan kaçınması ve 1976–1977 kışında yaşanan bir dizi deniz kazası, yeni çalimsalar yapılması gereksinimine yol açmıştır. Meydana gelen tanker kazaları dizisine tepki olmak üzere, IMO 1978 yılında tanker güvenliği ve kirlenmenin önlenmesi hakkında bir konferans düzenlemiştir. Bu konferansta 1973 MARPOL Sözleşmesine bazı ilaveler yapılarak, çok sayıda tedbiri kapsayan bir protokol kabul edilmiştir. 1978 MARPOL Protokolü ile Protokolün yürürlüğe girmesinden itibaren üç yıl süreyle kimyasallara ilişkin Ek II'nin uygulanmayacağı kabul edilmiş, Protokole taraf olan devletlerin öncelikle petrol kirliliğine ilişkin Ek I'i uygulamalarına imkan sağlanmış olduğundan, bu düzenleme MARPOL'ün yürürlüğe girmesini sağlamak bakımından da oldukça önemlidir. Yapılan bu düzenlemeyle, Ek II'de yer alan ve devletlerin Sözleşmeyi onaylamalarının önünde önemli bir engel olarak görünen teknik problemlerin aşılması hususunda, devletlere zaman da kazandırılmıştır. Böylece, MARPOL 73/78 olarak ifade edilen bu yazılı belge, Ekim 1983'te yürürlüğe girmiştir. 1978 tarihli Protokol ile değişikliğe uğrayan MARPOL 73/78 bu tarihten sonra ilk kez 1984 yılında değişikliğe uğramıştır.

Çatışma veya karaya oturma gibi kazalar sonucunda meydana gelen petrol kirliliğinin önlenmesi amacıyla, 1992 yılında yapılan değişikliğin ardından sözleşmenin uygulanmasını geliştirmeyi amaçlayan 1994 değişikliği gerçekleşmiştir. 1992 değişikliği ile tankerler bakımından getirilen en önemli değişiklik, meydana gelen kaza, çatma ve karaya oturmalar sonucunda denize dökülen petrol miktarını azaltmak amacıyla çift cidarın zorunlu hale getirilmesidir. 1997 yılında ise dengeyi korumak ve özel bölgeler oluşturmak hususunda değişiklik yapılmıştır. Günümüz itibarıyla birçok ülkenin taraf olduğu bu sözleşmenin kirlenmeye dair ayrıntılı hükümler içeren 6 adet eki vardır. Bunlar;

Ek I; Petrol ve türevleri ile denizlerin kirlenmesinin önlenmesine yönelik kurallar,

Ek II; Dökme zehirli sıvı maddelerle deniz kirlenmesinin önlenmesine yönelik kurallar,

Ek III; Ambalajlı, konteynır, tank veya vagonla taşınan zararlı maddelerden kaynaklanan kirlenmenin önlenmesine ilişkin kurallar,

Ek IV; Gemilerdeki atık sulardan kaynaklanan kirliliğin önlenmesine dair kurallar,

Ek V: Denizlerin gemilerden atılan katı atıklarla kirlenmesinin önlenmesine ilişkin kurallar,

Ek VI; Gemilerden kaynaklanan hava kirliliğinin önlenmesine yönelik kurallardan oluşmaktadır.

1973 Sözleşmesinin hazırlanması esnasında, kaza sonucu ortaya çıkan kirlenmelerin önemi kabul edilmekle birlikte, operasyonel kirlenmeler halen en önemli tehdit olarak görüldüğünden, EK I'de düzenlenen petrol ve türevleri ile deniz kirlenmesini önlemeye ilişkin hükümler, değişiklikleri ile birlikte 1954 tarihli sözleşmede yer alan hükümlerden alınmıştır. Ancak, söz konusu hükümlere bazı önemli ilaveler yapılmıştır. Bunların başında Akdeniz, Karadeniz, Baltık Denizi, Kızıl Deniz ve Körfez Bölgesi gibi bazı deniz alanlarının özel bölge olarak ilan edilmesi gelmektedir [23].

Bundan başka, yeni tankerlerin seyir esnasında balast suyu ile denize boşaltılmasına izin verilen toplam petrol miktarı azaltılmış, hem tankerler hem de bunun dışındaki diğer gemiler için, kirlenmeyi önlemeye ilişkin teçhizatlarla donatılmak yükümlülüğü getirilmiştir. Protokol ile bir de temiz sahra tankları sistemi öngörülmüştür. Bu yöntem, ayrılmış sahra tanklarının ve ham petrol yıkama sistemlerinin sürekli bir şekilde uygulamaya konulmasından önce, geçici bir çözüm yolu olarak kabul edilmiştir[24].

1954 OILPOL ve MARPOL 73/78 Sözleşmesi, gemilerden kaynaklanan kirlenmeyi düzenleyen başlıca evrensel ve çok taraflı sözleşmelerdir. MARPOL'un kabul edilmesi, deniz taşımacılığı sektörünün dikkatinin çevre üzerinde yoğunlaşmasını sağlayan önemli bir adım olmuştur. Böylece, uzun yıllar sadece eşyanın güvence altına alınması ve yolcuların güvenli bir şekilde taşınması yeterli görülürken, çevrenin de gündeme alınması düşüncesi ortaya çıkmıştır. MARPOL bugün artık gemilerden kaynaklanan deniz kirliliğinin önlenmesine ilişkin çok önemli uluslararası kurallar dizisi olarak kabul edilmektedir [25].

MARPOL, 1954 Sözleşmesi'nde olduğu gibi sadece petrol ve türevlerinin neden olduğu deniz kirlenmesi ile sınırlı olan kurallara yer vermemiş, deniz çevresinin petrol ile petrol türevleri ve diğer zararlı maddelerle kurallara uymaksızın kirlenmesinin ortadan kaldırılması ve bu maddelerin kazalar neticesinde denize dökülmesinin en az seviyeye indirilmesi konusunda evrensel kurallar getirilmiştir.

Gemi kaynaklı kirlenmeler, karaya oturma, çarpışma, patlama gibi kazalardan, pompa sistemindeki arızalar gibi teknik nedenlerden, rutin işletme (operasyon) faaliyetlerinden kaynaklanabileceği gibi, kasten de olabilmektedir. Kaza sonucu kirlenmeler ise, gemi

kaynaklı kirlenmenin en sık rastlanılan sebeplerindendir. Olağan işletme dolayısıyla boşaltmadan kaynaklanan petrol kirliliği, "MARPOL" sayesinde özellikle gelişmiş ülkelerde resmen yok denilecek seviyeye indirilmiştir. Ayrıca, yeni inşa edilen tankerlerin, MARPOL gereklerini yerine getirmesi dolayısıyla, rutin kirlenmenin önemli oranda azalması sağlanmıştır[26]. Bununla birlikte, MARPOL açısından zayıf iki nokta vardır. Bunlardan birincisi, Sözleşmeye göre gerekli olan Tanker Slopunu kabul tesislerinin halen dünyanın birçok yerinde mevcut olmayışıdır. Bu durum, gemileri izin verilen deniz alanlarında arıtılmış bir şekilde sintine tahliyesine zorlamaktadır. Bununla beraber yakın sefer yapan gemilerin izin verilen deniz sahalarında sintine basma imkânları olmadığından ilk fırsatta bulundukları yerde tahliye yapmaktadırlar. İkincisi ise, eski tankerlerden bazıları MARPOL şartlarını tam olarak sağlayamamaktadırlar. Gemi inşa sanayinde maliyetlerin yüksek olması, armatörlerin yeni gemi inşaa ettirmelerini güçleştirmektedir.

MARPOL Ek I'de, 2001 yılında yapılan ve 27.04.2002'de yürürlüğe giren değişiklikle, 1996 yılından itibaren inşa edilen yeni tankerlerin çift cidarlı olması ve tek cidarlı tankerlerin ise en son 2015 yılı itibarıyla işletilmesine son verilmesi hükme bağlanmıştır. Her ne kadar tek cidarlı petrol tankerlerinin 2015 yılından itibaren işletilmekten alıkonulmalarına dair bir süreç öngörülmüş olmakla birlikte, bayrak devleti idaresinin yeterli teknik şartlara haiz olduğuna karar vermesi halinde, ülkesinde kayıtlı tek cidarlı yeni tankerlerin 25 yaşına kadar faaliyette bulunmasına izin verilebilecektir. Bununla birlikte liman devleti, Uluslararası Denizcilik Örgütü'ne bilgi vermek kaydıyla, diğer bir taraf devletçe bu şekilde 25 yaşına kadar çalıştırılmalarına izin verilmiş olan tek cidarlı tankerlerin kendi limanlarına veya terminallerine girişini engelleyebilecektir[25]. MARPOL 73/78 hükümleri, Sözleşme tarafı devletlerin bayrağını taşıma hakkına sahip olan veya bayrağını taşımamakla birlikte bu devletlerin yetkisi altında faaliyette bulunan, harp gemileri ile ticari olmayan devlet gemileri hariç diğer gemilere uygulanacaktır.

Taraf devletler, bu Sözleşme gereklerine aykırı her türlü hareketi yasaklayacak ve aykırılık halinde uygulanacak idari ceza hükümlerini belirleyeceklerdir. Bu hükümler nerede olursa olsun, aykırı davranışlara cesaret ettirmeyecek kadar sert olacaktır. Sözleşme hükümlerine aykırı olarak hareket eden gemiler hakkında taraf devletler ya kendi mevzuatına göre yasal takibatta bulunacaklar, ya da durum hakkında o geminin, taşıdığı bayrağın ait olduğu devlet idaresine bilgi verip ellerindeki delilleri de göndereceklerdir. Bu ihbarı ve delilleri alan devlet ise yapılan tahkikat neticesini hem ihbarda bulunan devlet idaresine hem de Uluslararası Denizcilik Örgütü'ne bildirecektir.

6.2.3. Akdeniz'in Kirliliğe Karşı Korunmasına İlişkin Sözleşme

Akdeniz'in Kirliliğe Karşı Korunmasına İlişkin Sözleşme (AKKKS) 16 Şubat 1976 tarihinde Barselona'da kabul edilmiş olup, 10 Haziran 1995 tarihinde değişikliğe uğramıştır. Akdeniz Bölgesi'nde, deniz çevresinin korunması ve daha iyi duruma getirilmesini sağlamaya yönelik bu sözleşmeyle, taraflar, Akdeniz Bölgesi'nde gemilerden atıkların dökülmesi sonucu meydana gelen kirliliğin önlenmesi, azaltılması ve kirlenmeyle mücadele tedbirlerinin uluslararası kanunlara uygun olarak alınması ve uluslar arası düzeyde genel kabul görmüş olan, bu tür kirlenmelerin sınırlandırılmasıyla ilgili kuralları bu bölgede uygulamayı taahhüt etmektedirler.

Akdeniz'in Kirliliğe Karşı Korunmasına İlişkin Sözleşme'nin onaylanması, 2328 sayılı Kanunla uygun bulunmuştur. Sözleşme ile iki Protokol ve Ek'leri 07.12.1980 tarih ve 8/2067 sayılı Bakanlar Kurulu Kararıyla onaylanarak Resmi Gazete'de yayınlanmıştır. Bu Sözleşme ile birlikte, "Akdeniz'in Gemilerden ve Uçaklardan Kaynaklanan Boşaltma Sonucunda Kirlenmeden Korunmasına Ait Protokol" ve "Olağanüstü Durumlarda Akdeniz'in Petrol ve Diğer Zararlı Maddelerle Kirlenmesinde Yapılacak Mücadele ve İşbirliğine Ait Protokol" de imzaya açılmıştır. Yine sözleşmenin 9. maddesi gereğince, taraflar, Akdeniz Sahası içinde kirlenme sonucu meydana gelebilecek olağanüstü hallerde, tehlikenin sebebi ne olursa olsun, gerekli tedbirlerin alınması ve bu durum sonucu ortaya çıkan zararın hafifletilmesi ve ortadan kaldırılması için işbirliği yapmakla mükelleftirler. İşbirliği kapsamında, taraflar mümkün olduğu takdirde, yerel yönetimlerin ve sivil toplum kuruluşlarının katılımını dikkate alacaklardır. Her bir taraf bu protokolü, diğer tarafların veya diğer devletlerin egemenliklerine veya yetkilerine zarar getirmemek kaydı ile uygulayacaklardır. Ayrıca alınan tedbirlerin uluslararası hukuka uygun olması da gerekecektir. Tarafların kirlenme karşısında karşılıklı yükümlülükleri ve iş birliğinin esasları protokolün 4-12. maddelerinde düzenlenmiştir. Karşılıklı yardımlaşmadan kaynaklanan masrafların karşılanması ise 13'üncü madde ile düzenlenmiştir.

6.2.4. Karadeniz'in Kirlenmeye Karşı Korunması Sözleşmesi

Karadeniz'in Kirlenmeye Karşı Korunması Sözleşmesi, temelde Karadeniz'in deniz çevresinin ve canlı kaynaklarının korunmasını sağlamak amacıyla hazırlanmıştır. Sözleşmenin IV. maddesi ile savaş gemileri, yardımcı askeri gemiler ve devletin sahip

olduğu ya da devlet tarafından ticari olmayan amaçlarla işletilen gemiler muaf tutulmuştur. Sözleşme taraflara, uluslararası hukukun genel kabul görmüş kural ve standartlarına uygun olarak, Karadeniz'in deniz çevresinin gemiler tarafından kirletilmesinin önlenmesi, azaltılması ve kontrolü için gereken tüm tedbirleri alma yükümlülüğü getirmektedir. Sözleşme ile merkezi İstanbul'da olan, "Karadeniz'in Kirliliğe Karşı Korunması Komisyonu" kurulması da hükme bağlanmıştır. Bu Sözleşme ile birlikte, "Karadeniz Deniz evresinin Kara Kökenli Kaynaklardan Kirlenmeye Karşı Korunmasına Dair Protokol", "Karadeniz Deniz evresinin Petrol ve Diğer Zararlı Maddelerle Kirlenmesine Karşı Acil Durumlarda Yapılacak işbirliğine Dair Protokol" ve "Karadeniz Deniz evresinin Boşaltmalar Nedeniyle Kirlenmesinin nlenmesine ilişkin Protokol" de yürürlüğü girmiştir.

Türkiye bu sözleşmeye, 20.04.1989 tarihli ve 3539 sayılı "Gemi adamlarının Eğitim, Belgelendirme ve Vardiya Standartları Hakkında Uluslararası Sözleşmeye Katılmamızın Uygun Bulunduğuna Dair Kanun"un kabul edilmesiyle taraf olmuştur. Türkiye'nin 28 Haziran 1992 tarihinde bu sözleşmeyi imzalaması ile Sözleşme, 28 Ekim 1992 tarihinden itibaren Türkiye bakımından da yürürlüğü girmiştir.

7. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada gemi kaynaklı deniz kirliliğini belirlemek için 2011 yılı Haziran ile 2012 Mayıs ayları arasında Marmara Bölgesi'nde bulunan yük ve akaryakıt gemilerinin atık su örnekleri alınmıştır.

Gemilerin atıksularına ait numunelerin evsel atıksu nitelikli olanlarında askıda katı madde (AKM), Yağ-Gress, Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI) ve Biyolojik oksijen ihtiyacı(BOI) analizleri, petrol türevi olan numunelerde; ağır metal, toplam halojenler, parlama noktası, PCB (poliklorlu bifeniller), klorür analizleri; petrol kökenli atıkların kirlетici kaynağını belirlenmesi için ise parmak izi analizi yapılmıştır.

Gemilerden alınan atıksuların analizi Çevre Koruma Müdürlüğüne bağlı Çevre ve Yakıt Analiz Laboratuvarında yaptırılmıştır. Örneklerinin alındığı gemiler; yük, Konteynır, LPG tankeri, Kargo, RO-RO akaryakıt gemileri olup, Türk ve yabancı gemilerdir.

7.1. Örnek Toplama ve Koruma

Analizler için grab numuneler alınmıştır. Bu amaçla temiz, saf su ile yıkanmış ve geniş ağızlı mat cam şişe kullanılmıştır. pH kontrolü yapıldıktan sonra +4° C 'deki taşıma çantaları ile laboratora getirilmiştir. Yağ-gres tespiti için ayrı örnekler toplanmıştır.

KOI ve yağ-gres analizleri için alınan örnekler 1:1 HCl asitlendikten sonra (pH<2) +4° C lik ortamda muhafaza edilmiştir. BOI' de kullanılacak numune +4 derecede 48 saat bekletilmiştir.

Petrol türevi örneklerinin alındığı 1 L'lik mat şişeler, distile su ile çalkalanmış ve alınan örnekler koruyucu olarak 15 ml diklorometan (DCM) ilave edilerek +4° C'de muhafaza edilmiştir.

Petrol türevi için örneklerde serbest su fazı ihtiva edenler, tayinden önce ayırma hunisi kullanılarak veya santrifüjlenerek yağ fazından ayrılmıştır. Katı madde içeren petrol türevi örnekleri santrifüjlenerek katı maddelerden ayrılmıştır.

7.2. Metotlar

7.2.1. Evsel Nitelikli Atıksularda Yapılan Analizler

7.2.1.1. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada evsel nitelikli atıksularda yapılan analizleri için kullanılan cihazların listesi aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 7.1. Evsel nitelikli atıksularda yapılan analizler için kullanılan cihazlar

Analiz Adı	Cihaz Adı	Cihazın Markası	Cihazın Modeli/Seri no
pH	pH Metre	Mettler Toledo	Sevenmulti S-47/1228135013
AKM	AKM Filtrasyon Ekipmanı	----	----
Yağ-Gress	Otomatik Yağ-Gress	BUCHI	B-11 / 0600001607
BOI	+21 °C lik ortam sağlama inkubator	Philco	
KOI	Titratör KOI Standı	Metrohm Gerhardt	798 MPT Titrino/ 1798001013120

7.2.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Evsel nitelikli atıksularda yapılan analizleri için kullanılan kimyasal maddelerin listesi aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 7.2. Evsel nitelikli atıksularda yapılan analizler için kullanılan kimyasal maddeler

Madde Adı	Madde formülü	Markası	Kullanıldığı Analiz
Potasyumklorür	KCl	Metrhom	KOI
Potasyum Nitrat	KNO ₃	Metrhom	KOI
Potasyum Dikromat	K ₂ Cr ₂ O ₇	Merck	KOI
Sülfirik Asit	H ₂ SO ₄	Merck	KOI
Amonyum demir(II) sülfat hekzahidrat	(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ .6H ₂ O	Merck	KOI

Tablo 7.2. devamı

Civa (II)Sülfat	HgSO ₄	Merck	KOI
Gümüş(I) sülfat	Ag ₂ SO ₄	Merck	KOI
Mangan (II)Sülfat monohidrat	MnSO ₄ H ₂ O	Merck	BOI
Potasyum dihidrojen fosfat	KH ₂ PO ₄	Merck	BOI
Di potasyum hidrojen fosfat	K ₂ HPO ₄	Merck	BOI
Dipotasyumsodyum fosfat	K ₂ NaPO ₄	Merck	BOI
Sodyum tiosülfat penta hidrat	Na ₂ S ₂ O ₃ 5H ₂ O	Merck	BOI
Sodyum Azid	NaN ₃	Merck	BOI
Amonyum Klorür	NH ₄ Cl	Merck	BOI
DemirIIIklorür	FeCl ₃ 6H ₂ O	Merck	BOI
Sodyum Hidroksit	NaOH(Katı)	Merck	BOI
Potasyum hidrojen biyodat	KH(IO ₃) ₂	Merck	BOI
Potasyum iyodür	KI	Sigma-Aldrich	BOI
Magnezyum sülfat hepta hidrat	MgSO ₄ 7H ₂ O	Merck	BOI
Kalsiyum Klorür	CaCl ₂	Merck	BOI
Kieselguhr	--	Merck	Yağ-gress
Hidroklorik Asit(%37)	HCl	Merck	Yağ-gress
n-Hekzan	C ₆ H ₁₄	Merck	Yağ-gress
Tampon Solüsyon pH 4	--	Mettler	pH
Tampon Solüsyon pH7,01	--	Mettler	pH
Tampon Solüsyon pH 9.21	--	Mettler	pH

7.2.1.3. Kullanılan Çözeltiler

7.2.1.3.1 KOI Analizi İçin Çözeltilerin Hazırlanması

Standart Potasyum Çözeltisi, 0.04167 M: Bir miktar K₂Cr₂O₇ 150° C’de 2 saat kurutuldu, bundan 12.259 gr tartıldı, bir miktar distile suda çözüldü ve 1000 ml ‘ye

seyreltildi. Bu reaktif reaksiyon sırasında 6 elektron transferi yaparak Cr^{+3} e indirgenir ve eş değer konstrasyonu $=6 \cdot 0,04167 \text{ M}$ ya da $0,2500 \text{ N}$ dir.

Sülfirik Asit Reaktifi: Konsantre sülfirik asidin her bir kg'na kristal ya da toz gümüş sülfattan 5,5 gr Ag_2SO_4 ilave edilmiştir. Ag_2SO_4 in çözünmesi için 1 ya da 2 gün karıştırılarak bekletilmiştir.

Standart Demir Amonyum Sülfat (FAS titrantı, yaklaşık 0.25 M): 39 gr $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ distile suda çözülerek 20 ml konsantre H_2SO_4 eklenmiş, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 1000 ml ye seyreltilmiştir. Hazırlanan bu çözelti standart $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ çözeltisine karşı standardize edilmiştir.

Standardizasyon için 10 ml $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ standardı yaklaşık 100 ml'ye seyreltilmiştir. 30 ml konsantre H_2SO_4 ve soğutularak FAS ile titre edildi. FAS çözeltisinin standart konsantrasyonu aşağıdaki formül kullanılarak hesaplandı.

$$\text{Normalite} = \frac{0,04167 \text{ M } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ hacmi, ml}}{\text{FAS'ın hacmi, ml}} \cdot 0,25 \quad (7.1)$$

7.2.1.3.2. BOI Analizi İçin Çözeltilerin Hazırlanması

Fosfat tampon çözeltisi: 8,5g potasyum dihidrojen fosfat (KH_2PO_4), 21.75 g dipotasyum hidrojen fosfat (K_2HPO_4), 33.4 g disodyum hidrojen fosfat heptahidrat $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve 1.7 g amonyum klorür NH_4Cl yaklaşık olarak 500 ml destile suda çözülerek ve 1 lt' ye tamamlanmıştır. Bu tampon çözeltinin pH' sı 7.2 olmalıdır.

Magnezyum sülfat çözeltisi: 22,5g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ distile suda çözülerek ve 1 lt ye tamamlanmıştır.

Kalsiyum klorür çözeltisi: 27,5g CaCl_2 distile suda çözülerek ve 1 lt ye tamamlanmıştır.

Demir III klorür çözeltisi: 0,25g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ distile suda çözülerek ve 1 lt ye tamamlanmıştır.

Sodyum sülfat çözeltisi: 0.025 N: 1.575 g Na_2SO_3 1000 ml destile suda çözülmüştür.

Amonyum klorür çözeltisi: 1,15 g NH_4Cl yaklaşık 500 ml suda çözündükten sonra NaOH ile pH' sı 7.2 ye ayarlanarak saf su ile 1000 ml'ye tamamlanmıştır.. Çözelti 0.3 mg/lt N içermektedir.

Mangan sülfat çözeltisi: 364 gr $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ destile suda çözülerek 1 L'ye tamamlandı.

Alkali-iyodür-azotür reaktifi: 500 gr NaOH ve 150 gr KI destile suda çözülüp 1000 ml'e seyreltilmiştir. Bu çözeltiye 10 gr NaN_3 'ün 40 ml damıtık suda çözünmüş çözeltisi ilave edilmiştir.

Sülfürik Asit (H_2SO_4): Konsantre

Asit ve alkali çözeltiler: 1 M NaOH ve 1 M H_2SO_4 çözeltileri

Standart Sodyum tiyosülfat stok çözeltisi 6,205 gr $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ distile suda çözülmüştür. Bu çözeltiye 0,4 gr katı NaOH ilave edilmiş ve 1000 ml'e seyreltilmiştir. Bi-iyodat çözeltisi ile standardizasyonu yapılmıştır.

Standart Potasyom biiyodat çözeltisi, (0,0021 M) : 812,4 mg $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ distile suda çözülmüş ve 1000 mL ye seyreltilmiştir.

Seyreltme suyunun hazırlanması: Uygun bir şişe içine arzu edilen miktarda saf su konulmuş ve suyun litresine 1 ml fosfat tamponu, 1 ml MgSO_4 , 1 ml CaCl_2 ve 1 ml FeCl_3 ilave edilmiştir. Kullanmadan önce suyun sıcaklığı $20 \pm 3^\circ \text{C}$ ' ye getirilmiştir.

Standardizasyon: Yaklaşık 2 gr iyodatsız KI, 100-150 ml distile suda bir erlen içerisinde çözüldü ve bir iki damla konsantre H_2SO_4 ve 20 ml standart biiyodat çözeltisi ilave edilerek distile su ile 200 ml'e seyreltildi ve açığa çıkan iyot tiyosülfat çözeltisi ile titre edildi. Titrasyon için yaklaşık 20 ml 0,025 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ harcandı. Eğer 20 ml'yi sağlanmazsa $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisi 0,025 M olacak şekilde ayarlanma yapılması gerekirdi [24].

7.2.2. Petrol Türevi İçeren Numunelerde Yapılan Analizler

7.2.2.1. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada petrol türevi içeren numunelerde yapılan analizleri için kullanılan cihazların listesi aşağıdaki tablo 6.3'deki gibidir.

Tablo 7.3. Petrol türevi içeren numunelerde yapılan analizler için kullanılan cihazlar

Cihaz Adı	Kullanıldığı Ölçüm/Analizler	Marka	Model/Seri No
ICP-OES	Ağır Metal Tayini	Spectro	Genesis SOP /121842
Gaz Kromatografisi	PCB Tayini	Agilent Technologies	6890N /CN71143259
İyon Kromatografisi	Toplam Halojen ve Klorür Tayini	DIONEX	ICS/08090389
Mikrodalga	Yüksek basınçta yakma	CEM	MARS/ MD 1892
Si-SCX Kolon	PCB Tayini	SampliQ	5982-2135
Silica kolon	PCB Tayini	SampliQ	5982-2235
GC kolon	PCB Tayini	J&W Scientific	19091S-433UIE HP-5MS UI

Bu çalışmada ağır metallerin tayini için tam otomatik, bilgisayar kontrollü ve ICP Smart Analyzer Software aracılığı ile çalışan Spectro Genesis SOP Model, ışığa duyarlı bir cihaz ile şiddetleri özgün dalga boylarında CCD Dedektörlü ICP-OES cihazı kullanılmıştır.

7.2.2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada petrol türevi içeren numunelerde yapılan analizleri için kullanılan kimyasal maddelerin listesi aşağıdaki tablo 6.4 'de verilmiştir.

Tablo 7.4. Petrol türevi içeren numunelerde yapılan analizler için kullanılan kimyasallar

Madde Adı	Madde formülü	Markası	Kullanıldığı Analiz
Nitrik Asit	HNO ₃	Merck	Ağır metal
Sodyum sülfat	Na ₂ SO ₄	Merck	tanımlama
Sodyum Bikarbonat	NaHCO ₃	Merck	Toplam Halojen ve Klorür
Dichloromethane(DCM)	CH ₂ Cl ₂	Merck	GC parmak izi
Sodyum Karbonat	Na ₂ CO ₃	Merck	Toplam Halojenler ve Klorür
Ağır metal Kalibrasyon Standardı		High-Purity	Ağır metal

Tablo 7.4.'ün devamı

Kalite Kontrol Standardı		Ultra Scientific	Ağır metal
Optimizasyon Standardı		Bernd Kraft	Ağır metal
ICAL Solüsyon		Bernd Kraft	Ağır metal
EN 12766/CEN EN 61619 PCB Kalibrasyon mix standart		Ultra Scientific	PCB
DecachlorobiphenylPCB- 209-CS		Cambridge Isotope Laboratories	PCB
2,4,6-TriCBPCB-30-CS		Cambridge Isotope Laboratories	PCB
DecachlorobiphenylPCB- 209-CS		Cambridge Isotope Laboratories	PCB
Reference MaterialBCR-449		Institute for Reference materials and Measurements	PCB
Seven Anion Standart	Fl, Cl, Br, NO ₃ , NO ₂ , PO ₄ , SO ₄	Dionex	Toplam halojenler ve Klorür
Klorür Yağ Standardı	%0,01 Cl-	Conoston	Toplam halojenler ve Klorür
Florür Standardı	Fl 1000 mg/L	Dionex	Toplam halojenler ve Klorür
Fluorine/Bromine mineral Oil	F ⁻ ;Br ⁻	IKA	Toplam halojenler ve Klorür
Baz yağı		Conoston	PCB

7.2.2.3 Kullanılan çözeltiler

7.2.2.3.1 Ağır Metal Analizi İçin Kullanılan Kimyasal Çözeltiler

Dalgaboyu Kalibrasyon Çözeltisi (ICAL) : Cihaz üreticisi tarafından önerilen derişimde ticari olarak satın alınmıştır. 10 mL ICAL çözeltisi balonjojeye alınıp ve 100 mL ye tamamlanmıştır. Bu çözelti, önerilen dalga boyları için elementler arası spektral düzeltme faktörleriyle bağlantılı periyodik olarak doğrulama için kullanılmıştır.

Blank : % 1 'lik Nitrik Asit Çözeltisi: 10 mL saf suya 1 mL derişik HNO₃ eklenmiştir ve 100 mL ye seyreltilmiştir.

Optimizasyon Çözeltisi: Cihaz üreticisi tarafından önerilen derişimde ticari olarak satın alındı. Bu çözelti analiz süresince cihazın performansını düzenli olarak belirlemek için kullanıldı. 2 mL optimizasyon çözeltisine 2 mL Nitrik asit (HNO₃) eklendi ve 100mL ' ye tamamlandı. Standart Stok Çözelti 1000 mg/L'lik ticari olarak satın alındı.

Ağır Metal Karışık Kalibrasyon Standart Çözeltileri: Satın alınan multi element standart çözeltisinden alınıp suyla seyreltilerek farklı dedeksiyon limitlerinde standart çözeltiler hazırlandı (1/1000 lik, 1/100 lük, 1/10 luk, 1/1 lik vs) . Karışık standartları hazırlamak için öncelikle, her bir stok çözelti olası spektral girişimleri ya da safsızlıkların varlığını belirlemek için ayrı olarak analiz edildi.

7.2.2.3.2 PCB Analizi İçin Kullanılan Kimyasal Maddeler

Silika jel/sülfürik asit ayırma malzemesinin hazırlanması: Silika jel (aktif, 100-200 µm tanecik boyutunda) kullanmadan önce 3 saat 180° C’de aktifleştirilirdi. 28 ± 1 gr silika jel ve 22 ± 1 gr sülfürik asit 200 ml’lik konik kaba konuldu ve tortu kalmayıncaya kadar çalkalandı. Hazırlanan karışım kapalı bir desikatörde 1 hafta süre ile kullanıldı.

Benzensülfonik asit / sülfürik asit kolonunun hazırlanması: Numuneyi hazırlamaya başlamadan önce 0,5 gr ± 0,05 gr hazırlanmış silika jel / sülfürik asit ayırma malzemesi benzen sülfonik asit / sülfürik asit kolonunun üst kısmına konuldu.

Kalibrasyon Çözeltilerinin Hazırlanması: 10 mg/l konsantrasyonundaki sertifikalı PCB standardı kullanılarak kalibrasyon çözeltileri hazırlandı. İzo-oktan içinde çözünmüş içerisinde PCB' nin 18, 28, 31, 44, 52, 101, 118, 138, 149, 153, 170, 180, 194 ve 209 no'lu türevlerinin bulunduğu ve her birinin derişimi 10 mg/L olan 14 ayrı PCB türevinin karıştırılmasıyla sırasıyla 20, 70, 100, 200 mg/lt kalibrasyon çözeltileri hazırlandı.

Katı faz ekstraksiyon ayırma kolonları: Üst kolon olan 3 ml silika jel kolon, 40 µm partikül büyüklüğünde, 500 mg adsorban içerikli ve alt kolon 3 ml benzensülfonik asit kolon, 40 µm partikül büyüklüğünde, 500 mg adsorban içerikli olarak alındı.

İç standart (internal) çözeltisi: 2 mg/L PCB 30 ve 2 mg/L PCB 209 ihtiva eden bu çözelti, pipetle 5 mL PCB 30 çözeltisi ve 5mL PCB 209 çözeltisi alınıp 25 mL' lik ölçülü balona aktarılıp işaret çizgisine kadar çözücü ile seyreltilerek hazırlandı.

7.2.2.3.3 Toplam Halojenler ve Klorür Analizi İçin Kullanılan Çözeltiler

Eluent Çözeltisi: Dionex firmasından hazır halde getirilen KOH çözeltisi kullanıldı.

Standart Anyon Çözeltileri: Florür ve nitrit için 01, 03, 05, 1 ve 2 mg/l aralıklarında, nitrat ve sülfat için; 0.5, 1.0, 3.0, 5.0 ve 7.0 mg/l, klorür için 0.5, 1.0, 3.0, 5.0 mg/L aralıklarında kalibrasyon çözeltileri hazırlandı.

Sodyum Karbonat/Sodyum Bikarbonat Çözeltisi: 2,5200 g NaHCO₃ ve 2,5440 g Na₂CO₃ distile su ile 1 L' ye seyreltildi.

7.2.3. Evsel Nitelikli Atıksularda pH Tayini

Analiz yapılacak numunelerde pH 4.01, 7.00, 9.21 tampon çözeltilerine göre kalibrasyon eğrisi çizildi. Çizilen kalibrasyon eğrisinin ekrana gelen slop değeri %95 ve 105 arasında kaldığından kalibrasyon eğrisi cihaza kayıt edildi ve numunelerde ölçüm yapıldı. Numune pH değeri cihaz ekranından okundu.

7.2.4. Evsel Nitelikli Atıksularda AKM Tayini

Milipore glass fibre prefilters cam yünü filtre kağıdı nemini almak ve sabit tartıma getirmek için 103- 105 ° C 'de 1 saat etüvde kurutuldu ve yarım saat desikatörde oda sıcaklığına gelmesi beklendikten sonra etüvde tartıldı. Sabit tartıma gelmiş olan filtre kağıdı AKM süzme aparatına yerleştirildi ve büyük partiküllü numuneler numunenin homojenizasyonunu sağlamak için, partikülleri parçalayacak hıza ayarlanmış bir manyetik karıştırıcıda karıştırılarak 100 ml numune hacmi alınarak vakum altında filtrasyon işlemi yapıldı. Filtrasyon işleminden sonra filtre kâğıdı 1 saat etüvde 103-105° C de kurutuldu ve yarım saat desikatörde oda sıcaklığına geldiğinde terazi kurutma sonrası tarımı yapıldı. Aşağıdaki formül kullanılarak AKM değeri belirlendi.

$$AKM \text{ (mg/L)} = \frac{(A - B) \times 1000}{V \text{ (ml)}} \quad (7.2)$$

A - Filtre ağırlığı + artık madde ağırlığı, mg

B - Filtre ağırlığı, mg

V- Örnek hacmi, ml

7.2.5. Evsel Nitelikli Atıksularda Yağ-Gress Tayini

Buchner süzme hunisine iki kat Filtre kağıdı döşendi ve kağıdın kenarları aşağıya doğru preslendi. 50 ml kselguhr çözeltisi döküldü üzerine üçüncü kat filtre kağıdı döşendi ve üzerine 50 ml kselguhr çözeltisi daha döküldü üzerine dördüncü kat süzgeç kağıdı koyuldu. Vakum kullanılarak hazırlanan filtre kağıdından 1 L distile suyla yıkandı. Filtrede hiç bir su geçişi olmayıncaya kadar vakum uygulandı. 1:1 HCL ile asitlendirilmiş 500 ml'lik örnek filtre edildi. Filtrede hiç bir su geçişi olmayıncaya kadar vakum uygulandı. Toplama kabının ve Buchner hunisinin dibi ve kenarları tüm katı materyalin toplanması ve yağların neden olduğu film tabakasının temizlenmesi için ekstraksiyon çözücüsü ile yıkanmış bir parça filtre kağıdı ile silindi ve kare şeklindeki filtre kağıdına konuldu. Numuneyi içeren tüm filtrasyon materyali rulo haline getirilerek bir ekstraksiyon kartuşu içine yerleştirilir. Ekstraksiyon kartuşu etüvde 103°C' da 30 dakika kurutuldu. Sabit tartıma getirilmiş ekstraksiyon beheri tartıldı ve 150 ml n-hekzan çözücüsü ilave edildi ve Soxhlet cihazında 40 devir/saat hızıyla 2 saat ekstrakte edildi. Ekstraksiyon beheri işlem bittikten sonra sabit tartıma getirilerek ikinci tartımı yapıldı ve aşağıdaki denklem kullanılarak yağ-gress miktarı hesaplandı.

$$\text{Yağ ve gress (mg/L)} = \frac{(A - B) \times 1000}{V \text{ (ml)}} \quad (7.3)$$

A – Tartısı alınmış olan erlenin ağırlığındaki artış, mg

B – Çözücüden hesaplanan kalıntı, mg

V- Örnek hacmi, ml

7.2.6. Evsel Nitelikli Atıksularda BOI Tayini

Seyrelme için örnek 5 günlük inkübasyondan sonra en azından 1 mg/ Lt çözünmüş oksijenin kalması ve en azından 2 mg/ Lt çözünmüş oksijenin tüketilmesi için bir kaç kez seyreltilir. Seyrelme miktarının seçiminde KOİ analizi kullanılmıştır. Örneğin tahmini BOI' sine göre seyreltme oranları aşağıdaki tablo yardımıyla belirlendi.

Tablo 7.6. BOI seyretme oranları

Tahmini BOI	Tahmini BOI değerine göre seyrelme oranı (ml)
20000-70000	0,1
10000-35000	0,2
4000-14000	0,5
2000-7000	1
1000-3500	2
400-1400	5
200-700	10
100-350	20
40-140	50
20-70	100
10-35	200
4-14	500
0-7	1000

Seyreltmeler dereceli silindirlerde hazırlanarak 3 adet BOI şişelerine aktarıldı. Bu şişelerden birinden başlangıçtaki çözünmüş oksijen tespit edildi. İkinci ve üçüncü şişelerin ağzı sıkıca kapatıldı ve 5 gün 20° C’de inkübe edildi. Başlangıç çözünmüş oksijen değerinin ölçümü için çözünmüş oksijen değerinin ölçümü 250-300 mL’lik şişelere konan numuneye 2 mL MnSO₄ çözeltisi ve arkasından 2 mL alkali-üydür-azid reaktifi eklendi. Şişelerin kapağını kapatmadan önce hava kabarcığı kalmamasına özen gösterilir ve kapak kapatılarak birkaç dakika alt-üst edilerek karıştırıldı. Mangan hidroksit flok şeklinde şişenin altında çökelek oluşturup üstte berrak kısım ayrıldığı zaman, 2 mL konsantre H₂SO₄ ilave edildi. Şişenin kapağı kapatılarak kahverengi çökelek tam olarak çözünene kadar şişe alt-üst edilerek karıştırıldı. Çözünme sona erdikten sonra erlene 200 mL numune alınarak 0,025M Na₂S₂O₃ çözeltisi ile titre edildi. Seyreltme suyunun kalitesini ve inkübasyon şişelerinin temizliğini kabaca kontrol etmek için bir seyreltme su blankı kullanıldı. Her bir örnek seyreltme suyunun bir şişesi ile beraber inkübe edildi. Başlangıçtaki çözünmüş oksijen değeri ile son çözünmüş oksijen değeri tespit edildi. Çözünmüş oksijen tüketimi 0.2 mg/ lt den büyük olmamalıdır. 5 gün çözünmüş oksijenin sonuç değerinin tespit edilmesi için numunenin, şahitin ve kontrollerin çözünmüş oksijen değeri ilk gün olduğu gibi 0,025M Na₂S₂O₃ çözeltisi ile titrasyon yöntemi ile belirlendi. 200 mL numunenin titrasyoun için; 1 mL 0,025M Na₂S₂O₃ = 1 mg ÇO/L dir. Aşağıdaki formülden hesap edildi.

$$BOI_5 = \frac{D_1 - D_2}{P} \cdot \frac{B_1 - B_2}{f} \text{ mg/l} \quad (7.4)$$

D₁= Seyreltilmiş örneğin hazırlamasından hemen sonra ölçülen çözünmüş oksijen değeri, mg/ lt

D₂= 20 °C de 5 günlük inkübasyonundan sonraki çözünmüş oksijen değeri, mg/ lt

P= Kullanılan numunenin ondalık volumetrik fraksiyonu

B₁= İnkübasyondan önce aşı kontrolünün çözünmüş oksijen değeri, mg/ lt

B₂= İnkübasyondan sonra kontrol aşının çözünmüş oksijen değeri, mg/ lt

f= Seyreltilmiş örnekteki aşının kontroldeki aşıya oranı

7.2.7. Petrol Türevi İçeren Numunelerde PCBs Tayini

1,0 g homojen hale getirilmiş numune yaklaşık 1 mg hassasiyetle tartılarak 10 mL' lik ölçülü balona konuldu. Yaklaşık 8 mL çözücü ilâve edildi ve iyice karıştırıldı. 1 mL iç standart çözeltisi ilâve edildi ve hacmi, işaret çizgisine kadar çözücü ile tamamlandı. Benzen sülfonik asit / sülfürik asit kolonu üstte olacak şekilde silika jel kolonu ile bir kolon adaptörü yardımı ile kombine edildi. Durgun fazların temizlenmesi için iki kolonda 3 defa 2 ml hekzan ile yıkandı ve vakum kullanılarak kurutuldu. Hazırlanmış olan deney çözeltisinden 250 µl üstte bulunan kolona aktarıldı ve 0,5 ml hekzan ile basınçla yıkandı. Üstteki kolon 2 defa 1 ml hekzan ile (30 saniyelik periyot aralıkları ile) yıkandı. Üstteki kolon kaldırıldı. Silika jel ayırma kolonu 2 defa 0,5 ml hekzan ile yıkandı ve eluat 5 ml'lik cam kaba aktarıldı. Hekzan ile 5 ml'ye tamamlandı. Hazırlanan çözelti bir pastör pipet ile alınarak viale aktarıldı. 10 mg/l konsantrasyonundaki sertifikalı PCB standardı kullanılarak 20 µg/L, 40 µg/L, 70 µg/L, 100 µg/L, 200 µg/L kalibrasyon çözeltileri hazırlandı ve konsantrasyonu bilinmeyen numunler hazırlanan kalibrasyon eğrisine göre miktar tayini yapıldı.

7.2.8. Petrol Türevi İçeren Numunelerde Toplam Halojenler ve Klorür Tayini

10 ml $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ çözeltisi bombanın kenarları ıslatılarak bombaya konuldu. Yaklaşık 0,5 g atık yağ numunesi 5-10 ml' lik plastik şırınga ile numune kabına konuldu. Numune kabı uygun pozisyonda bombaya yerleştirilir ve pamuk fitil, numunenin içine daldırılır. Bomba birleştirilir ve kapağı sıkıca kapatıldı ve 30 bar oksijen eklendi. Bomba yanma ünitesine takıldı ve yanma işlemi bittikten sonra bomba açıldı. Halojen çözeltisinin toplanması için saf su ve huni kullanarak, bombanın ve numune kabının içi, kutuplar ve bomba kapağının iç yüzü tamamen yıkanarak çözelti 100 ml' lik balon jojeye alındı, saf su ile çizgiye kadar tamamlandı. Numuneler oto sampler'ın 5ml lik, numune hücrelerine konuldu iyon kromatografisinde analizlendi. Dionex ICS-2000 marka İyon Kromatografi cihazı otomatik olarak hazırladığı kalibrasyon eğrisini kullanarak her bir anyon için konsantrasyon değerlerini mg/L cinsinden hesapladı.

7.2.9. Petrol Türevi İçeren Numunelerde Ağır Metal Tayini

CEM marka mikrodalga numune kaplarına 0,25 g numune tartıldı ve üzerine 10 ml $\pm$ 0,1 ml konsantre nitrik asit konuldu. Numune kapları kapatılıp mikrodalga yakma sistemi içine yerleştirildi ve sıcaklık programı 2 kademe de yapıldı. Birinci kademe de 15 dakika içerisinde 150°C ' ye, 5 dakika süresince de 150°C ' de kalacak şekilde yapıldı. İkinci kademe ise 20 dakika içerisinde 200°C ye 5 dakika süresince de 200°C ' de kalacak şekilde yapıldı. Program tamamlandıktan sonra en az 5 dakika kapak açılmadan beklendi. Kapların içeriği 50 ml'lik balon jojelere aktarıldı. Spectro Genesis SOP Model ICP-OES cihazı otomatik olarak hazırladığı kalibrasyon eğrisini kullanarak her bir anyon için konsantrasyon değerlerini mg/L cinsinden hesapladı.

7.2.10. Petrol Türevi İçeren Numunelerde Parlama Noktası Tayini

TANAKA FC-7/APM -7 Parlama noktası tayin cihazının numune kabına numune cam baget ile karıştırılarak homojen hale getirilerek konuldu. Parlama noktası tayin cihazında analiz sonucu cihazın ekranından otomatik olarak sonuç okunur.

7.2.11. Parmak İzi Analizleri

Parmak izi analizinde bütün kromatogramlarda çıkan pikler adlandırılır. Eğer petrol kirliliğinden başka özel bir kirletici hem deniz hem sintinede varsa bu gemi üzerine dikkatli bir şekilde yoğunlaşılır. Numunede sadece petrol türevi varsa Kromatogramın UCM (Unresolved Complex Mixture) lerine yani baseline daki kaymaya ve piklerin alifatik zincir nC10-nC30 arasında homolog seri dizilişlerine bakılmıştır. İsooprenoitler olarak adlandırılan Pr ve Ph oranlarına bakılmıştır. Bunların akabinde Biomarkırların uyuma bakılmıştır. Yani dibenzthiophene ve bunun 3 metil grubu DBT m/z 184, C1 m/z 198, C2 m/z 212 ile Phenanthren ve metil gurubları Phe m/z 178, C1 m/z 192, C2 m/z 206 ve C3 m/z 220 homologları kullanılmıştır. Ayrıca numunelere ait Dibenzthiophen in metil C4 m/z 226 hpmolog seri içerisindeki başlangıç isomer dağılım ilişkisi ve oranları A/B karşılaştırılmıştır.

Numuneler DCM(diklorametan) ile yıkanmıştır. Ayrılan organik faz sodyum sülfat ile kurutulduktan sonra azot gazı altında DCM ucurularak kalan bakiye 10 ml hegzan ile tamamlanarak GC MS te okumuş ve değerlendirilmiştir.

8. BULGULAR

8.1. Gemi Evsel Nitelikli Atıksu Numunelerinin Analiz Sonuçları

Evsel atıksu umuneleri için analiz sonuçları Tablo 7.1.'de verilmiştir.

Tablo 8.1. Evsel atıksu için analiz sonuçları

Örnek No	PARAMETRE				
	pH	AKM (mg/L)	YAĞ-GRESS (mg/L)	KOI (mg/L)	BOI (mg/L)
1	7,74	160	31	2395	1200
2	5,44	2903	285	6160	4120
3	8,79	117	24	270	180
4	8,08	195	27	203	135
6	5,27	275	225	1113	612
8	4,96	117	43	2213	1475
9	6,73	222	124	617	411
12	8,07	63	15	426	284
13	8,26	46	13	786	212
14	7,98	229	139	553	368
15	6,93	147	21	594	396
16	6,69	144	53	1109	739
17	6,62	199	117	736	490
18	8,14	128	49	1344	896
19	5,48	305	97	1347	898
20	6,89	148	64	381	254
21	8,59	422	168	978	652
22	8,17	436	319	796	520
23	7,37	145	33	470	220
24	5,22	357	136	1163	440
25	8,22	171	16	278	15
26	4	264	52	1184	789
27	5,56	662	438	2150	1200
28	7,99	139	61	514	342

Tablo 8.1'in devamı

29	7,72	387	30	288	190
30	6,66	1278	409	2954	1600
31	4,95	977	513	2399	1480
32	4,82	204	77	538	410
33	5,91	260	27	1690	1126
35	6,94	159	29	199	80
36	7,3	127	11	281	95
37	6,89	1412	446	3333	2160
38	5,19	1149	847	2868	1800
39	5,77	275	123	1136	702
40	7,91	194	10	103	72
41	7,36	78	50	299	205
42	5,27	1681	81	1888	1000
44	7,52	103	11	663	340
47	8,31	68	26	241	96
48	8,46	39	10	418	190
49	8,54	129	28	776	400
50	7,09	222	65	820	440
51	8,3	391	51	792	370
52	7,53	312	31	523	270
53	7,45	136	12	151	92
54	6,45	101	10	441	245
55	7,65	119	69	296	145
57	7,32	3204	1437	4758	2500
58	8,9	355	70	730	480
59	8,8	107	288	456	290
60	9,6	500	31	348	172

8.2. Gemi Kirli Balast Suyu Numunelerinin Analiz Sonuçları

Kirli balast numuneleriyle birlikte deniz suyu numuneleri için analiz sonuçları Tablo 8.2 ve 8.3'da verilmiştir

Tablo 8.2. Kirli Balast Analiz Sonuçları

Numune no	Kirli balast				
	pH	AKM(mg/L)	Yağ gres(mg/L)	KOI(mg/L)	BOI(mg/L)
5	7,94	150	12	1192	654
7	7,78	42	7	106	71
10	9,14	145	16	112	73
11	7,88	34	11	49	4
34	7,21	54	11	78	4
43	8,35	227	7	286	185
45	7,12	26	2	84	40
46	7,73	35	7	88	44
56	7,2	26	7	96	44

8.3. Deniz Suyu Numunelerinin Analiz Sonuçları

Kirleten gemilerin kirlenme bölgesi dışından alınan temiz deniz suyu numuneleri için analiz sonuçları Tablo 8.3'te verilmiştir.

Tablo 8.3. Deniz Suyu Analiz Sonuçları

Numune no	Deniz suyu				
	pH	AKM(mg/L)	Yağ gress(mg/L)	KOI(mg/L)	BOI(mg/L)
5	8,20	16	2,1	30	4,0
7	8,25	27	2,1	25	4,5
10	8,34	24	1,1	30	4,3
11	8,38	10	1,1	32	4,0
34	8,15	11	1,4	50	4,0
43	8,39	10	3,2	20	4,1
45	8,26	10	1,7	22	4,2
46	8,22	10	1,3	25	4,3
56	8,44	10	1,1	32	5,0

8.4. Gemi Petrol Türevi İçeren Atıksu Numunelerinin Analiz Sonuçları

Marmara bölgesinde deniz kirliliğine neden olan 20 adet gemiden alınan petrol türevli atıklarda ölçülen parametrelere ait sonuçlar Tablo 8.4'de verilmiştir.

Tablo 8.4. Atıkyığı Analiz Sonuçları

PARAMETRE								
Örnek No	Arsenik (mg\Kg)	Kadmiyum (mg\Kg)	Krom (mg\Kg)	Kurşun (mg\Kg)	Klorür (mg\Kg)	Toplam halojenler (mg\Kg)	PCBs (mg\Kg)	Parlama Noktası °C
1	0	0,00	1,78	0,00	47	50	0	--
2	0	0,00	0,01	0,00	98	140	0	155
3	0	0,00	8,96	0,00	54	709	0	90
4	40	0,05	0,63	0,00	48	170	0	72
5	0	0,04	2,08	0,00	118	129	0	142
6	0	0,24	0,00	0,00	29	135	0	155
7	0	0,03	2,41	0,00	51	139	0	--
8	0	0,03	1,38	0,00	118	129	0	--
9	0	0,03	1,25	0,00	117	125	0	--
10	0	0,00	1,20	0,00	50	112	0	150
11	40	2,00	2,00	1,00	120	140	0	95
12	0	0,00	1,20	0,00	102	128	2	140
13	0	0,00	0,00	0,35	60	135	2	155
14	0	0,00	9,96	0,00	122	140	0	155
15	0	0,04	1,62	0,00	145	154	2	100
16	0	0,06	2,34	0,00	128	156	3	105
17	0	0,34	1,67	1,20	138	200	0	155
18	0	0,04	0,02	1,40	149	176	0	155
19	0	0,04	10,56	0,00	117	124	0	145
20	0	0,04	1,69	0,00	95	123	3	145

8.5. Gemi Evsel nitelikli, Kirli Balast Suyu ve Deniz Suyu Analiz Sonuçlarının Grafiksels Gösterimi

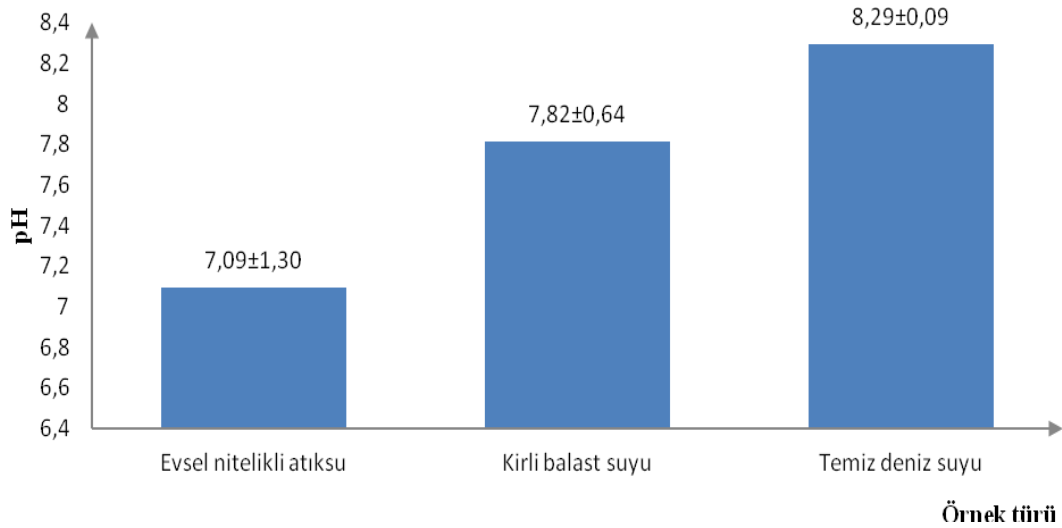
Gemilerden alınan evsel atıksu örnekleriyle yaptığımız çalışmalarda, pH değersleri incelendiğinde Şekil 8.1’de de görüldüğü üzere, Yüzeysel Suların Kalite Yönetimi yönetmeliğinde (YSKY) yüzeysel su kütlelerinde bazı parametreler için çevresel kalite standartları ve kullanım maksatları tablolarında birinci kalite sular için pH 6,5-8,5 olarak belirlenmiş olup pH konsantrasyonunu aşmadığı görülmüştür. Gemi deşarj örnekleriyle aynı anda alınan Deniz Suyu örneklerde de pH ölçümü yapılmış deniz suyu kriterlerine uygunluğu görülmüştür.

AKM konsantrasyonu bakımından yapılan analiz sonuçları incelendiğinde, Evsel nitelikli atıksu örneklerinin SKKY ve MEPC2’deki sınır değersleri 70 mg/L ve 100 mg/L aştığı görülmüştür (Şekil 8.2.). SKKY’ne göre derin deniz desarjında AKM konsantrasyonun 350 mg/L olması gerektiği Evsel nitelikli atıksuların bu değersrin üzerinde fakat kirli balast sularının 350 mg/L altında kaldığı fakat SKKY’nin MEPC2’ye sınır değersleri aştığı görülmektedir. Kirli balast sularının AKM açısından deniz ortamında

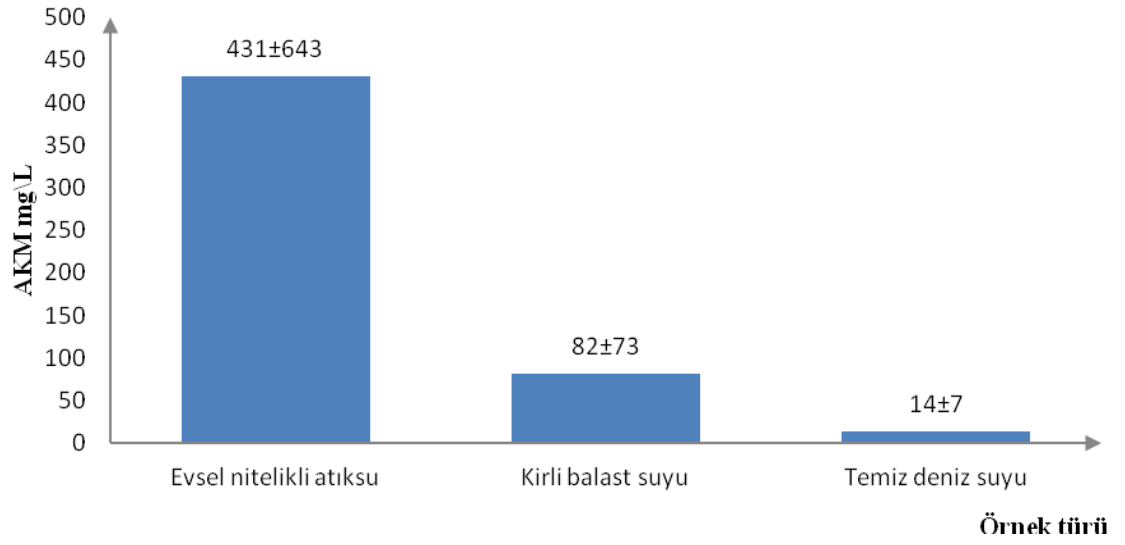
bulanıklığa neden olabileceği gözlenmiştir. Evsel nitelikli atıksu örnekleriyle aynı anda alınan temiz deniz suyu örnekleri karşılaştırıldığında, akm konsantrasyonu arasında çok fazla fark olduğu ve bu değerlerin seki diski derinliğinin olumsuz azaltacağı görülmektedir.

Evsel nitelikli atıksu örnekleri BOI konsantrasyonu bakımından incelenmiştir. Yapılan analizler sonucunda biyolojik olarak parçalanabilen organik madde yükü konsantrasyonunun evsel nitelikli atıksularda yüksek olduğu tespit edilmiştir (Şekil 8.3.). Örneklerin tamamında SKKY ve MEPC' de belirlenen BOI 50 mg/L sınır değerinin aşıldığı yine temiz deniz suyunun YSKY'ye (4-8 mg/L) göre ikinci kalite su özelliği taşıdığı fakat evsel nitelikli atıksu ve kirli balast suyunun BOI değerlerinin oldukça yüksek olduğu görülmüştür.

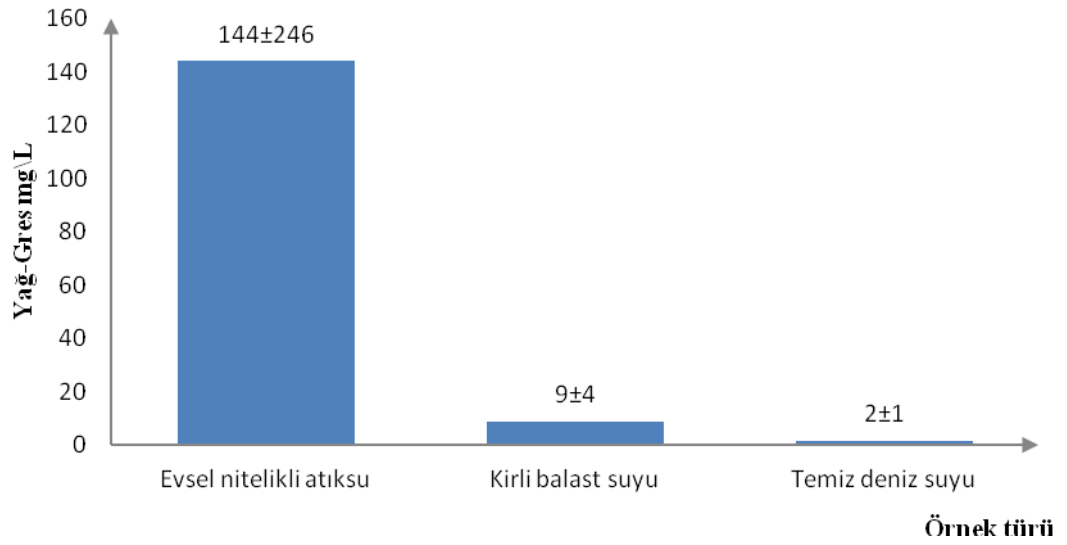
KOI konsantrasyonları açısından evsel atıksu örneklerini değerlendirdiğimizde, kimyasal olarak oksitlenebilen organik madde yükünün çok fazla olduğu yapılan analizler sonucunda tespit edilmiştir. Örneklerin tamamında SKKY' de belirlenen KOI 180mg/L sınır değerinin aşıldığı yine temiz deniz suyunun YSKY'ye (25-30 mg/L) göre ikinci kalite su özelliği taşıdığı fakat evsel nitelikli atıksu ve kirli balast suyunun KOI değerlerinin oldukça yüksek olduğu görülmüştür (Şekil 8.4.).



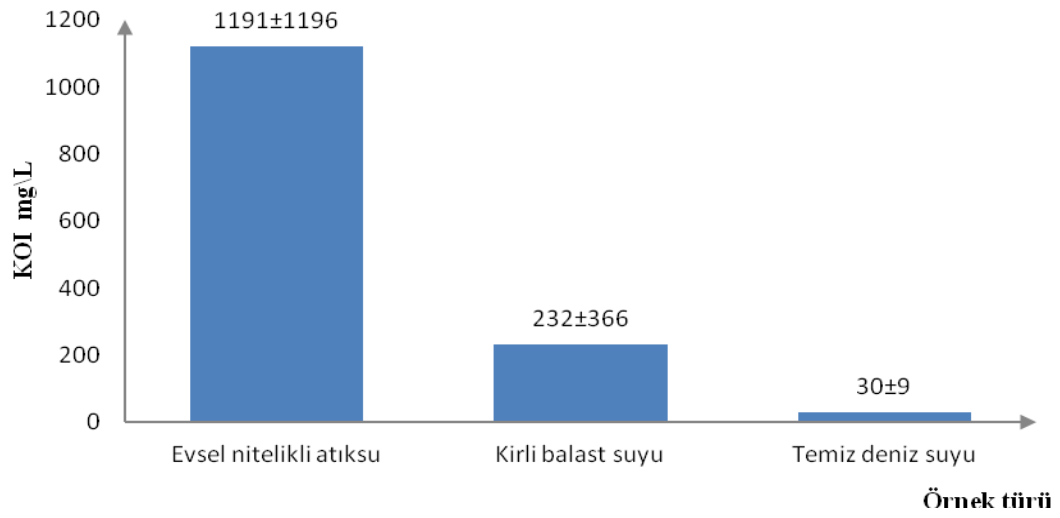
Şekil 8.1. Evsel nitelikli atıksular, kirli balast ve deniz suyu analizlerini pH değerlerinin değişimi



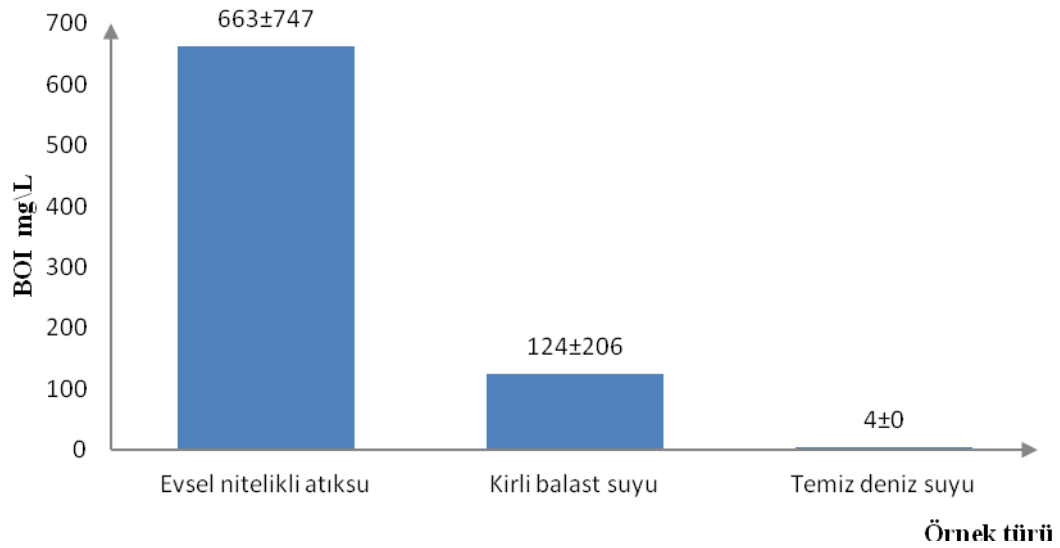
Şekil 8.2. Evsel nitelikli atıksular, kirli balast ve deniz suyu analizlerini AKM değerlerinin değişimi.



Şekil 8.3. Evsel nitelikli atıksular, kirli balast ve deniz suyu analizlerini yağ-gres değerlerinin değişimi



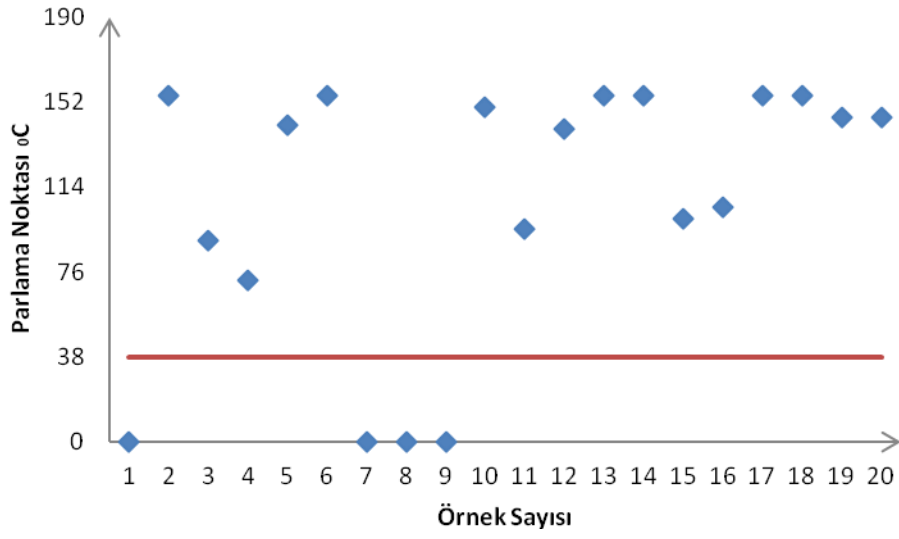
Şekil 8.4. Evsel nitelikli atıksular, kirli balast ve deniz suyu analizlerinin KOI değerlerinin değişimi



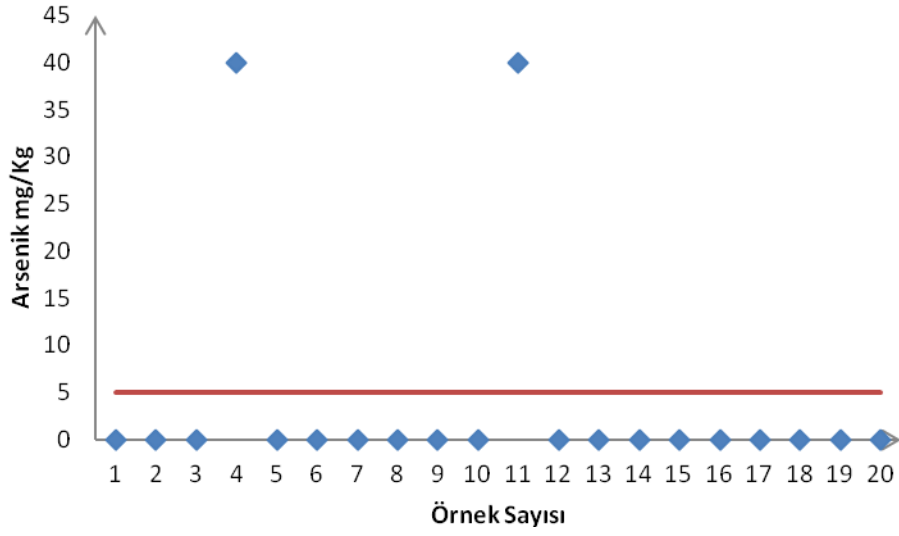
Şekil 8.5. Evsel nitelikli atıksular, kirli balast ve deniz suyu analizlerini BOI değerlerinin değişimi

8.6. Gemi Petrol Nitelikli Numunelerin Analiz sonuçlarının Grafikselsel Gösterimi

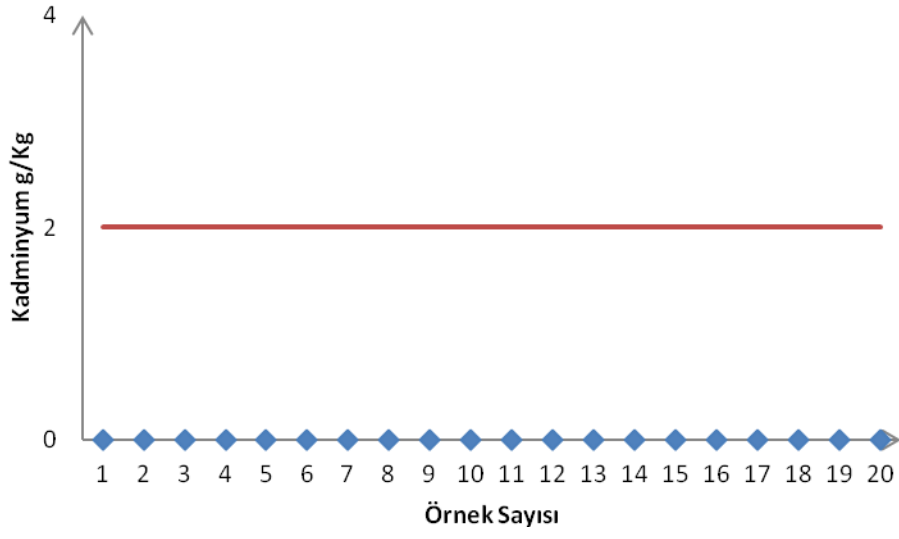
Gemi petrol nitelikli numunelerde Parlama noktası, Arsenik, Kadmiyum, Krom, Kurşun değerleri belirlenmiş ve şekil gösterilmiştir. Şekillerde kırmızı düz çizgi ile belirtilen gösterim Atık Yağ Kontrol Yönetmeliğindeki değerlerdir.



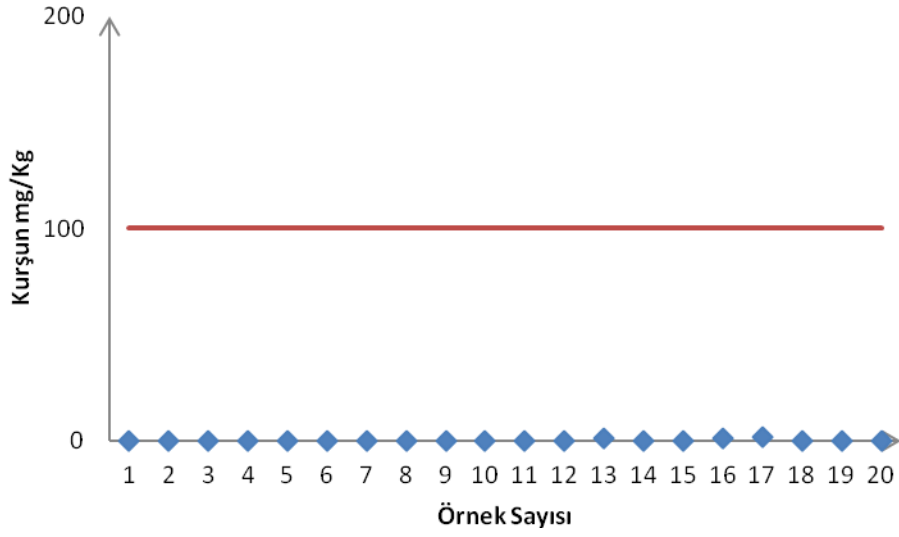
Şekil 8.6. Parlama noktası değerlerinin petrol türevi içeren numunelerin Atıkyag Kontrolü Yönetmeliğine göre durumu.



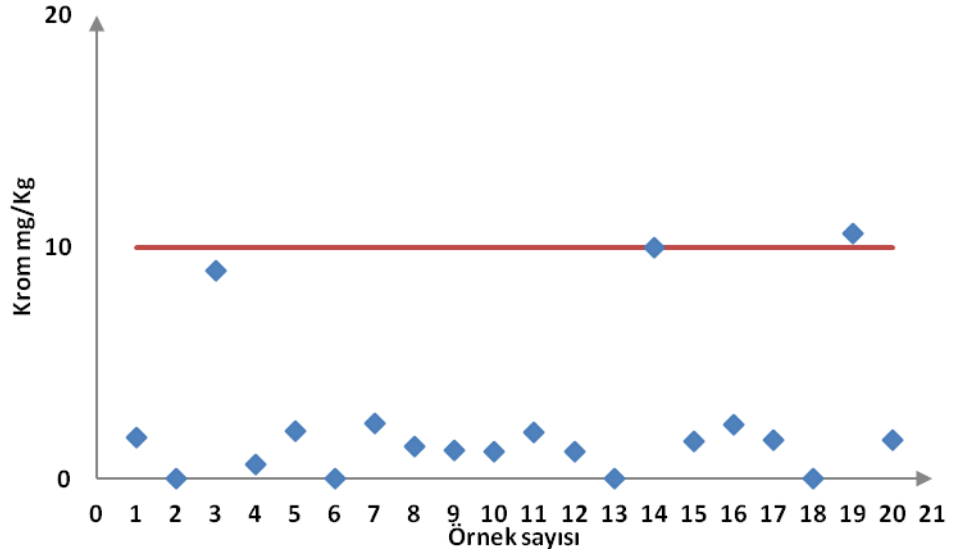
Şekil 8.8. Arsenik değerlerinin petrol türevi içeren numunelerin Atıkyag Kontrolü Yönetmeliğine göre durumu



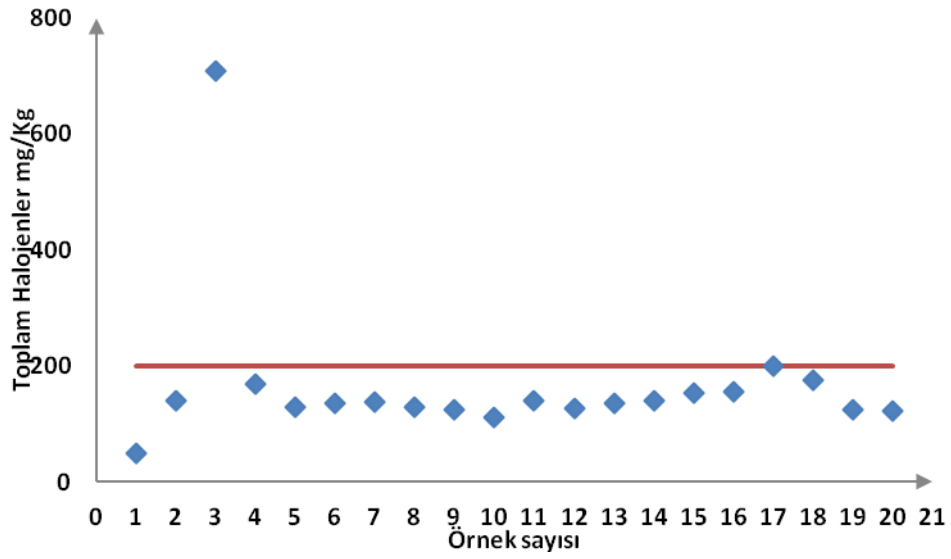
Şekil 8.9. Kadminyum değerlerinin petrol türevi içeren numunelerin Atıkyağ Kontrolü Yönetmeliğine göre durumu



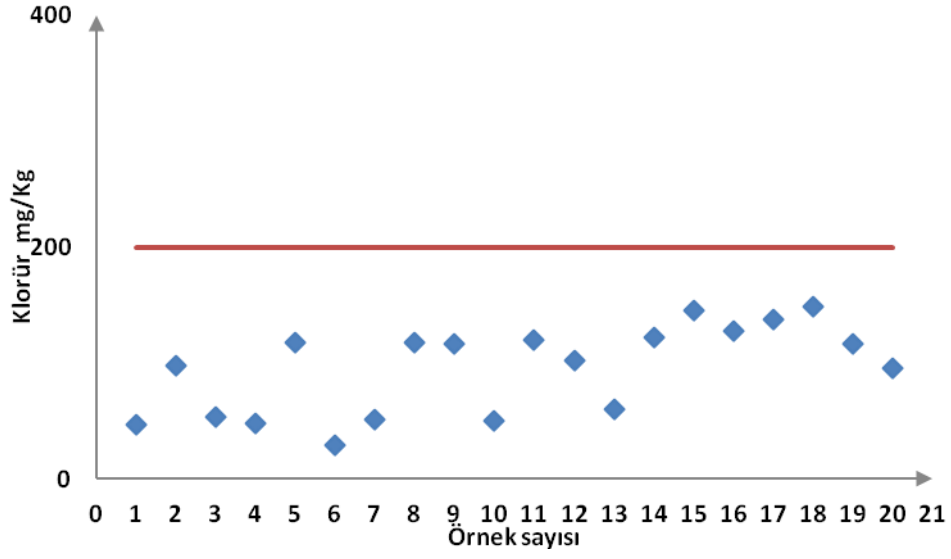
Şekil 8.10. Kurşun değerlerinin petrol türevi içeren numunelerin Atıkyağ Kontrolü Yönetmeliğine göre durumu



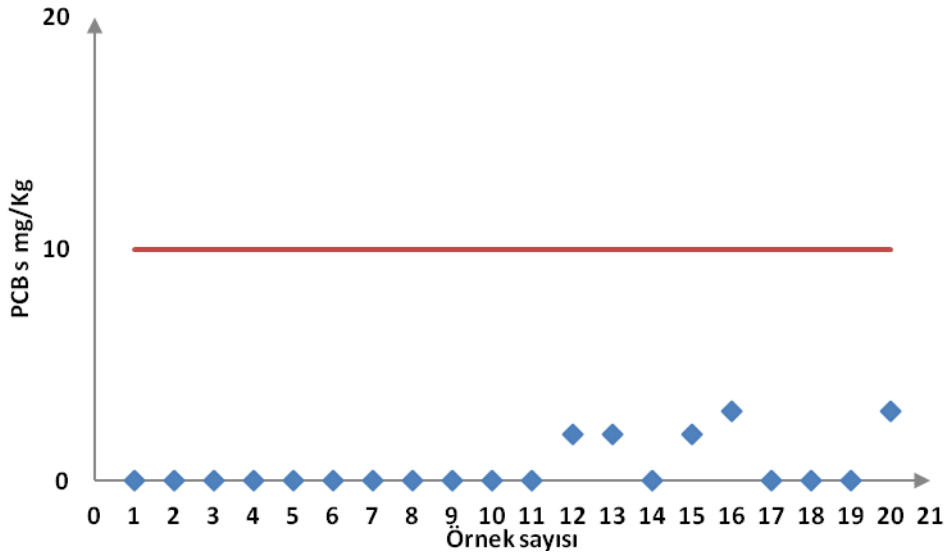
Şekil 8.11. Krom değerlerinin petrol türevi içeren numunelerin Atıkyag Kontrolü Yönetmeliğine göre durumu



Şekil 8.12. Toplam Halojen değerlerinin petrol türevi içeren numunelerin Atıkyag Kontrolü Yönetmeliğine göre durumu



Şekil 8.13. Klorür değerlerinin petrol türevi içeren numunelerin Atıkyağ Kontrolü Yönetmeliğine göre durumu



Şekil 8.14. PCBs değerlerinin petrol türevi içeren numunelerin Atıkyağ Kontrolü Yönetmeliğine göre durumu

8.7. Gemi Petrol Türevi İçeren Numunelerin Orjininin Tayini

Petrol kirliliği orjinin belirlenmesi çalışmasında muhtelif gemi numunelerinin parmak izi analiz çalışmalarının sonuçları her bir gemi için, kromotogramları ile birlikte ayrı ayrı verilmiştir.

8.7.1. Vaka1:15 no'lu kuru yük gemi numunesi

15 no'lu geminin çamur tankına ait numunenin kirli deniz suyu (geminin pupa istikametinden alınan) numunesi ile benzerliği karşılaştırılmış ve parmak izi analizi yapılmıştır. Yapılan analizlerin sonucunda kirli deniz numunesi (pupa istikametinden alınan) ile 15 nolu geminin sludge tankından alınan numuneye ait parmak izi kromatogramlarının aynı olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 8.5. 15 no'lu kuru yük gemisinin homolog serisine ait isomer piklerin oranı

	C17/C18	C17\Pr	Pr\Ph	C18\Ph	A\B
Slude tankına ait numune	0,92	0,84	0,90	0,74	0,61
Kirli Mahalden alınan numune	0,87	1,06	0,93	0,80	0,60

Buna göre Ek 1kirli deniz numunesinin hidrokarbon diziliş kromatogramı, Ek 2 15 nolu geminin sludge tankına ait hidrokarbon diziliş kromatogram, Ek3 karşılaştırılmış total GC/MS kromatogramı, Ek 4 15 no'lu gemi sludge tankı numunesinin ait iyon dağılım GC/MS kromatogramı, Ek 5 15 no'lu geminin kirli deniz numunesine ait ait iyon dağılım GC/MS kromatogramı, Ek 6 Gemi ve Kirli deniz numunlerinin 57 iyonun karşılaştırılması GC/MS kromotogramı verilmiştir.

8.7.2. Vaka2: 92 No'lu Tanker Gemi Numuneleri

92 no'lu numunenin geminin sintinesine ait numune ile çevresinden alınan deniz suyu numunesinin, gaz kromotografisi (GC/MS) cihazında benzerliği karşılaştırılmış ve parmak izi analizi yapılmıştır. Gemiden alınan numune ve denizden alınan numuneye ait total kromotogramların karşılaştırılması sonucunda hidrokarbon dizilişlerinin A gemisinde aynı olduğu fakat B ve C gemilerinde aynı olmadığı görülmüştür.

Ayrıca deniz numunesinde rastlanan, etilbenzaldehit, 1 undesilsiklopentan, hexadekanamid, 9-octadekanamid, oleyamid kimyasallarına, A gemisinin sintine numunesinde de rastlanmıştır fakat B ve C gemilerinde bu maddelere raslanmamıştır.

Bu sonuçlara göre, kirli denizden alınan numunenin, 92A nolu isimli gemiden alınan numune ile aynı olduğu saptanmıştır.

Tablo 8.6. 92 no'lu tanker gemisinin homolog serisine ait isomer piklerin oranı

	C17/C18	C17\Pr	Pr\Ph	C18\Ph	A\B
A gemisinin sintine tankına ait numune	1,49	1,36	0,94	0,86	0,82
B gemisinin sintine tankına ait numune	1,11	1,56	1,04	1,47	1,22
C gemisinin sintine tankına ait numune	0,99	1,48	0,82	1,21	1,36
Kirli Mahalden alınan numune	1,48	1,35	0,94	0,92	0,84

Buna göre Ek 7 kirli deniz numunesinin hidrokarbon diziliş kromatogramı, Ek 8 92 nolu geminin sintinesine ait hidrokarbon diziliş kromatogram ve Ek 9 karşılaştırılmış total GC/MS kromatogramı, Ek 10 92 no'lu geminin çevresinden alınan numunenin parmak izi kromatogramı verilmiştir.

Buna göre Ek 11 92B no'lu gemi çevresinden alınan numuneye ait alifatik hidrokarbon dizilişini gösteren GC/MS kromatogramı, Ek 12. 92 no'lu gemi çevresinden alınan numuneye ait alifatik hidrokarbon dizilişini gösteren GC/MS kromatogramı ve Ek 13. 92 no'lu gemi çevresinden alınan numuneye ait alifatik hidrokarbon dizilişini gösteren GC/MS kromatogramı verilmiştir.

Buna göre Ek 14. 92C no'lu gemi çevresinden alınan numuneye ait alifatik hidrokarbon dizilişini gösteren GC/MS kromatogramı Ek 15. 92 C no'lu gemi çevresinden alınan numuneye ait alifatik hidrokarbon dizilişini gösteren GC/MS kromatogramı verilmiştir.

8.7.3. Vaka3:147 No'lu Kuru Yük Gemi Numuneleri

147 A no'lu numunenin adlı geminin fuel-oil tankına ait numunenin kirli deniz suyu numunesi ile benzerliği karşılaştırılmış ve parmak izi analizi yapılmıştır. Yapılan analizlerin sonucunda kirli deniz numunesi ile 147 A adlı geminin fuel-oil tankından alınan numuneye ait parmak izi kromatogramlarının aynı olmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca Pr/Ph (Pristane/Phytan) oranlarının aynı olmadığı görülmüştür.

Tablo 8.7. 147 no'lu kuru yük gemisinin homolog serisine ait isomer piklerin oranı

	C17/C18	C17\Pr	Pr\Ph	C18\Ph	A\B
147 A fuel-oil tankına ait numune	0,77	0,70	0,75	0,63	0,59
Kirli denizden alınan numune	0,84	0,74	0,81	0,71	0,58

Bu sonuçlara göre, kirli denizden alınan numunenin 147 A isimli gemiden alınan numune ile aynı olmadığı tespit edilmiştir.

Buna göre Ek 16. 147 A no'lu gemi çevresinden alınan numuneye ait alifatik hidrokarbon dizilişini gösteren GC/MS kromatogramı Ek 17: 147 A no'lu gemi fuel-oil alınan numunesinin ait alifatik hidrokarbon dizilişini gösteren GC/MS kromatogramı verilmiştir.

8.7.4. Vaka4:005 No'lu Tanker Gemi Numuneleri

005 nolu geminin numunesini; sintine tankına ait numune ve atık yağ tankına ait numune ile gemi çevresinden alınan kirli deniz ve temiz deniz suyu numunesinin, gaz kromatografisi (GC/MS) cihazından alınan kromatogram benzerliği karşılaştırılmış ve parmak izi analizi yapılmıştır. Geminin, sintine tankından alınan numune, atık yağ tankından alınan numune ve kirli denizden alınan numunelere ait total GC/MS kromatogramların ve 85 iyonuna ait kromatogramların benzerliklerinin karşılaştırılmış ve hidrokarbon dizilişlerinin aynı olduğu görülmüştür. Numunelerde; İsoprenoid grup içinde yer alan Pristane (Pr), Phytane (Ph) ve C17, C18 bileşikleri tespit edilmiş ve oranları hesaplanmıştır.

Numunelere GC/MS cihazında uygulanan parmak izi analizinde; marker olarak Dibenzthiophene (DBT m/z 184) ve onun metil C1 (m/z 198) , C2 (m/z 212) homologları ; Phenanthrene (Phe m/z178) ve onun metil C1(m/z 192), C2(m/z 206), C3(m/z 220) homologlarının benzerliği tespit edilmiştir. DBT C4 (m/z 226) homolog seriyeye ait isomer piklerin ve oranlarının benzerliği değerlendirilmiştir.

Tablo 8.8. 005 no'lu tanker gemisinin homolog serisine ait isomer piklerin oranı

	C17/C18	C17\Pr	Pr\Ph	C18\Ph	A\B
A gemisinin sintine tankına ait numune	1,08	2,59	0,74	1,77	0,68
A gemisine ait atıkyağ tabkına ait numune	1,05	2,41	0,77	1,76	0,69
B gemisinin sintine tankına ait numune	1,08	3,12	0,68	1,95	0,82
Kirli Mahalden alınan numune	1,08	2,54	1,52	0,66	0,57

Madde tayinleri ve oranlarının benzerliği, hidrokarbon dizilişlerinin benzerliği, parmak izi kromatogramlarının benzerliği, ve marker oranlarının benzerliği sebebiyle 005A nolu gemi isimli geminin denizi kirletmiş olduğu tespit edilmiştir.

Buna göre Ek 18: 005A no'lu gemi atıkyag tankından alınan numunesinin ait total GC/MS kromatogramı, Ek 19: 005A no'lu gemi atıkyag tankından alınan numunesinin ait alifatik hidrokarbon dizilişini gösteren GC/MS kromatogramı, Ek 20 005A no'lu geminin atıkyag alınan numunenin parmak izi kromotogramı, Ek 21. 005A no'lu geminin atıkyag alınan numunenin parmak izi kromotogramı, Ek 22: 005A no'lu gemi çevresinden alınan numuneye ait total GC/MS kromatogramı, Ek 23: 005A no'lu gemi çevresinden alınan numuneye ait alifatik hidrokarbon dizilişini gösteren GC/MS kromatogramı, Ek 24. 005A no'lu geminin çevresinden alınan numunenin parmak izi kromotogramı, Ek 25.. 005A no'lu geminin çevresinden alınan numunenin parmak izi kromotogramı, Ek 26. 005A no'lu gemi sintine tankından alınan numunesinin ait total GC/MS kromatogramı, Ek 27: 005A no'lu gemi sintine tankından alınan numunesinin ait alifatik hidrokarbon dizilişini gösteren GC/MS kromatogramı, Ek 28. 005A no'lu geminin sintine tankından alınan numunenin parmak izi kromotogramı ve Ek 29. 005A no'lu geminin sintine tankından alınan numunenin parmak izi kromotogramı çalışılmıştır.

Buna göre Ek 30: 005B no'lu gemi sintinesinden alınan numunesinin ait total GC/MS kromatogramı, Ek 31: 005B no'lu gemi sintinesinden alınan numunesinin ait alifatik hidrokarbon dizilişini gösteren GC/MS kromatogramı, Ek 32 005B no'lu geminin sintinesinden alınan numunenin parmak izi kromotogramı, Ek 33. 005B no'lu geminin sintinesinden alınan numunenin parmak izi kromotogramı, Ek 34: 005B no'lu gemi çevresinden alınan numuneye ait total GC/MS kromatogramı, Ek 35 005B no'lu gemi çevresinden alınan numuneye ait alifatik hidrokarbon dizilişini gösteren GC/MS kromatogramı, Ek 36 005B no'lu geminin çevresinden alınan numunenin parmak izi kromotogramı ve Ek 37 005B no'lu geminin çevresinden alınan numunenin parmak izi kromotogramı çalışılmıştır.

9. SONUÇLAR

Bu çalışmada, genel olarak gemi kaynaklı deniz kirliliğine değinilmiş, Marmara Bölgesinde bazı gemilerin evsel nitelikli atıksuları, kirli balast suları ve petrol türevi içeren numuneleri incelenmiş ve bu suların kirlilik düzeyleri belirlenmeye çalışılmıştır.

Bu amaçla Marmara Bölgesine gelen ro-ro, yolcu, kömür ve tanker gemilerinden evsel nitelikli atıksu, kirlibalast suyu, petrol türevi içeren ve temiz deniz suyu örnekleri alınmış ve bu örneklerde pH, askıda katı madde, yağ ve gres, kimyasal oksijen ihtiyacı ve biyolojik oksijen ihtiyacı ölçümleri yapılmıştır.

Buna göre gemilerin evsel nitelikli atıksularını ve kirli balast sularını denize boşaltmaları MARPOL 73/78 Sözleşmesine aykırıdır. Dolayısıyla bu gemiler atıklarını uğramış oldukları limanlardaki atık alım tesislerine bırakmak gerekmektedir. Bu çalışmada, evsel nitelikli atıksu örneklerinde pH, askıda katı madde, yağ ve gres, kimyasal oksijen ihtiyacı ve biyolojik oksijen ihtiyacı değerlerinin sırasıyla, 4,82 ve 9,6, 33,5- 1680 mg/L, 2,63-1437 mg/L, 78-4757 mg/L g/L ve 4-2500 mg/L arasında değiştiği belirlenmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçlara göre evsel nitelikli atıksuları incelenen gemilerin hiçbiri bu atıksularını, özel alanlar dışında kalan bir bölgede seyir yapıyor olsalar dahi denize basamazlar. Bu atıksular pH açısından bakıldığından temiz deniz suyu analizlerinden anlaşıldığı gibi deniz suyunun pH değeri 8-8,30 arasında değiştiği, su kirliliği kontrol yönetmeliğinde bu deniz suyu kriterlerinde ve evsel atıksu deşarj sınır değerleri 6-9 arasında değiştiği görülmektedir. Yapılan çalışmada çıkan sonuçların % 53 arasında kaldığı ve deniz deşarjı noktasında bir problem oluşturmadığı geri kalan örneklerin pH değeri açısından asidik ve bazik sular olduğu bunların doğrudan deniz ortamına basılamayacağı kanatine varılmıştır.

Evsel nitelikli atıksuların askıda katı madde değerleri 33,5 ile 1680 mg/L arasında değiştiği temiz deniz suyu analizlerinde 13,7 mg/L, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğin'de 70 mg/L ve MEPC(VI) deşarj sınır değerinin 100 mg/L olduğu görülmektedir. Yapılan analizlerin %98 deşarj sınır değerleri aştığı görülmektedir. Özellikle geminin taşıdığı yüke göre ve gemi güverte yıkama sularının evsel atıksularla bebaber depolanması gemi evsel nitelikli atıksularda askıda katı madde miktarını arttırmaktadır.

Deniz suyunun genel kalite kriterlerine göre ham petrol ve petrol türevlerinin sınır değerinin 0,003 mg/L olduğu, hatta su, biyota ve sedimentte ayrı değerlendirilmeli ve

tercihen hiç bulunmamalıdır. Petrol Sanayiinde (Petrol Dolum Tesisleri ve Benzerleri) yağ-gres miktarı, 2 saatlik kompozit numunede (belirli zaman aralıklarında aynı noktadan numunenin alınması) 40, 24 saatlik kompozit numunede ise 20 mg/L' dir. Tersaneler ve gemi söküm tesislerinde 2 saatlik kompozit numune 20 mg/L, 24 saatlik kompozit numune ise 10 mg/L olarak belirtilmektedir. Alıcı ortama ait kabul edilebilir değerler açısından, sulara boşaltılabilecek atıkların evsel atıksulara ait yağ ve gres miktarı 30 mg/L, endüstriyel atıkların ise 10 mg/L' dir. MARPOL 73/78 sözleşmesine göre sintine suyunda yağ miktarının 15 ppm'den az olması gerektiği belirtilmektedir. Yüzeysel Su Kalitesi Yönetimi Yönetmeliği'ne göre rekasyon amacıyla kullanılan kıyı ve geçiş sularının sağlanması gereken standart değerlerde yağ-gres gözle görülür yağ tabakası olmaması gerekmektedir. Bu çalışmada elde ettiğimiz yağ-gres miktarının %94 15 ppm üzerinde kaldığı görülmektedir. Özellikle gemilerin makine dairesi yıkama sularını evsel atıksu içerisine karıştırmaları sonucu yağ- gres miktarlarını önemli ölçüde etkilemektedir ve artırmaktadır.

Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'ne göre KOI değeri 180 mg\L ve yapılan çalışmada örnek sonuçlarının %98 sınır değeri aştığı görülmektedir. Yağ-gres miktarı yüksek olan sularda KOI değerinin de yükseldiği görülmektedir. Yine aynı zamanda kimyasal olarak oksitlenebilecek maddeler daha fazla olduğunda kimyasal oksijen değeri biyolojik oksijen değerinden daha yüksek sonuçlar vermiştir. Bazı analiz sonuçlarının oldukça yüksek olması bu sulara sintine sularının karıştığını düşündürmektedir.

Su kirliliği Kontrol Yönetmeliğine ve MEPC(VI) göre BOI değeri 50 mg\L ve temiz deniz suyunda bu değerin 4 mg\L olduğu ve yapılan çalışmada örnek sonuçlarının % 98 sınır değeri aştığı görülmektedir. Biyolojik olarak kolay parçalanabilen maddelerin tayini yapılabildiği ve beş günlük analiz süresi gerektiği düşünüldüğünde KOI değerinin daha anlamlı olduğu görülmektedir.

Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Madde 23'te kirli balast sularının dökülmesinin yasak olduğu belirtilmekte ancak kirli balastın kirlilik limiti tanımlanmamıştır. MARPOL 73/78'de ise temiz balast tanımlanmakta ve balast içerisinde petrol miktarının 15 ppm'i geçmemesi istenmektedir. Analiz sonuçlarına bakıldığında yağ-gres miktarının örneğin 12 mg\L iken ve 15 mg\L'nin altında olduğu fakat askıda katı madde ve kimyasal oksijen ihtiyacı ve biyolojik oksijen ihtiyacı açısından sırayla 149,5, 1192, 654 mg\L değerlerinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu da balast tanklarında farklı kirlletici kaynaklarından atıklar depolandığı görülmekte olup bu tanımlamalar yeterli değildir.

Balast sularında petrol atığından ziyade Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliğine göre askıda katı madde ve diğer kirleticiler aranmalıdır. Ayrıca deniz suyu kriterleri de dikkate alınmalıdır. Bu husus da bir mevzuat düzenlenmesi gerekmektedir. Bu durumda kirli balast kriterlerinde uygulamanın nasıl olacağı ile ilgili mevzuatlarda belirtilmelidir.

Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Madde 23b' e göre petrol ve petrol türevlerinin denize atılamayacağı belirtilmiştir. Bu husus dikkate alındığında, bu atıklar için Atıkyağ Kontrol Yönetmeliği'ne göre kategori belirlenmesi ve bu atıkların bertarafının ne şekilde yapılabileceği hususunda açıklama getirilmeye çalışılmıştır. Buna göre toplanan atıkyağların ağır metal, toplam halojenler, klorür ve parlama noktası değerleri belirlenmiştir. Atıkyağların Kontrolü Yönetmeliği'ne göre müsaade edilen sınır değerler Arsenik 5 ppm, Kadmiyum 2 ppm, Krom 10 ppm, Toplam halojen ve Klorür 200 ppm, Kurşun 100ppm, Poliklorlubifeniller 10 ppm olarak verilmiştir. Bu çalışmada yapılan petrol içerikli numunelerin % 98 bu sınır değerlerin altında kalarak rafinasyon ve rejenerasyon yolu ile geri kazanımı veya bakanlıktan lisans almış tesislerde ilave yakıt olarak kullanımına uygun yağlar olduğu tespit edilmiştir.

Çevre kanunun altıncı bölümünde çevreyi kirleten ve çevreye zarar verenler sebep olduğu kirlenme ve bozunmadan doğan zararlardan dolayı kusur şartı aramaksızın sorumludurlar. Özellikle petrol türevli atıkların çevreye ve ekolojik dengeye verdiği zararlar düşüldüğünde Parmak İzi Metodu İle kirletici geminin tespitinde birden çok gemi arasında bulunan kirliliğin parmak izi metodu ile tespiti için uygun numune alınması çok önemlidir. Böyle durumlarda denizden alınan numunenin gemilerden alınan numunelerle uyum gösterebilmesi için geminin tüm mahallinden (makine dairesi, pompa dairesi, slop tanklarından, atıksu tankından vs) numune alınmalıdır.

10. KAYNAKLAR

- [1] <http://www.turkishpilots.org.tr/> Deniz Ulaşımı ve Deniz Kirliliği. 01 Ocak 2002
- [2] **Norman, J., ve Cook, J.E.**, New Dimensions of U.S. Marine Policy, Massachusetts Institue Of Techonology Sea Grant Project Office, Massachusetts, 1998.
- [3] **Baykal, B.B. ve Baykal, M.A.**, 1996. Gemi Kaynaklı Evsel Atıksular ve Gemilerde Atıksu Yöntemi, Gemi inşaatı ve Deniz Teknolojisi Teknik Kongresi, İ.T.Ü. Aralık. İstanbul.
- [4] **Demiray, N.** 2006. Sintine sularından Kaynaklanabilecek Deniz Kirliliğinin Değerlendirilmesi, *Yüksek lisans tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi, Çevre Bilimleri anabilim Dalı, ISPARTA.
- [5] www.Bilgidünyası.net/paraşut/denizler.htm
- [6] www.cem.gov.tr/erozyon/
- [7] **İstikbal C.** 2002. Dünya Gazetesi Denizcilik Eki, 1 Temmuz 2002
- [8] www.wwf.org.tr/tr/docs/wwf_bogazlar_akdeniz.pdf
- [9] **Samsunlu A.**, 1995. Deniz Kirliliği ve Kontrolü, İstanbul Teknik Üniversitesi Rektörlüğü, İstanbul.
- [10] **Baykal, B.B. Ögüt, A.A.ve Baykal, M.A.**, 1999 Kirletici Kaynak Olarak Gemiler ve Gemilerde Atıksu Yöntemi, 3. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, Kasım. İzmir.
- [11] **Küçükşahin, F.**, 1997 Gemi Makineleri, İstanbul.
- [12] <http://www.turmepa.org>, Tank Yıkama Suları, 26 Nisan 2001.
- [13] **Egemen, Ö.**, 1999 Çevre ve Su Kirliliği, Ege Üniversitesi Su Ürünleri fakültesi Yayınları No: 42.
- [14] <http://www.turkishpilots.org.tr>, Balast ile taşınan canlıların oluşturduğu tehlikeler. 10 Aralık 2005.

[15] <http://www.globallast.imo.org>, Balast ile taşınan canlıların oluşturduğu tehlikeler. 10.Aralık 2005.

[16] www.turkishpilots.org.tr/DOCUMENTS/C_YALCIN_ANTIFOULING.htm

[17] **Sarıkaya, U.**, 2001 Gemi Kökenli Deniz Kirlenmesi, *Bitirme Tezi*, İ.T.Ü. Gemi İnsaatı ve Deniz Bilimleri Fakültesi, İstanbul.

[18] **Yiğit F.**, 2006 “Gemi Kaynaklı Kirleticilerin ve Trabzon limanına Gelen Bazı Gemilerin Atıksularının incelenmesi” *Bitirme tezi*, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

[19] Prof. Ulvi Reha Fidancı, Ders notları

[20] <http://www.perkinelmer.com>

[21] **Nesimligil, F.** 2006 Sedimentte Petrol Kirliliği Tayininde ekstraksiyon Tekniğinin Rolü, *Yüksek Lisans Tezi*, İÜ. Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü, İstanbul.

[22] **YENER, İ.** 2011 Anoxybacillus sp. SO-B1 Bakterisi İle Modifiye Edilmiş Amberlit XAD-16 Reçinesi Kullanılarak Th(IV) ve Ce(III) İyonlarının Katı Faz Ekstraksiyonu, Zenginleştirilmesi ve ICP-OES ile Tayini, *Yüksek Lisans Tezi*, Kimya Anabilim Dalı, Dicle Üniversitesi, DİYARBAKIR

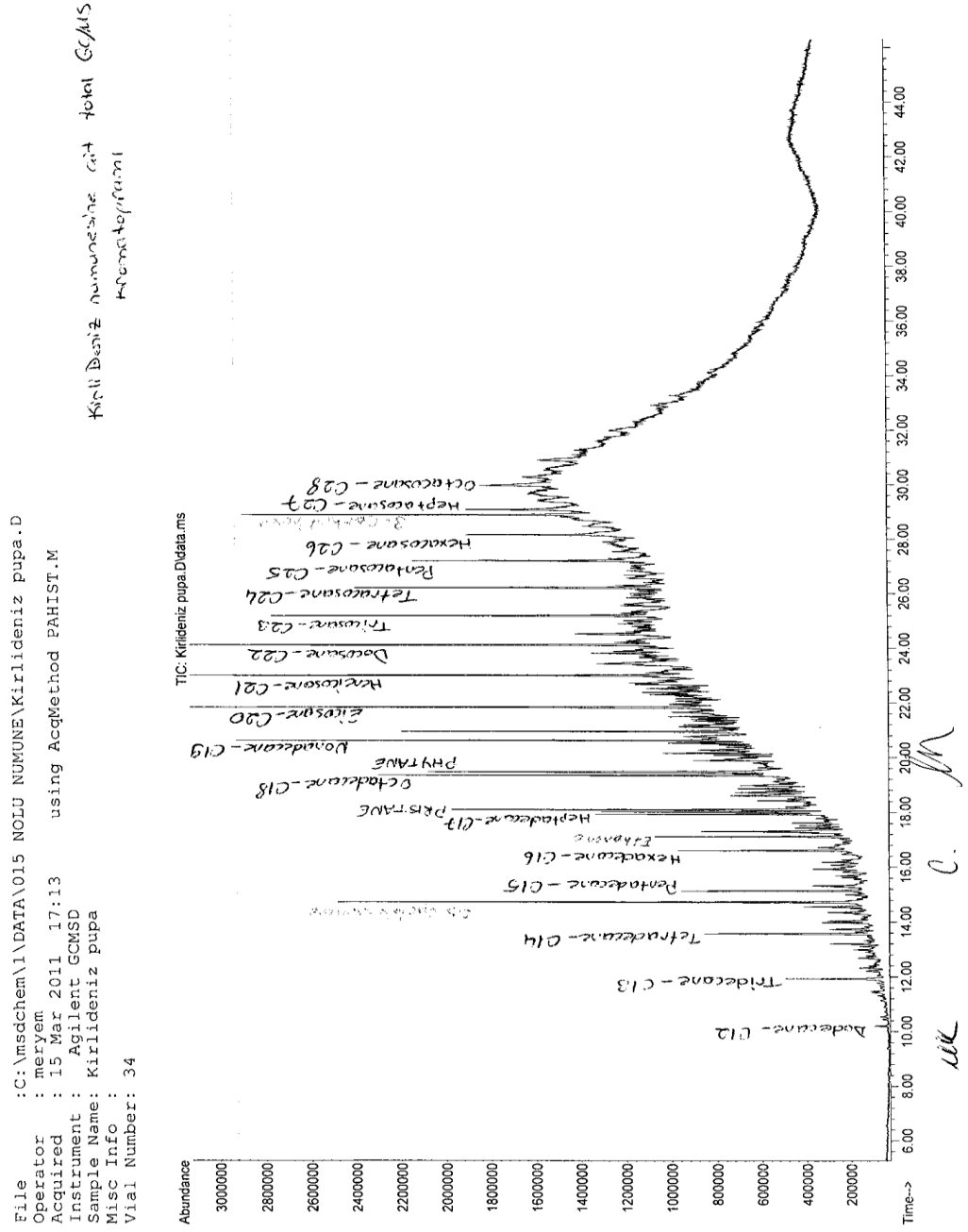
[23] **Arkan, S.C.** 2006. Gemi Kaynaklı Kirleticilerin Deniz Ekosistemine Etkileri”, *Bitirme Tezi*, K.T.Ü. Sürmene Deniz Bil. Fakültesi, Trabzon.

[24] **Emniyeti, C.** 2005 Gemi Kaynaklı Deniz Kirlenmesi ile İlgili IMO Kuralları, *Bitirme Tezi*, İ.T.Ü. Gemi İnsaatı ve Deniz Bilimleri Fakültesi, İstanbul.

[25] <http://www.sayistay.gov.tr/rapor> Gemilerin Denizleri ve Limanları Kirlenmesini Önleme ve Kirlilikle Mücadele, 02 Mayıs 2002.

[26] **Artüz, İ.**, 1989 Gemi Kökenli Deniz Kirlenmesi, Gemi İnşaata Teknik Kongresi, İ.T.Ü., İstanbul.

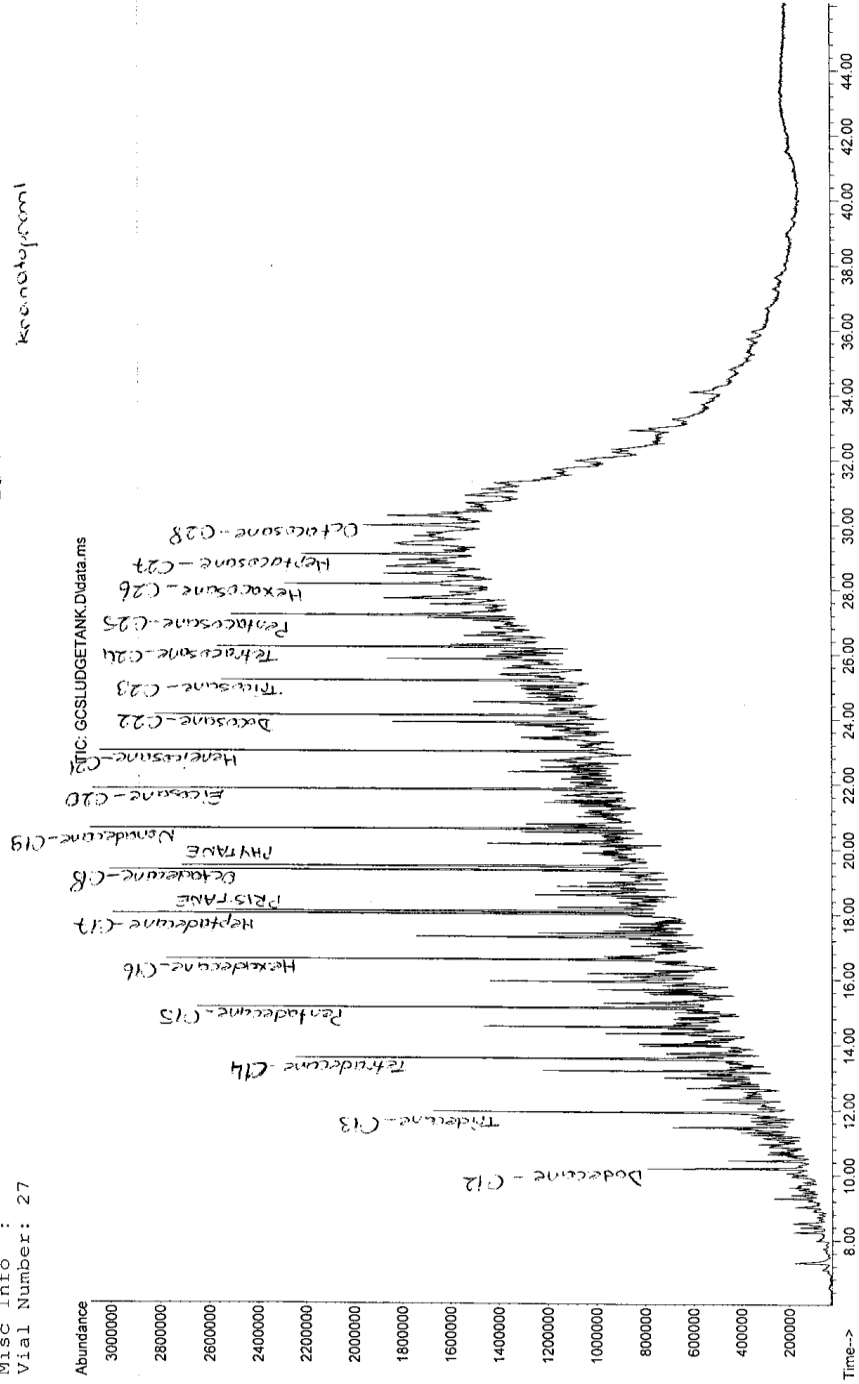
EKLER



Ek 1: 15 no'lu geminin etrafındaki kirli deniz numunesinin ait total GC/MS kromatogramı

File : C:\msdchem\1\DATA\015 NOLU NUMUNE\GCSLUDGETANK.D
 Operator : meryem
 Acquired : 24 Feb 2011 17:47 using AcqMethod PAHIST.M
 Instrument : Agilent GCMSD
 Sample Name: GCSLUDGETANK
 Misc Info :
 Vial Number: 27

Gemi numunesine ait total GC/MS
 kronotajfı

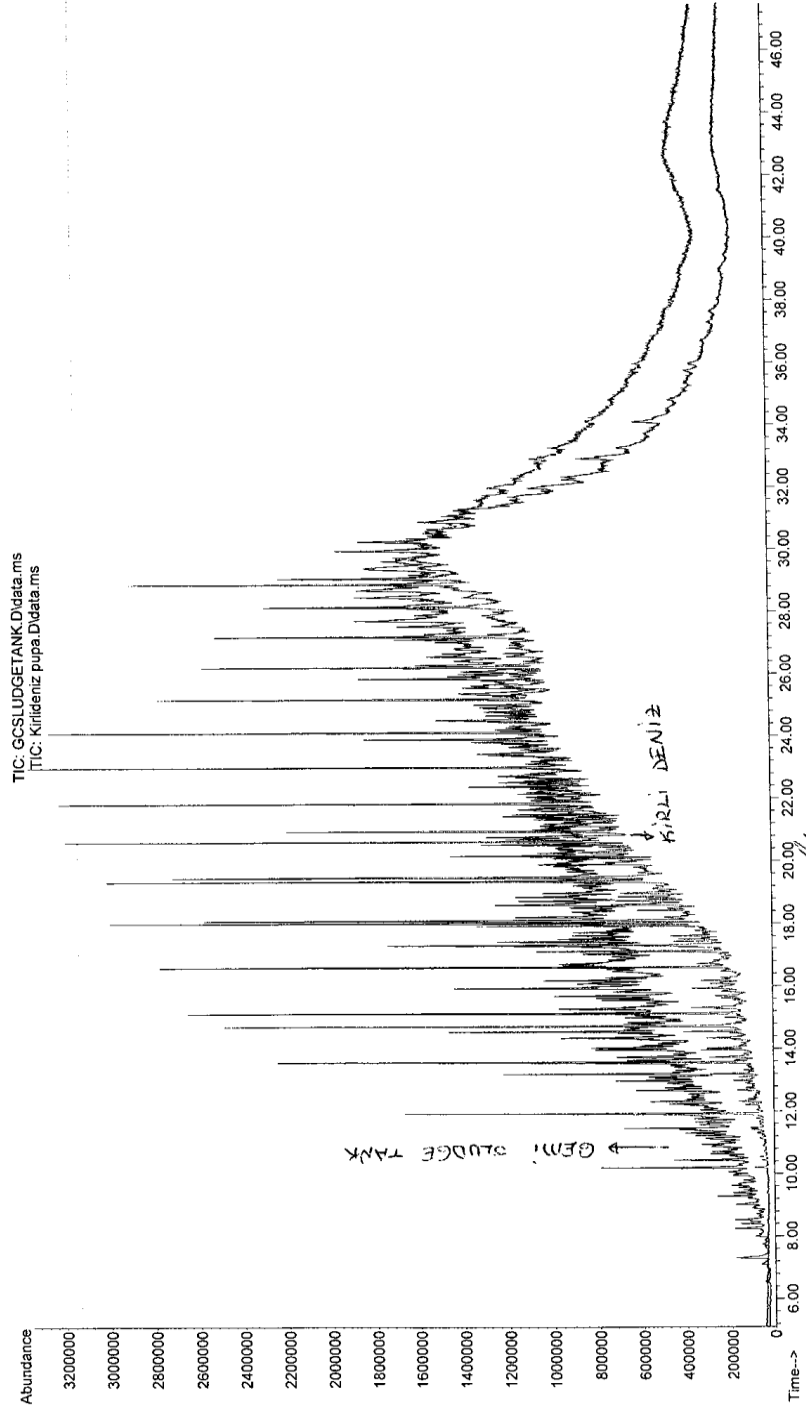


uk
 C. Jm

Ek 2 : 15 no'lu gemi sludge tankı numunesinin ait total GC/MS kromatogramı

File : C:\msdchem\1\DATA\015 NOLU NUMUNE\GCSLUDGE TANK.D
Operator : meryem
Acquired : 24 Feb 2011 17:47 using AcqMethod PAHIST.M
Instrument : Agilent GCMSD
Sample Name : GCSLUDGE TANK
Misc Info :
Vial Number: 27

GEMİ/KIRLI DENİZ numunelerine ait çıkartılmış
GC/MS kromatogramı

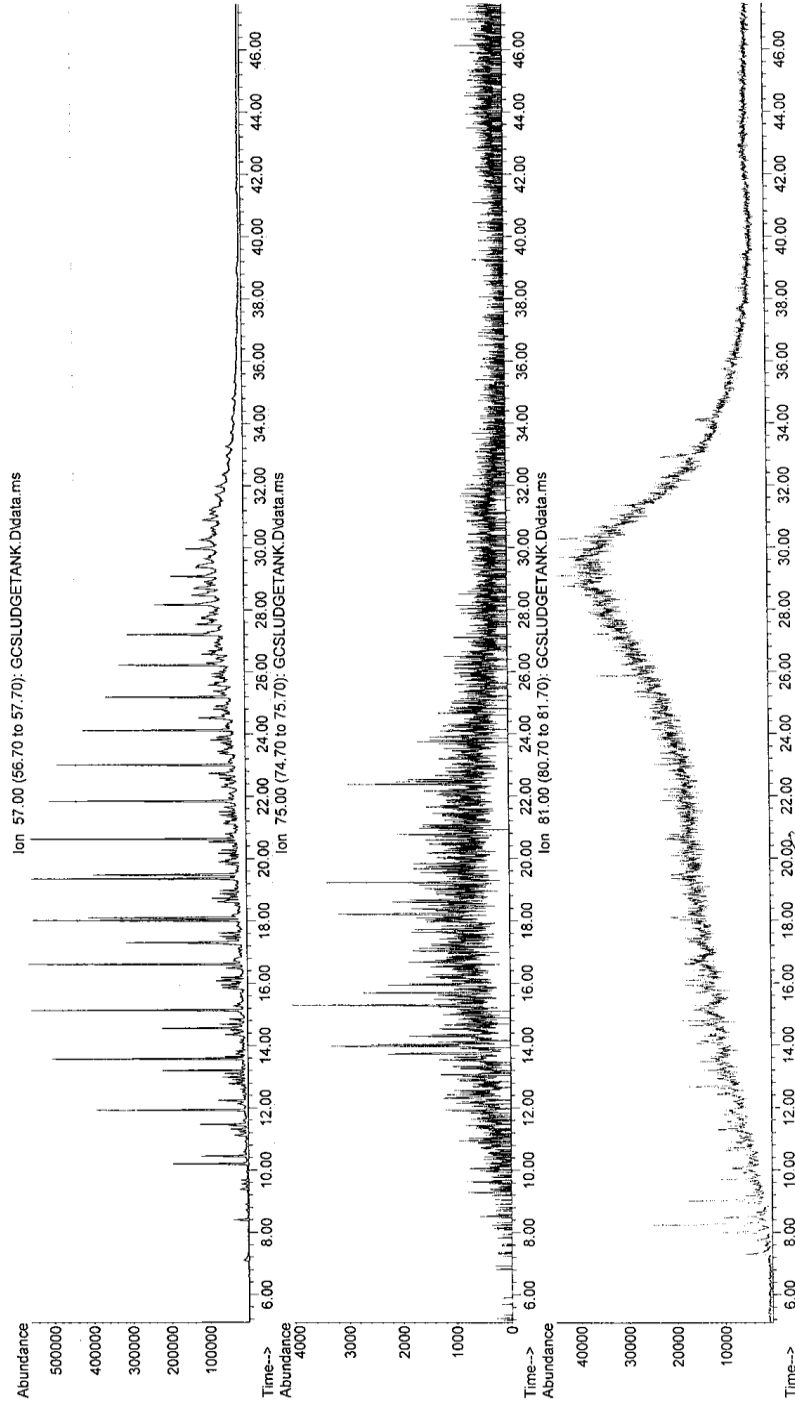


ua C. M

Ek 3: 15 no'lu gemi sludge tankı ile kirli deniz numunesinin ait total GC/MS kromatogramının karşılaştırılması

File : C:\msdchem\1\DATA\015 NOLU NUMUNE\GCSLUDETANK.D
Operator : meryem
Acquired : 24 Feb 2011 17:47 using AcqMethod FAHIST.M
Instrument : Agilent GCMSD
Sample Name: GCSLUDETANK
Misc Info :
Vial Number: 27

Gemi numunesine ait iyon dağılım kromatogramı



ME

C. ER

Ek 4. 15 no'lu gemi sludge tankı numunesinin ait iyon dağılım GC/MS kromatogramı

File :C:\msdchem\1\DATA\015 NOLU NUMUNE\Kirlideniz pupa.D

Operator : meryem

Acquired : 15 Mar 2011 17:13

using AcqMethod PAHIST.M

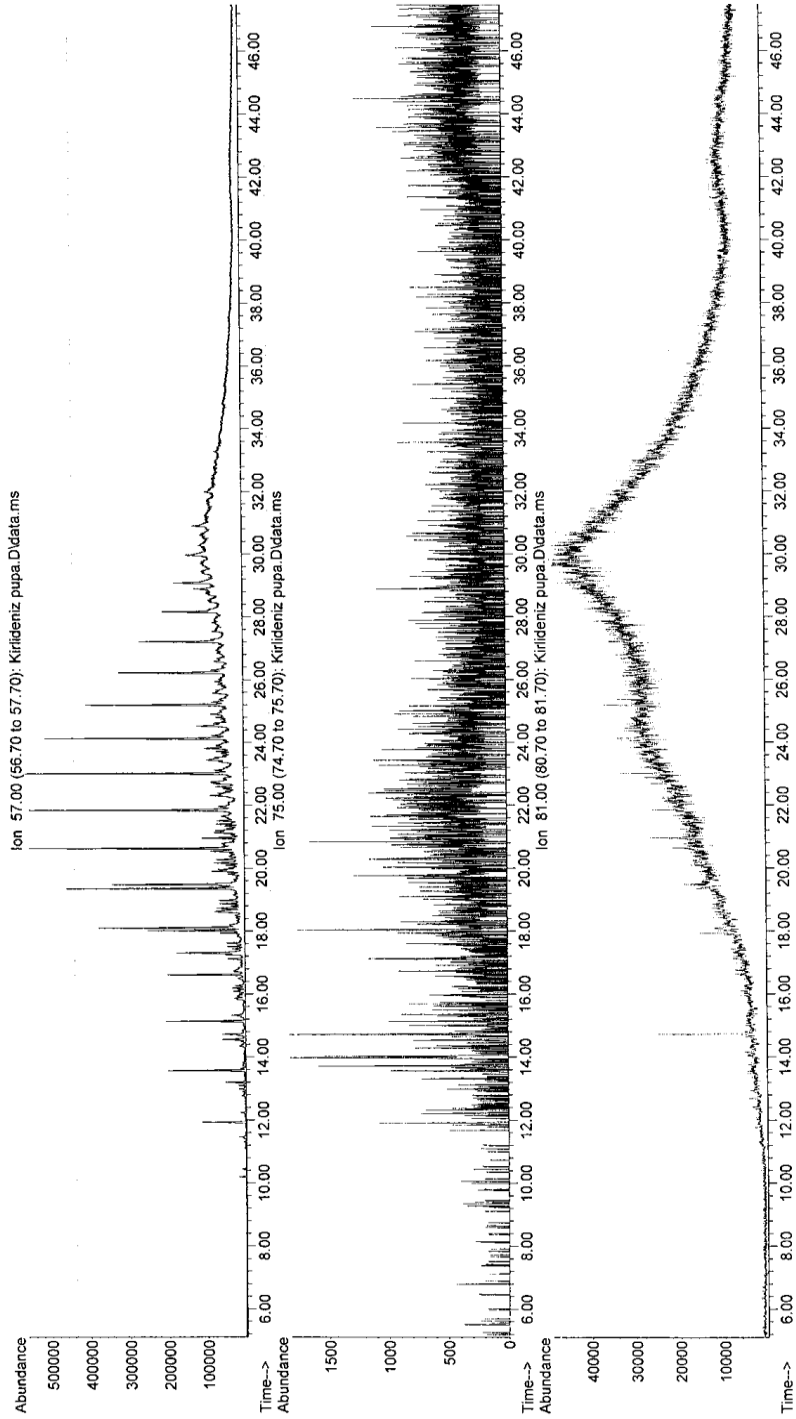
Instrument : Agilent GCMSD

Sample Name: Kirlideniz pupa

Misc Info :

Vial Number: 34

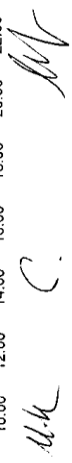
Deniz numunesine ait iyon dağılımı kromatogramı



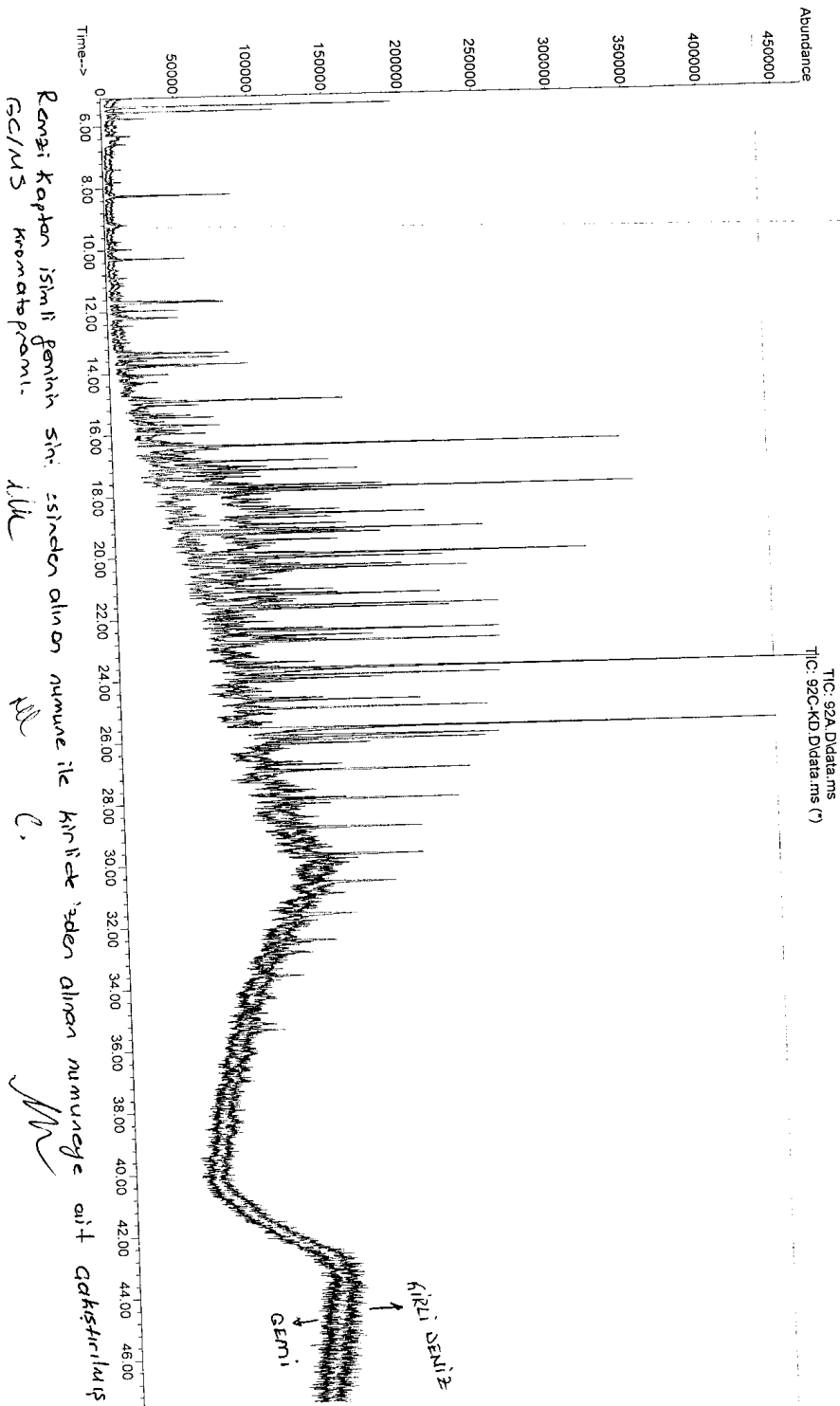
ilk C. M

Ek 5. 15 no'lu geminin kirli deniz numunesine ait ait iyon dağılımı GC/MS kromatogramı

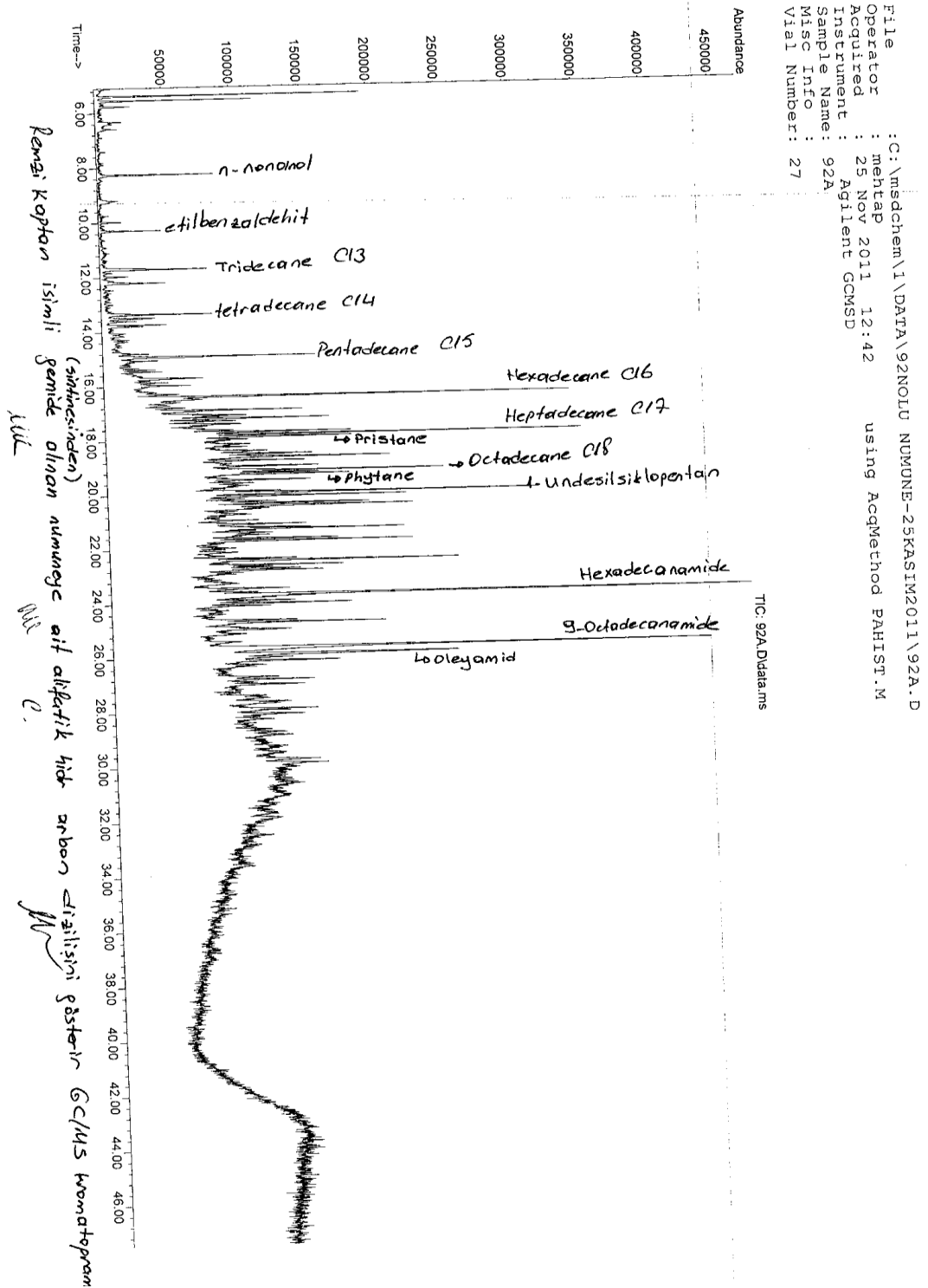
GEMİ/KİRLİDENİZ numunelerine
ait 57 lıyonun katkıdırılış
kromatogramı



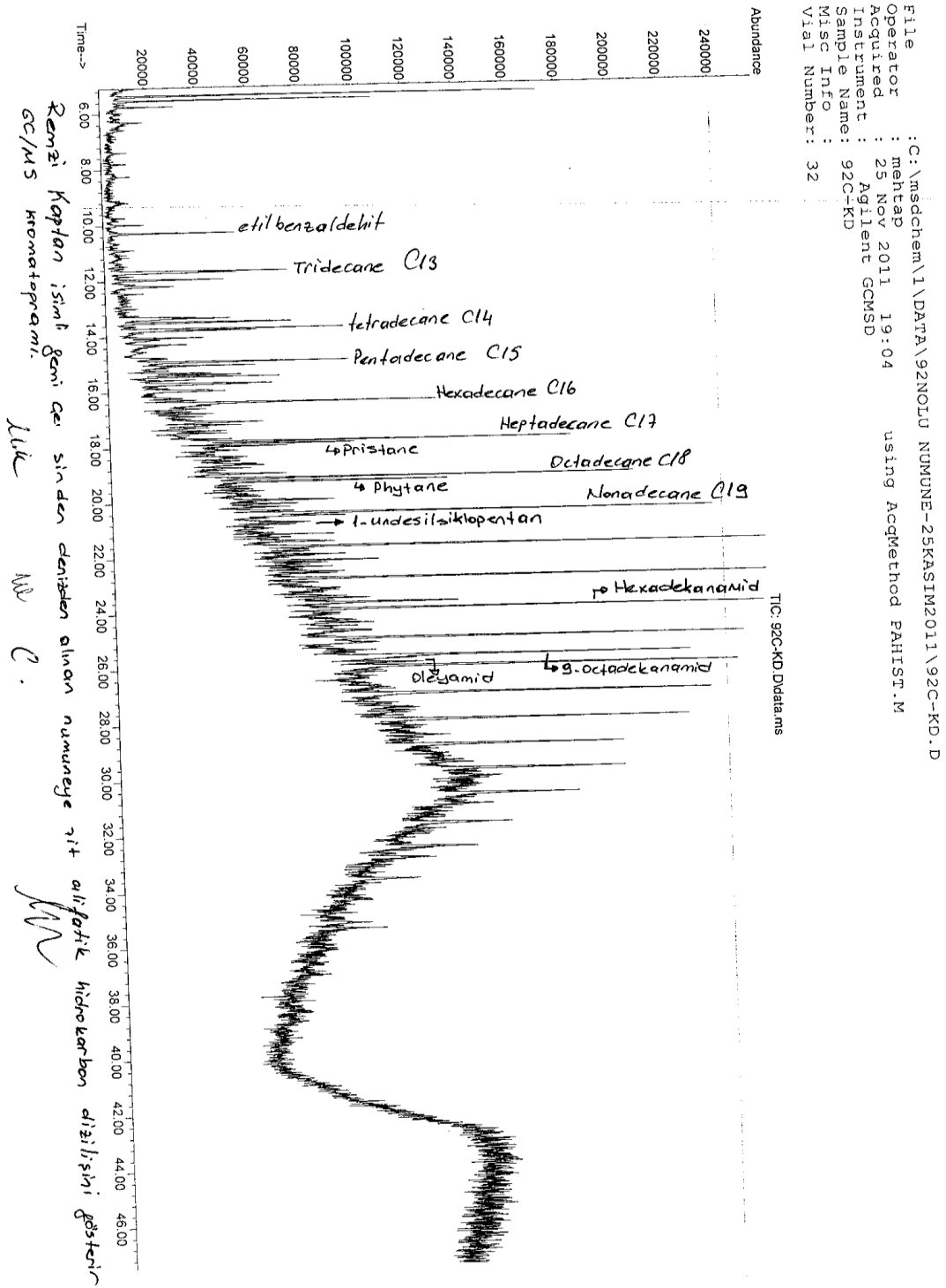
File : C:\msdchem\1\DATA\92NOLU NUMUNE-25KASIM2011\92A.D
Operator : mehtap
Acquired : 25 Nov 2011 12:42 using AcqMethod PAHIST.M
Instrument : Agilent GCMSD
Sample Name: 92A
Misc Info :
Vial Number: 27



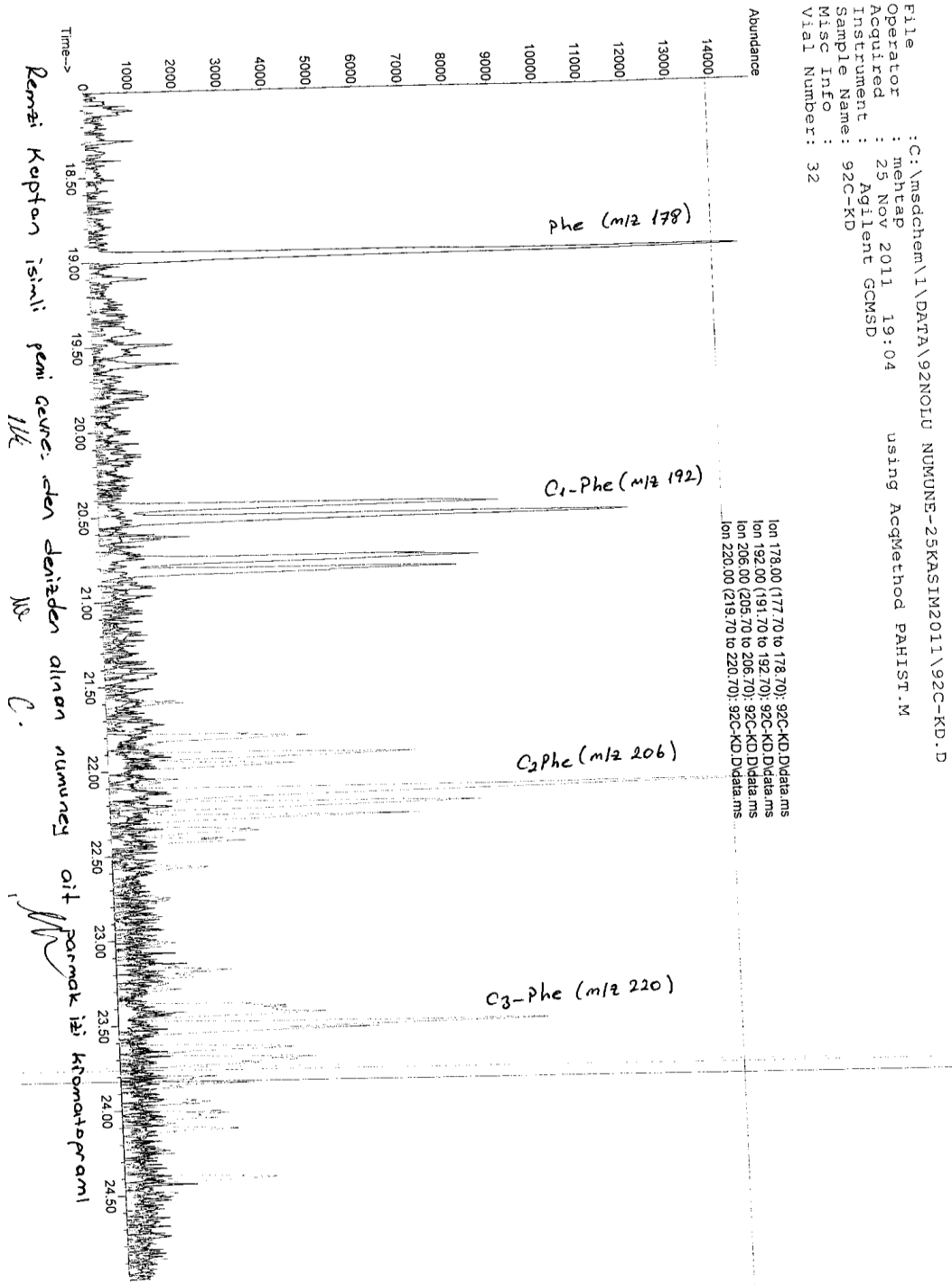
Ek 7. 92 no'lu geminin sintinesinden ve kirli deniz numunesinden alınan numuneye karşılaştırılmış GC/MS kromatogramı



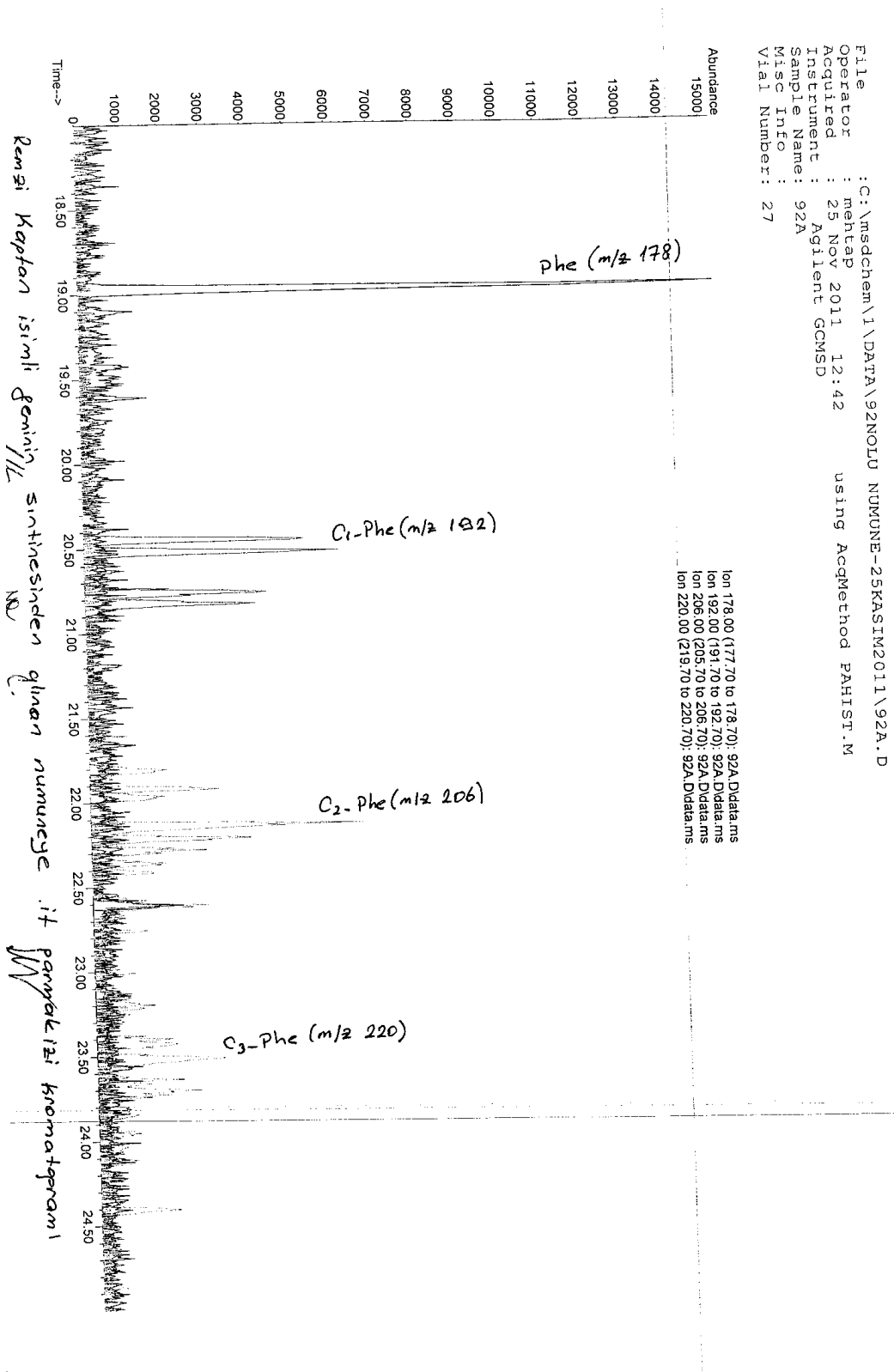
Ek 8: 92 no'lu gemi sintinesinden alınan numunesinin ait alifatik hidrokarbon dizilişini gösteren GC/MS kromatogramı



Ek 9. 92 no'lu gemi çevresinden alınan numuneye ait alifatik hidrokarbon dizilişini gösteren GC/MS kromatogramı

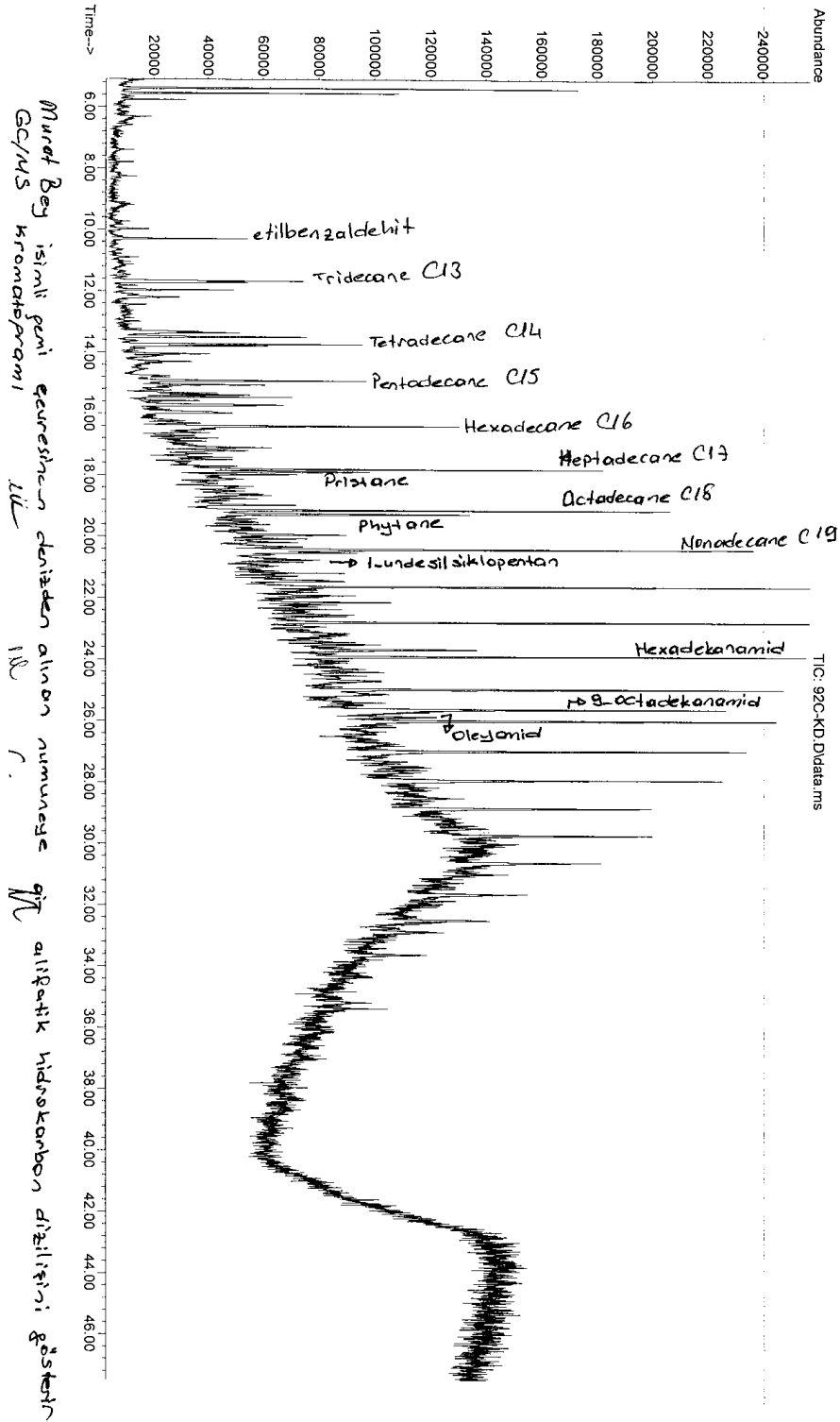


Ek 10 92 no'lu geminin çevresinden alınan numunenin parmak izi kromotogramı



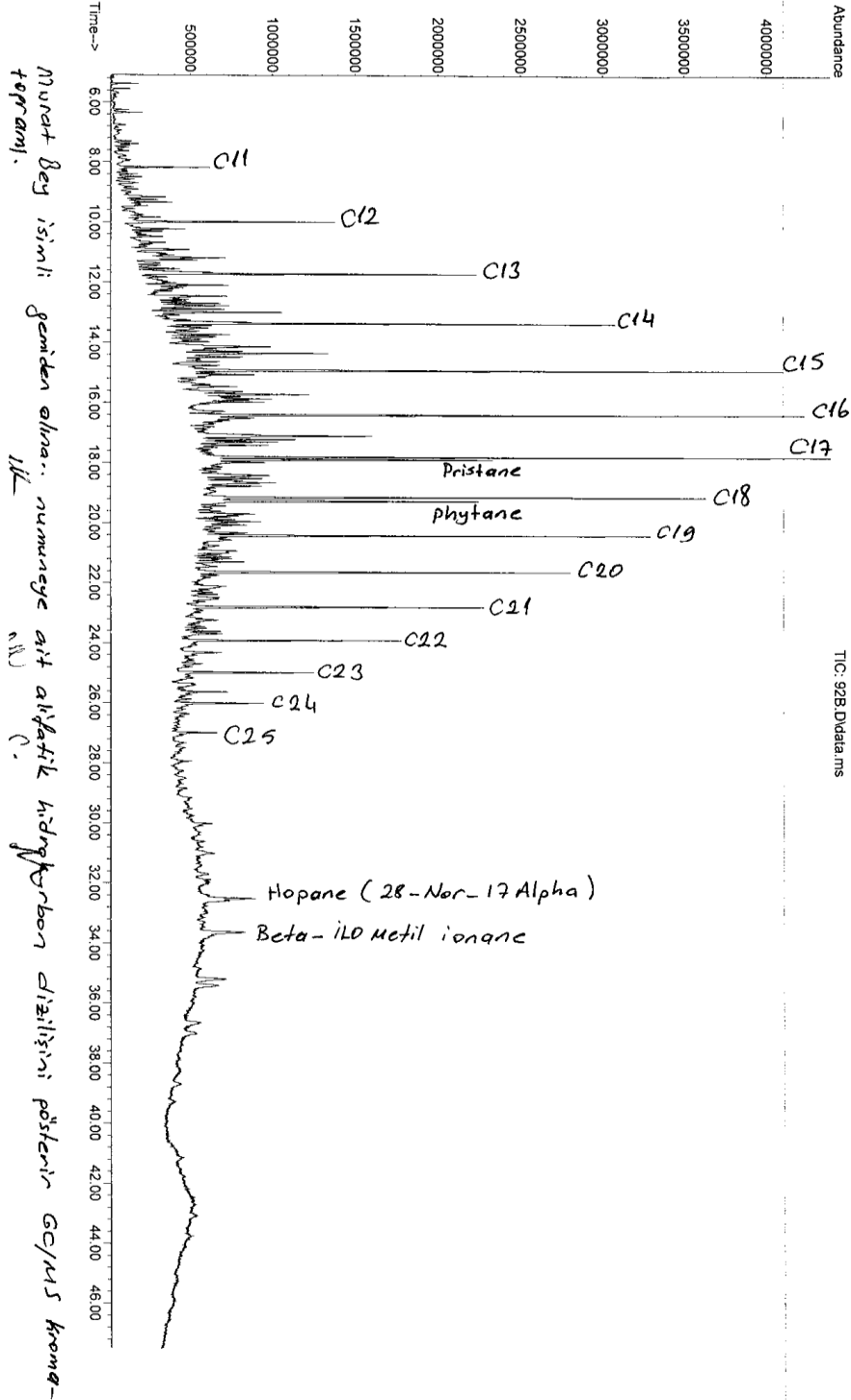
Ek 11 92 no'lu geminin sintinesinden alınan numunenin parmak izi kromatogramı

File : C:\msdchem\1\DATA\92NOLU NUMUNE-25KASIM2011\92C-KD.D
 Operator : mehtap
 Acquired : 25 Nov 2011 19:04 using AcqMethod PAHIST.M
 Instrument : Agilent GCMSD
 Sample Name: 92C-KD
 Misc Info :
 Vial Number: 32



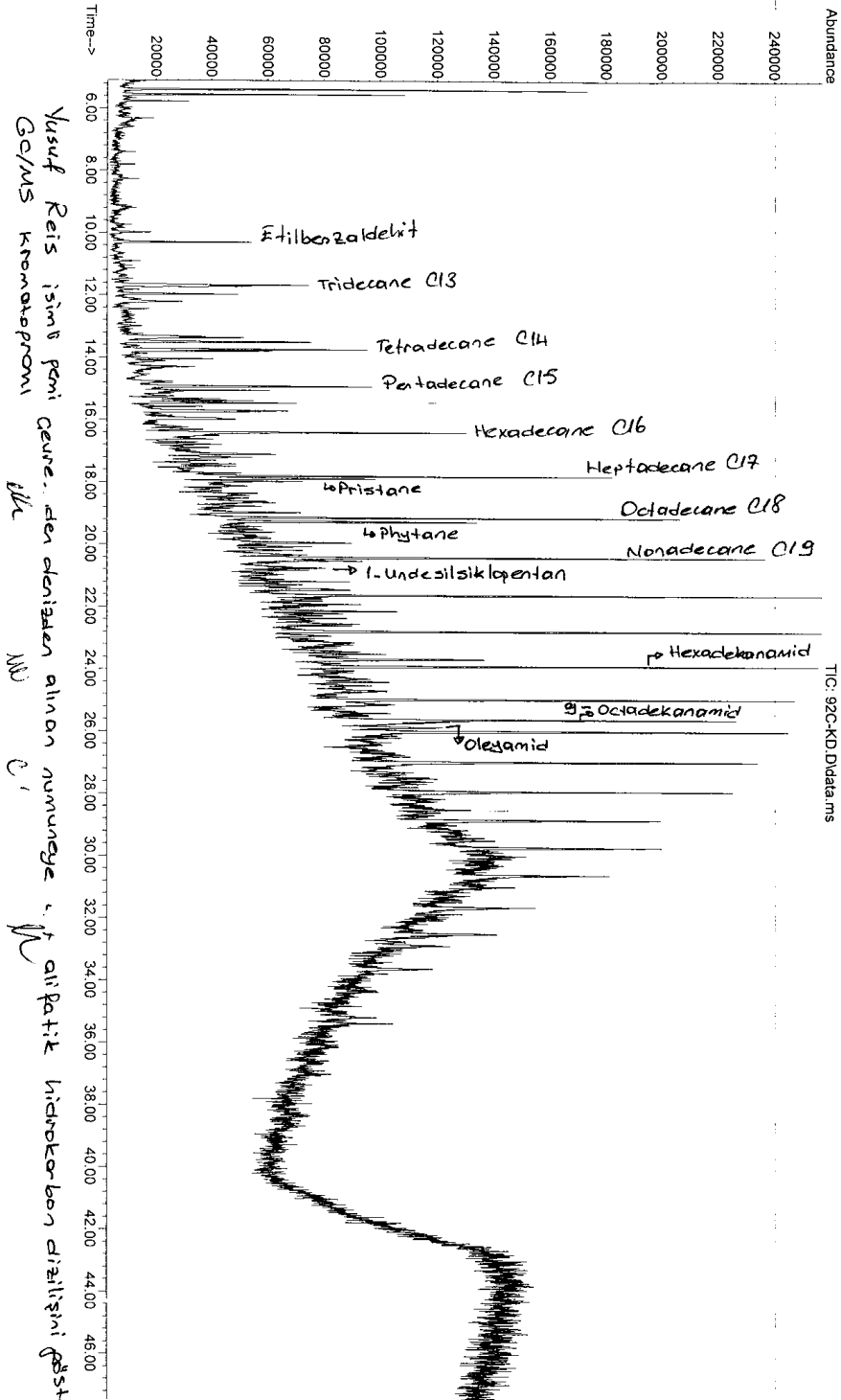
Ek 12. 92B no'lu gemi çevresinden alınan numuneye ait alifatik hidrokarbon dizilişini gösteren GC/MS kromatogramı

File : C:\msdchem\1\DATA\92NOLU NUMUNE-25KASIM2011\92B.D
 Operator : mehtap
 Acquired : 25 Nov 2011 13:45
 Instrument : Agilent GCMSD
 Sample Name : 92B
 Misc Info :
 Vial Number : 28



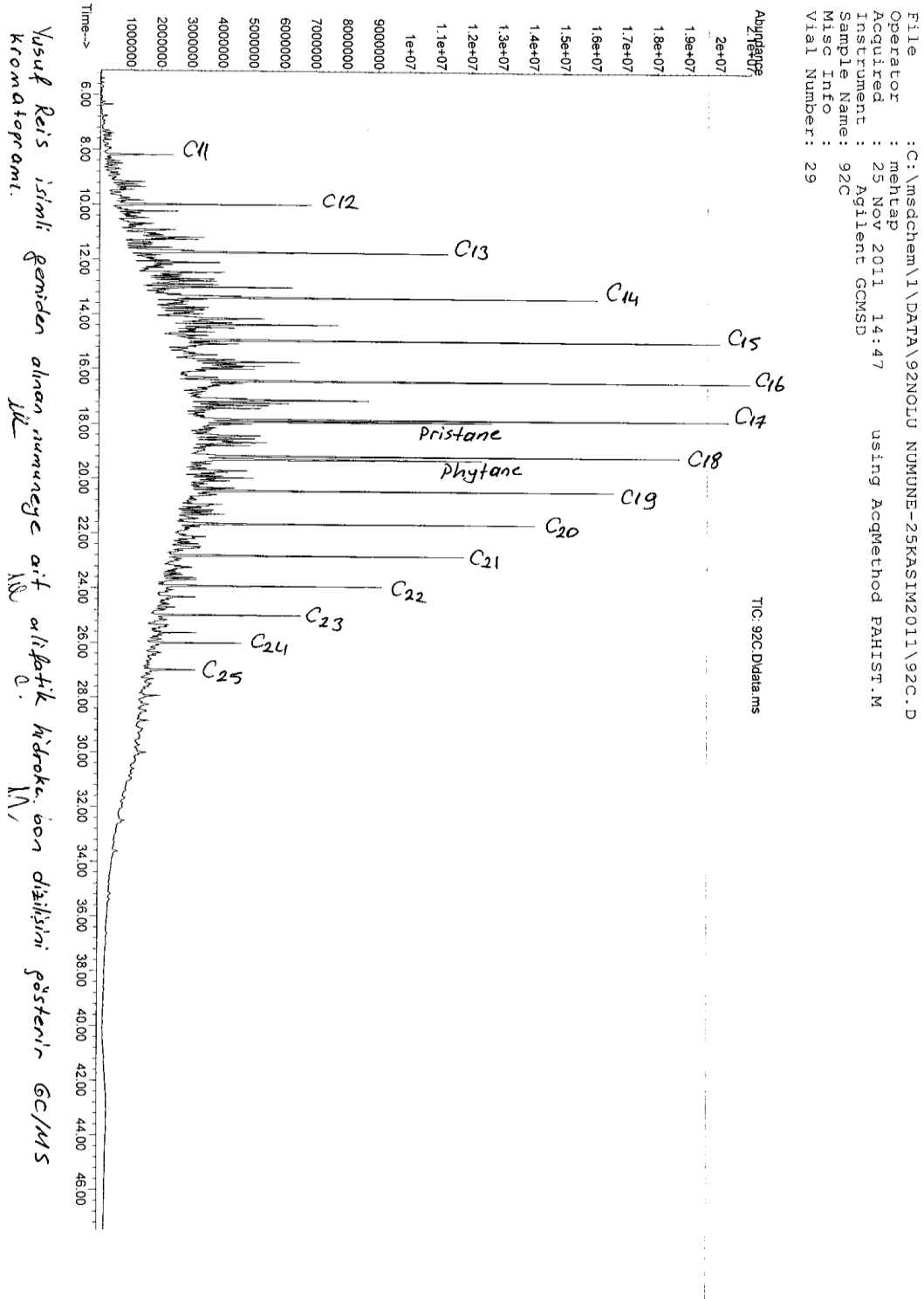
Ek 13. 92 no'lu gemi çevresinden alınan numuneye ait alifatik hidrokarbon dizilişini gösteren GC/MS kromatogramı

File : C:\msdchem\1\DATA\92NOLU NUMUNE-25KASIM2011\92C-KD.D
 Operator : mehtap
 Acquired : 25 Nov 2011 19:04 using AcqMethod PAHIST.M
 Instrument : Agilent GCMSD
 Sample Name: 92C-KD
 Misc Info :
 Vial Number: 32



Yusuf Reis isimli gemi çevresinden alınan numuneye ait alifatik hidrokarbon dizilişini gösteren
 GC/MS kromatogramı

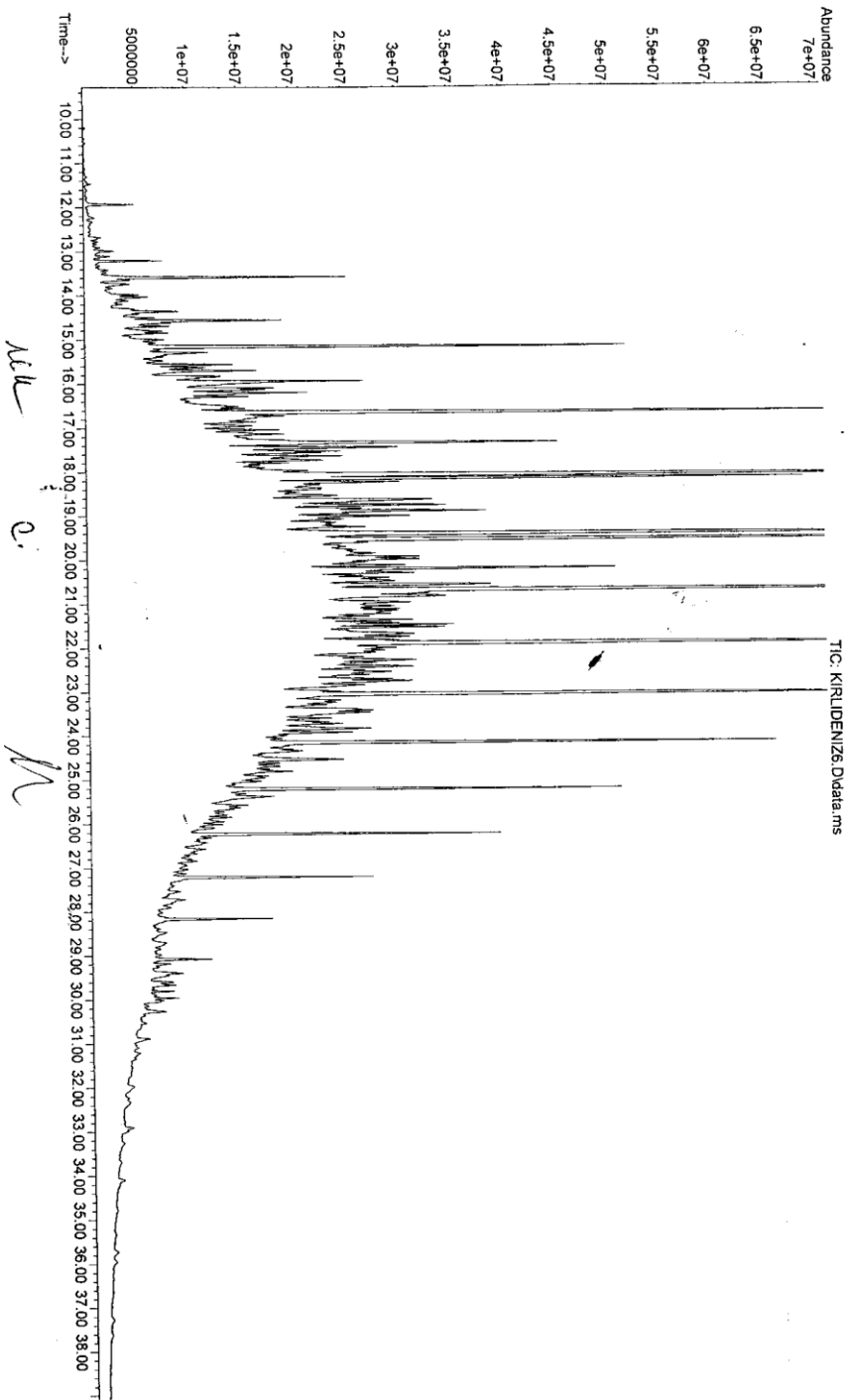
Ek 14. 92C no'lu gemi çevresinden alınan numuneye ait alifatik hidrokarbon dizilişini gösteren GC/MS kromatogramı



Ek 15. 92 C no'lu gemi çevresinden alınan numuneye ait alifatik hidrokarbon dizilişini gösteren GC/MS kromatogramı

File : C:\msdchem\1\DATA\147 nolu numune\KIRLIDENIZ6.D
Operator :
Acquired : 6 Jan 2011 14:09 using AcqMethod PAHIST.M
Instrument : Agilent GCMSD
Sample Name : KIRLIDENIZ6
Misc Info :
Vial Number: 39

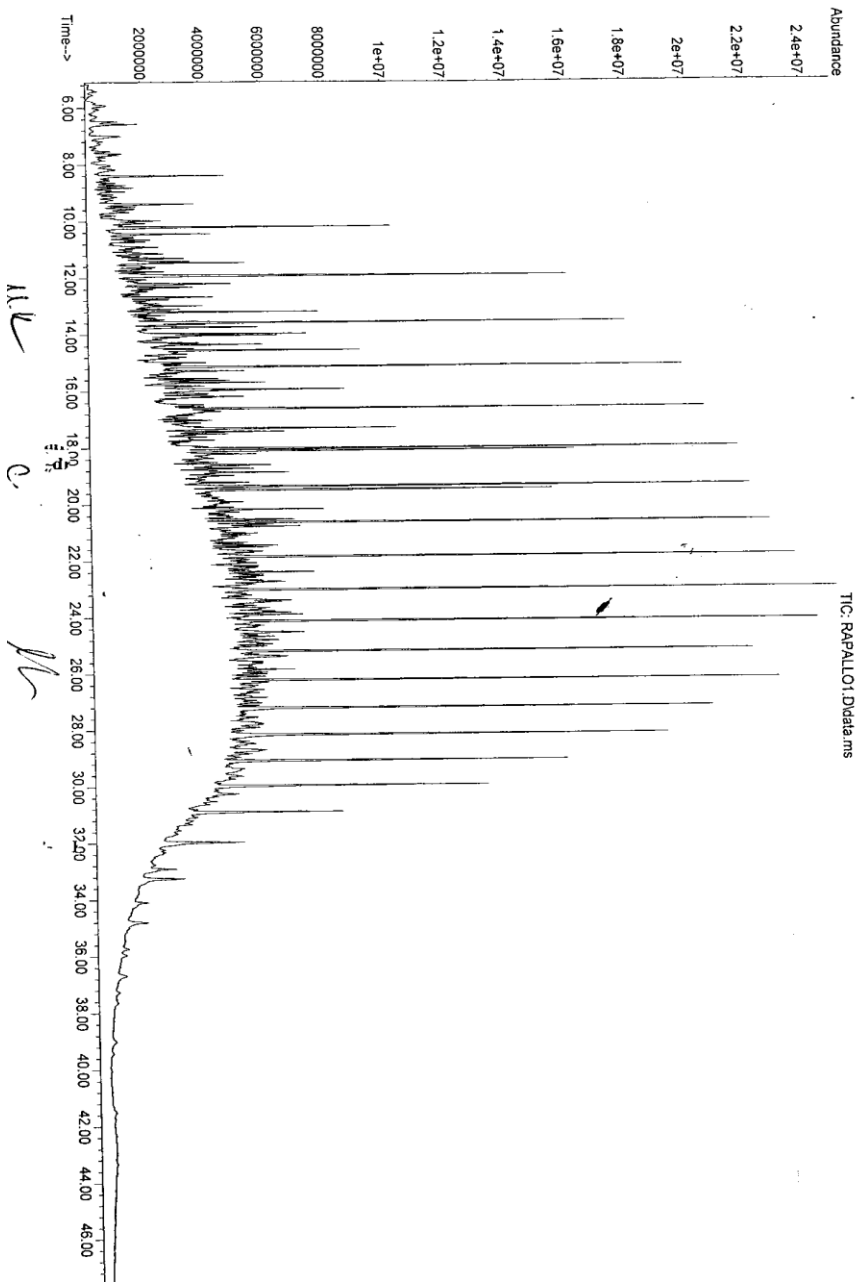
Kirli Deniz numunesine ait total GC/MS kromatogramı



Ek 16. 147 A no'lu gemi çevresinden alınan numuneye ait alifatik hidrokarbon dizilişini gösteren GC/MS kromatogramı

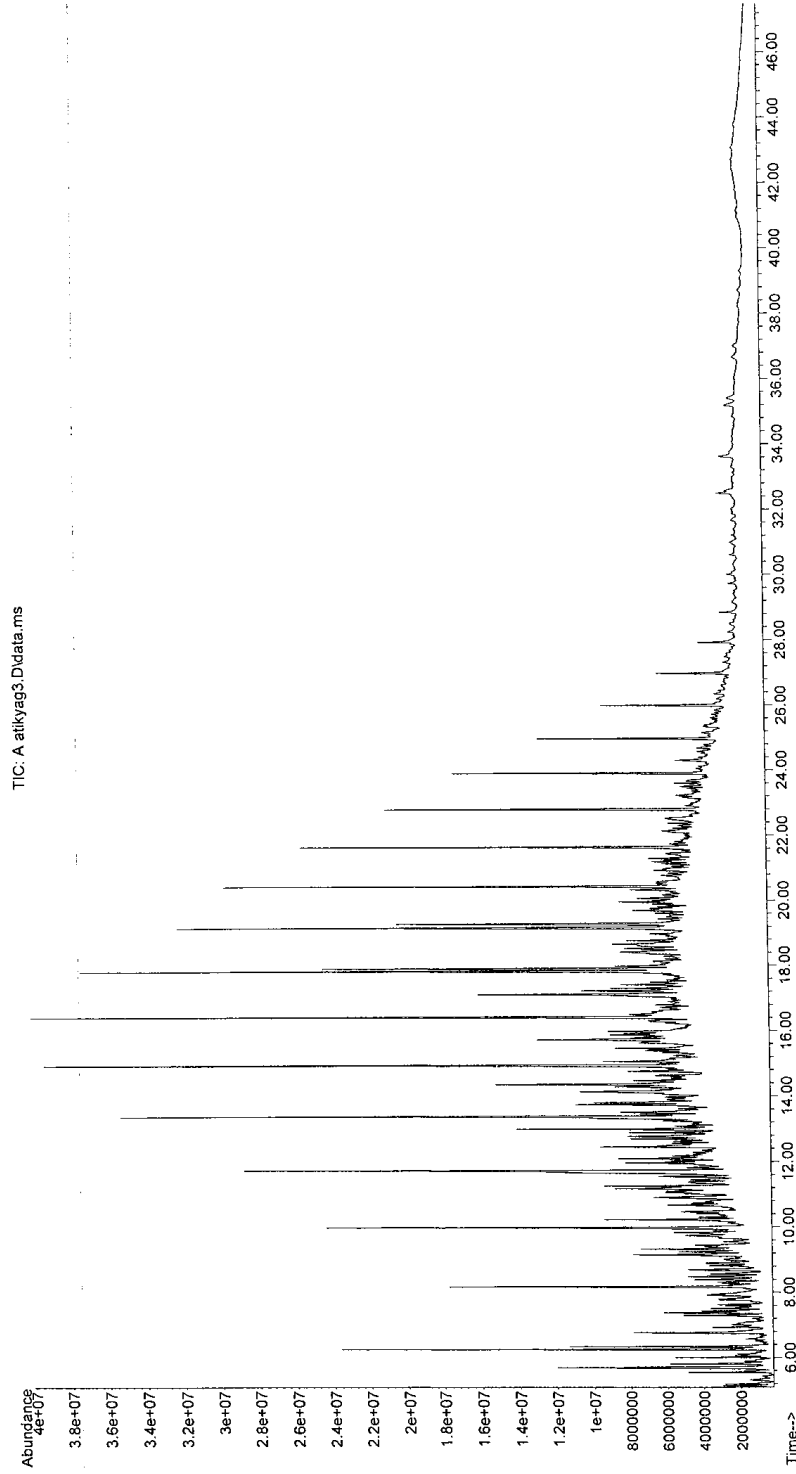
File : C:\msdchem\1\DATA\147 nolu numune\RAPALLO1.D
Operator : meryem
Acquired : 3 Jan 2011 12:38 using AcqMethod PAHIST.M
Instrument : Agilent GCWSD
Sample Name : RAPALLO1
Misc Info :
Vial Number: 27

Geni numunesine ait token GC/MS
kromatogramı



Ek 17: 147 A no'lu gemi fuel-oil alınan numunesinin ait alifatik hidrokarbon dizilişini gösteren GC/MS kromatogramı

File : C:\msdchem\1\DATA\numune005 -SON-28subat2012\A atıkyag3.D
 Operator : meryem-mehtap
 Acquired : 28 Feb 2012 17:58 using AcqMethod PAHIST.M
 Instrument : Agilent GCMSD
 Sample Name: A atıkyag3
 Misc Info :
 Vial Number: 12

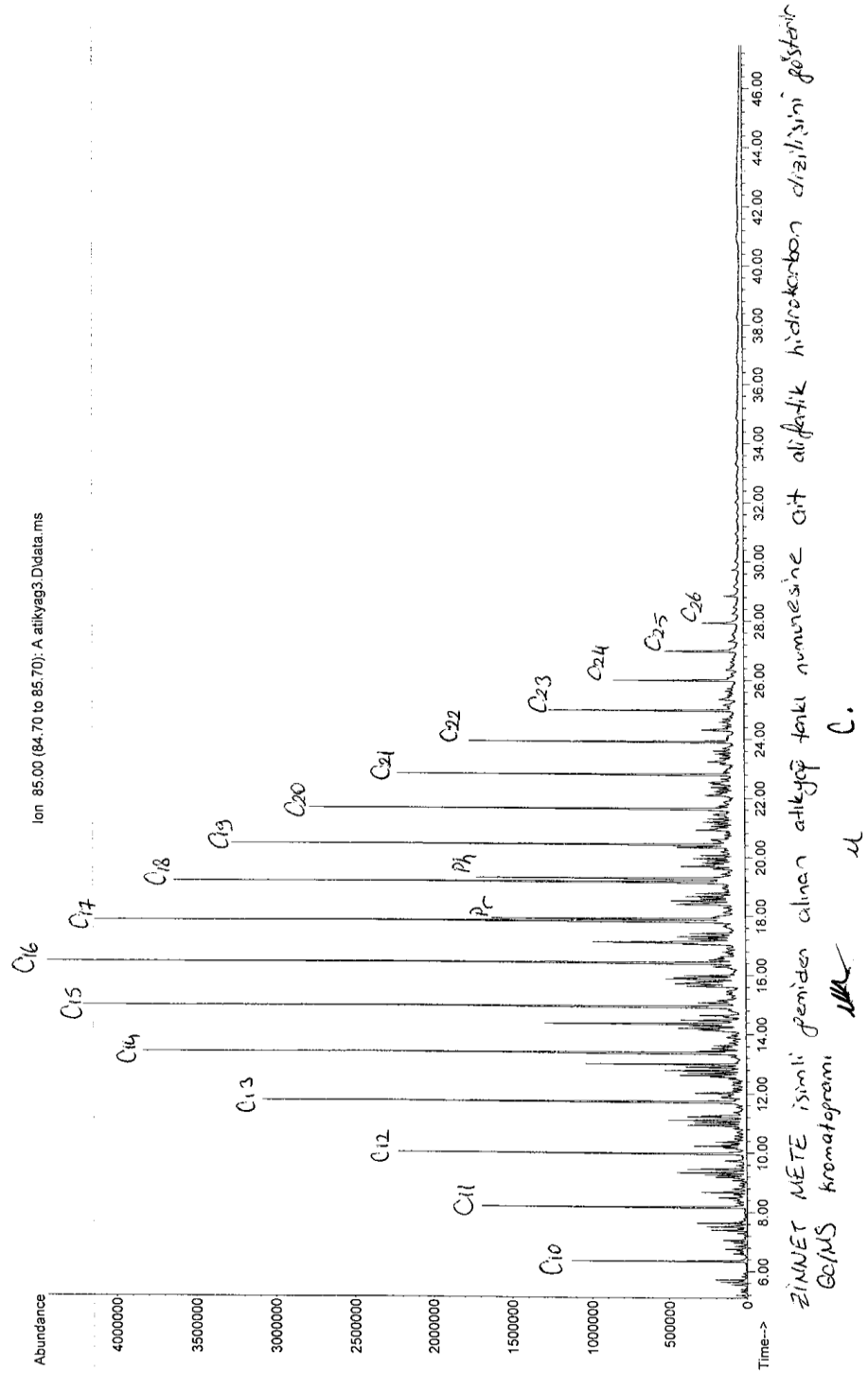


ZİKNET METE isimli gemiden alınan numuneye ait total GC/MS kromatogramı (Atıkyag tankı)

W
 u
 C.

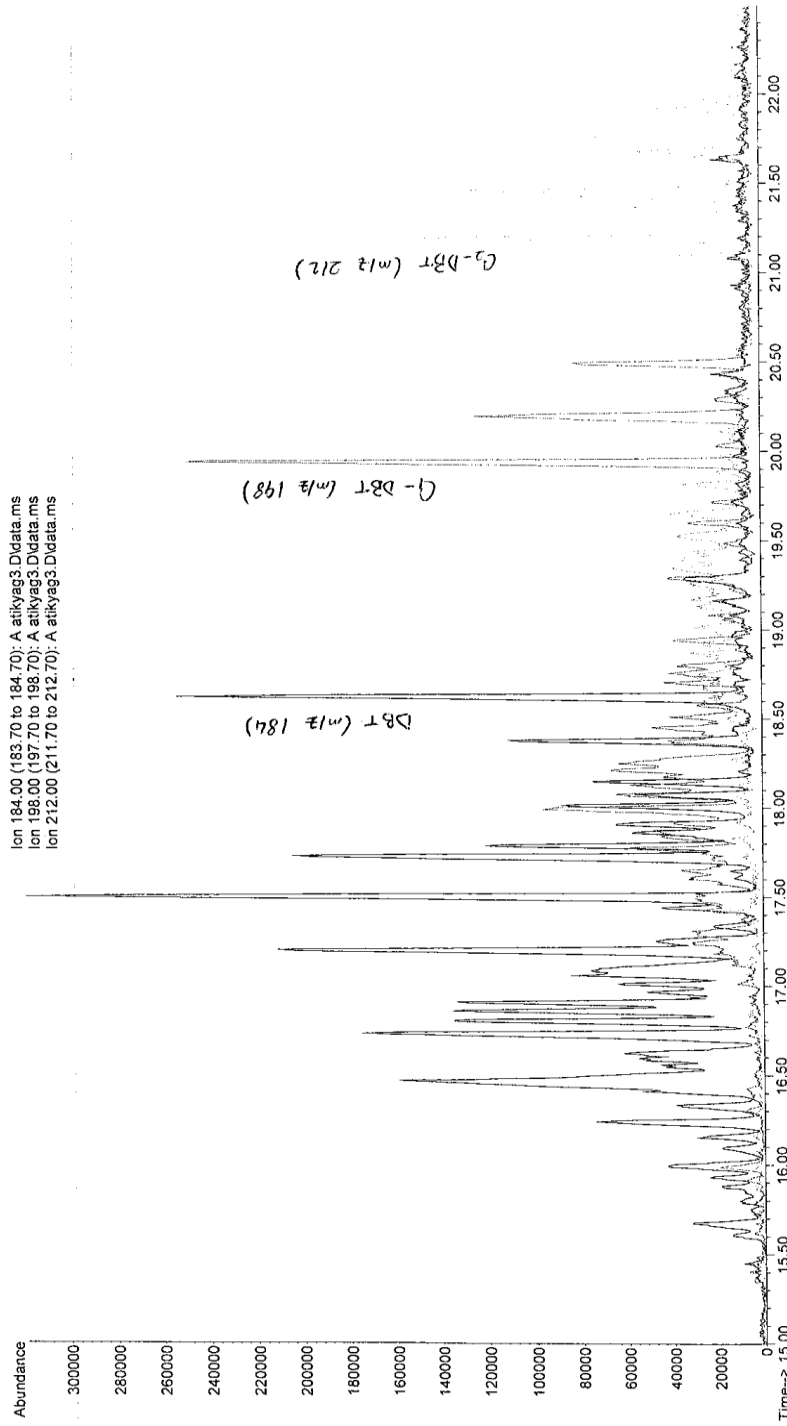
Ek 18. 005A no'lu gemi atıkyag tankından alınan numunesinin ait total GC/MS kromatogramı

File : C:\msdchem\1\DATA\numune005 -SON-28subat2012\A atikyağ3.D
 Operator : meryem-mehtap
 Acquired : 28 Feb 2012 17:58 using AcqMethod PAHIST.M
 Instrument : Agilent GCMSD
 Sample Name: A atikyağ3
 Misc Info :
 Vial Number: 12



Ek 19. 005A no'lu gemi atıkyağ tankından alınan numunesinin ait alifatik hidrokarbon dizilişini gösteren GC/MS kromatogramı

File : C:\msdchem\1\DATA\numune005 -SON-28subat2012\A atikyag3.D
 Operator : meryem-mehtap
 Acquired : 28 Feb 2012 17:58 using AcqMethod PAHIST.M
 Instrument : Agilent GCMSD
 Sample Name : A atikyag3
 Misc Info :
 Vial Number: 12

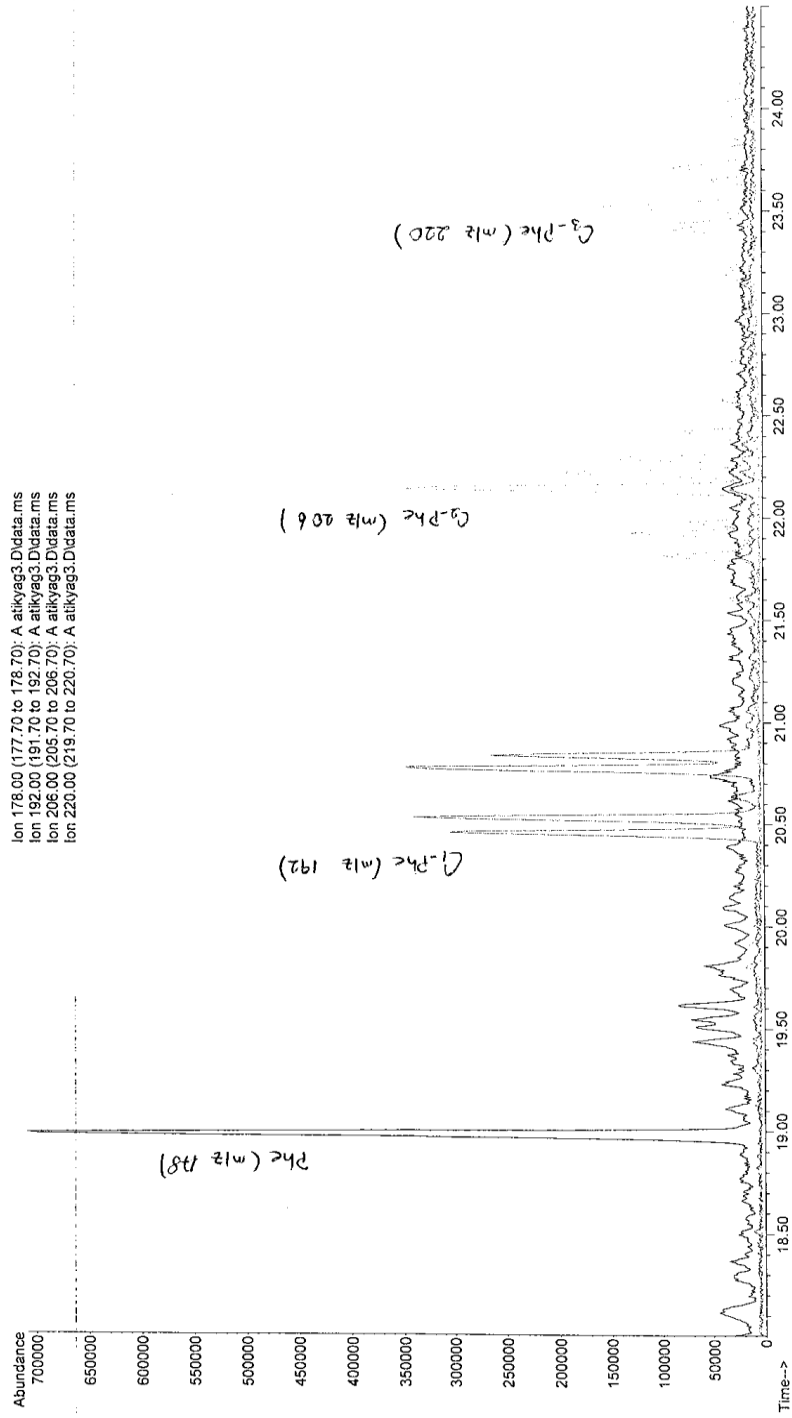


ZİNNET METE isimli gemiden alınan atıkyağ numunesine ait parmak izi kromatogramı.

[Handwritten signature]

Ek 20. 005A no'lu geminin atıkyağ alınan numunenin parmak izi kromotogramı

File : C:\msdchem\1\DATA\numune005 -SON-28subat2012\A atikyag3.D
 Operator : meryem-mehtap
 Acquired : 28 Feb 2012 17:58 using AcqMethod PAHIST.M
 Instrument : Agilent GCMSD
 Sample Name: A atikyag3
 Misc Info :
 Vial Number: 12



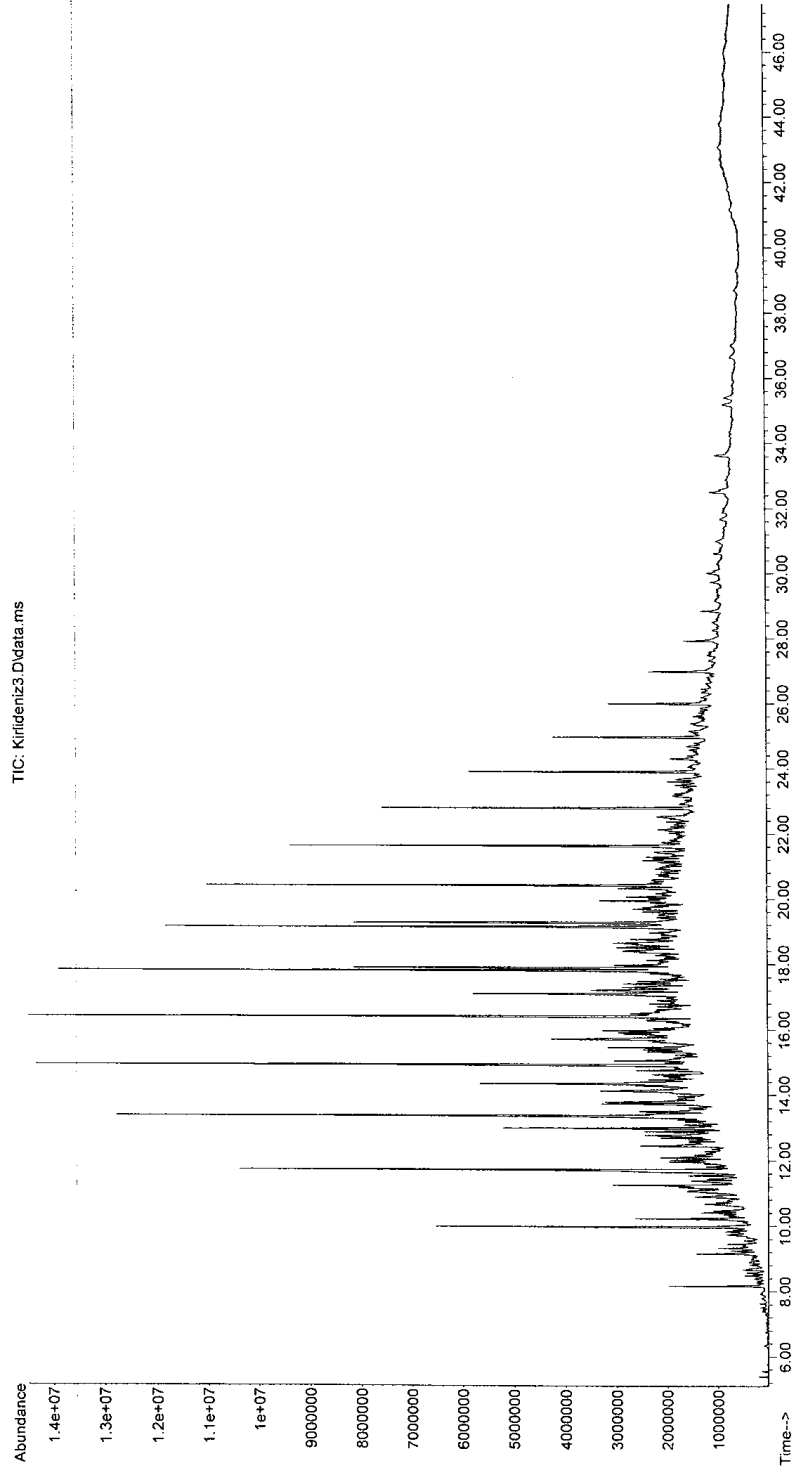
Ion 178.00 (177.70 to 178.70): A atikyag3.D\data.ms
 Ion 192.00 (191.70 to 192.70): A atikyag3.D\data.ms
 Ion 206.00 (205.70 to 206.70): A atikyag3.D\data.ms
 Ion 220.00 (219.70 to 220.70): A atikyag3.D\data.ms

ZİNNET METE isimli gemiden alınan atıkyağ numunesine ait parmak izi kromatogramı.

Ek 21. 005A no'lu geminin atıkyağ alınan numunenin parmak izi kromotogramı

File : C:\msdChem\1\DATA\numune005 -SON-28subat2012\Kirlideniz3.D
Operator : meryem-mehtap
Acquired : 28 Feb 2012 15:49 using AcqMethod PAHIST.M
Instrument : Agilent GCMSD
Sample Name: Kirlideniz3
Misc Info :
Vial Number: 11

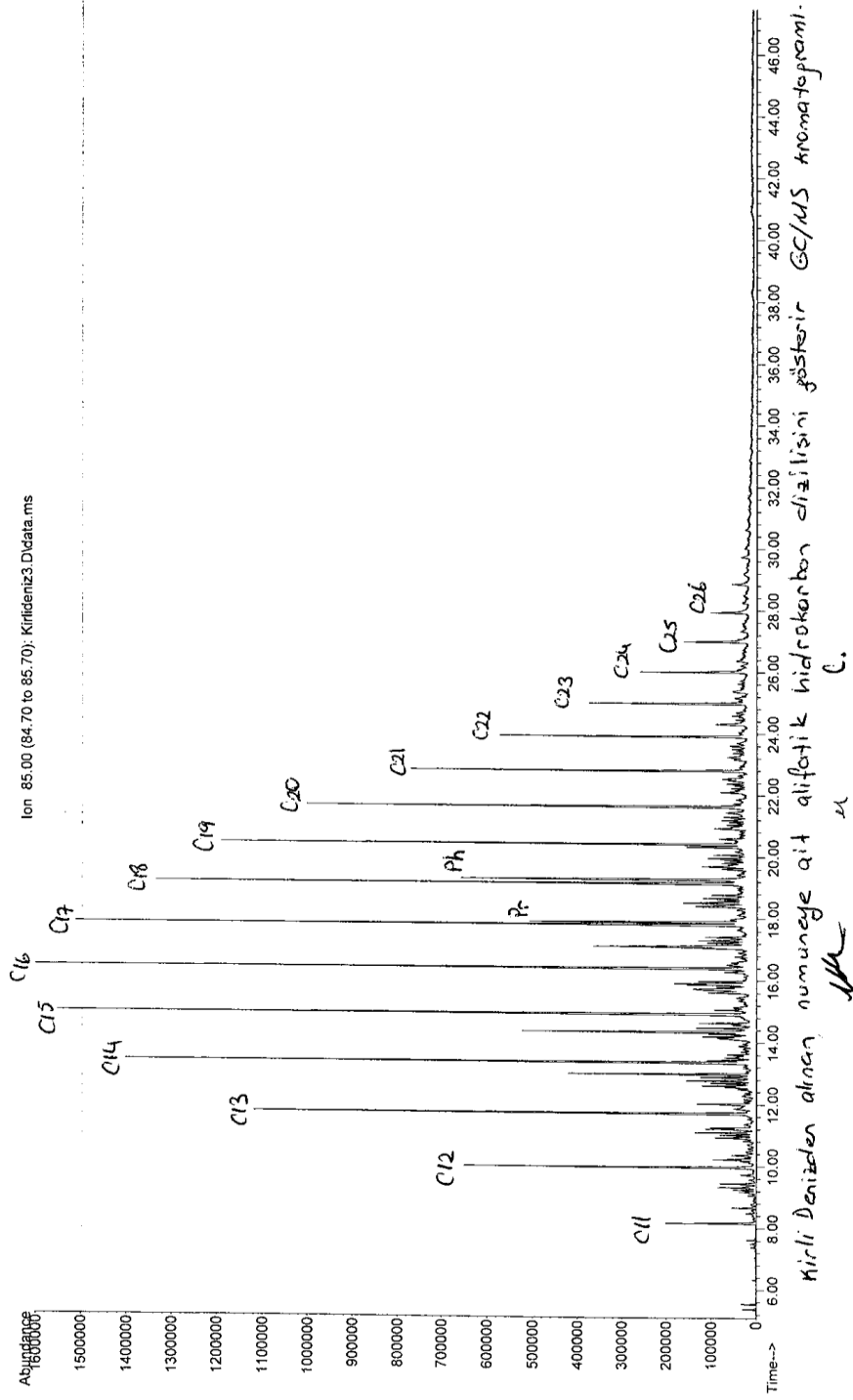
TIC: Kirlideniz3.D\data.ms



Kirlideniz numunesine ait total GC/MS kromatogramı

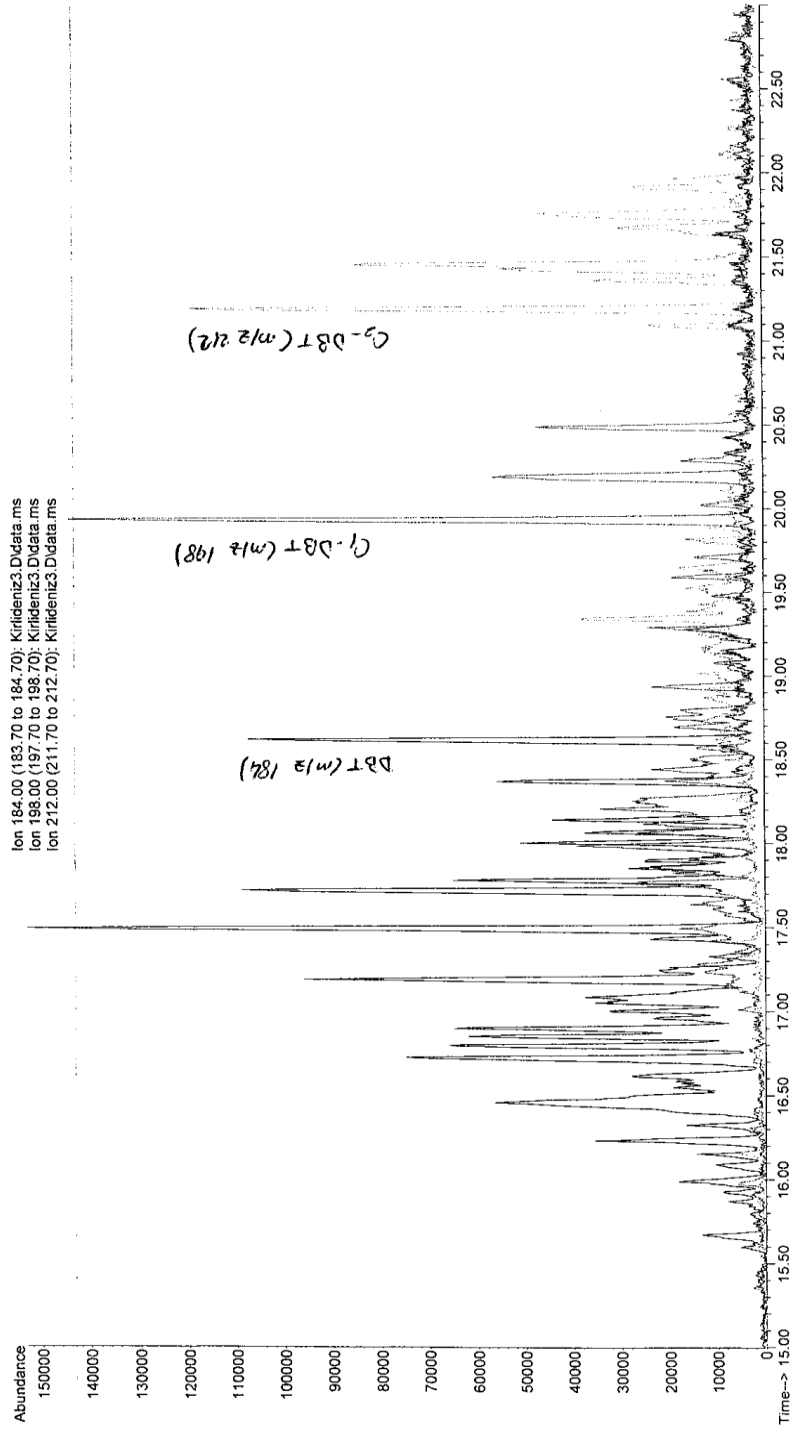
Ek 22. 005A no'lu gemi çevresinden alınan numuneye ait total GC/MS kromatogramı

File : C:\msdchem\1\DATA\numune005 -SON-28subat2012\Kirlideniz3.D
 Operator : meryem-mehtap
 Acquired : 28 Feb 2012 15:49 using AcqMethod PAHIST.M
 Instrument : Agilent GCMSD
 Sample Name: Kirlideniz3
 Misc Info :
 Vial Number: 11



Ek 23. 005A no'lu gemi çevresinden alınan numuneye ait alifatik hidrokarbon dizilişini gösteren GC/MS kromatogramı

File : C:\msdchem\1\DATA\numune005 -SON-28subat2012\Kirlideniz3.D
Operator : meryem-mehtap
Acquired : 28 Feb 2012 15:49 using AcqMethod PAHIST.M
Instrument : Agilent GCMSD
Sample Name: Kirlideniz3
Misc Info :
Vial Number: 11

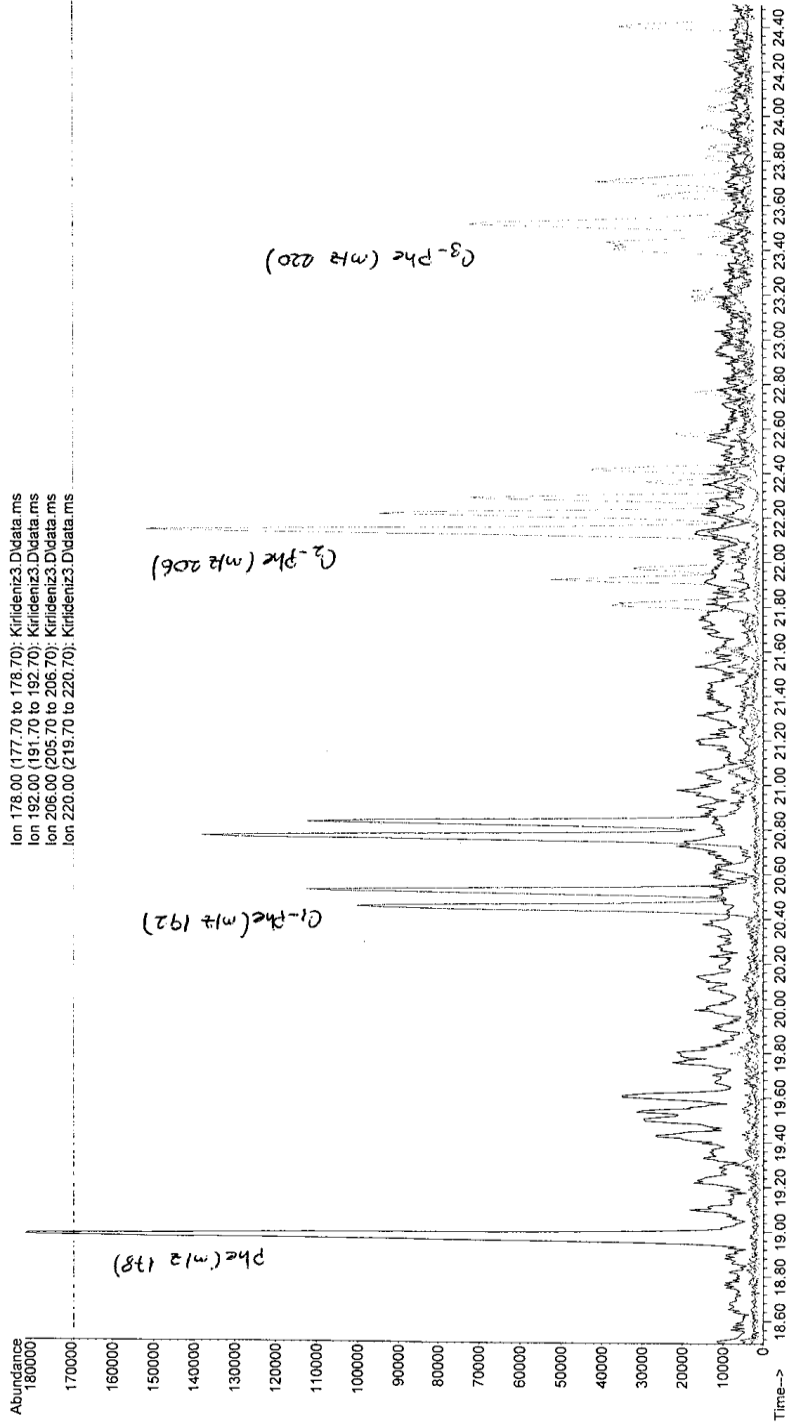


Kirli Denizden alınan numuneye ait parmak izi kromatogramı.

Ek 24. 005A no'lu geminin çevresinden alınan numunenin parmak izi kromatogramı

File : C:\msdchem\1\DATA\numune005 -SON-28subat2012\Kirlideniz3.D
 Operator : meryem-mehtap
 Acquired : 28 Feb 2012 15:49 using AcqMethod PAHIST.M
 Instrument : Agilent GCMSD
 Sample Name: Kirlideniz3
 Misc Info :
 Vial Number: 11

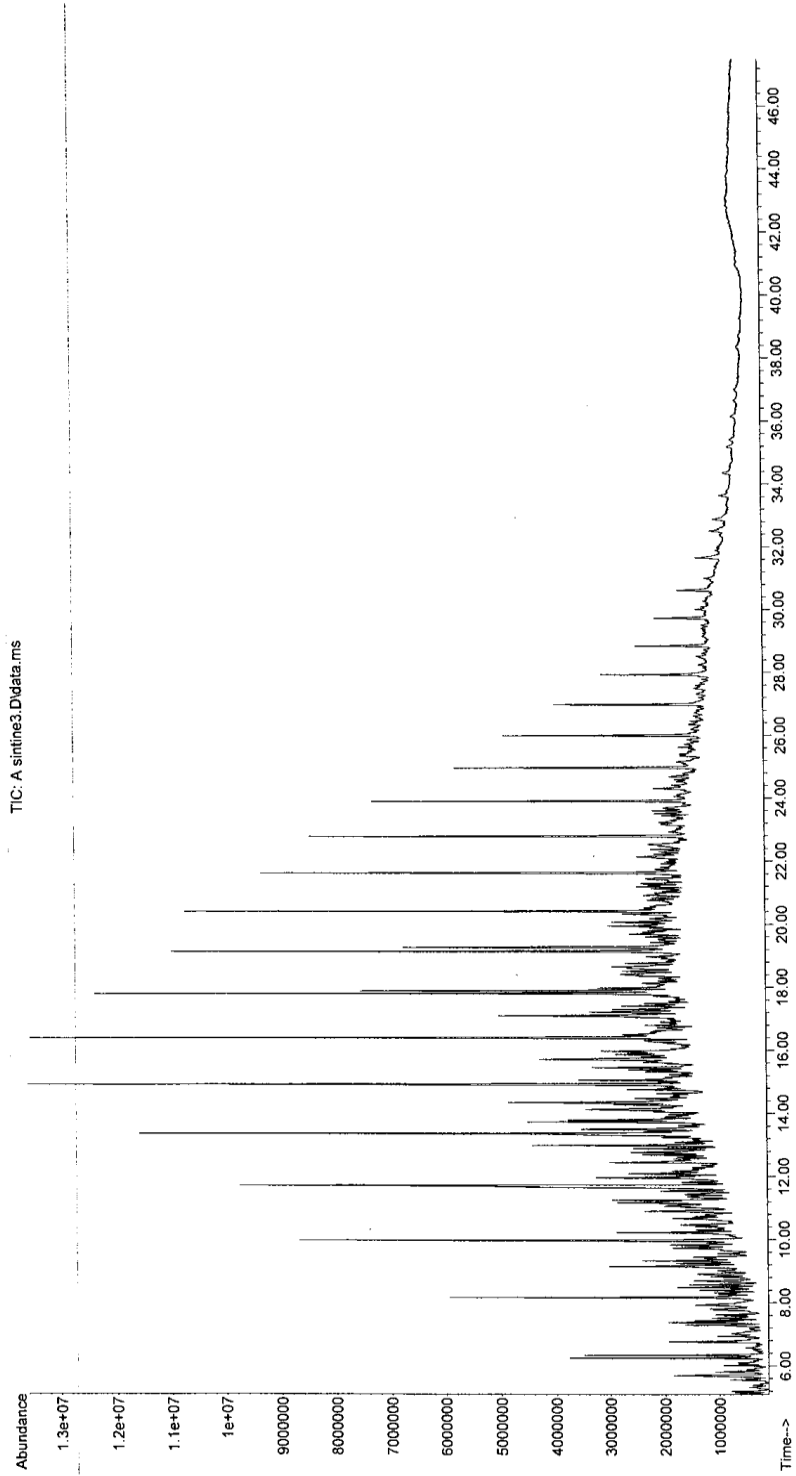
Ion 178.00 (177.70 to 178.70): Kirlideniz3.D\data.ms
 Ion 192.00 (191.70 to 192.70): Kirlideniz3.D\data.ms
 Ion 206.00 (205.70 to 206.70): Kirlideniz3.D\data.ms
 Ion 220.00 (219.70 to 220.70): Kirlideniz3.D\data.ms



Kirli Denizden alınan numuneye ait parmak izi kromatogramı.
 u C.

Ek 25. 005A no'lu geminin çevresinden alınan numunenin parmak izi kromatogramı

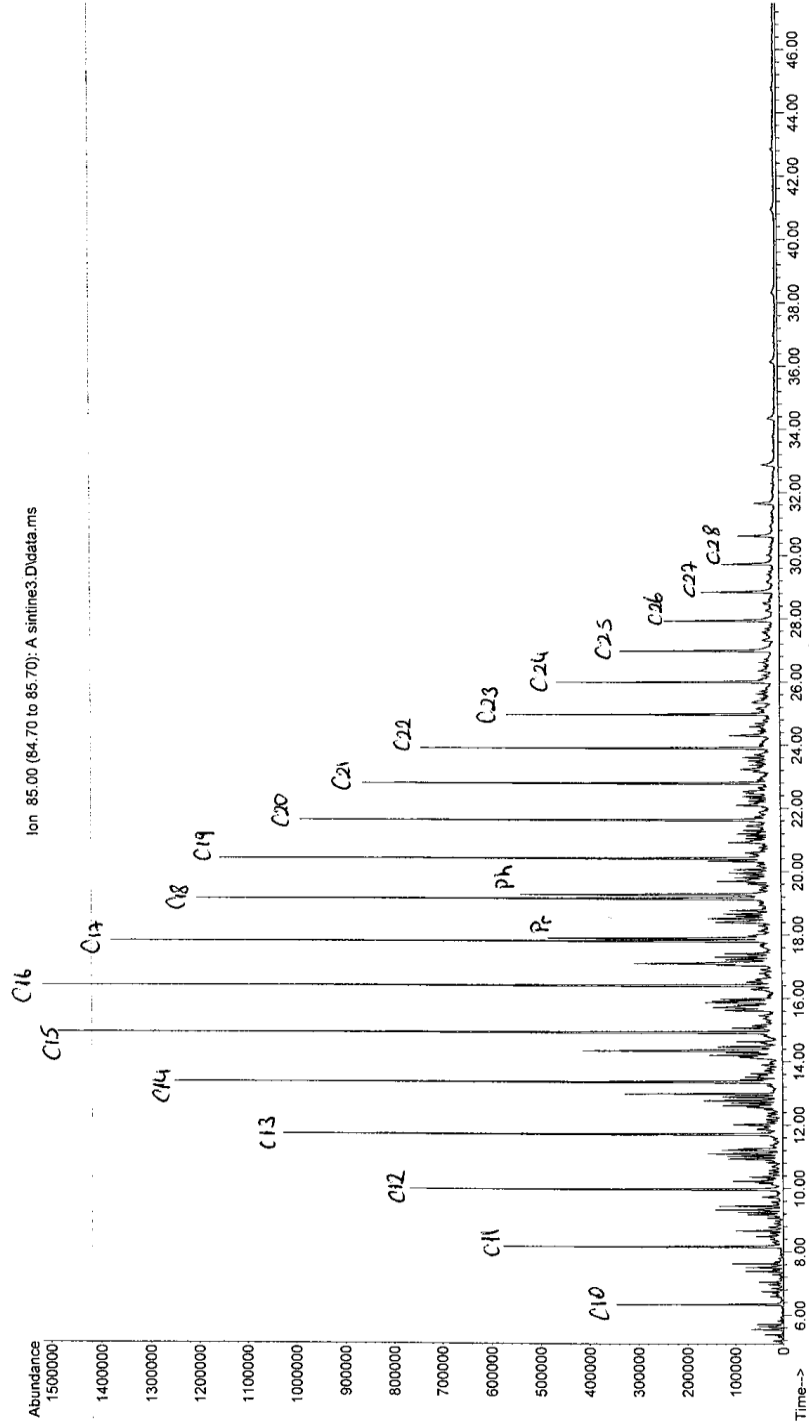
File : C:\msdchem\1\DATA\numune005 -SON-28subat2012\A sintine3.D
Operator : meryem-mehtap
Acquired : 28 Feb 2012 20:03 using AcqMethod PAHIST.M
Instrument : Agilent GCMSD
Sample Name : A sintine3
Misc Info :
Vial Number: 13



ZİNNET KETE isinli gemiden alınan numuneye ait total GC/MS kromatogramı. (sintine tankı)

Ek 26. 005A no'lu gemi sintine tankından alınan numunesinin ait total GC/MS kromatogramı

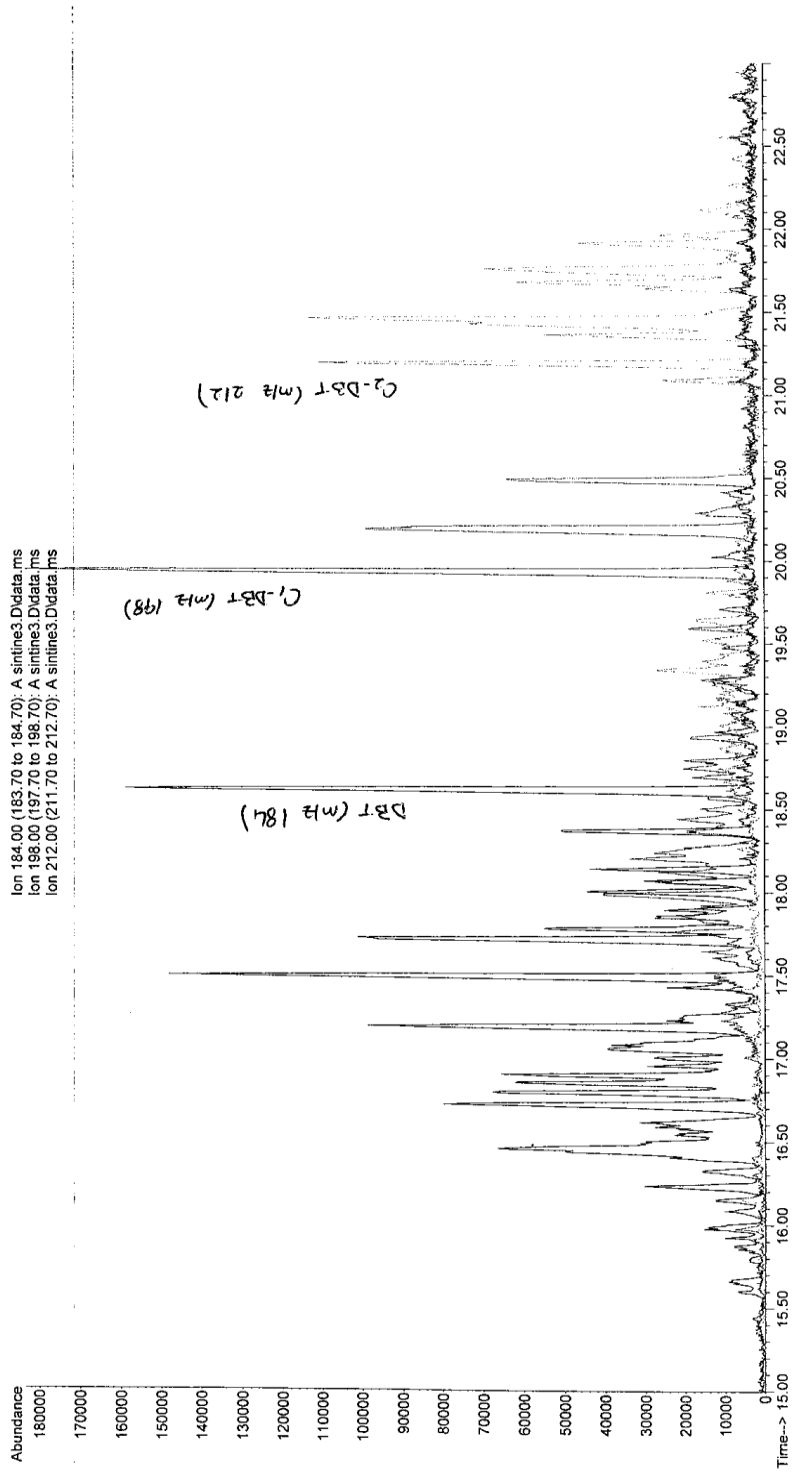
File : C:\msdchem\1\DATA\numune005 -SON-28subat2012\A sintine3.D
 Operator : meryem-mehtap
 Acquired : 28 Feb 2012 20:03 using AcqMethod PAHIST.M
 Instrument : Agilent GCMSD
 Sample Name: A sintine3
 Misc Info :
 Vial Number: 13



ZINNET METE isimli gemiden alınan numuneye ait alifatik hidrokarbon dizilişini gösterir GC/MS kromatogramı (sintine) u C.

Ek 27. 005A no'lu gemi sintine tankından alınan numunesinin ait alifatik hidrokarbon dizilişini gösteren GC/MS kromatogramı

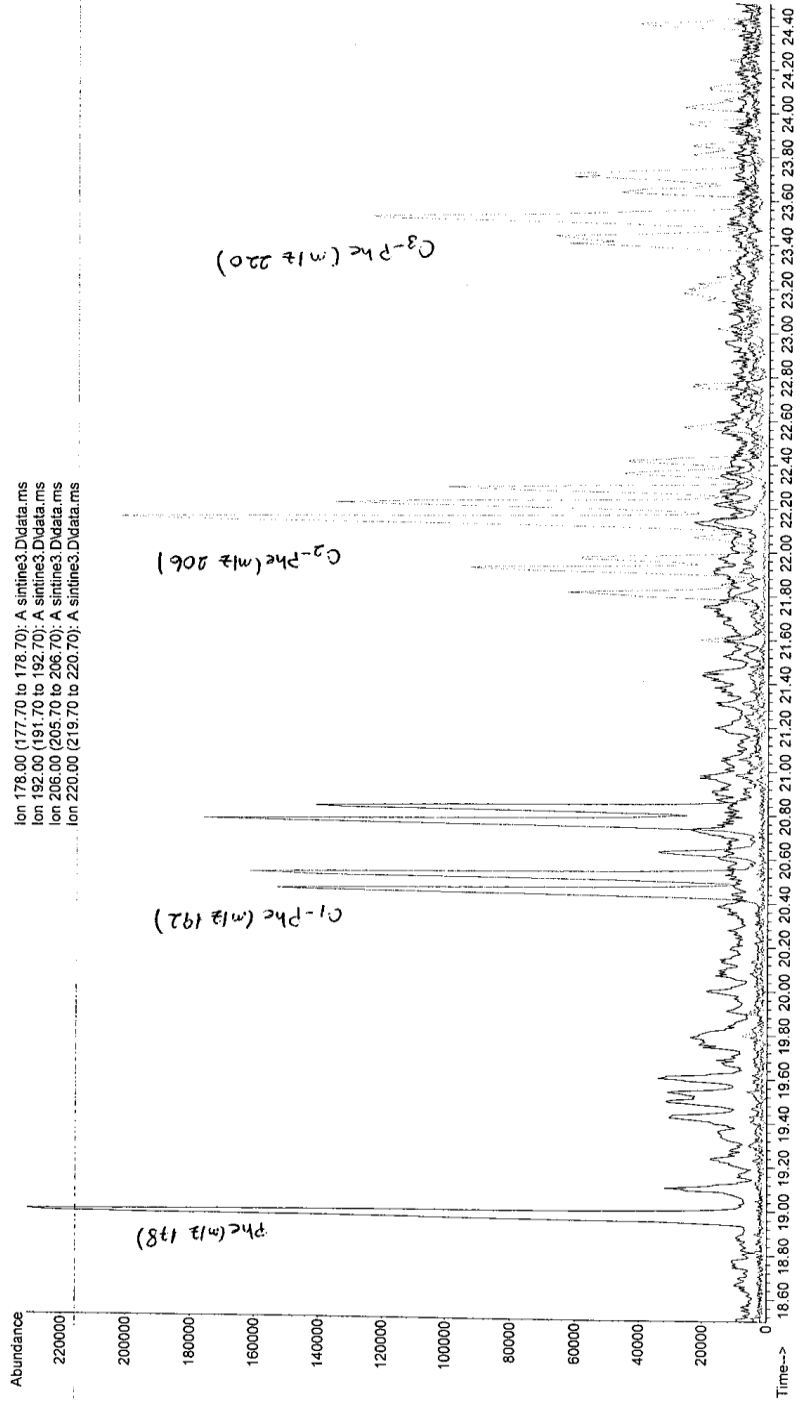
File : C:\msdchem\1\DATA\numune005 -SON-28subat2012\A sintine3.D
 Operator : meryem-mehtap
 Acquired : 28 Feb 2012 20:03 using AcqMethod PAHIST.M
 Instrument : Agilent GCMSD
 Sample Name: A sintine3
 Misc Info :
 Vial Number: 13



2'İNNET NETE isimli gemiden alınan numuneye ait parmak izi kromatogramı (sintine tankı) C.

Ek 28. 005A no'lu geminin sintine tankından alınan numunenin parmak izi kromatogramı

File : C:\msdchem\1\DATA\numune005 -SON-28subat2012\A sintine3.D
 Operator : meryem-mehtap
 Acquired : 28 Feb 2012 20:03
 Instrument : Agilent GCMSD
 Sample Name : A sintine3
 Misc Info :
 Vial Number: 13

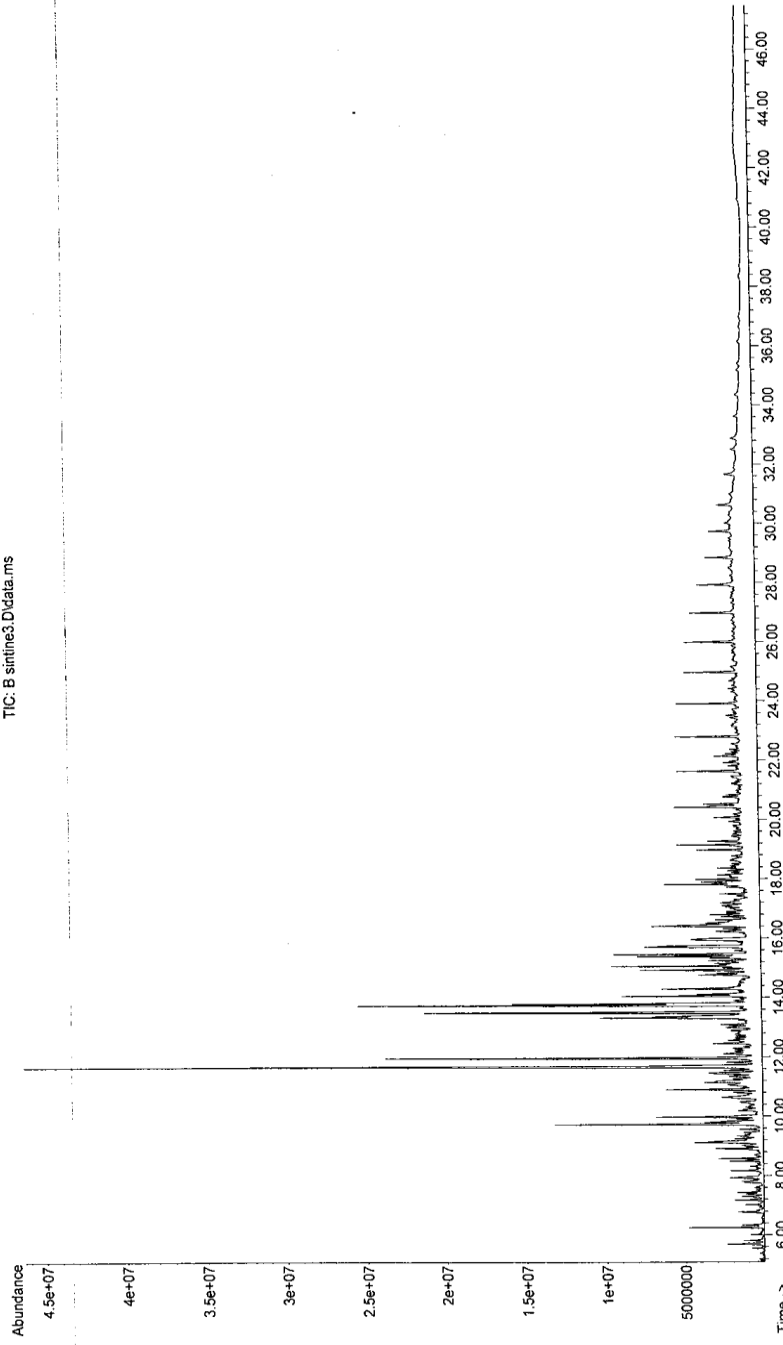


İNNET METE ismi benider alınan numuneye ait parmak izi kromatogramı. (sintine tankı) C.

Ek 29. 005A no'lu geminin sintine tankından alınan numunenin parmak izi kromotogramı

File : C:\msdchem\1\DATA\numune005 -SON-28subat2012\B sintine3.D
Operator : meryem-mehtap
Acquired : 28 Feb 2012 22:06 using AcqMethod PAHIST.M
Instrument : Agilent GCMSD
Sample Name: B sintine3
Misc Info :
Vial Number: 14

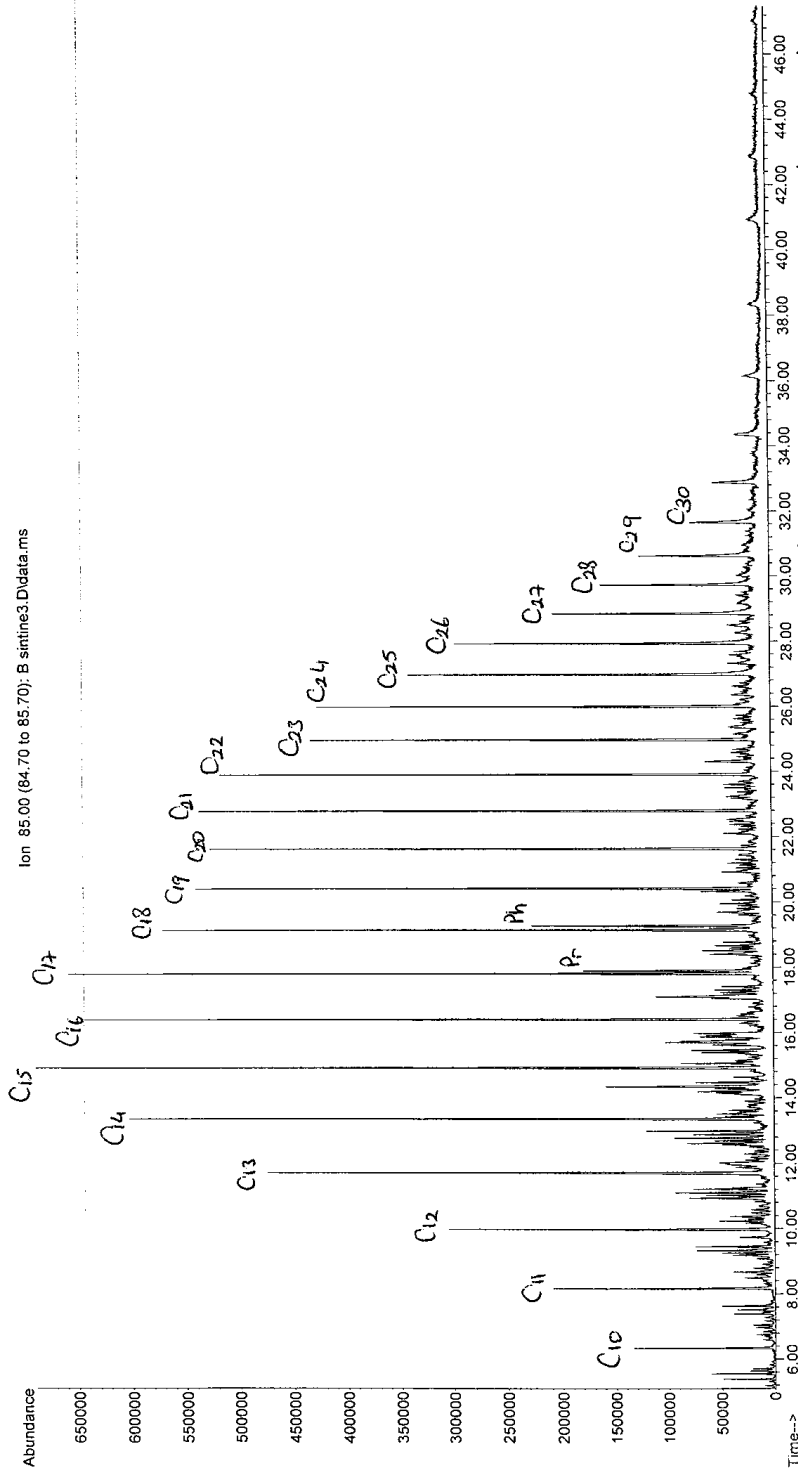
TIC: B sintine3.D\data.ms



AYHAN BAYRAKTAR ismi gemi numunesine ait total GC/MS kromatogramı.

Ek 30 005B no'lu gemi sintinesinden alınan numunesinin ait total GC/MS kromatogramı

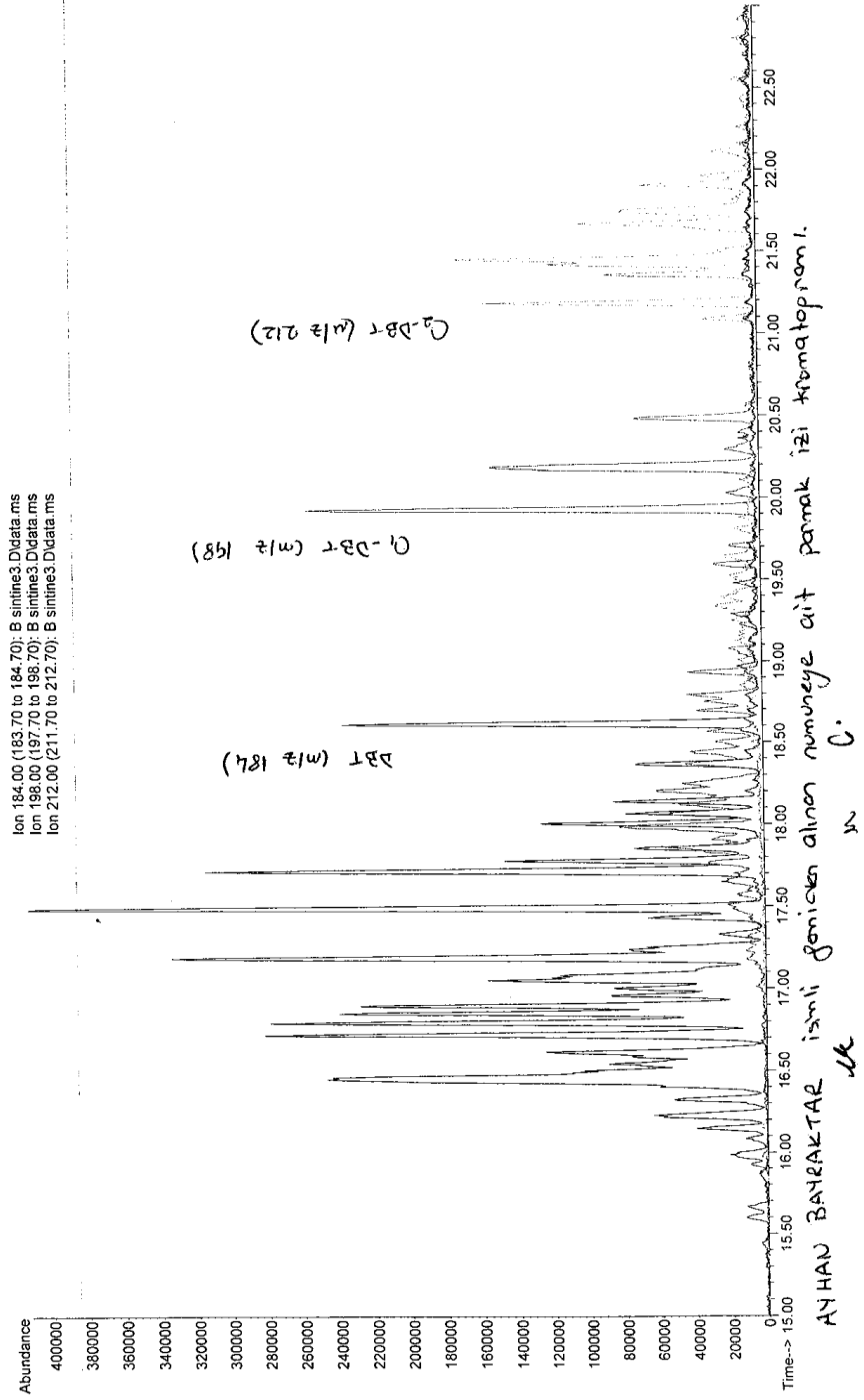
File : C:\msdchem\1\DATA\numune005 -SON-28subat2012\B sintine3.D
 Operator : meryem-mehtap
 Acquired : 28 Feb 2012 22:06 using AcqMethod PAHIST.M
 Instrument : Agilent GCMSD
 Sample Name : B sintine3
 Misc Info :
 Vial Number : 14



AYHAN BAYRAKTAR isimli gemiden alınan numuneğe ait alifatik hidrokarbon dizilişini gösteren GC/MS kromatogramı. *Ek*

Ek 31: 005B no'lu gemi sintinesinden alınan numunesinin ait alifatik hidrokarbon dizilişini gösteren GC/MS kromatogramı

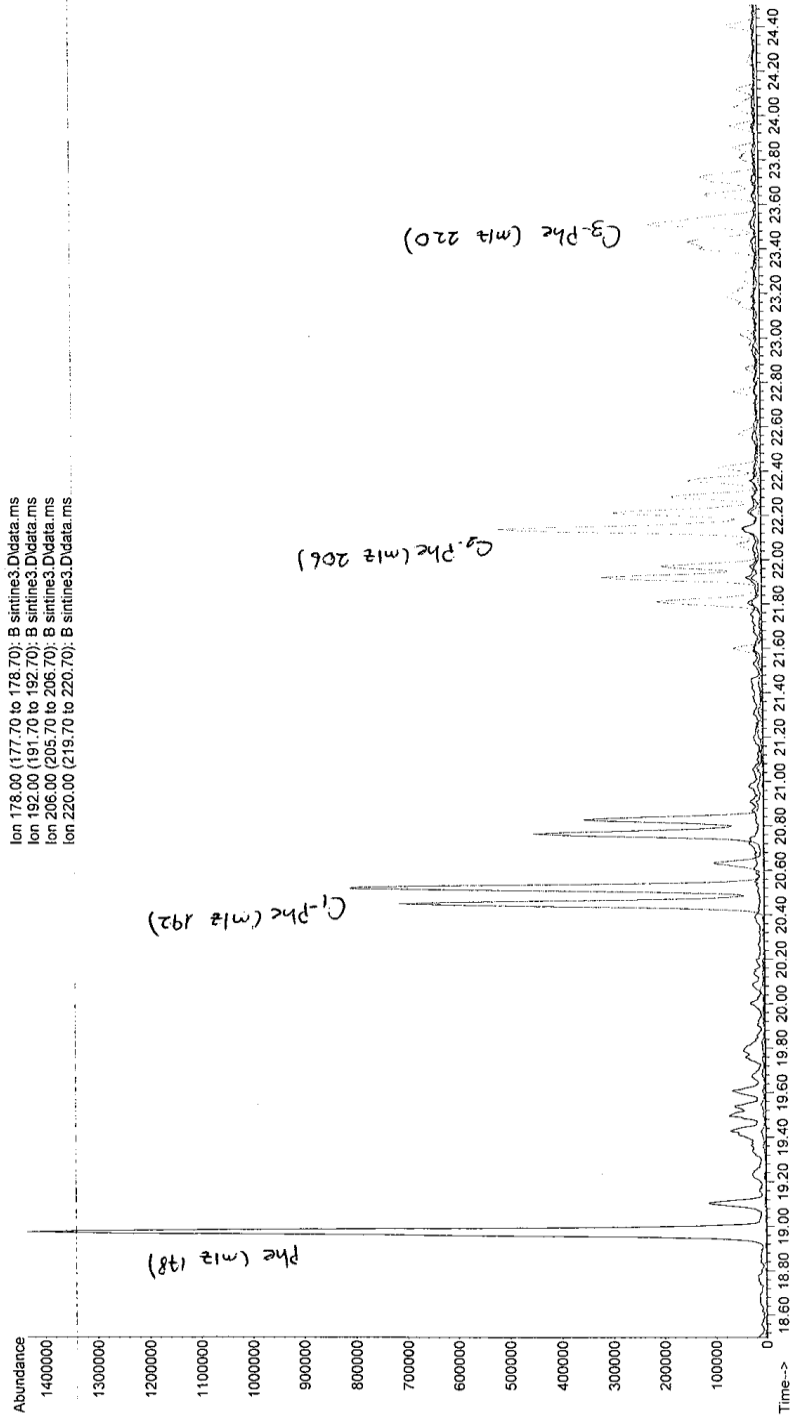
File : C:\msdchem\1\DATA\numune005 -SON-28subat2012\B sintine3.D
 Operator : meryem-nehtap 22:06 using AcqMethod PAHIST.M
 Acquired : 28 Feb 2012
 Instrument : Agilent GCMSD
 Sample Name : B sintine3
 Misc Info :
 Vial Number: 14



Ek 32.005B no'lu geminin sintinesinden alınan numunenin parmak izi kromatogramı,

File : C:\msdchem\1\DATA\numune005 -SON-28subat2012\B sintine3.D
 Operator : meryem-mehtap
 Acquired : 28 Feb 2012 22:06 using AcqMethod PAHIST.M
 Instrument : Agilent GCMSD
 Sample Name : B sintine3
 Misc Info :
 Vial Number : 14

Ion 178.00 (177.70 to 178.70): B sintine3.D\data.ms
 Ion 192.00 (191.70 to 192.70): B sintine3.D\data.ms
 Ion 206.00 (205.70 to 206.70): B sintine3.D\data.ms
 Ion 220.00 (219.70 to 220.70): B sintine3.D\data.ms

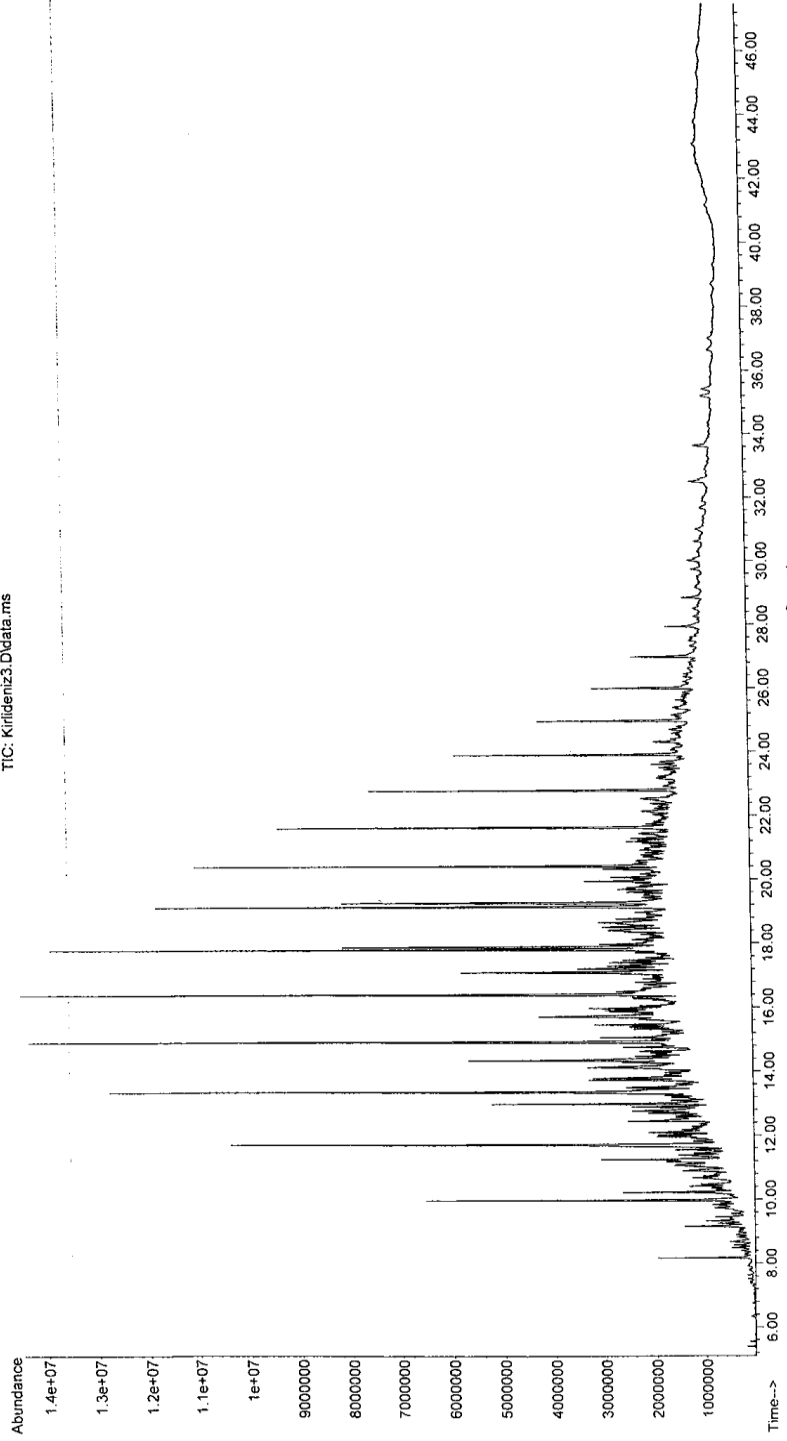


AYHAN BAYRAK TAR isimi geminin alinan numune ait parmak izi kromatogramı.

Ek 33. 005B no'lu geminin sintinesinden alınan numunenin parmak izi kromotogramı,

File : C:\msdchem\1\DATA\numune005 -SON-28subat2012\Kirlideniz3.D
Operator : meryem-mentap
Acquired : 28 Feb 2012 15:49 using AcqMethod PAHIST.M
Instrument : Agilent GCMSD
Sample Name : Kirlideniz3
Misc Info :
Vial Number: 11

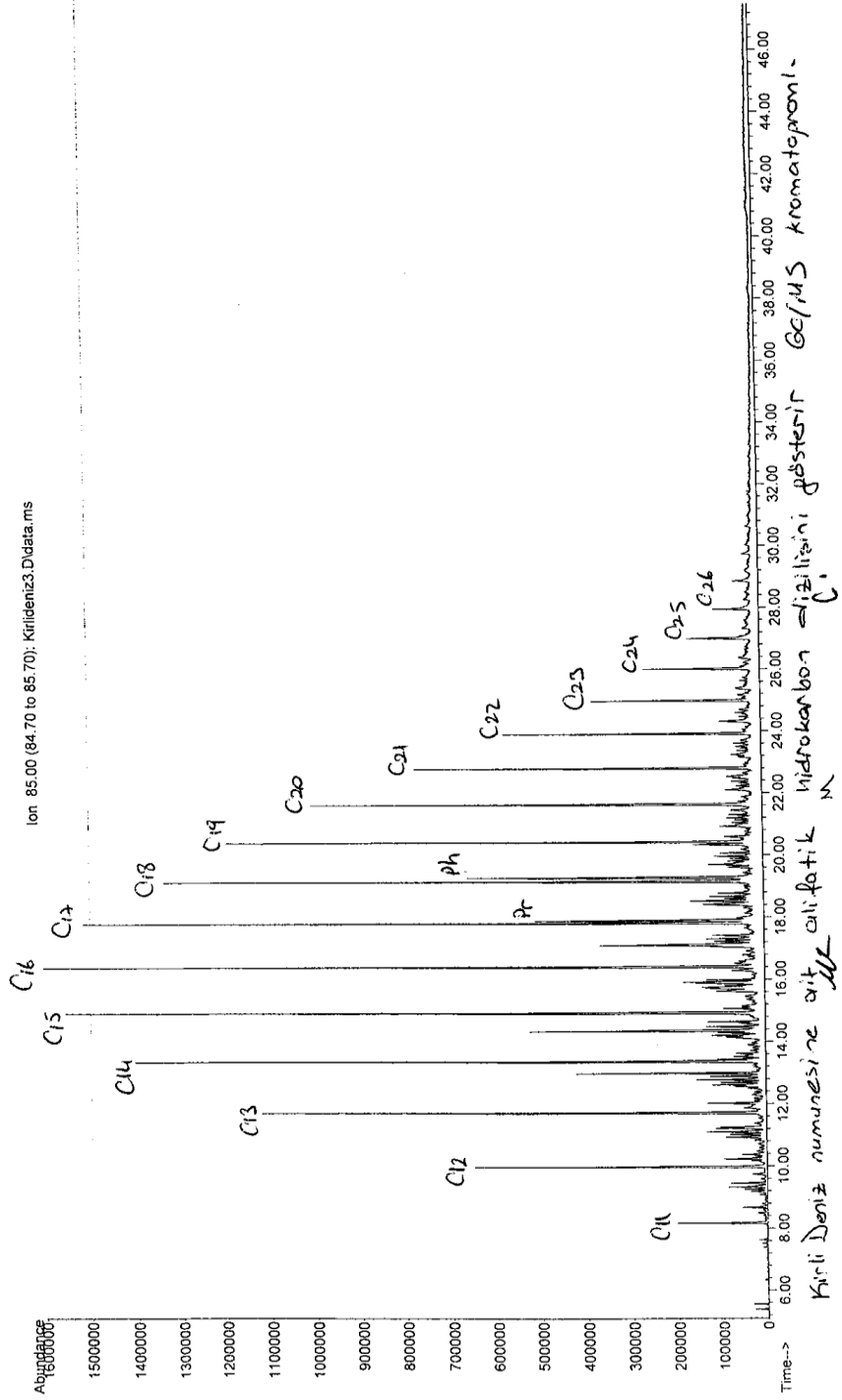
TIC: Kirlideniz3.D\data.ms



Kirli Deniz numunesine ait total GC/MS kromatogramı.

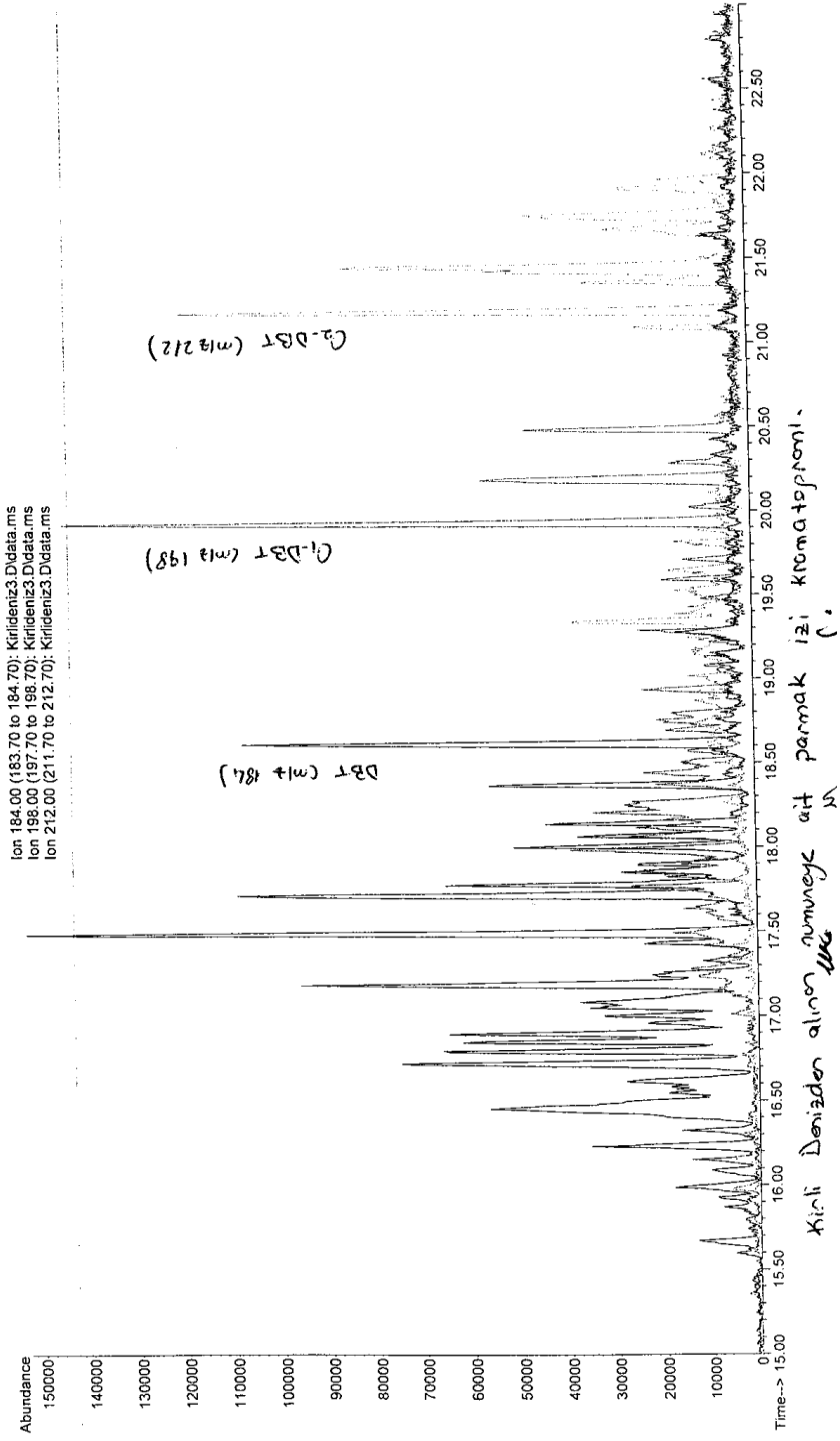
Ek 34. 005B no'lu gemi çevresinden alınan numuneye ait total GC/MS kromatogramı

File : C:\msdchem\1\DATA\numune005 -SON-28subat2012\Kirlideniz3.D
 Operator : meryem-mehtap
 Acquired : 28 Feb 2012 15:49 using AcqMethod PAHIST.M
 Instrument : Agilent GCMSD
 Sample Name : Kirlideniz3
 Misc Info :
 Vial Number: 11



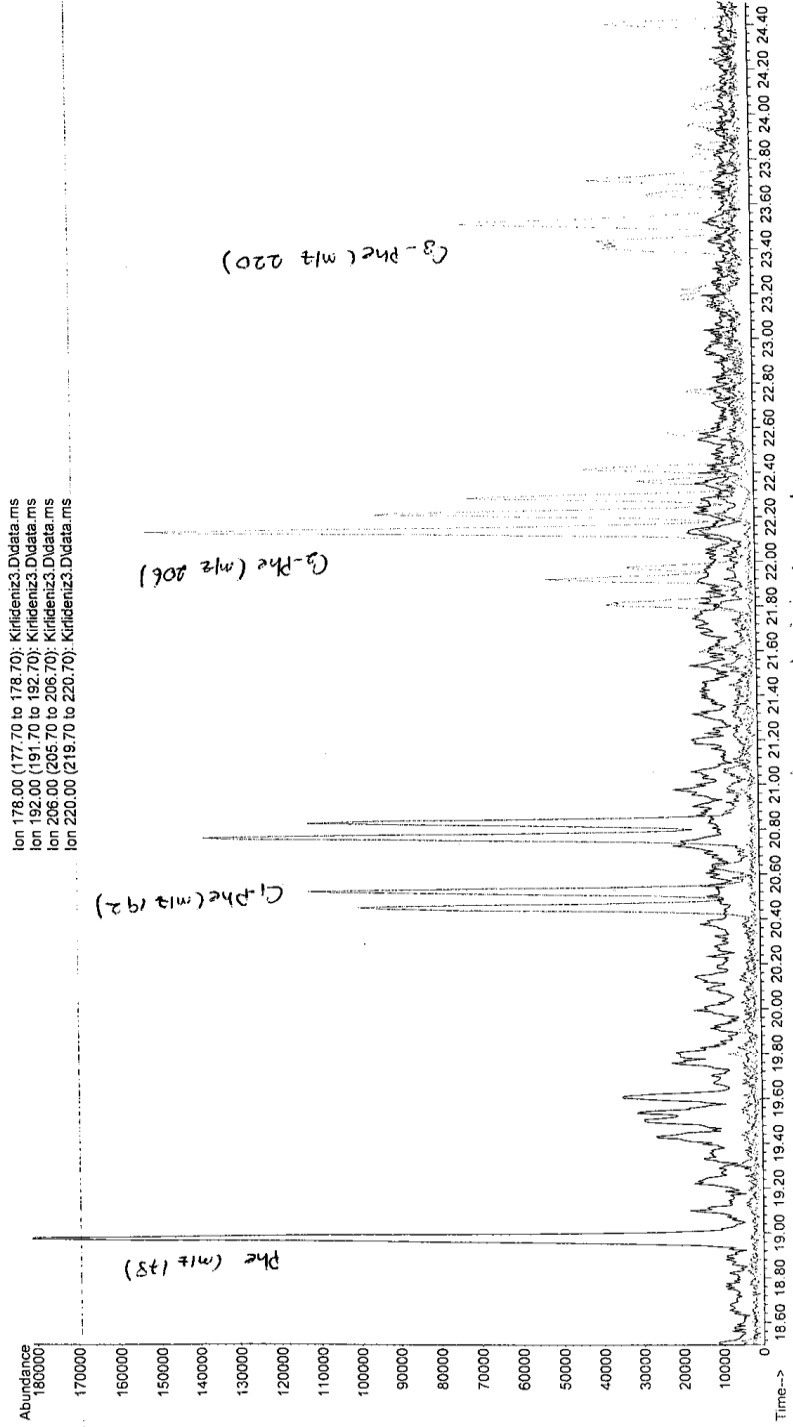
Ek 35. 005B no'lu gemi çevresinden alınan numuneye ait alifatik hidrokarbon dizilişini gösteren GC/MS kromatogramı,

File : C:\msdchem\1\DATA\munune005 -SON-28subat2012\Kirlideniz3.D
Operator : meryem-mehtap
Acquired : 28 Feb 2012 15:49 using AcqMethod PAHIST.M
Instrument : Agilent GCMSD
Sample Name: Kirlideniz3
Misc Info :
Vial Number: 11



Ek 36. 005B no'lu geminin çevresinden alınan numunenin parmak izi kromatogramı

File : C:\msdchem\1\DATA\numune005 -SON-28subat2012\Kirlideniz3.D
 Operator : meryem-mehtap
 Acquired : 28 Feb 2012 15:49 using AcqMethod PAHIST.M
 Instrument : Agilent GCMSD
 Sample Name : Kirlideniz3
 Misc Info :
 Vial Number: 11



Kirli Denizden alınan numuneje ait parmak izi kromatogramı

Ek 37. 005B no'lu geminin çevresinden alınan numunenin parmak izi kromotogramı

ÖZGEÇMİŞ

Mehtap GÜNDOĞDU 1979 yılında Rize Çamlıhemşim ilçesinde doğdu. İlkokul Eskişehir orta ve lise eğitimini İstanbul’da tamamladı. 2005 yılında Fırat üniversitesi çevre mühendisliği eğitimini, 2010 yılında Fırat üniversitesi fen bilimleri enstitüsü çevre bilimleri anabilim dalında yüksek lisans eğitimini tamamladı. İş hayatında ise, İstanbul Büyükşehir Belediyesinde Çevre Koruma Müdürlüğüne bağlı Çevre ve Yakıt Analiz Laboratuvarında teknik mühendis olarak görevini yürütmektedir.