



TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY

**KARADENİZ'DE PARTİKÜL
ORGANİK MADDENİN
KAYNAĞI VE KOMPOZİSYONU**

2004-185

PROJE NO: YDABAG 101Y020

Yer Deniz ve Atmosfer Bilimleri Araştırma Grubu

Earth Marine and Atmospheric Sciences
Researches Grant Group

**KARADENİZ'DE PARTİKÜL
ORGANİK MADDENİN
KAYNAĞI VE KOMPOZİSYONU**

2004-185

PROJE NO: YDABAG 101Y020

PROF. DR. AYŞEN YILMAZ
PROF. DR. SÜLEYMAN TUĞRUL
DR. YEŞİM ÇOBAN YILDIZ

ARALIK 2003
ERDEMLİ-MERSİN

(B)

1-27

ODTÜ Deniz Bilimleri
Enst. Mersin

ÖNSÖZ

TÜBİTAK, Yer, Deniz ve Atmosfer Bilimleri Araştırma Grubunca desteklenen bu Proje'de, Karadeniz'de Partikül Organik Maddenin (POM) su kolonundaki dağılımı, elementel yapısı ve makromoleküler seviyede kimyasal kompozisyonu oksik, suboksik ve anoksik ortamlarda incelenmiştir. Proje önerisi Şubat 2001 döneminde TÜBİTAK'a sunulmuş ve iki yıl süreli olarak kabul edilerek Ağustos 2001'de başlamıştır. Partikül madde örnekleme, R/V Knorr Amerikan gemisiyle 23 Mayıs-11 Haziran 2001 tarihleri arasında Karadeniz'de gerçekleştirilen uluslararası deniz seferinin 1. Ayağında yapılmıştır.

Abstract

Önsöz

I. Yöntem

II. Sonuçlar ve Tartışma

III. Genel Değerlendirme

Kaynaklar

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
Teşekkür	i
Tabloların Listesi	ii
Şekillerin Listesi	iii
Özet	v
Abstract	vi
I. Giriş	1
II. Yöntem	4
III. Sonuçlar ve Tartışma	8
IV. Genel Değerlendirme	27
Kaynaklar	28

TEŞEKKÜR:

Bu Araştırma Programının planlanması ve gerçekleşmesini sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu, Yer, Deniz ve Atmosfer Bilimleri Araştırma Grubuna teşekkürü bir borç biliriz.

Sumulan araştırmaya katkıları bulunan Orta Doğu Teknik Üniversitesi Deniz Bilimleri Enstitüsü'ndeki araştırmacı, teknik personele uyumlu ve özverili çalışmaları nedeniyle teşekkür ederiz. Mayıs-Haziran 2001'de Amerika Birleşik Devletleri Ulusal Bilim Kurumu (NSF OCE 0081118) tarafından desteklenen "Chemo-Denitrifications in Suboxic Environments" başlıklı Projenin deniz saha çalışması R/V Knorr gemisi ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada başta bu seferin başuzmanı olan Prof. James W. Murray'a ve diğer bilimadamları ile teknik personele teşekkür ederiz.

Mayıs-Haziran 2001'de Karadeniz'de yapılan deniz saha çalışması sırasında toplanan Partikül Organik Madde örnekleri makro-moleküler kompozisyonunun belirlenmesi amacıyla İtalya/Bologna Üniversitesi, Çevre Kimyası Bölümü laboratuvarlarına gönderilmiştir. Bu analizlere emeği geçen Dr. Daniele Fabbri ve çalışma arkadaşlarına teşekkür ederiz.

TABLULARIN LİSTESİ

Sayfa

- Tablo 1.** Üç farklı fitoplankton türünün ve Karadeniz’de 5 farklı istasyonun ışıklı yüzey tabakasından örneklenen partikül organik maddede piroliz ürünlerinin dağılımı: Lipid, protein (PROT), karbonhidrat (CBH) ve klorofil (CHL) markerları ortalama bağıl konsantrasyonları pik alanının %’si olarak verilmiştir. Tabloda pirol/indol oranı ve alkene/alkane oranları da verilmektedir. C/N molar oranı, CHN elemet analizörü ile yapılan analiz sonuçları kullanılarak hesaplanmıştır. Tüm değerler ortalama değerlerdir ve varyasyon katsayısı (CV) % olarak verilmiştir. Bu durumda varyasyon katsayısı, deniz örnekleri için bölgesel farklılıklar, fitoplankton kültürleri için türler arasındaki farklılıklar hakkında fikir vermektedir. (Çoban-Yıldız ve diğ., 2003a)12

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Sayfa

- Şekil 1.** Mayıs 2001 döneminde Karadeniz’de R/V Knorr gemisi ile gerçekleştirilen deniz saha çalışmasında örnekleme yapılan istasyonları gösteren harita..... 7
- Şekil 2.** Batı Karadeniz’de merkez siklon istasyonunda (İstasyon 6), (a) $\text{NO}_3\text{-NH}_4$, $\text{DO-H}_2\text{S}$ ve yerinde ölçümü yapılan floresans (FLUOR), ışık geçirgenliği (% LT), sıcaklık (TEMP) ve tuzluluğun (SALINITY) düşey dağılımı. (b) Partikül Organik Karbon ve Azot konsantrasyonu (SPOC, SPON), C/N molar oranı (SPOC/SPON), SPOM’un piroliz ürünleri olarak tanımlanan ve sınıflandırılan karbonhidrat (CBH), lipid, protein ve klorofil (CHL) markerlarının bağlı konsantrasyonlarının (pik alanının toplamdaki %’si olarak) düşey dağılımı (c) Piroliz ürünleri oranlarının düşey dağılımı: lipid/protein, CBH/CHL ve alkene/alkane. Yatay olarak çizilmiş kesikli çizgiler yüzeye göre %1 ve %0.1 ışık derinlikleri ile oksiklin (OXYC, oksijen konsantrasyonunun azaldığı tabaka), nitraklin (NC, nitrat konsantrasyonunun nitrifikasyon ile arttığı tabaka), antiklin (-NC, nitratın denitrifikasyon ile azaldığı tabaka), suboksik-anoksik aratabakası/arakesiti (INT) ve anoksik (AZ) tabakayı göstermektedir. Bu bölgede nitraklin ve oksiklin beklenenin aksine farklı derinliklerde oluşmuştur (Çoban-Yıldız ve diğ., 2003a)..... 9
- Şekil 3.** Batı Karadeniz’de İstanbul Boğazı açığında kıyı yamacında yer alan istasyonda (İstasyon 3), (a) $\text{NO}_3\text{-NH}_4$, $\text{DO-H}_2\text{S}$ ve yerinde ölçümü yapılan floresans (FLUOR), ışık geçirgenliği (% LT), sıcaklık (TEMP) ve tuzluluğun (SALINITY) düşey dağılımı, (b) Partikül Organik Karbon ve Azot konsantrasyonu (SPOC, SPON), C/N molar oranı (SPOC/SPON), SPOM’un piroliz ürünleri olarak tanımlanan ve sınıflandırılan karbonhidrat (CBH), lipid, protein ve klorofil (CHL) markerlarının bağlı konsantrasyonlarının (pik alanının toplamdaki %’si olarak) düşey dağılımı, (c) Piroliz ürünleri oranlarının düşey dağılımı: lipid/protein, CBH/CHL ve alkene/alkane. Yatay olarak çizilmiş kesikli çizgiler yüzeye göre %1 ve %0.1 ışık derinlikleri ile oksiklin (OXYC, oksijen konsantrasyonunun azaldığı tabaka), nitraklin (NC, nitrat konsantrasyonunun nitrifikasyon ile arttığı tabaka), antiklin (-NC, nitratın denitrifikasyon ile azaldığı tabaka), suboksik-anoksik aratabakası/arakesiti (INT) ve anoksik (AZ) tabakayı göstermektedir. Bu bölgede (İstasyon 3) 211m derinliğe kadar H_2S gözlenmemiş ve bu derinliğin altında da ölçüm yapılmamıştır. Bu nedenle suboksik-anoksik aratabakasının derinliği SPOM parametrelerinin yardımı ile belirlenmiştir (Çoban-Yıldız ve diğ., 2003a)..... 10
- Şekil 4.** İstasyon 3’ün farklı derinliklerinden örneklenen partikül madde ile laboratuvarında kültürü hazırlanan fitoplankton (*P. micans*) örneğine ait Kütle Spektrometresi (MS) pirogramları A: alkene; L: levoglukosan; F: yağ asiti; CHL: fitadien (Çoban-Yıldız ve diğ., 2003a)..... 16

Şekil 5. NO₃'ün (○), % ışık geçirgenliğinin (w/o sembolü, kesikli çizgi) ve pirol/indol oranının (◆) Mayıs 2001 döneminde Karadeniz'in farklı bölgelerinde düşey dağılımı. Ok pirol/indol oranının pik değerini göstermektedir (Çoban-Yıldız ve diğ., 2003a).....24

Şekil 6. Pirol/indol oranının (◇) ve partikül haldeki manganezin (P-Mn; ● sembol ile ve kesikli çizgi ile gösterilen) Sakarya Kanyonu açığında yer alan 11 Nolu istasyonda ve 6 Nolu merkez siklon istasyonunda düşey dağılımları. Partikül manganez bulguları Knorr-2001 seferinin web sayfasından alınmıştır (www.ocean.washington.edu/cruises/Knorr2001; Prof. J.W. Murray) (Çoban-Yıldız ve diğ., 2003a).....24

Şekil 7. Çözünmüş Oksijen/DO (●) ve Hidrojen Sülfür/H₂S (○) konsantrasyonlarının, piroliz ürünü olarak gözlenen elementel haldeki sülfürün, S₈ (S, düz çizgi ile gösterilen) ve organik sülfürün (S, kesikli çizgi ile gösterilen ve İstasyon 3'te 250-300m'lerde gözlenen) bağıl konsantrasyonları (% pik alanı olarak) ile yerinde ölçümü yapılan ışık geçirgenliğinin (kesikli çizgi) Karadeniz'in farklı bölgelerinde düşey dağılımı. 3 Nolu istasyonda H₂S bulgusu örneklemenin belli derinliğin altında yapılmamış olması nedeniyle bulunmamaktadır (Çoban-Yıldız ve diğ., 2003a).....26

ÖZET: ABSTRACT

Bu çalışmada, Karadeniz'de su kolonunda askıda bulunan partikül organik maddenin (SPOM) kimyasal kompozisyonu, piroliz gaz kromatografi-kütle spektrometresi tekniği (Py- GC/MS) kullanılarak belirlenmeye çalışılmış ve elde edilen sonuçlar, su kolonunun fiziksel ve kimyasal özellikleri ile birlikte değerlendirilerek tartışılmıştır. Laboratuvar koşullarında büyütülen ve Karadeniz'de yaşayan türlere ait fitoplankton kültürleri de aynı teknikle analiz edilmiş ve elde edilen sonuçlar ve bilgiler, su kolonunun ışıklı yüzey tabakasında üretilen ve süspanse halde bulunan partikül organik madde için referans olarak kullanılmıştır. Bu teknik, partikül organik maddede bulunan farklı kimyasal bileşenlerin katkıları konusunda önemli sonuçlar elde edilebilmesini sağlamaktadır. SPOM'un kimyasal kompozisyonunun su kolonu boyunca değişimler göstermesi, su kolonunun farklı tabakalarında farklı mekanizmaların yürüdüğünü göstermektedir. Fitoplankton kültürlerinde ve Karadeniz'in ışıklı yüzey tabakasından örneklenen süspanse haldeki partikül organik maddede protein, lipid karbonhidrat ve klorofil markerları olarak aynı piroliz ürünleri gözlemiştir. Ancak, lipidlerin ve karbonhidratların Karadeniz SPOM'una katkıların fitoplanktondaki aynı bileşenlerin yaptığı katkıya oranla daha fazla olduğu belirlenmiştir. Su kolonu boyunca lipid/protein oranındaki değişimler, partikül organik maddedeki C/N oranını belirleyici rol oynamaktadır. Oksiklin tabakasının alt sınırından itibaren SPOM'daki protein bileşeninin bağıl konsantrasyonu artarken, lipid bağıl konsantrasyonu azalma eğilimi göstermiştir. Pirol/indol oranı ile ifade edilen protein kompozisyonundaki değişiklikler daha çok suboksik-anoksik geçiş tabakasında gözlenmiştir. Anoksik tabakanın üst sınırında partikül organik maddenin kompozisyonunda elementel sülfüre rastlamış ve S₈'in bağıl konsantrasyonu yatay ve Akdeniz kaynaklı, bol oksijenli su taşınımlarıyla bağlantılı olarak artmıştır. Sülfür içeren ve polisulfitlerin (örneğin 1,2-ditiol-3 tionlar) de yer aldığı organik bileşikler de (örneğin tiofenler), sülfürizasyon mekanizmalarının etkin olduğu derinliklerde gözlenebilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Süspanse haldeki partikül organik madde (SPOM), fitoplankton, moleküler yapı, sülfür, piroliz gaz kromatografi-kütle spektrometresi, Karadeniz

ABSTRACT:

Chemical composition of suspended particulate organic matter suspended (SPOM) in the Black Sea water column was characterized by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (Py-GC-MS) and discussed regarding hydrochemical properties of the water column. Phytoplankton cultures grown in the laboratory were also analyzed to gain reference information for the euphotic zone SPOM. The technique provides important information on the relative importance of different compounds in a bulk of sample. Composition of SPOM in the Black Sea displays important vertical variations depending on distinct biochemical processes in the water column. Similar pyrolysis markers indicative for proteins, lipids, carbohydrates and chlorophylls, were obtained from SPOM in the euphotic zone of the Black Sea and phytoplankton cultures. Nevertheless, relative contribution of lipids and carbohydrates to the Black Sea SPOM was higher than those in the phytoplankton cultures. Through the water column, lipid to protein ratio seems to determine the C/N ratio of SPOM. Below the oxycline, relative contribution of proteins to SPOM pool increased while the lipid content of SPOM decreased. Protein composition as expressed by pyrrole/indole ratio changed remarkably at suboxic/anoxic transition zone. Elemental sulphur was observed in particulates suspended at the upper anoxic zone, and the relative intensity of S₈ peak was regionally variable in agreement with the lateral flux of O₂. Sulphur-containing organic compounds (e.g. thiophenes), including organic polysulphides (e.g. 1,2-dithiole-3-thiones) were detected in some deep samples indicating that sulphurization process of organic matter may be active in the water column.

Keywords: Suspended Particulate Organic Matter (SPOM), phytoplankton, molecular composition, sulphur, Py-GC-MS, Black Sea

I. GİRİŞ

I. 1. Projenin Amacı

Proje'nin amacı, Karadeniz'de partikül organik maddenin (POM) su kolonundaki dağılımını, elementel yapısını ve makromoleküler seviyede kimyasal kompozisyonunu oksik, suboksik ve anoksik ortamlarda incelemektir. Denizlerdeki fitoplankton çoğalması, üretimi, partikül organik maddenin bakteriyel parçalanması, besin tuzları döngüleri, bakteriyel aktiviteler ve fosil yakıtların oluşumu konularında bilimsel yaklaşımlarda bulunabilmek için ortamdaki POM kompozisyonunun belirlenmesi gerekmektedir. Özellikle oksik-anoksik geçiş tabakasında bakterilerin gerek mikrobiyolojik çevrimlerdeki rolünün anlaşılması gerekse organik karbon üretimine yaptıkları katkının belirlenmesi Karadeniz ekosistemi açısından öncelikli araştırma konuları arasında yer almaktadır.

Bu çalışmada öncelikle laboratuvar koşullarında üretilmiş fitoplankton kültürlerinden ve Karadeniz'in ışıklı tabakasından toplanan askıda katı organik maddeden elde edilen lipid, protein, karbonhidrat ve klorofil piroliz izlerinin göreceli dağılımı karşılaştırılmıştır. Böylece, Karadeniz su kolonundan toplanan askıda katı organik maddenin bölgesel ve ışıklı tabakadan anoksik tabakaya kadar olan dikey değişiminin biyojeokimyasal mekanizmalarla ilişkilendirilmesi sağlanmıştır.

I.2. Literatür Özeti

Deniz ortamında, ışıklı üst su kolonunda bağıl olarak yüksek konsantrasyonda gözlenen askıda katı organik maddeyi (SPOM; 200 µm'den küçük partiküller), fitoplanktonlar (katkı payı en fazla olan grup), küçük ölçekli zooplanktonlar, bazı bakteriyel organizmalar, ve bu organizmaların ölü parçacıkları (detritus) oluşturmaktadır (Copin-Montegut ve Copin Montegut, 1983; Parsons *ve diğ.*, 1984; Millero ve Sohn, 1992; Roman *ve diğ.*, 1995). SPOM'un bir kısmı ışıklı tabakada, çökmeye başlayan diğer kısmı ise bu tabakanın altında parçalanır. Parçalanma sırasında su fazına geçen besin tuzları tekrar fitoplanktonlarca fotosentetik üretimde kullanılır. SPOM'un parçalanmaya dayanıklı olan küçük bir kısmı ise deniz tabanına çöker ve sedimanda fosil yakıtları oluşturmak üzere uzun süreli değişimlere

(diagenesis ve catagenesis) uğrar. Karadeniz’de üst su kolonunda oksijenli ortam bakterilerince gerçekleştirilen organik parçalanma, bu tabakanın altında ve oksijenin olmadığı ortamlarda oksijensiz ortam bakterilerince gerçekleştirilir. Parçalanmada nitrat ve sülfat iyonları oksitleyici olarak kullanılmaktadır (Sorokin, 1983). Redoks potansiyelinin aniden değiştiği oksijence fakir ara geçiş (sub-oksik) tabakasında demir ve mangan kimyasal döngülerinin de parçalanmada rol oynadığı bilinmektedir (Shaffer, 1986; Tebo, 1991; Lewis ve Landing, 1991; Rozanov, 1996; Karl ve Knauer, 1991; Bird ve Karl, 1991). Karadeniz’in binlerce yıldır biyolojik yaşamın olmadığı oksijensiz dip basene sahip olmasına, iki tabakalı (az tuzlu üst tabaka ile Akdeniz kaynaklı tuzlu alt tabaka) yapısı ve üst su kolonundaki yoğun organik yük (denizde üretim ve yoğun karasal kaynaklı girdi) neden olmaktadır. Son çeyrek yüzyılda karasal kirletici madde girişindeki artış, partikül organik madde dengelerini zorlamış ve özellikle su kolonunda çökerken süregelen bakteriyel parçalanmalar oksik-anoksik tabakaların alt ve üst sınırlarında değişime neden olmuş, sub-oksik tabakanın kalınlığı artmış, ancak bu tabakanın alt sınırı bu süre içinde aynı yoğunluk düzleminde kalmıştır (Tuğrul ve diğ., 1992; Konovalov ve Murray, 2000).

Karadeniz’de üst tabakada POM döngüsünün yoğun olduğu ve oksijensiz (anoksik) alt tabakaya POM çökmesinin çok az olduğu belirlenmiştir. Ancak, su kolonunda ölçülen çökme hızı düşük POM’un farklı elementel kompozisyonuna (C/N oranı) sahip olması sonucu kaynağının farklı ve sub-oksik tabakadaki bakteri topluluğunun bu değişimde önemli rol oynadığı ileri sürülmüştür (Karl ve Knauer, 1991). Karadeniz’in yukarıda belirtilen özellikleri ve ekosistemin işleyişindeki sorunların çözülmesine yönelik acil önlem gereksinimi, bilim adamlarının Karadeniz üzerindeki çalışmalarını yoğunlaştırmalarına neden olmuştur. Ne var ki, yukarıda önemi belirtilen organik yapı ile ilgili çalışmalar daha çok elemental kompozisyonun belirlenmesi düzeyinde kalmış (Krivenko ve diğ., 1997, Yılmaz ve diğ., 1998, Çoban-Yıldız ve diğ., 2000a), makromoleküler yapıya ilişkin araştırmalar az sayıda çalışmayla ve belli organik yapılarla sınırlanmıştır (Wakeham ve Beier, 1991; Repeta ve Simpson, 1991; Wakeham, 1995). Bunun başlıca nedenlerinden biri, organik maddenin analizi için gereken miktarda/özelliğe örnek toplanamaması ve molekül yapılarını tanımlamaya yönelik analizlerin zorluğudur. Oysa organik maddenin yapısının tanımlanması, özellikle Karadeniz gibi farklı mekanizmaların ön plana çıktığı değişik tabakalara sahip bir denizde, sistemi tanımak ve anlamak bakımından çok yararlıdır.

Piroliz Gaz Kromatografi/Kütle Spektroskopi (Py-GC/MS) ölçüm tekniği, deniz ortamındaki POM'un analiz zorluğunu göreceli olarak ortadan kaldıran bir yöntem olarak başarıyla uygulanmaktadır (Saliot *ve diğ.*, 1984; Sicre *ve diğ.*, 1994; Peulve *ve diğ.*, 1996). Bu çalışmalardan bir kısmı sediment trap ile toplanan, çökme hızı yüksek parçacıklar üzerine yoğunlaşmıştır. Örneğin Peulve *ve diğ.* (1996) Kuzeybatı Akdeniz'de sediment trap ile toplanan POM'un makromoleküler seviyedeki karakterizasyonu için Py-GC/MS yöntemini kullanmış, hızlı çöken parçacıkların yapısı, kaynağı ve su kolonuna etkisi ile ilgili önemli bulgular elde etmişlerdir. Çöken organik yapının genel olarak fotosentetik kaynaklı olduğu ve organik yapıların çökerken fazla bozunmaya uğramadığı görülmüştür. Bununla birlikte, proteinler, klorofil ve esterlerinin 200 metrenin altında bozunmaya uğradığı, fenoller, indoller, alifatik ve aromatik hidrokarbonların fazla değişime uğramadan bentik tabakaya ulaştığı gözlemlenmiştir. Organik maddedeki C:N oranını baz alan ya da özütleme yöntemlerini kullanan çalışmalarda varılan, azot içeren bileşiklerin çok çabuk bozunmaya uğradığı genel kanısının tersine (Cauwet, 1981), Peulve *ve diğ.* (1996), derin sularda (1000-2000 m sediment traplerde örneklerinde) görülen azot içeren bileşiklerin önemine işaret etmiştir. Peulve *ve diğ.* (1996), Japan Trench'de hızlı çöken organik maddeyi Py-GC/MS ile çalışan Ishivatari *ve diğ.* (1993)'ün tersine, indol, fenol gibi azot içeren bileşiklerin, fotosentetik kaynaklı olmakla birlikte, proteinden türemediğini savunmaktadırlar. Sonuç olarak, Peulve *ve diğ.* (1996), fitoplankton tarafından sentezlenen biomakromoleküllerin bir bölümünün bozunmaya dirençli olması ya da hızlı çökmesi sonucu yapısının korunmasının, çöken ve tabanda biriken organik maddenin miktar ve yapısını belirleyen ana etken olduğunu belirtmişlerdir. Klap *ve diğ.*, (1996) ise, aynı yöntemi güneybatı Hollanda'daki tuzlu bataklık ile bağlı olduğu haliç arasındaki gel-git yoluyla sağlanan partikül organik madde değiş tokuşunu ve bu bölgelerin POM kompozisyonunu değiştirip değiştirmediğini araştırmak için kullanmışlardır. Araştırmalarının sonucunda, tuzlu bataklığın organik madde kompozisyonunda, organizmalara bağlı olarak çok belirgin mevsimsel değişim gözlemlemişlerdir. Yazarlar, POM değiş tokuşu açısından yılın büyük bölümünde tuzlu bataklığın alıcı ortam, su sisteminin ise verici ortam olduğunu göstermişlerdir. Saliot *ve diğ.*, 1984, ise piroliz yönteminin denizlerdeki "askıda" POM'un yapısını araştırmak için yararlı bir araç olduğunu belirtmektedirler. Batı Akdeniz'in çeşitli bölgelerinden toplanan örnekler üzerinde yapılan bu çalışmanın sonucunda bölge ve derinliğe bağlı olarak POM'un yapısında belirgin farklılıklar gözlemlenmiştir. Örneğin planktonun yoğun olduğu yüzey-altı örnekleri protein açısından zenginken yüzeydeki mikro-tabakadan alınan örneklerin lipid açısından zengin oldukları,

nehir ağızlarında ise yüksek miktarda karbonhidrat bulunduğu belirtilmiştir. Sicre ve diğ. (1994), ise, Rhone Delta'sındaki bentik nepheloid tabakanının oluşum mekanizmasını açıklamak için, nehirden denize taşınan askıda partikül organik maddenin yapısını belirtilen yöntemle incelemiştir. Sonuç olarak, nepheloid tabaka ile nehirden örneklenen askıda POM yapısı arasında belirgin benzerlikler gözlemlenmiş ve bu tabakanın karbonhidratça zengin nehir suyunun deniz suyuyla karışması ve tuzun etkisiyle çökmesi sebebiyle oluştuğu sonucuna varılmıştır. Bir başka çalışmada (Van Heemst ve diğ., 1996) laboratuvarında yetiştirilen fitoplankton kültürlerinin makromoleküler yapısı daha önceki deniz çalışmalarıyla (Peulve ve diğ., 1996, Sicre ve diğ., 1994) karşılaştırmış, deniz partikül ve çözünmüş organik maddesinde bulunan bozunmaya dirençli yapıların (ör: polifenolik yapılar) fitoplankton kaynaklı olup zaman içinde denizde birikmeye uğrayabilecekleri gösterilmiştir. Yakın geçmişte bu yöntem Karadeniz için de başarıyla uygulanmıştır (Çoban-Yıldız ve diğ., 2000b, Çoban-Yıldız ve diğ., 2000c). POM'un, öncelikli olarak ilgilenilen kısmı, yavaş çöken (askıda), dolayısıyla su kolonu boyunca bir kaç kez döngüye girmesi beklenen, heterotrofik, kemosentetik organizmalar açısından önem taşıyan kısımdır. Bu çalışmalar sonucunda, ışıklı tabakanın hemen altında POM yapısındaki karbonhidrat miktarının protein bileşenine göre daha hızlı düşmesi, klorofil markerlarının (kaynağı belli kimyasal bileşik) göreceli miktarlarının florometrik olarak ölçülen konsantrasyon değerleriyle korelasyon göstermesi, lipid göreceli miktarındaki derinliğe bağlı değişime karşılık kompozisyonunun sabit kalması gibi ilginç sonuçlar elde edilmiştir.

II. YÖNTEM

Örnek içeren yukarıda özetlenen ilk basamağı olan partikül madde örnekleme, R/V Knorr Amerikan gemisiyle 23 Mayıs-11 Haziran 2001 tarihleri arasında Karadeniz'de gerçekleştirilen uluslararası deniz seferinin 1. Ayağında yapılmıştır. R/V Knorr 2001 seferinin 1. Ayağında, POM'un Karadeniz su kolonundaki oluşum ve dönüşüm mekanizmalarının, farklı yöntemler kullanılarak ve bu yöntemlerin bulgularının daha sonra birarada irdelenerek anlaşılmasına yönelik bir çalışma yapılmıştır. SPOM (Suspended Particulate Organic Matter) için su örnekleme nansen şişeleriyle yapılmıştır. Alınan su örneği 200 µm göz açıklığı olan elekten geçirildikten sonra daha önce 500 °C de yakılarak organik maddeden arındırılmış, göz açıklığı 0.7 µm olan GF/F filtrelerle

süzülmüştür. Farklı analizler için gerekli olan organik madde miktarı farklı olduğu için süzülen su hacmi her analiz için gereğine göre belirlenmiştir. Örnekler sefer sırasında -20°C 'de dondurularak, laboratuvara getirildikten sonra ise 50°C 'de kurutulup analiz edilene kadar vakum altında saklanmıştır.

Karadeniz'de de görülen üç fitoplankton türü (*Skeletonema costatum* (diatom), *Prorocentrum micans* (dinoflagellat) ve *Emiliana huxleyi* (kokolitofor)) SPOM'un yapısı ile karşılaştırmak için analiz edilmiştir. Fitoplankton kültürleri laboratuvar koşullarında, F/2 besin ortamında besin sınırlaması olmadan, sabit sıcaklıkta (20°C) ve 12 saat aydınlık ($10-30 \mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$) ve 12 saat karanlık ortamda yetiştirilmiştir. Kültürler, ekspanansiyel büyüme fazındayken GF/F filtrele süzülerek SPOM örnekleri ile aynı koşullarda saklanmış ve analiz edilmiştir.

Proje'nin araştırma konuları arasında yer alan elementel analizler ve Redfield (Redfield ve diğ., 1963) oranları CHN Element Analizörü ile belirlenmiştir. POM kompozisyonu ise Piroliz Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometresi (Py- GC/MS) teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. Bu çalışmada karbonhidrat, protein, lipid, klorofil, ve hidrokarbonların POM'daki bağıl konsantrasyonları birer marker olarak ve ayrı ayrı belirlenmiştir. Bu Proje kapsamında partikül organik maddenin makromoleküler seviyede kimyasal kompozisyonunun belirlenmesi amacıyla planlanan analizler yurtdışında (Bolonya Üniversitesi/İtalya) yapılmıştır. Sonuçlarının interpretasyonu ve yorumlanması çalışmalarında, Proje'de görev alan araştırmacıların birikim ve tecrübelerine paralel olarak, yeni tekniklerin kullanılması ve elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde Bolonya Üniversitesinden uzman kişi ve birimler ile birlikte çalışılmıştır.

Örnek içeren yaklaşık 8 mg lık filtre kuartz örnek tüpüne yerleştirilmiş ve tüpün iki tarafı yün pamuğu ile kapatılmıştır. Daha sonra örnek bu tüpün içinde 700°C sıcaklıkta 10 saniye pirolize tabi tutulmuştur (pyroprobe platinum filament pyrolyser: Chemical Data System, Oxford, USA). Piroliz ürünleri pirolizörün direk bağlı olduğu Varian 3400 gaz kromatografisi ve arkasından Varian Saturn 2000 iyon kapanı (ion trap) kütle spektrometrisine yollanmıştır. Piroliz ürünlerini ayırmak için Supelco MDN-5S 30 m / 0.25 mmlik GC kolonu (poli - 5 % difenil/95 % dimetilsiloksan, 0.25 film kalınlığı) kullanılmıştır. Kolon 50°C 'den (2 dakika) 300°C ye $5^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ hızla ısıtılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmıştır. Kütle spektrumu 70 eV 'luk elektron borbardımanı ile $45 - 500 \text{ m/z}$ aralığında tarama/saniye olarak kaydedilmiştir.

Kültür ve saha örnekleri aynı koşullarda analiz edilmiş ve karşılaştırma için aynı markerlar seçilmiştir. Piroliz ürünlerinin tanımlanması kütle spektrumlarının standard bileşiklerle ve literatür datasıyla karşılaştırılması ile yapılmıştır (ör: Saliot *ve diğ.*, 1984; Fabbri *ve diğ.*, 1996). Bu çalışma için, daha önceki bir çalışmada (Çoban-Yıldız *ve diğ.*, 2000b) kullanılan marker bileşiklerden 29'u kullanılmış ve aşağıdaki şekilde gruplandırılmıştır:

Karbonhidratlar: furaldehid, asetilfuran, furan-2-on, 3-metil-2-hidroksi-siklopentanon.

Proteinler: piridin, pirol, fenol, metilfenol, o-fenol, benzenpropannitrile, indol

Lipitler: C10-C16 n-alkanlar ve n-alk-1-enler

Klorofil: fitadienler

Aromatik hidrokarbonlar: toluen, styrene

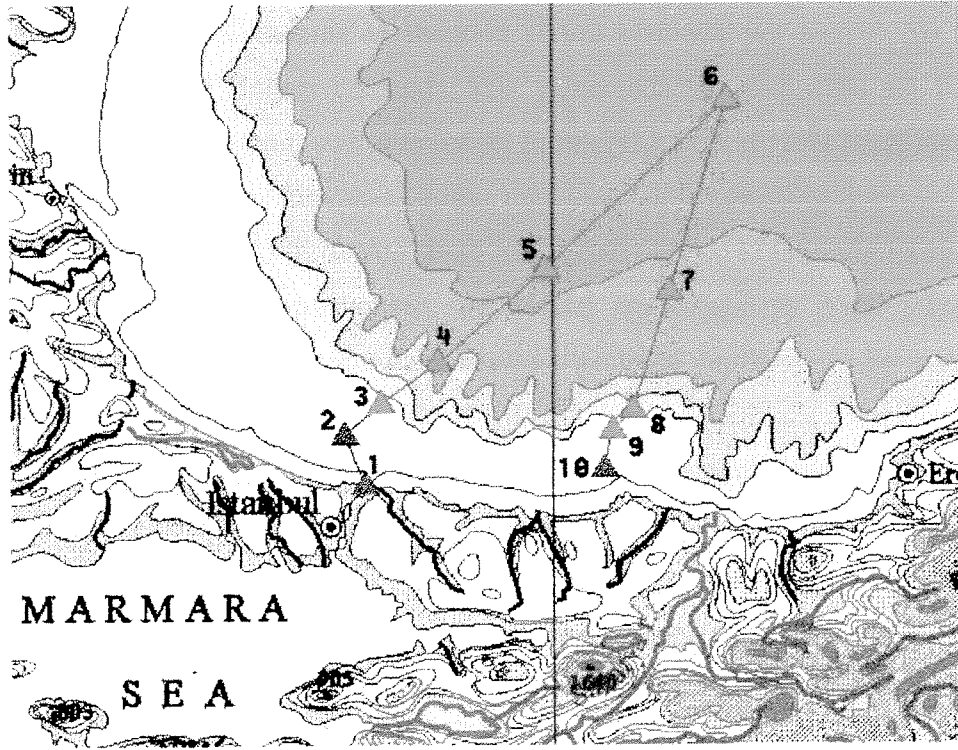
Piroliz ürünlerinin pik alanı kütle spektrumundaki karakteristik iyonun kütle kromatogramları kullanılarak hesaplanmıştır. Bir markerın farklı örneklerdeki göreceli miktarını karşılaştırmak için normalize edilmiş pik alanı (markerın pik alanı / tüm markerların pik alanı x 100) kullanılmıştır (Fabbri *ve diğ.*, 1998; Çoban-Yıldız *ve diğ.*, 2000b,c). Analitik yöntemin tekrarlanabilirliğini görmek için fitoplankton kültür örnekleri 3 kez analiz edilmiştir. Tekrarlanan analizlerden elde edilen normalize edilmiş pik alanlarının yüzde standard sapmaları önceki çalışmalarla tutarlılık göstermektedir (Çoban-Yıldız *ve diğ.*, 2000b). Örneğin, yüzde standart sapmalar *P. centrum*'un pirolizinde lipidler için 8.5 %, proteinler için 6.3%, karbonhidratlar için 12% ve klorofil markerları için 7.1% olarak belirlenmiştir.

Bu çalışmada ayrıca destek parametreleri olarak, fiziksel (sıcaklık, tuzluluk, su yoğunluğu, ışık şiddeti, PAR, ve ışık geçirgenliği), kimyasal ve biyolojik oşinografik parametrelerin (çözünmüş oksijen-hidrojen sülfür, besin tuzları, fitoplankton ve zooplankton, fitoplankton pigment kompozisyonu, birincil üretim ve bağlı kinetik parametreler) ölçümleri diğer guruplar aracılığı ile detaylı olarak yapılmıştır. Deniz suyu örneklerinde, çözünmüş oksijen (ÇO) konsantrasyonu standart Winkler titrasyon yöntemi ile hidrojen sülfür konsantrasyonu ise standart kolorimetrik yöntemle ölçülmüştür. Nitrat (NO₃) ve çözünmüş

amonyak (NH_4), örnekleri- 3+3 kanallı oto-analizör cihazı ile ve klorofil-a standart florometrik yöntemle ölçülmüştür.

Yukarıda belirtilen amaç için R/V Knorr (ABD) araştırma gemisinin 23 Mayıs- 11 Haziran 2001 tarihleri arasında Karadeniz’de gerçekleştirdiği uluslararası seferin 1. Ayağında Şekil 1’deki haritada yerleri belirtilen noktalarda fiziksel, kimyasal ve biyolojik ölçümler için deniz suyu örnekleri toplanmış ve yerinde ölçümler yapılmıştır. Deniz suyu örnekleri yüzeyden sülfürlü tabakaya kadar uzanan su kolonunun farklı derinliklerinden alınmıştır. Bunun için CTD probuna bağlı 10 litre kapasiteli 24 şişe bağlı rozet sistemi kullanılmıştır.

Bu Proje’de görev alan tüm araştırmacılar, R/V Knorr gemisi ile 23 Mayıs-11 Haziran 2001 tarihleri arasında Karadeniz’de yapılan deniz saha çalışmasına bizzat katılmışlardır.



Şekil 1. Mayıs-Haziran 2001 R/V Knorr seferi istasyon haritası, I. Ayak

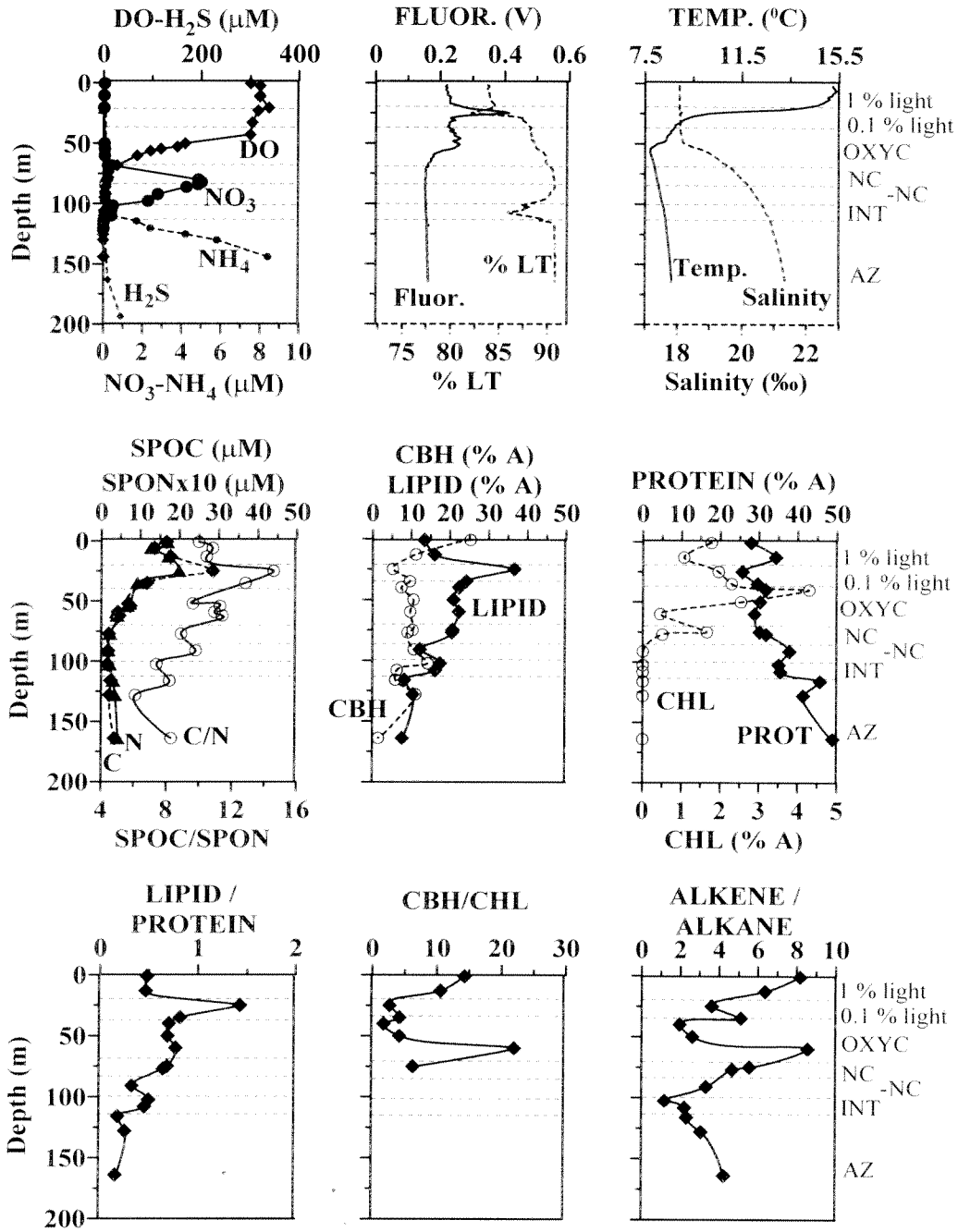
III. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

III. 1. Mayıs 2001 Döneminde Karadeniz’de Su Kolonunun Genel Oşinografik Özellikleri

Mayıs 2001 döneminde Karadeniz’in su kolonunun hidrografik ve kimyasal özellikleri, Çoban-Yıldız *ve diğ.* (2003a,b), Çoban-Yıldız, 2003, Fuğrul *ve diğ.* (2003) ve Yılmaz *ve diğ.* (2003) çalışmalarında detaylı olarak verilmektedir. Ayrıca, bu proje çalışmasına ait bulgular bilimsel makale olarak da sunulmuştur (Çoban-Yıldız *ve diğ.* 2003a) Bu Rapor’da birisi Batı Karadeniz’de merkezi siklon alanında yer alan 6 No’lu açık su istasyonu, diğeri İstanbul Boğazı çıkışında, kıyı yamacında yer alan daha sığ bir istasyon olmak üzere seçilen iki bölgenin su kolonuna ait hidrografik ve kimyasal özellikleri sırasıyla Şekil 2a ve Şekil 3a’da verilmiştir.

Bu şekillerden görüleceği üzere, 20-25 m’lik ışıklı üst su kolonunda inorganik besin tuzları (NO_3^- ve NH_4^+) konsantrasyonları, mevsimsel tabakalaşmaya bağlı yüzeye sınırlı taşınım ve biyolojik olarak kullanımın daha önceki süreçlerde yapılmış olması nedeniyle çok düşük seviyelerde ölçülmüştür. Bu nedenle Mayıs 2001 döneminde örnekleme yapılan istasyonlarda (Bkz. Şekil 1) ışıklı üst tabaka besin tuzu konsantrasyonlarında bölgesel bir farklılık gözlenmemiştir (Çoban Yıldız *ve diğ.* 2003b).

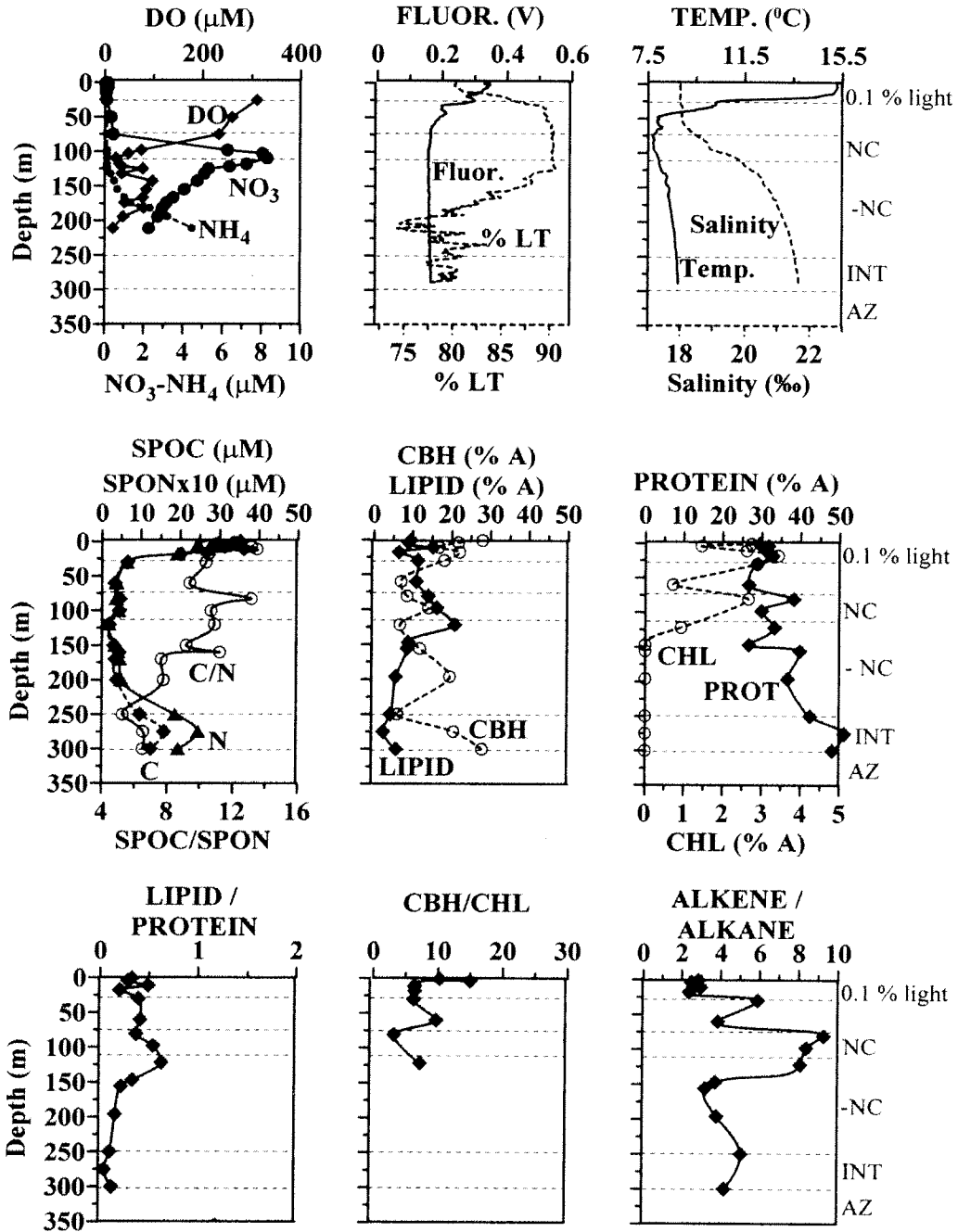
Işık geçirgenliğinin su kolonunda düşey dağılımı incelendiğinde ise birincisi ışıklı yüzey tabakasında, ikincisi ise oksijenli (oksik) ve oksijensiz (anoksik) tabakalar arasındaki geçiş tabakasında yer alan iki minimum gözlenmektedir (Şekil 2a ve Şekil 3a). Işıklı tabakanın tabanından, derine doğru inildikçe ışık geçirgenliği yüzdesi göreceli olarak artmaktadır. Daha önce Kempe *ve diğ.* (1991) tarafından da gözlemlendiği gibi, oksik-anoksik ara tabakasında ışık geçirgenliğindeki minimum kıyıya yakın alanlarda daha yaygın ve belirgin olarak ortaya çıkmaktadır (Şekil 3a). Klorofil kaynaklı floresansın su kolonunda düşey dağılımı ise ışık geçirgenliğinin tersi bir eğilim göstermekte ve floresans en yüksek değerlere ışıklı su kolonunda ulaşmaktadır. Oksik-anoksik ara geçiş tabakasında floresans değerlerinde bir değişim gözlenmemektedir (Şekil 2a ve Şekil 2b).



Şekil 2. Batı Karadeniz'de merkez siklon istasyonunda (İstasyon 6),

- $\text{NO}_3\text{-NH}_4$, $\text{DO-H}_2\text{S}$ ve yerinde ölçümü yapılan floresans (FLUOR), ışık geçirgenliği (% LT), sıcaklık (TEMP) ve tuzluluğun (SALINITY) düşey dağılımı
- Partikül Organik Karbon ve Azot konsantrasyonu (SPOC, SPON), C/N molar oranı (SPOC/SPON), SPOM'un piroliz ürünleri olarak tanımlanan ve sınıflandırılan karbohidrat (CBH), lipid, protein ve klorofil (CHL) markerlarının bağıl konsantrasyonlarının (pik alanının toplamdaki %'si olarak) düşey dağılımı,
- Piroliz ürünleri oranlarının düşey dağılımı: lipid/protein, CBH/CHL ve alkene/alkane,

Yatay olarak çizilmiş kesikli çizgiler yüzeye göre %1 ve %0.1 ışık derinlikleri ile oksiklin (OXYC, oksijen konsantrasyonunun azaldığı tabaka), nitraklin (NC, nitrat konsantrasyonunun nitrifikasyon ile arttığı tabaka), antiklin (-NC, nitratın denitrifikasyon ile azaldığı tabaka), suboksik-anoksik aratabakası/arakesiti (INT) ve anoksik (AZ) tabakayı göstermektedir. Bu bölgede nitraklin ve oksiklin beklenenin aksine farklı derinliklerde oluşmuştur (Çoban-Yıldız ve diğ., 2003a).



Şekil 3. Batı Karadeniz'de İstanbul Boğazı açığında kıyı yamacında yer alan istasyonda (İstasyon 3),

(a) $\text{NO}_3\text{-NH}_4$, DO- H_2S ve yerinde ölçümü yapılan floresans (FLUOR), ışık geçirgenliği (% LT), sıcaklık (TEMP) ve tuzluluğun (Salinity) düşey dağılımı,

(b) Partikül Organik Karbon ve Azot konsantrasyonu (SPOC, SPON), C/N molar oranı (SPOC/SPON), SPOM'un piroliz ürünleri olarak tanımlanan ve sınıflandırılan karbonhidrat (CBH), lipid, protein ve klorofil (CHL) markerlarının bağıl konsantrasyonlarının (pik alanının toplamdaki %'si olarak) düşey dağılımı,

(c) Piroliz ürünleri oranlarının düşey dağılımı: lipid/protein, CBH/CHL ve alkene/alkane,

Yatay olarak çizilmiş kesikli çizgiler yüzeye göre %1 ve %0.1 ışık derinlikleri ile oksiklin (OXYC, oksijen konsantrasyonunun azaldığı tabaka), nitraklin (NC, nitrat konsantrasyonunun nitrifikasyon ile arttığı tabaka), antiklin (-NC, nitratın denitrifikasyon ile azaldığı tabaka), suboksik-anoksik aratabakası/arakesiti (INT) ve anoksik (AZ) tabakayı göstermektedir. Bu bölgede (İstasyon 3) 211m derinliğe kadar H_2S gözlenmemiş ve bu derinliğin altında da ölçüm yapılmamıştır. Bu nedenle suboksik-anoksik aratabakasının derinliği SPOM parametrelerinin yardımı ile belirlenmiştir (Çoban-Yıldız ve diğ., 2003a).

2001 Mayıs döneminde güneybatı Karadeniz'de, ışıklı yüzey tabakasındaki (askıda katı?) Organik Karbon (SPOC) ve Partikül Organik Azot (SPON) konsantrasyonları bölgesel farklılıklar göstermektedir. Bununla beraber örnekleme yapılan tüm bölgelerde SPOC konsantrasyonları, çok düşük klorofil-a konsantrasyonlarına oranla yüksek seviyelerde ölçülmüştür. Bu durum da çok yüksek karbon/klorofil oranlarının elde edilmesine neden olmuştur (Çoban Yıldız ve diğ. 2003b). Karbon ve azot üretimleri (veya kullanım hızları) bu dönemde bağıl olarak düşük olmasına karşın (Mc Carthy ve diğ., 2003; Yılmaz ve diğ., 2003) C/N molar oranı 6.6 olarak verilen Redfield oranından çok daha yüksek olarak hesaplanmıştır (Tablo 1). Yukarıda sözü edilen parametrelere ait sonuçlar bölgede bu dönemde yoğun üretim sonrası koşulların yaşandığını işaret etmektedir. Aynı dönemde yapılan mikroskopik analizler, biyolojik populasyonda dinoflagellat türü fitoplanktonik organizmaların baskın olduğunu göstermekte (Soydemir ve diğ., 2003) ve bu yapı miksotrofik üretimin (ototrofik ve heterotrofik bileşik üretim) ağırlıklı olmasına işaret etmektedir. Bu sonuçlar, yüksek konsantrasyonda SPOM değerlerinin ölçülmesinin aşağıda sıralanan nedenlerle bağlantılı olabileceğini göstermektedir:

- i) Geri dönüşüm ürünü besin tuzlarının kullanımına bağlı fitoplankton büyümesi ve üretimi,
- ii) Ölü organizmaların (detritus) konsantrasyonunun yüksek olması,
- iii) Ototrof ve heterotrof organizmaların üretime katkıları (mixotrophy)
- iv) Herbivor (fitoplankton üzerinden beslenen) organizmaların yoğun fitoplankton üretimi sonrası populasyonlarının artması,
- v) Kuzeybatı kıyılarından ve kıta sahanlığı kaynaklı ve üretimi etkileyebilecek besin tuzlarınca zengin yüzey sularının sisteme girmesi sonucu fitoplankton populasyonunun artması.

Bu dönemde ışıklı tabakada yüksek seviyede partikül organik maddenin olması, bu maddenin çöküp oksiklin tabakasında (çözünmüş oksijeniz derinlikle hızla azaldığı tabaka) bakteriyel parçalanmaya uğraması oksijenin hızla tükenmesine neden olmaktadır (Şekil 2a). Bu durum da nitratın bakteriyel parçalanmada oksijen kaynağı olarak kullanılmasına bağlı

olarak beklenenden daha sığ derinliklerde azalması nedeniyle NO₃ düşey dağılımında anomaliler gözlenmesine neden olmaktadır. Beklenenin tersine böyle koşullarda oksiklin ve nitraklin derinlikleri farklı tabakalarda yer almaktadır (Şekil 2a). Bu yoğunluk ve bağlı mekanizmalar, nitrat maksimumunda bölgelere göre farklılıklar gözlenmesine ve merkez siklon istasyonunda nitrat maksimum konsantrasyonunun kıyı istasyonlarına göre çok düşük seviyede gözlenmesine neden olmaktadır. Denitrifikasyon yoluyla nitraklinin daha derinlere kayması da nitrat maksimumunda düşük konsantrasyon gözlenmesinde etkin rol oynamaktadır. Oksik-anoksik geçiş tabakasının (suboksik tabaka) üst sınırında yıllar boyunca gerçekleşen değişikliklerin yüzeyden çöken partikül organik maddenin değişimi ile yakından bağlı olduğu daha önce de gösterilmiştir (Konovalov ve Murray, 2001), ancak bu tür mevsimsel bazdaki değişimler besin tuzu girdisinin sınırlı olduğu Karadeniz'in merkezi siklonik alanlarında nadiren gözlenmektedir (Baştürk ve diğ., 1998; Tuğrul ve diğ. 2003).

Tablo 1. Üç farklı fitoplankton türünün ve Karadeniz'de 5 farklı istasyonun ışıklı yüzey tabakasından örneklenen partikül organik maddede piroliz ürünlerinin dağılımı: Lipid, protein (PROT), karbonhidrat (CBH) ve klorofil (CHL) markerları ortalama bağıl konsantrasyonları pik alanının %'si olarak verilmiştir. Tabloda pirol/indol oranı ve alkene/alkane oranları da verilmektedir. C/N molar oranı, CHN element analizörü ile yapılan analiz sonuçları kullanılarak hesaplanmıştır. Tüm değerler ortalama değerlerdir ve varyasyon katsayısı (CV) % olarak verilmiştir. Bu durumda varyasyon katsayısı, deniz örnekleri için bölgesel farklılıklar, fitoplankton kültürleri için türler arasındaki farklılıklar hakkında fikir vermektedir. (Çoban-Yıldız ve diğ., 2003a)

ÖRNEK	LIPID (%)	PROT (%)	CBH (%)	CHL (%)	PIROL / INDOL	ALKEN / ALKAN	C / N
Fitoplankton							
<i>E. huxleyi</i>	8.1	36	6.4	7.2	0.8	1.3	7.1
<i>P. micans</i>	7.7	37	12.5	4.3	1.2	0.4	9.3
<i>S. costatum</i>	5.0	43	4.7	2.0	0.7	2.0	8.0
Kültür Ortalaması	7.0	38	7.9	4.5	0.9	1.2	8.1
CV (%)	24	9	52	59	29	67	14
İSTASYON							
3	10	31	22	2.6	1.5	2.7	12
5	14	29	19	2.3	1.5	5.9	14
6	15	31	18	1.4	1.5	7.3	10
10	18	31	11	0.9	1.0	6.1	13
11	11	28	10	0.6	1.1	4.4	10
Sefer Ortalaması	14	30	16	1.6	1.3	5.3	12
CV (%)	23	5	34	56	21	34	14

İstanbul Boğazı çıkışında, kıyı yamacında yer alan 3 No'lu istasyon ise açık deniz istasyonundan (İstasyon 6) farklı olarak su kolonunda yatay su taşınım mekanizmalarının gözlenebildiği bölgeleri temsil etmektedir. Şekil 3a'dan görüleceği üzere, Akdeniz kaynaklı su kütlelerinin su kolonunun ara derinliklerinde girişim yaptığı, çözülmüş oksijen (DO) ve nitrat (NO_3) profillerindeki değişikliklerden görüldüğü gibi sıcaklık profilindeki sıradışı dalgalanmalardan da anlaşılabilir (Şekil 3a). DO profilinde, oksiklin tabakasının altında ve H_2S 'in ölçülemediği derinliklerde (veya konsantrasyonunun $0.1 \mu\text{M}$ 'dan daha az olduğu tabakada) çözülmüş oksijen konsantrasyonu dalgalanmalar göstermektedir. Bu nedenle, bu bölgelerde suboksik tabaka tam olarak belirlenmemektedir. Benzer farklılıklar ve dalgalanmalar nitrat profilinde de gözlenmektedir. Nitrat konsantrasyonunun denitrifikasyon mekanizması ile dereceli olarak azaldığı tabakaya oksijenli ve Akdeniz kaynaklı su kütlelerinin girişim yapması bu tabakadaki nitrat konsantrasyonlarındaki artışı ve/veya azalma eğilimindeki pozitif değişimi açıklayabilmektedir (Şekil 3a). Nitrate bağlı nutriklin ve oksiklin tabakalarının alt ve üst sınır derinlikleri kıyı bölgelerinde çakışmakla birlikte suboksik tabakada DO, NO_3 ve NH_4 konsantrasyonları belirli seviyelere ulaşabilmektedir (Şekil 3a). Daha önce yapılan çalışmalarda da sözü edildiği gibi (Tebo, 1991), NO_3 ve NH_4 konsantrasyonlarının belirli seviyelerde birlikte ölçülebildiği tabakalar açık su istasyonlarında gözlenmemektedir. Bu tür yapılarda, Karadeniz'de kıyı akıntısı (Rim Current) boyunca ve özellikle İstanbul Boğazının etki alanındaki bölgelerde haloklin altı suların oksijence zengin Akdeniz suları ile kısmen havalandırılmasının başlıca fiziksel mekanizma olduğu daha önceki çalışmalarda da verilmiştir. (Konovalov ve Murray, 2001; Murray ve diğ. 2003)

III. 2. Fitoplankton Kültürü ve Karadeniz Işıklı Tabakasından Örneklenen Partikül Maddenin Element ve Moleküler Kompozisyonları

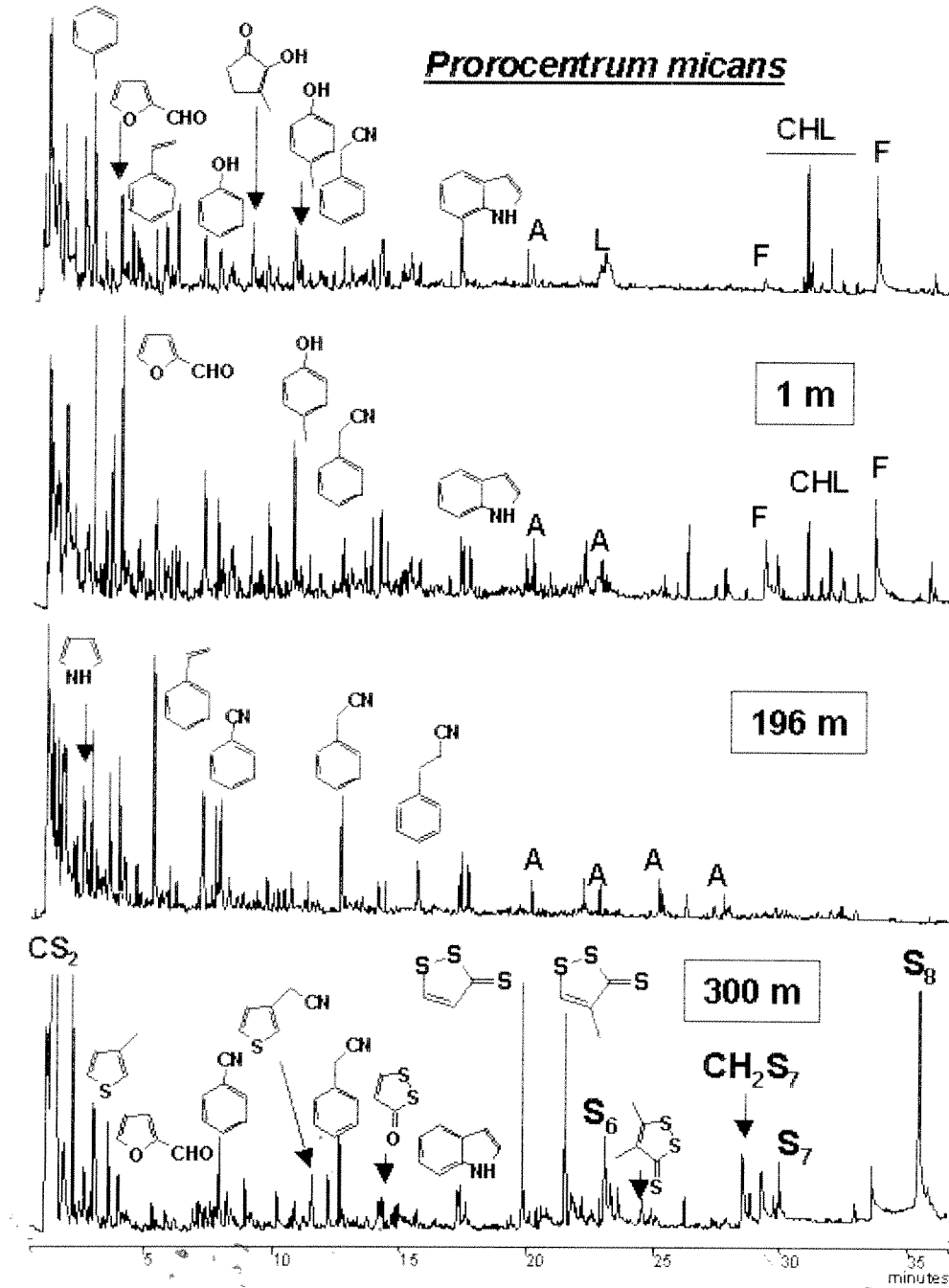
İstanbul Boğazı'nda yer alan İstasyon 3'te ışıklı yüzey tabakasından örneklenen küçük ölçekli partikül organik madde (SPOM) ile laboratuvar şartlarında üretilen ve Karadeniz'de yaşayan fitoplanktonlardan elde edilen kültürlerle ait seçilmiş pirogramlar Şekil 4'de verilmektedir. Pirogramların analizi ve bileşenlerin sınıflandırılması yöntem kısmında açıklandığı ve Çoban-Yıldız ve diğ., 2000c ve 2003a'da verildiği gibi yapılmıştır. Farklı fitoplankton türlerinin yapılarındaki benzerlikler ve farklılıklar burada detaylı olarak tartışılmayacak, sadece fitoplankton kültürlerinin moleküler yapılarındaki temel özellikler ile

denizden toplanan örneklerin yapıları ile karşılaştırılacaktır. Karadeniz'in ışıklı yüzey tabakasından örneklenen küçük ölçekli partikül organik madde (SPOM) örneği ile laboratuvar şartlarında üretilen fitoplankton kültürlerinin piroliz analizlerinden elde edilen ürünler ve bu yapılardaki lipid, protein, karbonhidrat ve klorofil markerlarının göreceli dağılımları ise Tablo 1'de verilmektedir. Bu tablodan, *Prorocentrum micans*, *Skeletonema costatum* ve *Emiliania huxleyi* gibi Karadeniz'de yaşayan fitoplankton türlerinin moleküler yapılarının benzerlikler gösterdiği anlaşılmaktadır. Bileşen konsantrasyonları pirogramlarda pik alanlarının göreceli büyüklüğüne göre hesaplanmakta ve toplamdaki yüzdesi olarak verilmektedir. Bu çalışmada besin tuzları zengin ortamlarda büyüyen fitoplanktonlarda, protein, lipid ve karbonhidrat konsantrasyonlarının sırasıyla % 38, % 7 ve % 8 olduğu belirlenmiştir (Tablo 1).

Karbonhidrat ve klorofil markerları farklı türler arasında en fazla değişim gösteren bileşenler olmuştur. Bir başka önemli ve beklenmedik bir sonuç ise *E. huxleyi* grubu kokolitoforların en yüksek, *S. costatum* grubu diatomların en düşük klorofil konsantrasyonuna sahip olmalarıdır. Son yıllarda yapılan araştırmalar deniz fitoplanktonunun biyokimyasal bileşiminin ağırlıkça % 65'nin protein, %19'nun lipid, ve %16'sının karbonhidrat olduğunu göstermiştir (Hedges *et al.*, 2002). Bu araştırmada elemental kompozisyon ve NMR analizleri baz alınmıştır ve paralel olarak yapılan model çalışmasında planktonların sadece protein, lipid ve karbonhidratlardan oluştuğu varsayılmıştır. Fitoplankton örneklerinin piroliz analizlerine göre yalnızca bu üç grup dikkate alınarak hesaplama yapıldığında benzer konsantrasyonlar (sırasıyla proteinler, lipidler and karbonhidratlar için 72%, 13% ve 15%) elde edilmiştir (Hesaplama Tablo 1'deki, ortalama değerler üzerinden yapılmıştır). Piroliz GC-MS analizlerinden elde edilen biyokimyasal gruplarla ilgili bu sonuçlar göreceli sonuçlardır ve ancak örneklerin göreceli olarak karşılaştırılmasına olanak sağlamaktadır. Pirogramdaki pik alanları dedektör çıkış değerleri dikkate alınarak düzeltilmemiş, piroliz analizinde başlangıçta gözlenen bileşenler tanımlanamamış ve bazı piroliz ürünlerinin de kaynağı belirlenememiştir. Sıralanan bu problemlere karşı piroliz analizlerinden elde edilen sonuçlar doğal koşulları ve yapıları anlamamıza yardımcı olmaktadır. Diğer biyokimyasal bileşenlere bakıldığında fitodienler klorofil markerı olarak kabul edilmekte ve pirogramlarda fitoplankton bileşenleri arasında ortalama % 4'lük bir paya sahip bulunmaktadır. Başta toluene olmak üzere aromatik hidrokarbonlar ise, toplamın %40'ını oluşturmaktadır. Ancak fitoplankton örneklerindeki toluenin kaynağı belirlenememiştir. Daha önceki yıllarda yapılan araştırmalarda toluenin fenilalanin ve glutamik asidin ve humik

maddenin piroliz ürünü olabileceği, (Barcewell ve Robertson 1984; Chiavari ve Galetti, 1992; Tsuge ve Matsubara, 1985), ve alifatik bileşenlerin piroliz sırasındaki dönüşümünün de toluen oluşumunda rol oynadığı (Alcaniz ve diğ., 1987) gösterilmiştir. Fitoplankton piroliz ürünlerinde yüksek oranda toluenin bulunması bu bileşenin deniz ortamında yeni üretilen fotosentetik organizmalardan da kaynaklanabileceğine işaret etmektedir.

Beklendiği üzere, fitoplankton kültürleri ve Karadeniz'den örneklenen partikül organik maddenin piroliz analizleri sonucunda aynı bileşenler ya da aynı markerlar gözlenmiştir (Şekil 4). Bu iki gruptaki bileşenlerin ortalama ve göreceli dağılımları da benzerlikler göstermiştir (Tablo 1). Bununla beraber lipid ve karbonhidratların Karadeniz partikül organik maddesindeki göreceli konsantrasyonu, klorofil bileşeninin azlığına karşın, fitoplankton kültürüne oranla iki kat daha fazla ölçülmüştür ve ortalama değerler sırasıyla protein, lipid ve karbonhidratlar için % 30, %14 ve %16 olarak hesaplanmıştır (Tablo 1). Bunun sonucu olarak protein/lipid oranı deniz partikül örneklerinde daha düşük, fakat yüksek C/N oranıyla uyumlu olarak karbonhidrat/klorofil oranı da kültürlerle karşılaştırıldığında 8 kat yüksek ölçülmüştür (Tablo 1). Yeni üretilmiş fitoplanktonların ölü organizmalara (detritus) oranla protein ve klorofilce zengin olduğu bilinmektedir (Minor *et al.*, 1998). Bu nedenle fitoplankton kültür örnekleri ile Karadeniz ışıklı üst su kolonundan örneklenen partikül organik maddenin bileşenlerinin oranındaki bu farklılık, Karadeniz'de bu dönemde (Mayıs 2001) heterojen bir populasyona işaret etmekte, ve detritus oranının yüksek olduğunu göstermektedir. Lipidlerin, besin tuzlarının sınırlığı olduğu ortamlarda fitoplanktonlarca daha fazla depolanması nedeniyle (Taguchi ve diğ., 1987; Roessler, 1990), Karadeniz'in üst su kolonunda örneklenen partikül organik maddede yüksek lipid/protein oranı bu denizimizde üretimin azot ile sınırlandığını göstermektedir. Işıklı tabakada partikül organik madde konsantrasyonunun bölgelerarası çok farklılık göstermesine karşın, moleküler bileşenlerin göreceli konsantrasyonları benzer dağılımlar göstermektedir (Tablo 1). Bu yapıya, besin tuzlarının yoğun olarak kullanımından dolayı bölgeler arasında besin tuzları konsantrasyonlarında bir farklılık gözlenmemesinden kaynaklandığı yorumu getirilebilir. Bölgeler arasında partikül organik maddenin moleküler kompozisyonundaki farklılıklar ile, biyolojik populasyonun taksonomik kompozisyonundaki bölgesel farklılıklarla (Soydemir ve diğ., 2003) olan bağlantısının olup olmadığı daha ileri derecede araştırmaları gerektirmektedir.



Şekil 4. İstasyon 3'ün farklı derinliklerinden örneklenen partikül madde ile laboratuvarında kültürü hazırlanan fitoplankton (*P.micans*) örneğine ait Kütle Spektrometresi (MS) pirogramları A: alkene; L: levoglukosan; F: yağ asiti; CHL: fitadien (Çoban-Yıldız ve diğ., 2003a).

Pirol ve indol farklı protein yapılarını göstermektedir (Chiavari and Galletti, 1992) ve bu çalışmada pirol/indol oranı protein kompozisyonunun değişimine işaret eden bir indeks olarak kullanılmıştır (Çoban-Yıldız ve diğ., 2000c, 2003a) . Partikül organik madde pirolizi sonucunda ortaya çıkan alken ve alkan bileşenleri lipid markerları olarak kullanılmaktadır (Ishiwatari *et al.*, 1995; Peulve *et al.*, 1996), ve bu çalışmada alken/alkan oranı organik maddenin tazeliği konusunda fikir veren bir indeks olarak kullanılmaktadır. Karadeniz’de ışıklı üst su tabakasında süspans halde bulunan partikül organik maddenin (SPOM) protein kompozisyonu, laboratuvar koşullarında büyütülen fitoplankton kültürlerinin protein kompozisyonuna benzerlik göstermektedir. Fitoplankton kültürlerinin pirolizle analizinde elde edilen alken/alkan oranı deniz örneklerine göre düşüktür ve bu kültürlerin saf, canlı ve sağlıklı ve büyüme fazında olduğu göz önünde bulundurulursa, yeni üretilmiş organik maddenin pirolizinden elde edilen alken/alkan oranının daha düşük olduğu söylenebilir. Bu yapının su kolonunda nasıl değiştiği bir sonraki bölümde tartışılacaktır. Burada piroliz ürünü alken/alkan oranının açık denizde çöken partikül organik maddenin yeniliği konusunda daha önce de bir indeks olarak kullanıldığını belirtmekte yarar vardır (Ishiwatari *et al.*, 1995; Peulve *et al.*, 1996), ancak suspense haldeki organik maddenin tersine, çöken partikül organik maddenin alken/alkan oranı organik maddenin tazeliği ile doğru orantılı olarak artma eğilimi göstermektedir. Süspans haldeki ve çöken partikül organik maddedeki bu ters eğilim, bu iki grubun kompozisyonunun ve özelliklerinin farklı olduğunu göstermektedir. Diğer yandan süspans haldeki ve çöken partikül organik maddelerdeki lipid dağılımının da birbirinden farklı olduğundan daha önce yapılan çalışmalarda söz edilmiştir (Saliot *ve diğ.*, 1982; Wakeham ve Lee, 1989). Karadeniz’de su kolonunda çöken partiküllerin C/N oranı süspans haldeki partikül maddenin C/N oranından çok yüksektir ve bu iki grubun farklı özelliklerde olduğu daha önce yapılan çalışmalarda sunulmuştur (Karl ve Knauer, 1991).

Süspans haldeki partikül organik maddenin pirogramlarında, alkilenmiş 2-metoksi fenol gibi lignin markerlarına kaydadeğer seviyelerde rastlanmamıştır. Nehir ağzında yapılan bir çalışmada, partikül ve çözülmüş organik maddenin yapısında nehirde kıyıya doğru azalan konsantrasyonlarda lignin fenol ölçülmüştür (Mannio ve Harvey, 2000). Karadeniz’de süspans haldeki partikül organik maddede lignin bulunmayışına karşılık yüzey sedimanında lignin ölçülmüştür; bu durum da sedimana çöken partiküllerin daha çok karasal kaynaklı, büyük ölçekli ve hızlı çöken partiküller olduğunu göstermektedir (Ergin *ve diğ.*, 1996; Çoban-Yıldız *ve diğ.*, 2000c). Wakeham (1999), karasal kaynaklı organik partiküllerin

mineral parçacıklarıyla birleşik olarak deniz ortamına girebileceği ve çökmeyi hızlandırabileceğinden söz etmiştir. Bu çalışmada toplam derinliğin 100m olduğu kıyı istasyonundan (İstasyon 10) örneklenen partikül organik maddenin kompozisyonunda lignin markerlarına rastlanamamış olunması daha önce literatürde verilen sonuçları destekler yöndedir. Bir başka deyişle, bu dönemde, bu bölgede örneklenen partikül organik madde deniz ortamında *yerinde* üretilen partikül organik maddeden oluşmuştur

III. 3. Karadeniz’de Su Kolonunda Askıda Partikül Organik Maddenin Kompozisyonunun Derinlikle Değişimi

Merkez Siklon İstasyonu (İstasyon 6)

Karadeniz’de ışıklı üst su kolonundan örneklenen süspanse haldeki partikül organik madde (SPOM) ile laboratuvar ortamında üretilen fitoplankton kültürlerinin kompozisyonları Bölüm III.2’de karşılaştırmalı olarak tartışılmıştır. Kısaca, hem açık merkez siklon istasyonunda hem de kıyı yamacındaki istasyonda, ışıklı tabakadaki SPOM, fitoplankton kültürleri ile karşılaştırıldığında yüksek C/N, CBH/CHL (karbonhidrat/klorofil), ve alken/alkan oranları ile karakterize edilmektedir. Bu da SPOM’un heterojen bir yapıya sahip olduğunu, Mayıs 2001 döneminin fitoplankton patlama dönemini takip eden bir dönemi (post-bloom period) temsil ettiğini ve ölü organizmaların (detritus) SPOM’daki oranının yüksek olduğunu göstermektedir.

Merkez siklon istasyonunda SPOM konsantrasyonu, mevsimsel termoklin tabakasında ve ışık geçirgenliğinin minimum olduğu derinliklerde yer alan floresans maksimumunda pik değerlere ulaşmaktadır (Şekil 2a ve Şekil 2b). Bu derinlikte SPOM’daki lipid konsantrasyonu ve C/N oranı da pik değerlere ulaşırken, protein ve karbonhidrat markerlarının göreceli konsantrasyonları azalma eğilimi göstermektedir (Şekil 2b). Bunun sonucu olarak, floresans maksimumundan örneklenen SPOM, yüzey örneklerine göre yüksek lipid/protein, ancak düşük karbonhidrat/klorofil ve alken/alkan oranlarına sahip olmuştur (Şekil 2c). Bu sonuç, bu derinlikte yüksek oranda ototrofik organizmaların (lipidçe zengin, proteince fakir) var olduğunu ve biriktiğini göstermektedir. Bu derinlikte yer alan mevsimsel tabakalaşmanın

daha derinlere doğru olan taşınım için fiziksel bir bariyer oluşturması nedeniyle, yüzey karışım tabakasında üretilmiş SPOM'un bu derinlikte birikimi ve remineralizasyonu için uygun koşullar oluşmakta, ve bu mekanizma da döngü (regenerated production) üretimin artmasına neden olmaktadır. Floresans maksimum derinliğinde hem ışık (bu derinlikte ışık yüzey değerlerinin yaklaşık %1'ine kadar azalmaktadır) hem de besin tuzlarının yetersizliği (nutriklin daha derinlerde yer almaktadır) nedeniyle, partikül organik maddenin lipid bileşeni yüksek konsantrasyonlara ulaşmaktadır (Taguchi ve diğ., 1987; Roessler, 1990; Brown ve diğ., 1996). Ancak bu derinlikte fitoplanktonlar üzerinden beslenen organizmalar ile (herbivorous) bakterilerin de SPOM konsantrasyonuna katkıda bulunabileceği, aynı dönem ve bölgelerde yapılan başka bir çalışmada heterotrofik aktivitenin de paralel olarak artışı şeklinde gözlenmiştir (J. Morgan, *yayınlanmamış bulgular*). Floresans maksimumunun tabanında ise ki bu tabaka oksiklinin üst sınırına karşılık gelmektedir, C/N, lipid/protein ve alken/alkan oranları düşük değerlere ulaşmaktadır (Şekil 2c). Buna ek olarak, SPOM konsantrasyonunun azalmasına karşın, SPOM'daki klorofil marker göreceli konsantrasyonu artmaktadır. Yüzeleden % 1 ışık derinliğine kadar çözünmüş oksijen konsantrasyonu (Şekil 2a) ve SPOM'daki doğal azot izotopik oranları değişmemektedir (Çoban-Yıldız ve diğ., 2003b) ve bu tabakada SPOM'u çoğunlukla ototrofik organizmaların oluşturduğu kanısına varılabilmektedir. Klorofil markerının diğer markerlara oranla SPOM'un yapısına olan katkısı bağıl olarak az olmakla birlikte, florometrik ölçümlerle konsantrasyonu belirlenen klorofil-a değerleri analitik olarak ölçülemeyecek seviyeye düşmesine karşın (Yılmaz ve diğ., 2003), SPOM'daki klorofil marker konsantrasyonu ışıklı tabakanın çok altındaki derinliklerde belirli ve ölçülebilir seviyelerdedir (Şekil 2b).

Oksiklin tabakasının alt sınırında, hem C/N hem de SPOM'daki lipid markerının bağıl konsantrasyonu floresans maksimum derinliğindeki değerlerle karşılaştırıldığında göreceli olarak düşük, ancak yüzey değerleri ile karşılaştırıldığında daha yüksek olarak ölçülmüştür (Şekil 2b). Literatürde verilen araştırma sonuçlarından bilindiği üzere, organik maddeki parçalanma ve bozunmanın ilk aşamalarında, amino asitler ve karbonhidratlar lipidlere oranla daha hızlı parçalanmaya eğilimli bileşenlerdir (Eadie ve Jeffrey, 1973; Cauwet, 1978; Ittekkot ve diğ., 1981). Bu nedenle, floresans maksimumunda yoğunlaşan populasyon ya yakın zamanda oluşmuş, ya da sürekliliği söz konusu olan döngü üretimden kaynaklanmış bir populasyonu temsil etmekte ve henüz oksiklindeki yapıyı etkilememiş durumda olduğu anlaşılmaktadır. Diğer bir deyişle, oksiklinin tabanında yer alan organik madde bir süre önce

ışıklı üst su kolonunda üretilen ve düşük lipid konsantrasyonu ile bu tabakada yer alan SPOM'u temsil etmektedir. Bu tabakada (oksiklinin tabanında), florosans derinliğindeki değerlere oranla SPOM'daki düşük lipid/protein ve C/N oranlarına karşın, yüksek karbonhidrat/klorofil ve alken/alkan oranları, SPOM'un bu ince ara tabakada parçalanma ve bozunmaya daha dirençli (refractory) olduğunu göstermektedir (Şekil 2c).

Nitraklin tabakasının üst sınırında ise ki bu istasyonda bu derinlik sub-oksik tabakanın üst sınırı ile çakışmaktadır (Bölüm III.1'e bakınız), alken/alkan oranındaki düşüş bu derinlikte organik maddenin başka mekanizmalarla yeniden üretildiğini göstermektedir. Bu mekanizmada denitrifikasyon prosesleri rol oynamaktadır. Bu tabakada, karbonhidrat/klorofil marker oranının düşmesi (Şekil 2c) klorofil marker göreceli konsantrasyonundaki artıştan kaynaklanmaktadır (Şekil 2b) ve denitrifikasyonun yoğun olduğu bu tabakada asimilatif üretime işaret etmektedir. Lipid ve protein markerlarının bağıl konsantrasyonları bu tabakada tersine bir eğilim göstermişlerdir, SPOM'daki protein bağıl konsantrasyonları artarken lipid konsantrasyonları düşmüştür (Şekil 2b). Bu yapı da lipid/protein oranının nitraklin derinliklerinden başlayarak anoksik tabakaya kadar düşme eğiliminde olmasına neden olmuştur (Şekil 2c). Alken/alkan oranı ise suboksik-anoksik geçiş tabakasında en düşük değerine ulaşmıştır (Şekil 2c). Bu tür yapılar ve prosesler oksijenli su kolonu olan açık deniz yapılarından farklıdır (Tanoue, 1992; Libes, 1992). Karadeniz gibi anoksik koşulların olduğu deniz alanlarında oksik-anoksik geçiş tabakalarında redoks değişimlerine bağlı olarak kemosentetik ve heterotrofik üretimle SPOM'un oluşması biyojeokimyasal dönüşümlerde ve ekosistemde önemli rol oynamaktadır.

Yüzey sularında oluşan SPOM'daki karbonhidrat bileşeni bağıl olarak yüksek ölçülmüştür ve konsantrasyon derinliğe doğru azalma eğilimi göstermektedir. Ancak ışıklı tabakanın tabanından başlayarak suboksik-anoksik geçiş tabakasına kadar karbonhidrat konsantrasyonu değişmeyerek sabit kalmaktadır (Şekil 2b). Bu da partikül maddedeki karbonhidratların yüzey tabakasında yürüyen döngüde aktif rol aldığını, diğer denizlerde de gözlemlendiği gibi hem partikül hem de çözünmüş organik maddeninin yüzey tabakalarındaki proseslerinin önemine işaret etmektedir (Pakulski ve Benner, 1994). Partikül organik maddenin kolaylıkla parçalanabilen kısmı (labile), ışıklı tabakada (daha çok ışıklı tabakanın tabanında) hemen parçalanmakta, kalan kısım genelde parçalanmaya daha dayanıklı hale (refractory) dönüşmektedir ve oksijenli su kolonlarında gözlemlendiği gibi su kolonunda homojen

bir dağılım göstermektedir. Açık denizlerden farklı olarak bu yapıdaki organik maddenin gözlenebilmesi artan derinlikle bağlantılı değildir ve bu durum SPOM'un bakteriyel aktiviteler sonucu ara tabakalarda (suboksik-anoksik geçiş tabakası gibi) oluşmasına bağlı olarak proteinin bağlı konsantrasyonunun artması ile ilgilidir (Danovaro ve diğ., 2000).

İstanbul Boğazı Açığı-Kıyı Yamacı İstasyonu (İstasyon 3)

İstanbul Boğazı açığında kıyı yamacında yer alan istasyonda (İstasyon 3), mevsimsel sıcaklık tabakasının derinliği ile % 0.1 ışık derinliği çakışmaktadır (Şekil 3a). Bu istasyonda, yüzey karışım tabakasında hem süspanse haldeki partikül organik madde (SPOM) konsantrasyonu hem de yerinde floresans değerleri yüksektir (Şekil 3a ve Şekil 3b). Gözlenen düşük alken/alkan oranının dışında SPOM'un moleküler kompozisyonu merkez siklon istasyonunun yüzey sularından örneklenen SPOM'un moleküler kompozisyonuna benzerlik göstermektedir. Diğer yandan farklı derinliklerde yer almasına karşın (İstasyon 6'da mevsimsel tabakalaşma derinliğinde, İstasyon 3'te yüzeyde) her iki istasyonun floresans maksimum derinliklerinden örneklenen SPOM'a ait alken/alkan oranı benzerlik göstermektedir. İstasyon 3'te, mevsimsel tabakalaşmanın altında, SPOM konsantrasyonu hızla azalmakta ve oksiklin tabakası içerisinde ve suboksik tabakanın üst derinliklerinde en düşük değerlere ulaşmakla birlikte en yüksek C/N oranlarına sahip olmaktadır (Şekil 3b). SPOM'daki lipid bileşeni ise, ışıklı tabakanın altında oksiklin tabakası içerisinde homojen bir yapı göstermekle birlikte daha derinlere doğru konsantrasyonda artış göstererek nitrat maksimum derinliğinde maksimuma ulaşmaktadır (Şekil 3a ve Şekil 3b). Birebir olmamakla birlikte, merkez siklon istasyonunda da gözleendiği gibi C/N oranının düşey dağılımı, lipid/protein oranının düşey dağılımı ile uyum içerisindedir. Organik maddenin parçalanmaya ve bozunmaya daha dirençli olduğu nitrat maksimum derinliğinde her iki oran da alken/alkan oranı gibi maksimum değerlere ulaşmaktadır. Suboksik tabakada ise hem C/N hem de lipid/protein oranları azalma eğilimi göstermektedir (Şekil 3b ve Şekil 3c). Bu eğilim bu tabakada bakteri orijinli partikül organik maddenin oluştuğunu göstermektedir ve bu proses parçalanma ve bozunma prosesleri sonucu oluşan veya parçalanmaya direnç gösteren partikül organik maddenin oluşumundan daha hızlı gerçekleşmektedir. NH_4 ve NO_3 konsantrasyonlarının belirli seviyelerde birlikte ölçülebildiği suboksik tabakanın alt kısımlarında SPOC (süspanse haldeki partikül organik karbon) ve SPON (süspanse haldeki

partikül organik azot) artış gösterirken C/N oranı önemli ölçüde azalma eğilimindedir (Şekil 3a ve Şekil 3b). Bu tabaka ışık geçirgenliğinin ikinci negatif ve geniş piki ile (Şekil 3a) aynı derinliği paylaşmaktadır. Nitrat maksimum derinliğinin altında lipid konsantrasyonu su kolonundaki en düşük değerlere ulaşmaktadır ve SPOM'daki protein konsantrasyonu artarken lipid 300m derinliğe kadar sabit bir değerde kalmaktadır. Karbonhidrat konsantrasyonunun merkez siklon istasyonunda gözlenen homojen düşey dağılımına karşın kıyı yamacındaki İstasyon 3'te karbonhidrat düşey dağılımında dalgalanmalar gözlenmiştir (Şekil 3b). Suboksik-anoksik ara tabakasındaki partikül organik madde yüksek protein ve düşük lipid ile karakterize edilmekle birlikte, bakteri yoğunluğunun bir göstergesi olan düşük C/N oranı ve bakteriyel bio-markerler analitik yöntemdeki sınırlamalar nedeniyle ölçülememiştir. Ancak bu tabakada doğal azot izotop oranlarında gözlenen minimum bu tabakada gözlenen kemo-ototrofik üretimin olduğunu göstermektedir (Çoban-Yıldız, 2003b).

Su kolonundaki düşey dağılımı dalgalanmalar gösteren SPOM'daki karbonhidrat konsantrasyonu, suboksik-anoksik ara tabakasinda pik değerlere ulaşmaktadır (Şekil 3b). Daha önce yapılan araştırmalarda elde edilen sonuçlara göre (Çoban-Yıldız ve diğ., 2000 b, 2000c) ve merkez siklon istasyonunda gözlenen homojen yapıdan da anlaşılacağı üzere organik maddenin parçalanmaya başladığı derinliklerde karbonhidrat konsantrasyonu en düşük seviyelere inmektedir. Bu nedenle kıyı ve kıyı yamacı istasyonlarda suboksik-anoksik ara tabakasinda ve/veya ışık geçirgenliğinin ikinci minimumu derinliğinde SPOM karbonhidrat konsantrasyonunda gözlenen artış, bu tabakada ya yerinde SPOM üretiminden (kemo-ototrofik üretim ve heterotrofik bakteriyel üretim) ya da Akdeniz kaynaklı ve oksijen ile nitrat içeren suların ara derinliklerde yatay taşınımı ile gelen ve/veya üretilen SPOM'dan kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlar, Akdeniz kaynaklı ve kendi kimyasal kompozisyonu ile ara derinliklerde girişimde bulunan su kütlelerinin, kıyısal alanlarda sadece su kolonunda çözünmüş bileşenlerin dağılımını etkilemeyip, partikül organik maddenin moleküler kompozisyonunda da değişikliklere neden olduğunu göstermektedir. Bu yapı özellikle kıyı bölgelerinde karbonhidrat konsantrasyonunun düşey dağılımının değişken olmasının ana nedenlerinden birisidir (Şekil 3). Karbonhidrat/klorofil oranı yüzey derinliklerinde en yüksek değerlere ulaşmakta, ışıklı tabakanın tabanına doğru azalma eğilimi göstermekte ve bu tabakanın altında su kolonu bolyunca her iki bileşenin konsantrasyonlarının değişmesi nedeniyle oran da değişmektedir. Suboksik-anoksik ara tabakasinda yerinde kemosentetik üretim nedeniyle protein oranı yüksek, C/N oranı düşük süspanse haldeki partikül organik

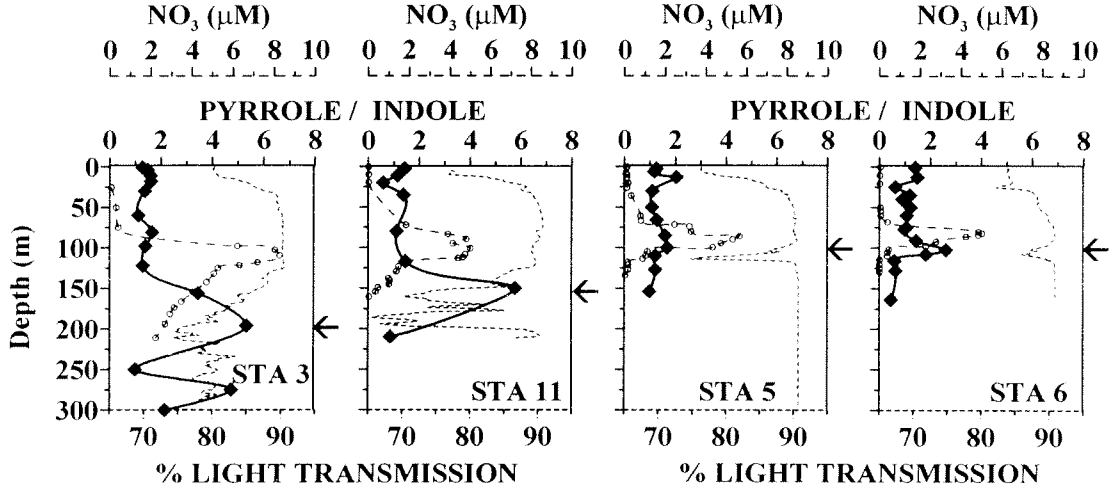
maddenin birikimi söz konusudur. Bu yapı kıyı ve kıyı yamacı bölgelerde merkez siklon bölgelerine oranla daha net, belirli seviyelerde ve yaygın olarak ortaya çıkmaktadır.

III. 4. Suboksik-Anoksik Ara Tabakasındaki Özel Yapılar

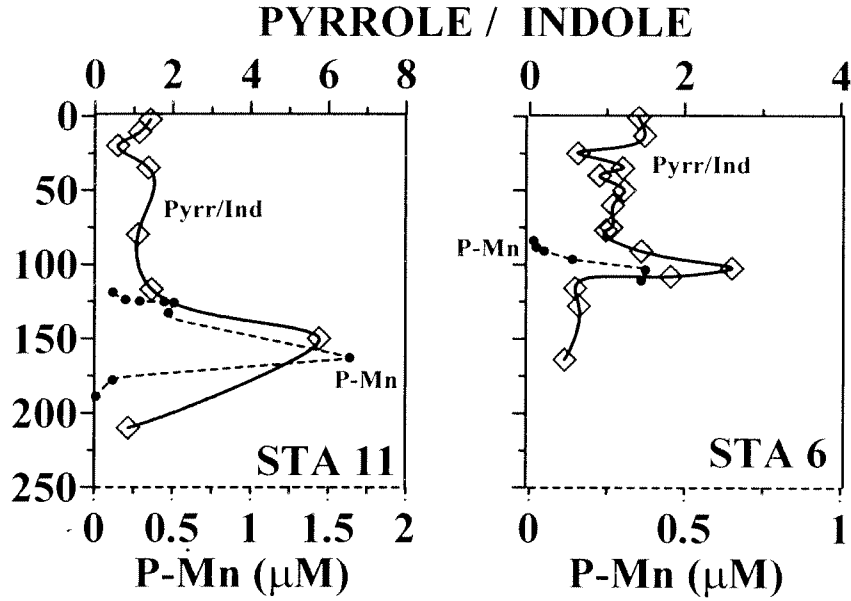
Pirol/Indol Oranı

Batı Karadeniz'de Mayıs 2001 döneminde yapılan çalışmalarda, her ikisi de protein bileşeni olan pirol ve indolün bağıl konsantrasyon oranının su kolonundaki düşey dağılımının belirli ve sürekli bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir (Şekil 5). Protein kompozisyonu çok az derecede değişimlerle yüzeyden suboksik tabakaya kadar homojen bir yapı göstermektedir. Suboksik tabakanın tabanında, ışık geçirgenliğinin ikinci minimumunun gözlendiği derinlikte ise, pirol/indol oranı belirgin bir şekilde artmaktadır (Şekil 5). Oranın değişimi, protein kompozisyonunda da değişimin söz konusu olduğunu göstermekte ve bu tabakaya özel bazı mikrobiyolojik proseslerin bu değişime neden olduğu anlaşılmaktadır. İkinci ışık geçirgenliği minimumunun daha net ve güçlü bir şekilde gözlendiği kıyı ve kıyı yamacı alanlarında, ara tabakalara Akdeniz kaynaklı oksijenli suların girişim yapması ile olan taşınım ve bağılı üretimler, yamaçtan sedimanın tekrar su kolonunda süspansiyon haline geçmesi nedenleriyle bu bölgelerde partikül organik maddenin konsantrasyonunda artışa ve kompozisyonunda değişimlerin daha fazla gözlenmesine neden olmaktadır. Pirol/indol oranının bu tabakadaki maksimumu partikül manganez maksimumu ile çakışmaktadır ve bu SPOM'daki protein kompozisyonunun manganezin biyokimyasal proseslerinden etkilendiğini veya bu prosesler içerisinde yer aldığını göstermektedir (Şekil 6)

Partikül manganez bulguları yayınlanmamış bulgulardır ve Mayıs 2001, R/V Knorr Karadeniz Seferinin, <www.ocean.washington.edu/cruises/Knorr2001> deki web sayfasından sağlanmıştır.



Şekil 5. NO_3 'ün (O), % ışık geçirgenliğinin (kesikli çizgi) ve pirol/indol oranının (♦) Mayıs 2001 döneminde Karadeniz'in farklı bölgelerinde düşey dağılımı. Ok pirol/indol oranının pik değerini göstermektedir (Çoban-Yıldız ve diğ., 2003a).



Şekil 6. Pirol/indol oranının (◇) ve partikül haldeki manganezin (P-Mn; ● sembol ile ve kesikli çizgi ile gösterilen) Sakarya Kanyonu açığında yer alan 11 Nolu istasyonda ve 6 Nolu merkez siklon istasyonunda düşey dağılımları. Partikül manganez bulguları Knorr-2001 seferinin web sayfasından alınmıştır (www.ocean.washington.edu/cruises/Knorr2001; Prof. J.W. Murray) (Çoban-Yıldız ve diğ., 2003a).

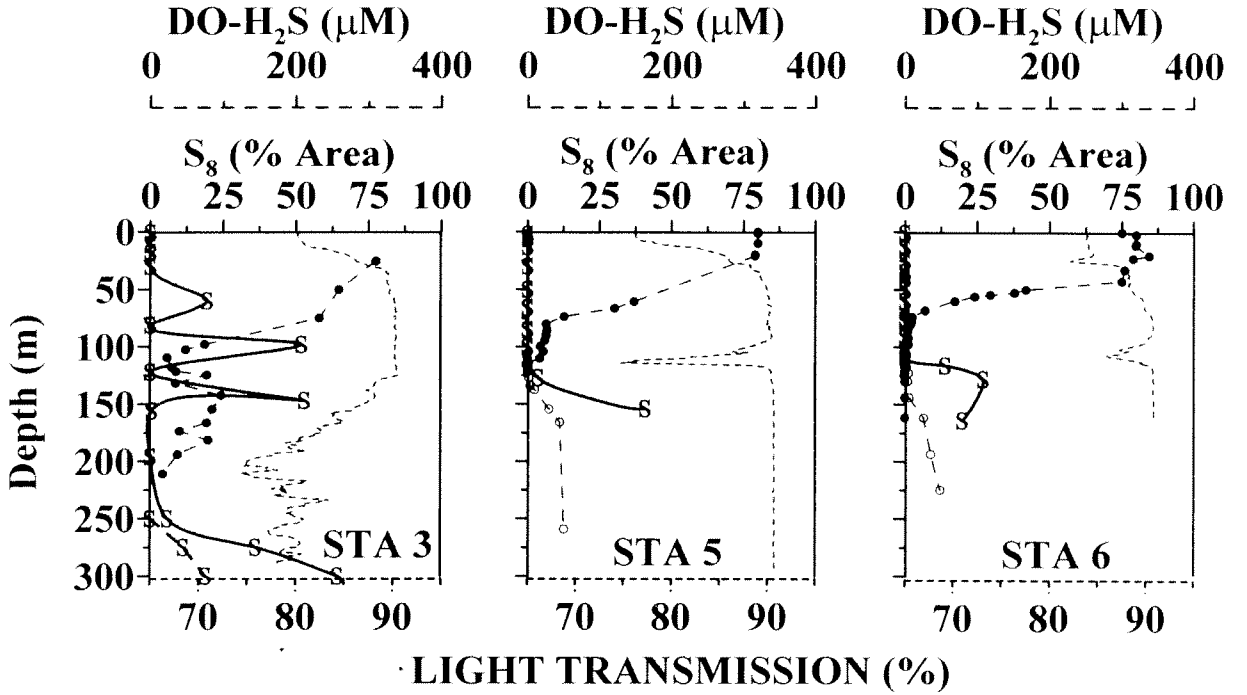
Elementel Sülfür ve Sülfür İçeren Bileşikler

Hidrojen sülfürün görülmeye başlandığı ve ışık geçirgenliğinin ikinci minimumunun alt sınırında örneklenen SPOM'un pirogramlarında elementel sülfüre (S_8 ve S_6) rastlanmıştır (Şekil 4 ve Şekil 7). Bu derinlikte örneklenen SPOM'da elementel sülfürün varlığı ayrıca HPLC-UV analizleri ile de desteklenmiştir (Fabbri ve diğ., *Yayınlanmamış bulgular*). Literatürde de Karadeniz'de bu derinlikte (hidrojen sülfürün gözlenmeye başladığı derinlik) elementel sülfürün varlığından söz edilmiştir (Jorgensen ve diğ., 1991; Luther ve diğ., 1991). Yapılan araştırmalar bu derinlikteki Hidrojen Sülfürün (H_2S) oksitlenmesi ile oluşan elementel sülfürün partiküller üzerinde tutunması (adsorption) mekanizmasına bağlı olarak S_6 ve S_8 gözlenebildiğini göstermişlerdir. Karadeniz'de merkez siklon alanlarında zayıf pikler halinde gözlenen elementel sülfür konsantrasyonu kıyıya doğru gidildikçe artmaktadır (Şekil 7). Kıyısız alanlarda daha etkin olan ve ara tabakalarda oksijenli su kütlelerinin taşınımına izin veren mekanizmalar, hidrojen sülfürün oksitlenmesini kolaylaştırması nedeniyle ara ürün olarak ortaya çıkan elementel sülfürün konsantrasyonunun artmasına neden olmaktadır (Şekil 7). Bu çalışmada özellikle İstanbul Boğazının açığında yer alan bölgede (İstasyon 3'te) çok kuvvetli bir S_8 piki gözlenmiştir ve elementel sülfür konsantrasyonu dalgalanmalar göstermektedir. Bu dalgalanmalar, sıcaklık düşey dağılımından izlenebileceği üzere (Şekil 3a), oksijenli ve Akdeniz kaynaklı suların taşınımı ve bağlı prosesler ile yakından ilgilidir ancak bu konuda daha fazla araştırmaya gereksinim duyulmaktadır.

İstasyon 3'ün su kolonunda, daha derinlerden (275m ve 300m'den) örneklenen süspanse haldeki partikül organik maddenin pirolizi sonucunda sülfür içeren organik yapıların bulunduğu belirlenmiştir. Bu tür yapılar, bu istasyonda 250m'de gözlenmeye başlanmış, ve 275m ve 300m'den örneklenen partikül organik maddenin piroliz ürünleri arasında ana ürün olma özelliğini korumuştur (Şekil 4 ve Şekil 7). Sülfür içeren bileşenler arasında 1,2-dithiole-3-thione, alkillenmiş tiophenler (methyl-undecyl aralığında) en belli başlı olanlardır. Genelde indirgenmiş sülfür bileşenleri ile organik maddenin sülfürizasyonu sonucu oluşan sülfür içeren organik yapılar (Schouten ve diğ., 1994, Wakeham ve diğ., 1995), anoksik (hidrojen sülfürlü sular) su kolonuna sahip Karadeniz'de partikül organik maddede rahatlıkla gözlenebilmiştir. Sülfürizasyon uygun şartlarda su kolonunda başlayabilmekte ve sedimanda devam etmektedir. Polisüfitlerin sülfürizasyon prosesinde ortaya çıkması, elementel sülfür ile süfitlerin aynı zamanda ve/veya birlikte ölçülebilmesi ile yakından ilgilidir (Schouten ve diğ.,

1994). İstasyon 3'te 211m'nin altında sülfid ve polisülfid konsantrasyonunun ölçülememesine karşılık, pirogramlarda 1,2-dithiole-3-thione ve bunun alkillenmiş türevlerinin gözlenebilmiş olması partikül organik maddede polisülfitlerin varlığına işaret etmektedir.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda da söz edildiği gibi Karadeniz'de mikrobiyal redoks proseslerinin yoğun olarak gözlemlendiği suboksik ara tabakada ve bu tabakanın hemen altında yer alan hidrojen sülfürlü sulara (Oğuz ve diğ., 2001), önce azot, daha sonrada sülfür üzerinden yürüyen mekanizmalar, pirol/indol oranı ile, elementel ve organik sülfür bileşiklerinin su kolonundaki düşey dağılımını etkilemektedir. İstanbul Boğazı alt akıntısı ile sisteme ara tabakalarda taşınan oksijenli ve nitratlı sular özellikle kıyı bölgelerinde bu prosesleri hızlandırmakta ve yoğunlaştırmaktadır.



Şekil 7. Çözünmüş Oksijen/DO (●) ve Hidrojen Sülfür/H₂S (○) konsantrasyonlarının, piroliz ürünü olarak gözlenen elementel haldeki sülfürün, S₈ (S, düz çizgi ile gösterilen) ve organik sülfürün (S, kesikli çizgi ile gösterilen ve İstasyon 3'te 250-300m'lerde gözlenen) bağlı konsantrasyonları (% pik alanı olarak) ile yerinde ölçümü yapılan ışık geçirgenliğinin (kesikli çizgi) Karadeniz'in farklı bölgelerinde düşey dağılımı. 3 Nolu istasyonda H₂S bulgusu örnekleme için belli derinliğin altında yapılmamış olması nedeniyle bulunmamaktadır (Çoban-Yıldız ve diğ., 2003a).

IV. GENEL DEĞERLENDİRME

Mayıs 2001 döneminde batı Karadeniz’de gerçekleştirilen deniz saha çalışmasında ışıklı üst su kolonundan örneklenen süspanse haldeki partikül organik madde (SPOM) ile laboratuvar koşullarında kültürü elde edilen fitoplanktonların Piroiliz Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometresi ile yapılan analizlerinde aynı piroliz markerlarına sahip oldukları gözlenmiştir. Işıklı tabaka SPOM’unda fitoplanktona göre yüksek lipid/protein ve C/N oranı ile yüksek karbonhidrat konsantrasyonunun gözlenmesi, bu dönemde bölgedeki populasyonun heterojen bir yapıya sahip olduğunu ve üretimde besin tuzu sınırlamasının söz konusu olduğunu göstermektedir. Karadeniz’de süspanse haldeki organik maddenin anoksik tabaka dahil su kolonundaki düşey dağılımı, tüm kolonda oksijenli sular içeren açık deniz sistemlerinden çok farklı yapıdadır. Nitrat maksimum derinliğinden örneklenen SPOM yüksek lipid konsantrasyonu ile karakterize edilmiş, bu da bu derinlikte parçalanmaya ve bozunmaya dirençli organik maddenin varlığına işaret etmektedir. Suboksik ve anoksik su tabakalarında ise SPOM farklı bir moleküler kompozisyondadır ve yüksek konsantrasyonda protein, düşük lipid miktarı ile bu ara tabakada, süspanse haldeki partiküllerin farklı proseslerle yerinde ve bu derinlikte üretildiğini göstermiştir. Bu tabakada SPOM kemo-ototrofik ve heterotrofik proseslerle üretilmektedir ve bu da SPOM’un moleküler kompozisyonunun farklı olmasına neden olmaktadır. Kıyı ve kıyı yamacı bölgelerinde ise İstanbul Boğazı yoluyla ara tabakalarda girişim yapan oksijenli ve nitratlı sular bu tabakadaki redoks proseslerini etkilemekte, bu ortam da bu derinliklerdeki SPOM’un konsantrasyonunun ve moleküler kompozisyonunun farklı olmasına neden olmaktadır. Bu farklılık kendini en çok protein konsantrasyonundaki ve kompozisyonundaki değişimler, C/N oranındaki azalma ve ara tabakada elementel sülfür pikinin gözlenmesi ile belli etmektedir. Su kolonunun suboksik ve anoksik tabakalarında SPOM’un moleküler yapısında sülfürlü bileşenlerin gözlenmesi, daha su kolonunda sülfürizasyon proseslerinin başladığını, ancak bu yapıların daha iyi anlaşılabilmesi için ileride bu konuda araştırma yapılmasının gerekliliğini ortaya koymuştur.

KAYNAKLAR:

- Aleaniz, J.M., Seres, A., Gassiot, M., Cabeza, L., Comellas, L., 1987. A multifactorial analysis of soil pyrograms as a criterion for discrimination between humus types. *The Science of the Total Environment*, 256, 191-204.
- Barcewell, J.M. and Robertson, G.W., 1984. Characteristics of soil organic matter in temperate soils by Curie point pyrolysis-mass spectrometry. I. Organic matter variations with drainage and mull humification in A horizons. *Journal of Soil Science*, 1984, 35, 549-558.
- Baştürk, Ö., Tuğrul, S., Kononov, S., Salihoğlu, I., 1998. Effects of circulation on the spatial distributions of principle chemical properties and unexpected short- and long-term changes in the Black Sea. In: Ivanov, L.I. and Oğuz T. (eds.) *Ecosystem modeling as a management tool for the Black Sea*. NATO Science Series, Vol. 47, Kluwer Academic publishers, Netherlands, pp. 39-54.
- Bird D.F. and D.M. Karl, 1991. Microbial biomass and population diversity in the upper water column of the Black Sea. *Deep Sea Res.*, 38, S1069-S1082.
- Brown, M.R., Dunstan, G.A., Norwood, S.J., Miller, K.A., 1996. Effects of harvest stage and light on the biochemical composition of the diatom *Thalassiosira pseudonana*. *Journal of Phycology*, 32, 64-73.
- Cauwet, G., 1978. Organic chemistry of sea water particulates: Concepts and developments. *Oceanologica Acta*, 1, 1, 99-105.
- Cauwet, G., 1981. Non-living particulate matter. In: Duursma E.K. and Dawson, R. (eds), *Marine Organic Chemistry: Evolution, composition, interactions and chemistry of organic matter in sea water*. Elsevier Oceanography Series, 31, pp. 71-86.
- Chiavari, G. and Galletti, G.C., 1992. Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry of amino acids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 24, 123-137.
- Copin-Montegut C., and G. Copin-Montegut, 1983. Stoichiometry of carbon, nitrogen and phosphorus in marine particulate matter. *Deep Sea Res.*, 30(1), 31-46.
- Çoban-Yıldız, Y., Tuğrul, S., Ediger, D., Yılmaz, A., Polat, S.Ç., 2000a. A comparative study on the abundance and elemental composition of POM in three interconnected basins: the Black, the Marmara and the Mediterranean Seas. *Mediterranean Marine Science*, 1, 1, 51-63.
- Çoban-Yıldız, Y., Chiavari, G., Fabbri, D., Gaines, A.F., Galletti, G. and Tuğrul, S., 2000b. The chemical composition of Black Sea suspended particulate organic matter: pyrolysis-GC/MS as a complementary tool to traditional oceanographic analyses, *Marine Chemistry*, 69, 55-67.

Çoban-Yıldız, Y., Fabbri, D., Tartari, D., Tuğrul, S., Gaines, A.F., 2000c. Application of pyrolysis-GC/MS for the characterisation of suspended particulate organic matter in the Mediterranean Sea: A comparison with the Black Sea. *Organic Geochemistry*, 31, 1627-1639.

Çoban-Yıldız, Y., 2003. Nitrogen cycling in the Black Sea. Ph.D. Thesis, Institute of Marine Sciences, Middle East Technical University, Erdemli, İçel, Turkey, 176 pp.

Çoban-Yıldız, Y., Fabbri, D., Baravelli, V., Vassura, I., Yılmaz, A., Tuğrul, S., Eker-Develi, E., 2003a. Molecular characterization of phytoplankton and Black Sea suspended particulate organic matter (SPOM) by analytical pyrolysis, *Submitted to Deep-Sea Research, Special Issue*.

Çoban-Yıldız, Y., Altabet, M., Tuğrul, S., Yılmaz, A., 2003b. Carbon and Nitrogen isotopic ratios of suspended particulate organic matter in the Black Sea water column, *Submitted to Deep-Sea Research, Special Issue*.

Danovaro, R., Dell'Anno, A., Pusceddu, A., Marrale, D., Croce, N.D., Fabiano, M., Tselepidis, A., 2000. Biochemical composition of pico-, nano- and micro-particulate organic matter and bacterioplankton biomass in the oligotrophic Cretan Sea (NE Mediterranean). *Progress in Oceanography*, 46, 279-310.

Eadie, B.J. and Jeffrey, L.M., 1973. $\delta^{13}\text{C}$ analyses of oceanic particulate organic matter. *Marine Chemistry*, 42, 1265-1269.

Ergin, M., Gaines, A., Galletti, G.C., Chiavari, G., Fabbri, D. and Yücesoy-Eryılmaz, F., 1996. Early diagenesis of organic matter in marine sediments: characterisation and source assessment. *Applied Geochemistry*, 11, 711-720.

Fabbri, D., Chiavari, G., Galletti, G.C., 1996. Characterisation of soil humin by pyrolysis (/methylation) – gas chromatography / mass spectrometry: structural relationships with humic acids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 37, 161-172.

Fabbri, D., Mongardi, M., Montanari, L., Galletti, G.C., Chiavari, G., Scotti, R., 1998. Comparison between CP/MAS ^{13}C -NMR and Pyrolysis-GC/MS in the structural characterisation of humins and humic acids of soil and sediments. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 362, 299-306.

Hedges, J.I., Baldock, J.A., Gelin, Y., Lee, C., Peterson, M.L., Wakeham, S.G., 2002. The biochemical and elemental compositions of marine plankton: A NMR perspective. *Marine Chemistry*, 78, 47-63.

Ishiwatari R., Yamamoto, S., Handa, N., Nozaki, Y. (1993) Organic composition of sinking particles (JT-01) in Japan Trench as revealed by Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry. In *Deep Ocean Circulation, Physical and Chemical Aspects* (ed. T. Teramoto) pp.235-252, Elsevier.

Ishiwatary, R., Yamamoto, S. and Handa, N., 1995, Characterisation of sinking particles in the ocean by pyrolysis –gas chromatography/mass spectrometry, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 32, 75-89.

Ittekkot, V., Brockmann, U., Michaelis, W., Degens, E., 1981. Dissolved free and combined carbohydrates during a phytoplankton bloom in the North Sea. *Marine Ecology Progress Series*, 4, 299-305.

Jorgensen, B.B., Fossing, H., Wirsen, C.O., Jannasch, H.W., 1991. Sulfide oxidation in the anoxic Black Sea chemocline. *Deep-Sea Research II*, 38, S1083-S1103.

Karl, D.M. and Knauer, G.A., 1991. Microbial production and particle flux in the upper 350 m of the Black Sea. *Deep Sea Research II*, 38, S438-S447.

Kempe, S., Diercks, A.R., Lieberzeit, G., Prange, A., 1991. Geochemical and structural aspects of the pycnocline in the Black Sea (R/V Knorr 134-8 Leg 1, 1988). In: Murray, J.W., Izdar, E. (Eds.), *Black Sea Oceanography*. NATO ASI Series C, 351, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, pp. 89-110.

Klap, V.A., Boon, J.J., Hemminga M.A., van Soelen, J. (1996) Assessment of the molecular composition of particulate organic matter exchanged between the Saeflinghe salt marsh (southwestern Netherlands) and the adjacent water system. *Marine Chemistry*, 54, 221-243.

Konovalov S.K. and Murray J.W., 2001. Variations in the chemistry of the Black Sea on a time scale of decades (1960-1995). *Journal of Marine Systems*, 31, 217-243.

Krivenko, O.V., Burlakova, Z.P. and Eremeeva, L.V. (1997), Some aspects of nitrogen biotic cycle in the open western part of the Black Sea. In: *NATO ASI Series on the Proceedings of the Symposium on the Scientific Results of the NATO TU-Black Sea Project*, Crimea-Ukraine, June 15-19 1997.

Lewis, B.L. and W.M. Landing (1991), The biogeochemistry of manganese and iron in the Black Sea, *Deep-Sea Res.*, 38, S773-S803.

Libes, S. M., 1992. *An introduction to marine biogeochemistry*. John Wiley and Sons, Inc., Canada, pp. 734.

Love, G.D., Snape, C.E. and Fallick, A.E. (1998), Differences in the mode of incorporation and biogenicity of the principal aliphatic constituents of a Type I oil shale. *Organic Geochemistry*, 28(12),797-811.

Luther, G.W., Church, T.M., Powell, D., 1991. Sulfur speciation and sulfide oxidation in the water column of the Black Sea. *Deep-Sea Research II*, 38, Suppl. 2, S1121-S1137.

Mannio, A. and Harvey, R.H., 2000. Terrigenous dissolved organic matter along an estuarine gradient and its flux to the coastal ocean. *Organic Geochemistry*, 31, 1611-1625.

McCarthy, J.J., Nevins, J.L., Çoban-Yıldız, Y., Yılmaz, A., 2003. Nitrogen cycling in the off-shore regions of the southern Black Sea. *Submitted to Deep-Sea Research, Special Issue*.

Millero F.J. and Sohn, M.L. (1992), *Chemical Oceanography*. CRC Press, London.

Minor, E.C., Eglinton, T.I., Olson, R., Boon, J.J., 1998. The compositional heterogeneity of particulate organic matter from the surface ocean: an investigation using flow cytometry and DT-MS. *Organic Geochemistry*, 29, 5-7, 1561-1582.

Murray, J. W., S. K. Konovalov, A. Romanov, G. Luther, B. Tebo, G. Friederich, T. Oğuz, Ş. Beşiktepe, S. Tuğrul, and E. Yakushev, 2003. 2001 R/V Knorr Cruise: New Observations and variations in the structure of the suboxic zone, *Submitted to Deep-Sea Research, Special Issue*.

Oğuz, T., Murray, J.W., Callahan, A., 2001. Modeling redox cycling across the suboxic-anoxic interface zone in the Black Sea. *Deep-Sea Research*, 48, 761-787.

Pakulski, J.D. and Benner, R., 1994. Abundance and distribution of carbohydrates in the ocean. *Limnology and Oceanography*, 39, 4, 930-940.

Parsons, T.R., Takahashi, M. and Hargrave, B. (1984), *Biological Oceanographic Processes*, 3rd ed., Pergamon Press, Great Britain, 330pp.

Peulve, S., de Leeuw, J.W., Sicre, M.A., Baas, M. and Saliot, A., 1996. Characterization of organic matter in sediment traps from the northwestern Mediterranean Sea, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 1239-1259.

Redfield, A.C., Ketchum, B.H. and Richards, F.H. (1963), The influence of organisms on the composition of sea water. in Hill, M.N. (ed.) *The Sea Ideas and Observations*, Vol.2. Interscience, New York, pp.27-77.

Repeta, D.J. and Simpson, D.J. (1991), The distribution and recycling of chlorophyll, bacteriochlorophyll and carotenoids in the Black Sea. *Deep Sea Res.*, 38, S969-S984.

Roessler, P.G., 1990. Environmental control of glycerolipid metabolism in microalgae: commercial implications and future research directions. *Journal of Phycology*, 26, 393-399.

Roman, M.R., Caron, D.A., Kremer, P., Lessard, E.J., Madin, L.P., Malone, T.C., Napp, J.M., Peele, E.R. and Youngbluth, M.J. (1995), Spatial and temporal changes in the partitioning of organic carbon in the plankton community of the Sargasso Sea off Bermuda. *Deep-Sea Research*, 42(6), 973-992.

Rozanov, A.G. (1996), Redox stratification in the Black Sea waters. *Oceanology*, 35, 500-504.

Shaffer, G. (1986), Phosphate pumps and shuttles in the Black Sea. *Nature*, 321:515-517.

Sorokin, Yu. I., (1983). *The Black Sea*. In B.H. Ketchum (ed.), *Estuaries and Enclosed Seas. Ecosystem of the World*. Elsevier, Amsterdam: 253-292.

- Saliot, A., Goutx, M., Fevrier, A., Tusseau, D., Andire, D., 1982. Organic matter sedimentation in the water column in the Arabian Sea: Relationship between the lipid composition of small and large-size, surface and deep particles. *Marine Chemistry*, 11, 257-278.
- Saliot, A. Ulloa-Guevera, A., Viets, T.C., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A. and Boon, J.J., 1984. The application of pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry to the chemical characterization of suspended matter in the ocean, *Organic Geochemistry*, 6, 295-304.
- Schouten, S., de Graaf, W., Sinninghe Damste, J.S., van Driel, G., de Leeuw, J.W., 1994. Laboratory simulation of natural sulphurization: II. Reaction of multi-functionalized lipids with inorganic polysulphides at low temperatures. In *Advances in Organic Geochemistry*, N. Telnaes, G. van Graas and Øygard, K. (eds.) *Organic Geochemistry*, 22, 825-834.
- Sicre, M.A., Peulve, S., Saliot, A., de Leeuw, J.W. and Baas, M., 1994. Molecular characterization of the organic fraction of suspended matter in the surface waters and bottom nepheloid layer of the Rhone delta using analytical pyrolysis, *Organic Geochemistry*, 21, 11-26.
- Soydemir, N., Kıdeys, A.E., Ekingen, G. 2003. Phytoplankton composition of the western Black Sea during May – June 2001, *Submitted to Deep-Sea Research, Special Issue*.
- Taguchi, S., Hirata, J.A., Laws, E.A., 1987. Silicate deficiency and lipid synthesis of marine diatoms. *Journal of Phycology*, 23, 260-267.
- Tanoue, E., 1992. Occurrence and characterization of particulate proteins in the Pacific Ocean. *Deep-Sea Research*, 39, 5, 743-761.
- Tebo, B.M., 1991. Manganese (II) oxidation in the suboxic zone of the Black Sea. *Deep Sea Research II*, 38, S883-S906.
- Tsuge, S. and Matsubara, H., 1985. High resolution pyrolysis- gas chromatography of proteins and related materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 8, 49-64.
- Tuğrul, S., Baştürk, Ö., Saydam, C. and Yılmaz, A., 1992. Changes in the hydrochemistry of the Black Sea inferred from water density profiles. *Nature*, 359, 137-139.
- Tuğrul S. and İ. Salıhoğlu, 2003. Spatial and temporal variations in the hydro-chemical properties of the Black Sea upper layer, *Submitted to Deep-Sea Research, Special Issue*.
- Tsuge, S. and Matsubara, H., 1985. High-resolution pyrolysis-gas chromatography of proteins and related materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 8, 1985, 49-64.
- Van Heemst, J.D.H., Peulve, S., de Leeuw, J.W., 1996. Novel algal polyphenolic biomacromolecules as significant contributors to resistant fractions of marine dissolved and particulate organic matter. *Organic Geochemistry*, 24, 6/7, 629-640.

Wakeham, S.G. and Lee, C., 1989. Organic geochemistry of particulate matter in the ocean: The role of particles in oceanic sedimentary cycles. *Organic Geochemistry*, 14, 83-96.

Wakeham, S. G. and Beier, J. A. (1991), Fatty acid and sterol biomarkers as indicators of particulate matter source and alteration processes in the Black Sea. *Deep Sea Res.*, 38, S943-S968.

Wakeham, S.G., 1995. Lipid biomarkers for heterotrophic alteration of suspended particulate organic matter in oxygenated and anoxic water columns of the ocean. *Deep-Sea Research I*, 42, 10, 1749-1771.

Wakeham, S.G., Sinninghe Damste, J.S., Kohnen, M.E.L., de Leeuw, J.W., 1995. Organic sulfur compounds formed during early diagenesis in Black Sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 3, 521-533.

Wakeham, S.G., 1999. Monocarboxylic, dicarboxylic and hydroxy acids released by sequential treatments of suspended particles and sediments of the Black Sea. *Organic Geochemistry*, 30, 1059-1074.

Yılmaz, A., Çoban-Yıldız, Y., Morkoç, E., Bologa, A., 2003. Surface and midwater sources of organic carbon by photo- and chemo-autotrophic production in the Black Sea, *Submitted to Deep-Sea Research, Special Issue*.

Yılmaz, A., Tuğrul, S., Polat, Ç., Ediger, D., Çoban, Y., 1998. On the production, elemental composition (C,N,P) and distribution of photosynthetic organic matter in the southern Black Sea. *Hydrobiologia*, 363, 141-156.