

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YEŞİLIRMAK HAVZASI KIYI ŞERİDİ NEHİR VE
DENİZ SEDİMANLARINDA ÖNCELİKLİ KALICI
ORGANİK KİRLİTİCİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burak DİNÇ

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
Tez Danışmanı : Dr. Öğr. Üyesi Beytullah EREN
Ortak Danışman : Dr. Oltan CANLI

Ağustos 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YEŞİLİRMAK HAVZASI KIYI ŞERİDİ NEHİR VE
DENİZ SEDİMANLARINDA ÖNCELİKLİ KALICI
ORGANİK KİRLİTİCİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burak DİNÇ

Enstitü Anabilim Dalı

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez ^{02.08/2019} 2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.



Dr. Öğretim Üyesi
Beytullah EREN
Jüri Başkanı

Prof. Dr.
Aykan KARADEMİR
Üye

Doç. Dr.
Fatih KARADAĞLI
Üye

Doç. Dr.
Ahmet ÇELEBİ
Üye

Dr.
Oltan CANLI
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Burak DİNÇ

.....2019

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini aldığım ayrıca, bu çalışmanın planlanmasından tamamlanmasına kadar geçen sürede yardımlarını benden esirgemeyen, beni teşvik eden ve yönlendiren danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Beytullah EREN ve ortak danışmanım Dr. Oltan CANLI 'ya teşekkür ederim.

Bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan “Yeşilirmak Havzası Noktasal ve Yayılı Kirlilik Kaynakları Yönetimi” proje yürütücüleri Sayın Gülsen AVAZ ve Prof. Dr. Ülkü YETİŞ'e teşekkür ederim.

Mesleki bilgi ve tecrübesi ile gerek laboratuvar çalışmalarında gerekse günlük yaşamda bana yol gösteren değerli büyüğüm, abim Baki KALAY'a teşekkür ederim.

Tez çalışması için kullandığım analitik sistemlerde gerek enstrümantal analiz gerekse yorumlama kısmında uzun yıllar boyunca kazandığı bilgi birikimi ve tecrübesi ile bana yardımcı olan değerli büyüğüm Hüseyin DEMİR'e teşekkür ederim.

Tez çalışmasının tamamlanmasında emeği geçen, TÜBİTAK MAM, Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü'nün tüm çalışanlarına teşekkür ederim.

Eğitim öğretim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen ve her zaman destekçim olan aileme teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (Proje No: 115Y013 Alt Proje No: 115Y025) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ	xii
ÖZET	xiv
SUMMARY	xv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
YEŞİLİRMAK HAVZASI	5
2.1. Genel Bilgiler.....	5
2.2. Nüfus	5
2.3. Tarım ve Hayvancılık	5
2.4. Sanayi	8
2.5. Su Kaynakları	9
2.6. Noktasal ve Yayılı Kirletici Kaynakları	9
2.7. İklim	9
BÖLÜM 3.	
KALICI ORGANİK KİRLETİCİLER (KOK)	11
3.1. Poliklorlu Dibenzo – ρ – Dioksin ve Furanlar (PCDD/F)	13
3.1.1. Fiziksel ve kimyasal yapıları	14
3.1.2. PCDD/F bileşiklerinin toksik özellikleri	16

3.1.3. PCDD/F bileşiklerinin çevre ve canlı sağlığı üzerindeki etkileri.....	17
3.1.4. Tolere edilebilir günlük alım (TDI)	18
3.1.5. PCDD/F bileşiklerinin kaynakları ve oluşum mekanizmaları	19
3.2. Poliklorlu Bifeniller (PCB)	21
3.2.1. Fiziksel ve kimyasal özellikleri	21
3.2.2. PCB bileşiklerine maruziyet ve canlı sağlığı üzerindeki etkileri.....	24
3.2.3. PCB bileşikleri kaynakları	25
3.3. Organoklorlu Pestisitler (OCP)	26
3.4. Polisiklikaromatik Hidrokarbonlar (PAH)	27
3.4.1. Fiziksel ve kimyasal özellikleri	28
3.4.2. PAH bileşiklerinin çevre ve canlı sağlığı üzerindeki etkileri.....	29
3.4.3. PAH bileşiklerinin kaynakları ve oluşum mekanizmaları.....	30
3.5. Çevresel Örneklerde KOK Analizleri	31
3.5.1. Ekstraksiyon	31
3.5.2. Saflaştırma	31
3.5.3. Enstrümental analiz	32
3.6. Deniz ve Nehir Sedimanlarında KOK Analizlerinin Önemi	32

BÖLÜM 4.

GAZ KROMATOĞRAFİSİ–KÜTLE SPEKTROMETRESİ (GC/MS)	33
4.1. Gaz Kromatografisi (Gas Chromatography-GC)	33
4.1.1. Taşıyıcı gaz (Carrier gas)	34
4.1.2. Enjektör (Injector)	34
4.1.3. Otomatik örnekleyici (Auto sampler)	35
4.1.4. Kolon (Column)	35
4.1.5. Dedektör (Dedector)	37
4.2. Kütle Spektrometresi (Mass Spectrometer - MS)	38
4.2.1. Vakum pompası (Vacuum pump)	39
4.2.2. İyon kaynağı (Ion source)	39
4.2.3. Kütle analizörü (Mass analyzer)	40
4.2.3.1. Dört kutuplu kütle analizörü (Quadrupole mass analyzer).....	40

4.2.3.2. Uçuş zamanlı kütle analizörü (Time of flight mass analyzer)	40
4.2.3.3. Manyetik bölge kütle analizörü (Magnetic sector mass analyzer)	40
4.2.3.4. İyon tuzağı kütle analizörü (Ion trap mass analyzer)	41
4.2.4. Yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi (High resolution mass spectrometry - HRMS)	41
4.2.5. Üçlü kütle spektrometresi (Triple quadrupole mass spectrometry–MSMS)	42
4.2.6. Dedektör (Dedector)	42
4.2.6.1. Faraday kupası dedektörü (Faraday cup dedector)	43
4.2.6.2. Elektron çarpanı dedektörü (Electron multiplier dedector)	43
4.2.6.3. Parıldama sayacı dedektörü (Photo multiplier dedector)	43
4.3. Kromatografik Terimler	44

BÖLÜM 5.

MATERYAL VE METOT	48
5.1. Çalışma Alanı	48
5.2. Sediman Örnekleme Çalışmaları	51
5.3. Laboratuvar Çalışmaları	52
5.3.1. Örneklerin kurutulması ve homejenizasyonu	52
5.3.2. Aktif bakırın hazırlanması	53
5.3.3. PCDD/F analizleri	54
5.3.3.1. Ekstraksiyon ve hacim deriştirme	55
5.3.3.2. Saflaştırma ve hacim deriştirme	57
5.3.4. PAH analizleri	59
5.3.4.1. Ekstraksiyon, süzme ve hacim deriştirme	60
5.3.4.2. Saflaştırma ve hacim deriştirme	62
5.3.5. PCB ve OCP analizleri	63
5.3.5.1. Ekstraksiyon, süzme ve hacim deriştirme	64
5.3.5.2. Saflaştırma ve hacim deriştirme	65

5.3.6. Toplam organik karbon (TOC) ve toplam azot (TN) analizleri	65
5.3.7. Kalibrasyon çalışmaları	66
5.4. Enstrümental Analiz	67
5.4.1. GC-HRMS ile PCDD/F analizleri	67
5.4.2. GC-MSMS ile PAH analizleri	70
5.4.3. GC-MSMS ile PCB ve OCP analizleri	72
BÖLÜM 6.	
ARAŞTIRMA BULGULARI	75
6.1. PCDD/F Analiz Sonuçları	75
6.2. PAH Analiz Sonuçları	88
6.3. PCB ve OCP Analiz Sonuçları	102
6.4. Toplam Organik Karbon (TOC) ve Toplam Azot (TN) Sonuçları	116
6.5. Sediman Örnekleri Karakteristik Özellikleri	117
6.6. Analiz Sonuçlarının Literatürdeki Veriler ile Karşılaştırılması	117
BÖLÜM 7.	
SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	121
KAYNAKLAR	129
EKLER	135
ÖZGEÇMİŞ	141

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AR-GE	: Araştırma – Geliştirme
CRLTAP	: Uzun Menzilli Taşınabilen Hava Kirleticileri Sözleşmesi
ERL	: Düşük Etki Seviyesi
ERM	: Orta Etki Seviyesi
GC	: Gaz Kromatografisi
GC- MSMS	: Gaz Kromatografisi- Kütle Kütle Spektrometresi
GC- HRMS	: Gaz Kromatografisi- Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektrometresi
HES	: Hidroelektrik Santral
İBBS	: İstatistiki Bölge Birimleri Sınıflandırması
IARC	: Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
ISO	: Uluslararası Standartlar Teşkilatı
KOK	: Kalıcı Organik Kirleticiler
LOD	: Dedeksiyon Limiti
LOQ	: Miktar Limiti
MS	: Kütle Spektrometresi
OSB	: Organize Sanayi Bölgesi
PEL	: Muhtemel Etki Seviyesi
RT	: Alıkonma Zamanı
TBMM	: Türkiye Büyük Millet Meclisi
TDI	: Tolere Edilebilir Günlük Alım
TEL	: Eşik Etki Seviyesi
TEQ	: Toksik Eküvalent
TUİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
US-EPA	: Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Yeşilirmak havzası il sınırları haritası	7
Şekil 2.2.	Yeşilirmak havzasında kirlilik yükü oluşturan faaliyetler	9
Şekil 3.1.	PCDD bileşiklerinin kimyasal yapısı	14
Şekil 3.2.	PCDF bileşiklerinin kimyasal yapısı	14
Şekil 3.3.	PCDD/F bileşiklerinin alıcı ortamda taşınımı	19
Şekil 3.4.	PCDD/F bileşiklerinin oluşumuna ait bazı kimyasal süreçler	21
Şekil 3.5.	PCB bileşiklerinin kimyasal yapısı	22
Şekil 3.6.	Öncelikli OCP bileşiklerinin kimyasal yapıları	26
Şekil 3.7.	Öncelikli PAH bileşiklerinin kimyasal yapıları	29
Şekil 4.1.	Gaz kromatografi sistemi	34
Şekil 4.2.	Paket ve kapiler kolonların özellikleri	35
Şekil 4.3.	Kütle spektrometresi	38
Şekil 4.4.	Üçlü kütle spektrometresi sistemi	42
Şekil 4.5.	Kütle spektrumu	43
Şekil 5.1.	Sediman örnekleme noktalarının harita üzerinde gösterimi	50
Şekil 5.2.	Van-Veen sediman kepçesi (Grab)	51
Şekil 5.3.	Sediman örnekleme çalışmaları	52
Şekil 5.4.	Sediman örneklerinin kurutulması	53
Şekil 5.5.	Aktif bakırın hazırlanması	54
Şekil 5.6.	PCDD/F analizlerin için ekstraksiyon ve hacim değiştirme	57
Şekil 5.7.	Dioxin multi-layer kolonu	58
Şekil 5.8.	PCDD/F analizlerin için saflaştırma ve hacim değiştirme	59
Şekil 5.9.	PAH analizleri için ekstraksiyon ve hacim değiştirme	61
Şekil 5.10.	PAH analizleri için saflaştırma ve hacim değiştirme	62
Şekil 5.11.	GC-HRMS sistemi ve autotune işlemi	69
Şekil 5.12.	GC-MSMS sistemi	74

Şekil 6.1.	2,3,7,8 TCDF analiz sonuçları grafiği	79
Şekil 6.2.	2,3,4,7,8 PeCDF analiz sonuçları grafiği	79
Şekil 6.3.	1,2,3,7,8 PeCDF analiz sonuçları grafiği	79
Şekil 6.4.	1,2,3,4,7,8 HxCDF analiz sonuçları grafiği	80
Şekil 6.5.	1,2,3,6,7,8 HxCDF analiz sonuçları grafiği	80
Şekil 6.6.	1,2,3,7,8,9 HxCDF analiz sonuçları grafiği	80
Şekil 6.7.	2,3,4,6,7,8 HxCDF analiz sonuçları grafiği	81
Şekil 6.8.	1,2,3,4,6,7,8 HpCDF analiz sonuçları grafiği	81
Şekil 6.9.	1,2,3,4,7,8,9 HpCDF analiz sonuçları grafiği	81
Şekil 6.10.	OCDF analiz sonuçları grafiği	82
Şekil 6.11.	Σ PCDF analiz sonuçları grafiği	82
Şekil 6.12.	2,3,7,8 TCDD analiz sonuçları grafiği	82
Şekil 6.13.	1,2,3,7,8-PeCDD analiz sonuçları grafiği	83
Şekil 6.14.	1,2,3,6,7,8-HxCDD analiz sonuçları grafiği	83
Şekil 6.15.	1,2,3,4,7,8-HxCDD analiz sonuçları grafiği	83
Şekil 6.16.	1,2,3,7,8,9-HxCDD analiz sonuçları grafiği	84
Şekil 6.17.	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD analiz sonuçları grafiği	84
Şekil 6.18.	OCDD analiz sonuçları grafiği	84
Şekil 6.19.	Σ PCDD analiz sonuçları grafiği	85
Şekil 6.20.	Σ PCDD/F analiz sonuçları grafiği	85
Şekil 6.21.	PCDD/F TEQ değerlerinin TEL ile karşılaştırılması	85
Şekil 6.22.	Klor sayısına göre toplam PCDD/F oranları	86
Şekil 6.23.	PCDD/F analiz sonuçları için oluşturulan kirlilik haritası	87
Şekil 6.24.	Acenaphthene kalibrasyon eğrisi	90
Şekil 6.25.	Acenaphthylene kalibrasyon eğrisi	90
Şekil 6.26.	Anthracene kalibrasyon eğrisi	90
Şekil 6.27.	Benzo(a)anthracene kalibrasyon eğrisi	90
Şekil 6.28.	Benzo(a)pyrene kalibrasyon eğrisi	91
Şekil 6.29.	Benzo(b)fluoranthene kalibrasyon eğrisi	91
Şekil 6.30.	Benzo(ghi)perylene kalibrasyon eğrisi	91
Şekil 6.31.	Benzo(k)fluoranthene kalibrasyon eğrisi	91
Şekil 6.32.	Chrysene kalibrasyon eğrisi	91

Şekil 6.33. Dibenzo(a,h)anthracene kalibrasyon eğrisi	91
Şekil 6.34. Fluoranthene kalibrasyon eğrisi	92
Şekil 6.35. Fluorene kalibrasyon eğrisi	92
Şekil 6.36. Indeno[1,2,3-cd]pyrene kalibrasyon eğrisi	92
Şekil 6.37. Naphthalene kalibrasyon eğrisi	92
Şekil 6.38. Phenanthrene kalibrasyon eğrisi	92
Şekil 6.39. Pyrene kalibrasyon eğrisi	92
Şekil 6.40. Acenaphthene analiz sonuçları grafiği	94
Şekil 6.41. Acenaphthylene analiz sonuçları grafiği	94
Şekil 6.42. Anthracene analiz sonuçları grafiği	94
Şekil 6.43. Benzo(a)anthracene analiz sonuçları grafiği	95
Şekil 6.44. Benzo(a)pyrene analiz sonuçları grafiği	95
Şekil 6.45. Benzo(ghi)perylene analiz sonuçları grafiği	95
Şekil 6.46. Benzo(b)fluoranthene analiz sonuçları grafiği	96
Şekil 6.47. Benzo(k)fluoranthene analiz sonuçları grafiği	96
Şekil 6.48. Chrysene analiz sonuçları grafiği	96
Şekil 6.49. Fluoranthene analiz sonuçları grafiği	97
Şekil 6.50. Dibenzo(a,h)anthracene analiz sonuçları grafiği	97
Şekil 6.51. Fluorene analiz sonuçları grafiği	97
Şekil 6.52. Indeno [1,2,3-cd] pyrene analiz sonuçları grafiği	98
Şekil 6.53. Phenanthrene analiz sonuçları grafiği	98
Şekil 6.54. Naphthalene analiz sonuçları grafiği	98
Şekil 6.55. Pyrene analiz sonuçları grafiği	99
Şekil 6.56. Toplam PAH analiz sonuçları grafiği	99
Şekil 6.57. Toplam PAH toksik eküvalent (TEQ) grafiği	99
Şekil 6.58. PAH bileşiklerinin halka sayısına göre oranı	100
Şekil 6.59. PAH analiz sonuçları için oluşturulan kirlilik haritası	101
Şekil 6.60. Aldrin kalibrasyon eğrisi	104
Şekil 6.61. Dieldrin kalibrasyon eğrisi	104
Şekil 6.62. Endrin kalibrasyon eğrisi	104
Şekil 6.63. α - HCH kalibrasyon eğrisi	104
Şekil 6.64. β - HCH kalibrasyon eğrisi	105

Şekil 6.65. Δ - HCH kalibrasyon eğrisi	105
Şekil 6.66. Γ – HCH kalibrasyon eğrisi	105
Şekil 6.67. Heptachlor kalibrasyon eğrisi	105
Şekil 6.68. 4,4'-DDD kalibrasyon eğrisi	105
Şekil 6.69. 4,4'-DDE kalibrasyon eğrisi	105
Şekil 6.70. 4,4'-DDT kalibrasyon eğrisi	105
Şekil 6.71. PCB 28 kalibrasyon eğrisi	105
Şekil 6.72. PCB 52 kalibrasyon eğrisi	106
Şekil 6.73. PCB 101 kalibrasyon eğrisi	106
Şekil 6.74. PCB 118 kalibrasyon eğrisi	106
Şekil 6.75. PCB 138 kalibrasyon eğrisi	106
Şekil 6.76. PCB 153 kalibrasyon eğrisi	106
Şekil 6.77. PCB 180 kalibrasyon eğrisi	106
Şekil 6.78. α - HCH analiz sonuçları grafiği	108
Şekil 6.79. β - HCH analiz sonuçları grafiği	108
Şekil 6.80. Δ - HCH analiz sonuçları grafiği	108
Şekil 6.81. Γ - HCH analiz sonuçları grafiği	109
Şekil 6.82. 4,4'-DDD analiz sonuçları grafiği	109
Şekil 6.83. 4,4'-DDE analiz sonuçları grafiği	109
Şekil 6.84. 4,4'-DDT analiz sonuçları grafiği	110
Şekil 6.85. Heptachlor analiz sonuçları grafiği	110
Şekil 6.86. PCB 28 analiz sonuçları grafiği	110
Şekil 6.87. PCB 52 analiz sonuçları grafiği	111
Şekil 6.88. PCB 101 analiz sonuçları grafiği	111
Şekil 6.89. PCB 118 analiz sonuçları grafiği	111
Şekil 6.90. PCB 138 analiz sonuçları grafiği	112
Şekil 6.91. PCB 153 analiz sonuçları grafiği	112
Şekil 6.92. PCB 180 analiz sonuçları grafiği	112
Şekil 6.93. Öncelikli $\Sigma 7$ PCB analiz sonuçları grafiği	113
Şekil 6.94. OCP analiz sonuçları için oluşturulan kirlilik haritası	114
Şekil 6.95. PCB analiz sonuçları için oluşturulan kirlilik haritası	115
Şekil 6.96. TOC ve TN analiz sonuçları grafiği	116

Şekil 6.97. PCDD/F sonuçlarının literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırılması	118
Şekil 6.98. PAH sonuçlarının literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırılması	119
Şekil 6.99. PCB ve OCP sonuçlarının literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırılması	120

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Havza genelinde yetiştirilen bazı tarım ürünleri	6
Tablo 2.2. TR83 bölgesi 1995-2017 arası yıllarda canlı hayvan sayısı	8
Tablo 2.3. TR83 bölgesi 1929-2017 arası yıllardaki meteorolojik verileri	10
Tablo 3.1. Stockholm sözleşmesi kapsamında belirlenen KOK bileşikleri	12
Tablo 3.2. CRLTAP&POPs protokolü kapsamında belirlenen KOK bileşikleri	13
Tablo 3.3. Klor atomu sayısına göre oluşan PCDD ve PCDF bileşikleri	15
Tablo 3.4. PCDD ve PCDF homologlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri	15
Tablo 3.5. PCDD/F bileşiklerine ait TEF değerleri	16
Tablo 3.6. Bazı ülkelerde insan kanındaki PCDD/F TEQ değerleri	18
Tablo 3.7. Bifenil üzerindeki klor atomu sayısı ile oluşan PCB bileşikleri	22
Tablo 3.8. PCB bileşiklerinin klor içeriğine göre fiziksel-kimyasal özellikleri	23
Tablo 3.9. DL-PCB bileşiklerine ait TEF değerleri	25
Tablo 3.10. Öncelikli OCP bileşiklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	27
Tablo 3.11. Öncelikli PAH bileşiklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	28
Tablo 3.12. Öncelikli PAH bileşiklerine ait TEF değerleri	30
Tablo 4.1. Kapiler kolonlarda kullanılan kolgu malzemeleri	36
Tablo 4.2. İyonlaştırma yöntemleri ve özellikleri	39
Tablo 5.1. Sediman örnekleme yapılan istasyonlara ait bilgiler	48
Tablo 5.2. Örnekleme alanında sektörel bazlı KOK bileşikleri	49
Tablo 5.3. PCDD/F analizlerinde kullanılan iç standart konsantrasyonları	56
Tablo 5.4. PAH analizleri için mikrodalga ekstraksiyon programı	61
Tablo 5.5. PCB ve OCP analizleri için mikrodalga ekstraksiyon programı	64
Tablo 5.6. PCDD/F analizleri için GC-HRMS işletim parametreleri	67
Tablo 5.7. GC-HRMS sisteminde taranan molekül kütleleri	68
Tablo 5.8. GC-HRMS sisteminde analiz edilen PCDD/F konjenerleri	68
Tablo 5.9. PAH analizleri için GC-MSMS işletim parametreleri	70

Tablo 5.10. Taranan PAH bileşikleri m/z oranları	71
Tablo 5.11. PAH analizleri iç standartlar ve analizi yapılan bileşikler	72
Tablo 5.12. PCB ve OCP analizleri için GC-MSMS işletim parametreleri	72
Tablo 5.13. Taranan PCB ve OCP bileşikleri m/z oranları	73
Tablo 5.14. PCB-OCP analizleri iç standartlar ve analizi yapılan bileşikler	74
Tablo 6.1. PCDD/F bileşikleri için GC kolonunda alıkonma zamanları (RT)	76
Tablo 6.2. EN-1948CS2 analiz sonuçları	76
Tablo 6.3. PCDD/F analizleri için iç standart geri kazanım oranları (%)	77
Tablo 6.4. PCDD/F analiz sonuçları ($\mu\text{g g}^{-1}$ kuru ağırlık)	78
Tablo 6.5. PAH bileşikleri için GC kolonunda alıkonma zamanları (RT)	88
Tablo 6.6. PAH için IAEA-459 kodlu SRM örneği analiz sonuçları	88
Tablo 6.7. PAH analizleri için iç standart geri kazanım oranları	89
Tablo 6.8. PAH bileşikleri için kalibrasyon eğrisine ait r^2 değerleri	90
Tablo 6.9. PAH analiz sonuçları ($\mu\text{g kg}^{-1}$ kuru ağırlık)	93
Tablo 6.10. PCB ve OCP bileşikleri için GC kolonunda alıkonma zamanları (RT)	102
Tablo 6.11. PCB ve OCP için IAEA-459 kodlu SRM örneği analiz sonuçları	103
Tablo 6.12. PCB ve OCP analizleri için iç standart geri kazanım oranları	103
Tablo 6.13. PCB ve OCP bileşikleri için kalibrasyon eğrisine ait r^2 değerleri	104
Tablo 6.14. PCB ve OCP analiz sonuçları ($\mu\text{g kg}^{-1}$ kuru ağırlık)	107
Tablo 6.15. TOC ve TN analiz sonuçları	116
Tablo 6.16. Sediman örneklerinin karakteristik özellikleri	117
Tablo 6.17. PCDD/F sonuçlarının literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırılması	118
Tablo 6.18. PAH sonuçlarının literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırılması	119
Tablo 6.19. PCB ve OCP sonuçlarının literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırılması	120

ÖZET

Anahtar kelimeler: Yeşilirmak Havzası, kalıcı organik kirletici, gaz kromatografisi, sediman.

Günümüzde, özellikle modern tarım ve endüstriyel üretim sonucu oluşan kalıcı organik kirletici yükleri çevre ve insan sağlığı açısından oldukça tehlikeli bir hal almaktadır. Canlıların bu kirleticilere maruziyeti doğrudan emisyonlarına maruz kalarak veya kirleticilerin besin zinciri ve/veya meteorolojik olaylar sonucu taşınımı ile gerçekleşebilir. Bu nedenle, çevresel numunelerin tamamı bu kapsamda analiz edilmeli ve özellikle kirletici emisyonlarının olabileceği bölgeler için risk değerlendirmeleri yapılmalıdır.

Bu çalışmada, Yeşilirmak Havzası kıyı şeridinde yer alan bölgeden 8 tatlı su ve 8 deniz suyu olmak üzere toplam 16 istasyondan sediman örnekleme yapılmıştır. Alınan sediman örneklerinde, standart metotlar kullanılarak kalıcı organik kirletici (KOK) grupları için (PCDD/F, PAH, PCB, OCP) analizler yapılmıştır. Analizler sonucunda tespit edilen konsantrasyonlar ile ulusal – uluslararası mevzuatlarda öncelikli olarak belirlenen kirleticilerin sucul ortam açısından toksik etkileri değerlendirilmiştir. PCDD/F analizleri için gaz kromatografisi–yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi (GC–HRMS) ve PAH, PCB, OCP analizleri için gaz kromatografisi–kütle kütle spektrometresi (GC–MSMS) sistemleri kullanılmıştır. Yapılan analizler sonucunda en yüksek konsantrasyonlar; 17 adet toplam PCDD/F için $174,74 \text{ pg g}^{-1}$, 16 adet toplam PAH için $1280,51 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ile organize sanayi bölgesi ve liman faaliyetlerinin yürütüldüğü bölgede bulunan BD–2 kodlu deniz istasyonunda, 7 adet toplam PCB için $23,73 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ile izabe ve elektroliz tesisinin yakınında bulunan BD–5 kodlu deniz istasyonunda, OCP bileşikleri için ise genel olarak çevresinde tarım faaliyetlerinin yürütüldüğü 8 adet tatlı su örnekleme istasyonunda tespit edilmiştir. KOK grupları için, en yüksek konsantrasyonların tespit edildiği istasyonlar bireysel kirletici açısından değerlendirildiğinde; BD–2 kodlu istasyonda, PCDD/F için $61,80 \text{ pg g}^{-1}$ ile OCDD bileşiği, PAH için $161,80 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ile Pyrene bileşiği, BD–5 kodlu istasyonda, PCB için $4,99 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ile PCB 138 bileşiği ve tatlı su örnekleme istasyonlarında OCP için $10,03 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ile 4,4'-DDT bileşiği olduğu görülmektedir. Sediman örnekleri üzerinde yapılan KOK analiz sonuçları bir bütün olarak değerlendirildiğinde, istenmeyen yan ürün olarak oluşan bileşiklerin var olduğu, fakat sucul hayat açısından etki seviyelerinin düşük olduğu görülmektedir.

EVALUATION OF PRIORITY PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS IN YEŞİLIRMAK BASIN COASTLINE RIVER AND SEA SEDIMENTS

SUMMARY

Keywords: Yeşilirmak basin, persistent organic pollutant, gas chromatography, sediment.

Today, the persistent organic pollutant loads which are formed as a result of modern agriculture and industrial production are becoming very dangerous for the environment and human health. Exposure of living things to these pollutants can occur by direct exposure to pollutants emission or by transport of pollutants as a result of food chain and meteorological events. For this reason, all environmental samples should be analyzed in this context and risk assessments should be made especially for regions where pollutant emissions may occur.

In this study, bottom sediment sampling was made from a total of 16 stations including 8 freshwater and 8 seawater from the region located on the coastline of Yeşilirmak Basin. In sediment samples analysis were carried out for persistent organic pollutant (POP) groups (PCDD/F, PAH, PCB, OCP) using standard methods. The toxic effects of the determined concentrations of the pollutants, which are situated in national-international legislations primarily were evaluated as a result of the related analysis. Gas chromatography - high resolution mass spectrometry (GC-HRMS) for the analysis of PCDD/F and gas chromatography-mass mass spectrometry (GC-MSMS) systems were used for PAH, PCB, OCP analysis. As a result of the analyzes, the highest concentrations; for 17 total PCDD/F congeners $174,74 \text{ pg g}^{-1}$, for 16 total PAH congeners $1280,51 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ with region the organized industrial and port activities are conducted in the BD-2 coded marine station, for the 7 total PCB congeners with $23,73 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ near the smelting and electrolysis plant at the BD-5 coded marine station, for the OCP compounds, were detected as agricultural activities 8 fresh water sampling stations. For POP groups, when the stations detected highest concentrations were assessed, in the BD-2 coded station, OCDD compound with $61,80 \text{ pg g}^{-1}$ for PCDD/F, pyrene compound with $161,80 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ for PAH, in the BD-5 coded station, PCB 138 compound with $4,99 \text{ PCB } \mu\text{g kg}^{-1}$ for PCB and in the fresh water sampling stations $10.03 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ for OCP with 4,4'-DDT have been observed. When the results of POP analysis of sediment samples are evaluated wholly, it has been observed that there are unintentionally occurring compounds, but their effect levels are low in terms of aquatic life.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

“Her madde zehirdir. Zehir olmayan madde yoktur; zehir ile ilacı ayıran ise dozdur.”

16. Yüzyılda Paracelsus tarafından ortaya atılan bu ifade günümüzdeki modern toksikoloji biliminin temelini oluşturmaktadır.

Son yıllarda kalıcı organik kirleticilerin (KOK), bitki, insan ve hayvan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri, bu konu üzerinde araştırma yapma ihtiyacı doğurmuştur. Özellikle II. Dünya Savaşı sonrası, sanayileşmenin artması, ucuz hammadde arayışı ve yüksek yaşam kalitesi ihtiyacı, toprak, su vb. doğal ortamda KOK olarak adlandırılan çevresel kirleticilerin artmasına neden olmuştur. Bu kirleticilerin bazıları pestisit ve poliklorlubifenil (PCB) olarak kullanılırken bazıları kimyasal kullanılan üretim proseslerinde ısıl işlemler sonucu istenmeyen yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır. KOK bileşikleri, kaynaklarından uzaktaki canlı yaşamı üzerinde bile toksik etki yaratabilme potansiyeline sahiptir.

KOK'ların bazıları endüstriyel üretim sonucunda istenmeyen yan ürün olarak oluşurken, bazıları ise tarımsal faaliyetler ve endüstriyel üretim esnasında kullanılmak için üretilmektedir. Bu kirleticiler, atıksu deşarjı, yangın, endüstriyel kazalar, endüstriyel emisyonlar vb. olaylar sonucunda alıcı ortama verildikten sonra, çeşitli doğa olayları ile hava, su ve toprak döngüsüne katılır. Söz konusu kirleticilerin kimyasal kararlılıkları, sudaki düşük çözünürlükleri göz önüne alındığında yıllar sonra dahi, kullanıldıkları veya üretildikleri bölgelerden çok uzak noktalarda dahi kalıntıları tespit edilebilir. Yapılan araştırmalar, sucul ortamda bu kirleticilerin son birikim noktasının, dip sedimanları olduğunu göstermektedir. Söz konusu kirleticilerin insan vücuduna girişi genellikle besin zinciri ile gerçekleşir ve lipofilik özellikleri sayesinde vücutta yağ dokusunda birikim yapar (Aslan Kılavuz, 2010).

KOK'lardan meydana gelen olumsuz etkileri tanımlamak amacı ile 17 Mayıs 2004'te Stockholm Sözleşmesi yürürlüğe girmiştir. Türkiye ise bu antlaşmayı 22 Mayıs 2001'te imzalamış ve 14 Ekim 2009 tarihinde ise antlaşma TBMM'nin de onayı ile yürürlüğe girmiştir. Doğada var olan farklı formda birçok KOK bileşiği bilinmesine rağmen, doğal ortamda yüksek oranda kalıcılığı ve biyoakümülyasyon özellikleri nedeniyle bu kirleticilerden bazıları sözleşmede öncelikli olarak kabul edilmiştir. Söz konusu öncelikli olarak belirlenen KOK bileşikleri; aldrin, dieldrin, klordan, diklorodifenil trikloroetanlar (DDT'ler), endrin, heptaklor (HEPT), mireks ve 2-toksafen gibi klorlu pestisitler, endüstriyel ürün olarak kullanılan poliklorlu bifeniller (PCB), heksaklorobenzen (HCB) ve heksabromobifenil ve endüstriyel üretim sonucu kasıtsız yan ürün olarak meydana gelen poliklorlu dibenzo-p-dioksinler (PCDD'ler) ve poliklorlu dibenzofuranlar (PCDF'ler)'dir (Güngörmüş, 2015; Soumita ve ark., 2019).

Stockholm Sözleşmesi kapsamında ele alınan KOK'lar arasında olan pestisitlerin bazıları tarımda, böcek ve haşere öldürücü olarak bazıları ise istenmeyen yabancı otların oluşumunu engellemek amacıyla kullanılmaktadır. Bahsi geçen pestisitlerin çoğu Türkiye'de yasaklanmış veya kullanılması için ruhsat verilmemiştir.

PCB'ler sanayide elektrikli tranformatörlerde, hidrolik sistemlerde, boyada katkı malzemesi olarak kullanılması için üretimi yapılmaktadır. Bunun yanısıra PCB'ler pestisit, pvc üretimi ve atık yakma tesislerinde istenmeyen yan ürün olarakta ortaya çıkmaktadır.

Polisiklikaromatik hidrokarbonlar (PAH) genellikle tam yanma olayı gerçekleşmemiş organik materyallerin pirolizi esnasında ortaya çıkmaktadır. PAH oluşumuna örnek olarak volkanik patlamalar, benzin veya dizel motorların egzoz dumanları, orman yangınları, evsel veya endüstriyel ısınma kaynaklı kullanılan yakıtların yakılması gösterilebilir.

PCDD/F grubu bileşikleri genellikle hastane atıkları, odun, kömür gibi fosil yakıtların yakılması ve araç egzosu emisyonlarından kaynaklı kasıtsız üretilen kimyasal grubuna girer. PCDD/F grubu kimyasalları ar-ge amaçlı laboratuvarlarda üretilenlerin

haricinde hiçbir zaman ve hiçbir şekilde ticari amaçlı üretilen KOK'lar arasında yer almamışlardır (Kirhensteine ve ark., 2015).

KOK'ların doğal ortamda var oluşu, endüstride fosil yakıtların yakılması, tarımda ticari amaçla kullanılması, kasıtsız üretim vb. birçok proses sonrasında gerçekleşir. Genel olarak KOK'ların hidrofobik özellikte olması, göl, nehir ve deniz sularında çökebilen katı maddeye kolayca bağlanmasına sebep olur. Katı forma bağlanan bu kirleticiler uzun yarı ömür ve kalıcılıkları sayesinde zaman içerisinde su havzası içerisinde dibe çöker ve sedimanlarda birikime neden olur. Sedimanlar bu kirleticileri kendi bünyesinde tutuculuğun yanı sıra zamanla çevrede taşınımına da neden olur (Sakan ve ark., 2017).

KOK'ların oluşumu, toksiteleri, doğada varoluşu hakkında dünya genelinde birçok çalışma yapılmıştır. Ülkemizde ise bu kirleticiler hakkında yapılan çalışmalar incelendiğinde, büyük bir çoğunluğu PAH, PCB ve pestisit üzerine yapılan çalışmalar olduğu görülmektedir. PCDD/F'ler hakkında yapılan çalışmaların birçoğu bölgesel bazlı olup geneli gıda ürünlerinde birikimleri, canlı hayatı üzerinde etkileri, oluşum mekanizmaları gibi çalışmalar olduğu görülmektedir.

Ülkemizde deniz veya nehir dip sedimanları üzerine yapılan çalışmalar genellikle ağır metal kirliliği ve giderimi konuları üzerinde yapılmıştır. Kirleticilerle kontamine olmuş sedimanlar doğrudan veya dolaylı olarak besin zincirinde biyoakümülyasyon yoluyla sucul yaşam ve insan sağlığı için risk oluştururlar. Bu nedenle gıda ürünleri, hava, toprak ve su ortamı yanısıra deniz ve nehir sedimanlarının kirlilik yükleri KOK bileşikleri açısından değerlendirilmelidir.

Orta Karadeniz bölgesinde bulunan Yeşilırmak Havzası başta Yeşilırmak Nehri olmak üzere içerisinde birçok nehir, dere vb. yüzeysel su kaynağı bulunduran bir havzadır. Havza genelinde yapılan, yoğun sanayi, tarım, hayvancılık faaliyetlerinin yanısıra arıtılmadan veya kısmen arıtılarak deşarj edilen evsel ve endüstriyel atıksular, düzenli depolama tesislerinden kaynaklanan sızıntı suları doğal ortamda muhtemel kirletici oluşturabilecek sebepler arasında gösterilebilir.

Bu çalışma, yukarıda belirtilen bilgiler ışığında örnekleme yapılan Yeşilirmak Havzası kıyı şeridi nehir ve deniz sedimanlarında ulusal ve uluslararası mevzuatlarda belirtilen öncelikli KOK bileşikleri konsantrasyonlarının belirlenmesi amacı ile yapılmıştır. Çalışmada öncelikli olarak, havza sınırları içerisinde yapılan çalışmalar incelenmiş, ardından kirleticilerin bulunacağı muhtemel koordinatlar belirlenmiş ve bu koordinatlardan sediman örnekleme yapılmıştır. Belirlenen koordinatlardan sediman örnekleri alınması ve analizin yapılacağı laboratuvara getirilerek, analiz işlemlerinin başlatılması arasında geçen süre içerisinde örnekler muhafaza koşullarına uygun ortamda saklanmıştır. Tüm sediman örneklerinde uygun uluslararası metod seçilip, KOK analizleri yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda elde edilen veriler ulusal ve uluslararası yasal mevzuatlarla ve sediman kalite kılavuzlarındaki limit değerler ile karşılaştırılarak sediman kalitesi hakkında yorumlama yapılmıştır.

BÖLÜM 2. YEŞİLIRMAK HAVZASI

2.1. Genel Bilgiler

Yeşilirmak Havzası Karadeniz bölgesinde; Amasya, Bayburt, Çorum, Erzincan, Giresun, Gümüşhane, Ordu, Samsun, Sivas, Tokat ve Yozgat illerini de havza sınırları içerisinde bulunduran, yaklaşık 40000 km² yağış alanına sahip Türkiye'nin en büyük 5. havzasıdır. Havza Anadolu'nun kuzeyinde kalan yüzeysel suların bir kısmını, içerisinde bulundurduğu nehir ve dereler yardımı ile Karadeniz'e ulaştırır. Şekil 2.1.'de havza sınırları harita üzerinde gösterilmiştir. Bu nehirlerin içerisinde havzaya ismini veren Yeşilirmak Nehri, Sivas ili Suşehri ilçesi Köse Dağları'ndan doğan 519 km uzunluğunda bir nehirdir. Türkiye'nin AB üyelik sürecinde yerine getirmesi gereken yükümlülüklerden biri olan İBBS (İstatistikî Bölge Birimleri Sınıflandırması) çalışmalarında havzayı temsil eden; Samsun, Tokat, Çorum, Amasya illeri TR83 kodu altında birleştirilmiştir.

2.2. Nüfus

TÜİK tarafından 2007-2017 arasında yapılan nüfus sayımlarında TR83 bölgesinde son 10 yıllık ortalama nüfus 2731181 kişi olarak belirlenmiştir. TÜİK tarafından yapılan nüfus projeksiyonu hesaplamasında ise TR83 bölgesi 2025 nüfusu 2878855 kişi olarak tahmin edilmektedir (TÜİK, 2018).

2.3. Tarım ve Hayvancılık

Tarım, bölge halkı için önemli bir geçim kaynağı olarak düşünülebilir. Özellikle Tokat, Samsun, Amasya, Çorum, Sivas, Gümüşhane'nin bir kısmı havza sınırları içerisinde tarım faaliyeti yürütülen iller arasında gösterilebilir (TÜİK, 2008). TÜİK tarafından TR83 bölgesinde yapılan çalışmalarda 1995-2016 yılları arasında toplam işlenen tarım

alanı ortalama 1417859 hektar olarak belirlenmiştir (TUİK, 2018). Tablo 2.1.'de havza sınırları içerisinde yetiştirilen bazı tarım ürünleri iller bazında verilmiştir (TÜBİTAK MAM, 2010).

Tablo 2.1. Havza genelinde yetiştirilen bazı tarım ürünleri (TÜBİTAK MAM, 2010)

	Tokat	Samsun	Amasya	Çorum	Sivas	Yozgat
Buğday	√	√	√		√	√
Arpa	√			√	√	√
Şekerpancarı	√			√		√
Ay Çiçeği	√	√		√		
Domates	√		√	√		
Fasulye	√	√	√		√	√
Ispanak	√	√				
Biber	√	√				
Salatalık	√	√				
Kavun	√	√		√		
Elma	√		√	√	√	
Vişne	√		√			
Ceviz	√			√		
Şeftali	√		√			
Kiraz	√		√			
Armut	√			√		
Çeltik		√	√	√		
Kayısı			√		√	

Havza sınırları içerisinde kalan illerin ekonomisi için hayvancılık önemli bir yer tutar. Bu illerde büyükbaş, küçükbaş, kümes hayvancılığı, su ürünleri yetiştiriciliği ve arıcılık yapılmaktadır. Tablo 2.2.'de TR83 bölgesinde 1995-2017 arasındaki yıllarda canlı hayvan sayısı büyükbaş, küçükbaş ve kümes hayvanı olarak verilmiştir (TÜBİTAK MAM, 2010).



Şekil 2.1. Yeşilirmak havzası il sınırları haritası (TÜBİTAK MAM, 2010)

Tablo 2.2. TR83 bölgesi 1995-2017 arası yıllarda canlı hayvan sayısı (TÜBİTAK MAM, 2010)

Yıllar	Büyükbaş Hayvan Sayısı (Baş)	Küçükbaş Hayvan Sayısı (Baş)	Kümes Hayvanı Sayısı (Baş)
1995	1139360	1327980	11955338
1996	1154100	1285020	6359700
1997	1122340	1224030	6542520
1998	1077370	1176330	7192700
1999	1070550	1126880	7906790
2000	1050920	963540	7511450
2001	990730	873730	7069512
2002	874235	798478	8492062
2003	843233	728440	11056559
2004	820685	685740	5763196
2005	838104	726158	5208844
2006	848417	719114	6023692
2007	836849	707553	6496564
2008	848947	654719	6645116
2009	815017	517489	7163415
2010	852448	617759	8003943
2011	922919	686557	8881806
2012	1006270	763530	9364200
2013	1029545	830914	8158073
2014	995943	926807	9394872
2015	945771	920787	10846349
2016	978219	937365	11077348
2017	1126447	1016192	10302723

2.4. Sanayi

Yeşilirmak Havzası sınırları içerisinde bulunan illerin tamamında, endüstriyel faaliyetler yoğun bir şekilde yürütülmektedir. Bu faaliyetlerin arasında, madencilik, hayvan yemi üretimi, gıda ürünleri, orman ürünleri, tekstil ürünleri, plastik ve kauçuk ürünleri, metal eşya ürünleri, ambalaj ürünleri sanayi kuruluşları bulunmaktadır. Özellikle Samsun ili başta olmak üzere havza içerisinde bulunan il ve ilçelerde küçük, orta ve büyük ölçekli sanayi faaliyetleri yürütülen Organize Sanayi Bölgeleri (OSB) bulunmaktadır.

2.5. Su Kaynakları

Yeşilirmak Havzası sınırları içerisinde inşaat halinde ve faaliyette olan toplam 23 adet baraj bulunmaktadır. Bu barajların bazıları sulama veya kullanma suyu olarak kullanılırken bazıları ise elektrik enerjisi üretmek amacı ile Hidroelektrik Santral (HES) olarak kullanılmaktadır. Ayrıca Yeşilirmak Havzası sınırları içerisinde içme, sulama ve kullanma suyu amacı ile kullanılan birçok; göl, gölet, yeraltı su kaynağı, turizm ve ısınma kaynaklı olarak kullanılan jeotermal su kaynakları mevcuttur.

2.6. Noktasal ve Yayılı Kirlenici Kaynakları

Yeşilirmak Havzası içerisinde bulunan su kaynaklarında kirlenici yükü oluşturabilecek birçok noktasal ve yayılı kirlenici kaynağı bulunmaktadır. Şekil 2.2.'de Yeşilirmak havzasında kirlilik yükü oluşturan faaliyetler gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Yeşilirmak havzasında kirlilik yükü oluşturan faaliyetler

2.7. İklim

Yeşilirmak havzasının büyük bir bölümü coğrafi açıdan orta karadeniz bölgesinde bulunduğu için iklim koşulları olarak Karadeniz iklimini yansıttığı düşünülebilir. Tablo 2.3.'de TR83 bölgesi illerinde 1929-2017 yılları arasındaki sıcaklık ve yağış ortalamaları verilmiştir (MGM, 2018).

Tablo 2.3. TR83 bölgesi 1929-2017 arası yıllardaki meteorolojik verileri (MGM, 2018)

Aylar	Samsun				Tokat				Amasya				Çorum			
	Ortalama Sıcaklık (°C)	Ortalama En Yüksek Sıcaklık (°C)	Ortalama En Düşük Sıcaklık (°C)	Aylık Toplam Yağış Miktarı Ortalaması (mm)	Ortalama Sıcaklık (°C)	Ortalama En Yüksek Sıcaklık (°C)	Ortalama En Düşük Sıcaklık (°C)	Aylık Toplam Yağış Miktarı Ortalaması (mm)	Ortalama Sıcaklık (°C)	Ortalama En Yüksek Sıcaklık (°C)	Ortalama En Düşük Sıcaklık (°C)	Aylık Toplam Yağış Miktarı Ortalaması (mm)	Ortalama Sıcaklık (°C)	Ortalama En Yüksek Sıcaklık (°C)	Ortalama En Düşük Sıcaklık (°C)	Aylık Toplam Yağış Miktarı Ortalaması (mm)
Ocak	7,2	10,9	4,1	59,9	1,8	6,1	-1,7	41,0	2,7	6,8	-0,8	49,4	-0,4	4,1	-4,4	38,9
Şubat	6,7	10,6	3,4	52,6	3,5	8,2	-0,6	33,3	4,6	9,6	0,1	37,4	1,1	6,3	-3,5	29,4
Mart	7,9	12,0	4,6	59,4	7,5	13,1	2,4	40,5	8,5	14,5	3,0	48,1	4,9	11,3	-0,8	38,6
Nisan	11,1	15,0	7,7	54,0	12,5	19,0	6,6	54,1	13,6	20,2	7,2	55,9	10,5	17,4	3,6	47,4
Mayıs	15,4	18,7	11,6	49,9	16,5	23,5	10,0	59,3	17,9	24,9	11,0	52,8	15,1	22,1	7,4	61,8
Haziran	20,3	23,6	16,1	49,7	19,9	26,9	13,0	38,9	21,7	28,6	14,3	38,6	18,6	25,9	10,2	52,6
Temmuz	23,5	26,7	19,3	32,8	22,4	29,0	15,4	11,0	24,2	31,0	16,6	14,4	21,3	29,0	12,4	18,8
Ağustos	23,9	27,4	19,9	37,6	22,5	29,7	15,6	5,5	24,1	31,3	16,6	9,0	21,3	29,4	12,5	13,6
Eylül	20,2	24,2	16,6	47,8	18,9	26,5	12,1	17,9	20,1	27,8	12,8	20,1	17,2	25,5	9,1	21,7
Ekim	16,2	20,2	12,9	92,7	13,7	20,6	8,1	39,2	14,7	21,7	8,5	35,3	11,9	19,8	5,1	27,3
Kasım	12,0	16,3	8,6	88,3	7,9	13,6	3,3	43,9	8,6	14,5	3,8	44,3	6,1	12,8	0,8	33,7
Aralık	9,1	12,9	6,1	75,1	3,8	7,8	0,2	47,1	4,6	8,6	1,1	55,1	1,7	6,2	-2,1	43,3
Yıllık	14,5	18,2	10,9	699,8	12,6	18,7	7,0	431,7	13,8	20,0	7,8	460,4	10,8	17,5	4,2	427,1

BÖLÜM 3. KALICI ORGANİK KİRLETİCİLER (KOK)

Kalıcı organik kirleticiler (KOK), doğada insanoğlunun faaliyetleri sonucu çevre kirliliğine ve toksikolojisine neden olan bileşiklerdir. Bu bileşikler belirli fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler. Alıcı ortama deşarjı sağlandığından itibaren biyolojik ve kimyasal kararlılıkları sayesinde alıcı ortamda düşük konsantrasyonlar da dahi olsa uzun süre kalabilir, yarı uçuculuk ve suda çözünürlüğünü az olması sebebiyle çevresel ortamda binlerce kilometre taşınabilirler. Lipofilik çözünürlükleri sayesinde insanlar da dâhil olmak üzere bütün canlı organizmanın yağ dokusunda birikim yaparak uzun zaman sonra bile sağlık ve çevre açısından yüksek akut veya kronik toksik etki meydana getirebilirler (Buccini, 2003).

KOK'ların bir kısmı endüstri ve tarımda kullanılmak üzere üretilirken bir kısmı ise özellikle yüksek sıcaklıkta yanma prosesi kullanan endüstriyel prosesler sonucunda istenmeyen yan ürün olarak ortaya çıkar. Bu bileşiklerin tehlikeli olarak nitelendirilmesinde rol oynayan 3 ana faktör vardır; toksite, kalıcılık ve biyoakümülyasyon. Bu faktörlerden tehlikelilik açısından en önemlisi biyoakümülyasyondur. Biyoakümülyasyon nedeniyle bu kirleticiler sadece oluştukları veya üretildikleri dönemdeki canlı yaşamını değil gelecek nesillerdeki canlı yaşamında bile büyük yıkıcı etkiler bırakabilir. İnsanların bu kirleticilere maruz kalmasında gıdalar başrol oynamaktadır. Yapılan araştırmalar sonucunda, elde edilen bulgulara göre bu kirleticilerin plesanta ve anne sütü yoluyla daha bebeklik çağlarında bile vücutta geri dönüşü sağlanamayacak büyük tahribatlara yol açtığı kanıtlanmıştır (İstanbulluoğlu ve Tekbaş, 2013).

Son yıllarda KOK'ların sebep olduğu sağlık ve çevresel riskler nedeniyle devletler ve uluslararası örgütler arasında, bu kirleticilerin alıcı ortama deşarjı ve doğal kaynaklardaki kirletici konsantrasyonlarının etkili bir şekilde yönetilmesi açısından birçok sözleşme imzalanmıştır. Bu sözleşmelerin en önemlisi, Mayıs 2001 tarihinde

İsveç'in Stockholm kentinde görüşülen Stockholm Sözleşmesi'dir. Bu sözleşme sayesinde bazı KOK'ların üretimi sınırlandırılmış bazılarının ise üretimi tamamen yasaklanmıştır (İstanbulluoğlu ve Tekbaş, 2013). Stockholm Sözleşmesi'nden farklı olarak özellikle hava kirliliği kontrolü için imzalanan bir diğer antlaşma CRLTAP (Convention on Long-range Transboundary Air Pollution) & POPs Protokolü'dür. Sözleşme, Birleşmiş Milletler Avrupa Ekonomik Komisyonu tarafından 1983 yılından yürürlüğe konmuş ve Türkiye 23 Mart 1983 yılında bu sözleşmeyi imzalayarak taraf olmuştur. Stockholm Sözleşmesi ve CRLTAP & POPs Protokolü kapsamında belirlenen KOK bileşikleri sırasıyla Tablo 3.1. ve 3.2.'de verilmiştir (CSB, 2018).

Tablo 3.1. Stockholm sözleşmesi kapsamında belirlenen KOK bileşikleri (CSB, 2018)

STOCKHOLM SÖZLEŞMESİ				
	EK-A (Yasaklanan)	EK-B (Kısıtlanan)	EK-C (Azaltım)	Aday KOK'lar
Pestisitler	Aldrin, Klordan, Klordekon, Dieldrin, Eldrin, Heptaklor, Hekzaklorobenzen (HCB), Alpha- heksaklorosikloheksan, Beta- heksaklorosikloheksan, Lindan, Mireks, Pentaklorobenzen, Teknik Endosülfan, Toksafen	Dikloro difenil trikloroetan (DDT)	-	Dikofol, Pentaklorofenol ve pentakloroanisol
Sanayi Kimyasalları	Hekzabromodifenil, Hekzabromodifenil eter ve heptabromodifenil eter, Hekzaklorobenzen (HCB), Pentaklorobenzen, Poliklorlu bifeniller (PCB), Tetrabromodifenil eter ve pentabromodifenil eter	Perflorooktan sülfonik asit, tuzları ve perflorooktan sülfonil florit (PFOS)	-	Dekabromodifenil eter, Hekzaklorobutadien, Pentaklorofenol ve pentakloroanisol Poliklorlu naftalenler
Kasıtsız Üretim	-	-	Poliklorlu dibenzo- p-dioksinler (PCDD'ler), Poliklorlu dibenzofuranlar (PCDF), Hekzaklorobenzen (HCB), Pentaklorobenzen, Poliklorlu bifeniller (PCB)	-

Tablo 3.2. CRLTAP&POPs protokolü kapsamında belirlenen KOK bileşikleri (CSB, 2018)

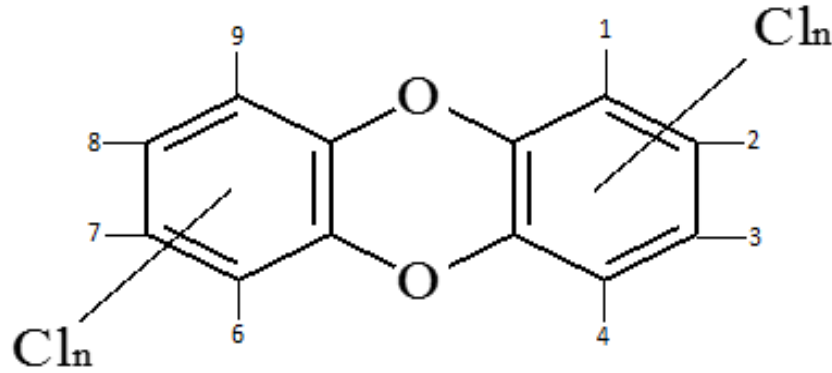
CRLTAP (Convention on Long-range Transboundary Air Pollution) & POPs Protocol				
	EK-I (İmha)	EK-II (Kısıtlı Kullanım)	EK-III (Emisyon Azaltma)	Aday KOK'lar
Pestisitler	Aldrin, Klordan, Klordekon, DDT, Dieldrin, Eldrin, Heptaklor, Hezazklorosikloheksanlar, Toksafen, Mireks, Pentaklorobenzen, Teknik Endosülfan, Toksafen	Dikloro difenil trikloroetan (DDT), Hezazklorosikloheksanlar	-	Dikofol, Endosülfan, Hezazbromosikloheksan, Pentaklorofenol ve pentakloroanisol, Triflularin
Sanayi Kimyasallar ¹	Hezazbromobifenil, Hezazbromodifenil eter ve heptabromodifenil eter, Hezazklorobenzen (HCB), Hezazklorobütadien, Pentaklorobenzen, Poliklorlu bifeniller (PCB), Perflorooktan sülfonat, Poliklorlu naftalinler, Kısa zincirli klorlu parafinler (SCCP), Tetrabromodifenil eter ve pentabromodifenil eter	Perflorooktan sülfonat, Poliklorlu bifeniller (PCB), Kısa zincirli klorlu parafinler (SCCP)	-	
Kasıtsız Üretim	-	-	Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), Poliklorlu dibenzo-p-dioksinler (PCDD'ler), Poliklorlu dibenzofuranlar (PCDF), Hezazklorobenzen (HCB), Poliklorlu bifeniller (PCB)	-

3.1. Poliklorlu Dibenzo – p – Dioksin ve Furan (PCDD/F)

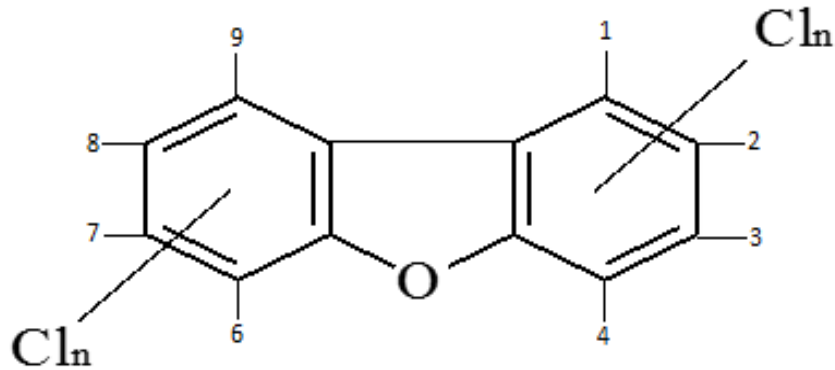
Poliklorlu dibenzo-p-dioksin ve poliklorlu dibenzo-p-furanlar ilk olarak 10 Temmuz 1976'da Milano'nun Seveso bölgesinde, tarımsal ilaç fabrikası ICMESA'da gerçekleşen ve tarihte Seveso Felaketi olarak bilinen olay sonucunda gündeme gelmiştir. Olayda ortaya çıkan dumanlar fabrika çevresinde yaklaşık 320 hektarlık bir alana yayılmış ve yapılan analizlere göre patlama sonucu çevrede triklorofenol ve 2,3,7,8 tetrakloro dibenzo-p-dioksin içerdiği saptanmıştır (Gürsoy, 2001).

3.1.1. Fiziksel ve kimyasal yapıları

PCDD ve PCDF olarak adlandırılan bu bileşikler, iki benzen halkasının dioksin bileşiğinde iki oksijen atomu ile, furan bileşiğinde ise bir oksijen atomu ve bir karbon bağı ile bağlanması sonucu oluşur. Oluşan bu yapı üzerine farklı sayıda ve konumda klor atomu bağlanarak bu bileşiklerin doğadaki konjenerleri meydana gelir. Yapı üzerinde bağlanan klor atomunun bağlanış yeri ve sayısı göz önüne alındığında doğada teorik olarak 75 adet dioksin 135 adet furan konjeneri bulunmaktadır. Laboratuvar hayvanları üzerinde yapılan çalışmalarda 210 adet konjenerin içerisinde en yüksek toksik etki gösteren 2,3,7,8 numaralı bağlarında klor atomu bulunduran 17 konjener ve bu konjenerler içerisinde en toksik etki gösteren bileşiğin 2,3,7,8 tetraklorlu dibenzo dioksin olduğu tespit edilmiştir (Srogi, 2008). Şekil 3.1. ve Şekil 3.2.'de PCDD/F bileşiklerinin kimyasal yapısı ve Tablo 3.3.'de bağlanan klor atomu sayısı ile oluşan PCDD/F konjenerleri gösterilmiştir (Fiedler, 2002).



Şekil 3.1. PCDD bileşiklerinin kimyasal yapısı



Şekil 3.2. PCDF bileşiklerinin kimyasal yapısı

PCDD/F bileşikleri lipofilik ve hidrofobik özelliklere sahip organik katı maddelerdir. Bu bileşikler yüksek erime noktaları, düşük buhar basınçları, hidrofobik ve lipofilik özellikleri sayesinde partikül maddelerin yüzeylerinde adsorbe olurlar. PCDD ve PCDF bileşikleri üzerinde bağlanan klor atomu sayısı, organik çözücü ve yağlarda çözünürlükleri ile doğru orantılıdır (McKay, 2002).

Tablo 3.3. Klor atomu sayısına göre oluşan PCDD ve PCDF bileşikleri (Fiedler, 2002)

Klor Atomu Sayısı (Homolog)	Konjener Sayısı	
	PCDD	PCDF
Mono	2	4
Di	10	16
Tri	14	28
Tetra	22	38
Penta	14	28
Hexa	10	16
Hepta	2	4
Octa	1	1
Toplam Bileşik	75	135

Dioksin ve Furan molekülü üzerine bağlanan klor atomu sayısı ile oluşan her bir homologun, hava, su, toprak ve bitkiler üzerindeki dağılımlarını ve kirletici homologun uçuculuk seviyesini belirlemek için kullanılan buhar basıncı, organik fazlara bağlanabilme ve biyoakümülyasyon seviyesinin belirlenmesi için kullanılan oktanol/su bölünme katsayısı (LogK_{ow}), ilgili homologun toprak, hava ve bitki arasındaki geçişleri gibi olayları yorumlayabilmek için gereken henry sabiti gibi bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri bulunmaktadır. Tablo 3.4.'de PCDD ve PCDF bileşiklerine ait homologların fiziksel-kimyasal özellikleri verilmektedir (McKay, 2002).

Tablo 3.4. PCDD ve PCDF homologlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri (McKay, 2002)

Klor Atomu Sayısı (Homolog)	Buhar Basıncı (25°C'de mmHg)	Log K_{ow}	Suda Çözünürlük (25°C'de mg/L)	Henry Sabiti (25°C'de atm-m ³ /mol)
TCDD	8.1×10^{-7}	6.4	3.5×10^{-4}	1.35×10^{-3}
PCDD	7.3×10^{-10}	6.6	1.2×10^{-4}	1.07×10^{-4}
HxCDD	5.9×10^{-11}	7.3	4.4×10^{-6}	1.83×10^{-3}
HpCDD	3.2×10^{-11}	8.0	2.4×10^{-6}	5.14×10^{-4}
OCDD	8.3×10^{-13}	8.2	7.4×10^{-8}	2.76×10^{-4}

Tablo 3.4. (Devamı)

Klor Atomu Sayısı (Homolog)	Buhar Basıncı (25°C'de mmHg)	Log K _{ow}	Suda Çözünürlük (25°C'de mg/L)	Henry Sabiti (25°C'de atm·m ³ /mol)
TCDF	2.5×10^{-8}	6.2	4.2×10^{-4}	6.06×10^{-4}
PCDF	2.7×10^{-9}	6.4	2.4×10^{-4}	2.04×10^{-4}
HxCDF	2.8×10^{-10}	7.0	1.3×10^{-5}	5.87×10^{-4}
HpCDF	9.9×10^{-11}	7.9	1.4×10^{-6}	5.76×10^{-4}
OCDF	3.8×10^{-12}	8.8	1.4×10^{-6}	4.04×10^{-5}

3.1.2. PCDD/F bileşiklerinin toksik özellikleri

1970'li yıllardan bu yana PCDD/F bileşiklerinin çevre ve canlı sağlığı yönünden olumsuz etkilerinin belirlenmesi amacıyla birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda ortaya çıkan ortak sonuç PCDD/F bileşiklerinin yüksek oranda toksik etkiye sahip olduğu gerçeğidir. Yapılan çalışmaların diğer bir sonucu ise, doğada var olan 210 adet PCDD/F bileşiği arasında en yüksek toksik etkiye sahip olan bileşikler, 2,3,7,8 numaralı bağlarında klor atomu bulunduran 7 adet Dioksin ve 10 adet Furan bileşiği olarak belirlenmiştir. Söz konusu 17 adet PCDD/F bileşiğinin çevre ve canlı sağlığı üzerindeki toksik etkilerinin belirlenmesi amacı ile Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından "Toksik Eşdeğer Faktörü (TEF)" adı altında sayısal katsayılar oluşturulmuştur. Tablo 3.5.'de 17 PCDD/F bileşiğine ait TEF değerleri verilmiştir (Berg ve ark., 1998). Herhangi bir öneğin PCDD/F açısından toksitesini belirlemek amacı ile Toksik Eşdeğer (TEQ) değerleri kullanılır. TEQ değeri, ilgili konjenerde belirlenen konsantrasyonun TEF değeri ile çarpılmasıyla elde edilir. TEQ değerinin matematiksel ifadesi aşağıdaki eşitlik ile (Denklem 3.1) ifade edilmiştir.

Tablo 3.5. PCDD/F bileşiklerine ait TEF değerleri (Berg, ve ark., 1998)

Bileşik	WHO-TEF (1998)	WHO-TEF (2005)	I-TEF
Poliklorlu Dibenzo – p – Dioksin (PCDD)			
2,3,7,8-TetraCDD	1	1	1
1,2,3,7,8-PentaCDD	1	1	0,5
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	0,01	0,01	0,01
OctaCDD	0,0001	0,0003	0,001

Tablo 3.5. (Devamı)

Bileşik	WHO-TEF (1998)	WHO-TEF (2005)	I-TEF
Poliklorlu Dibenzo – p – Furan (PCDF)			
2,3,7,8-TetraCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8-PentaCDF	0,05	0,03	0,05
2,3,4,7,8-PentaCDF	0,5	0,3	0,5
1,2,3,4,7,8-HexaCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HexaCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HexaCDF	0,1	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HexaCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	0,01	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0,01	0,01	0,01
OctaCDF	0,0001	0,0003	0,001

$$\text{Toplam PCDD/F Toksik Eşdeğerlik (TEQ)} = \sum_{n=1}^k C_n \times TEF_n \quad (3.1)$$

Bu denklemde n ilgili konjeneri, C_n ilgili konjenerin konsantrasyonunu, TEF_n ilgili konjenerin toksik eşdeğer faktörünü (WHO-TEF 1998, WHO-TEF 2005, I-TEF) ifade etmektedir. TEF katsayısı birimsiz bir değer olduğu için yapılan matematiksel işlem sonucunda, TEQ değerinin birimi C_n konsantrasyon birimi ile aynı olur.

3.1.3. PCDD/F bileşiklerinin çevre ve canlı sağlığı üzerindeki etkileri

PCDD/F bileşiklerinin çevre ve canlı sağlığı açısından etkileri 20. Yüzyılın en büyük problemlerinden biri olmuştur. PCDD/F bileşiklerinin biyoakümülyasyon özelliği, emisyonlarının olmadığı bölgelerde bile çevre ve canlı sağlığı açısından yıkıcı etkilerinin görülmesindeki en büyük sebeplerden biri olarak düşünülebilir. 2004 yılında uluslararası basında da büyük yankı uyandıran, Ukrayna Cumhurbaşkanı Viktor Yuşçenko yediği akşam yemeğinin ardından, yüzünün şekil değiştirmesi ile konu üzerinde araştırmalar yapılmış ve Viktor Yuşçenko'nun dioksin ile zehirlendiği kesinleşmiştir. PCDD/F'lerin neden olduğu olumsuz etkiler arasında; çeşitli bağışıklık sistemi değişiklikleri, gelişimsel ve üreme bozuklukları, endokrin bozulma, nörotoksisite, karaciğer hasarı ve klorakne gösterilebilir. Dioksin maruziyetinin kısa süreli etkileri arasında kan lipid düzeylerinde artış, baş ağrıları, bulantı, yorgunluk ve cinsel yetkinliğin azalması sayılabilir (Schechter ve ark., 2011). İnsanların bu bileşiklere maruz kalmasında en büyük payı hayvansal gıdaların tüketilmesi alır.

PCDD/F'ler Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) tarafından 1. Sınıf kanser yapıcı kirleticiler olarak tanımlanmıştır. PCDD/F bileşikleri, lipofilik özellikleri nedeniyle canlı vücudunda yağ dokusunda birikim yapar, stres ve açlık sonucunda kana geçip çok uzun yıllar sonra bile toksik etkilerini gösterebilirler. İnsan toplulukları üzerinde yapılan çalışmalarda eser miktarda olsa dahi PCDD/F bileşiklerine maruz kalınması durumunda ciltte, gözlerde ve davranışlarda bazı olumsuz etkilere neden olduğu gözlemlenmiştir (Hu ve ark., 2013). Tablo 3.6.'da bazı ülkelerde PCDD/F bileşiklerinin insan kanında bulunan toksik eşdeğerleri (TEQ) verilmiştir (Schechter ve ark., 1994).

Tablo 3.6. Bazı ülkelerde insan kanındaki PCDD/F TEQ değerleri (Schechter, ve ark., 1994)

Çalışma Alanı	Ortalama TEQ (pg mL ⁻¹)	Analiz Edilen Örnek Sayısı
Vietnam, Ho Chi Minh	28	50
Vietnam, Dong Nai	49	33
Vietnam, Hanoi	12	32
Almanya	42	85
ABD	41	100
ABD, Guam	32	10
Rusya, Baikalsk	18	8
Rusya, St. Petersburg	17	50

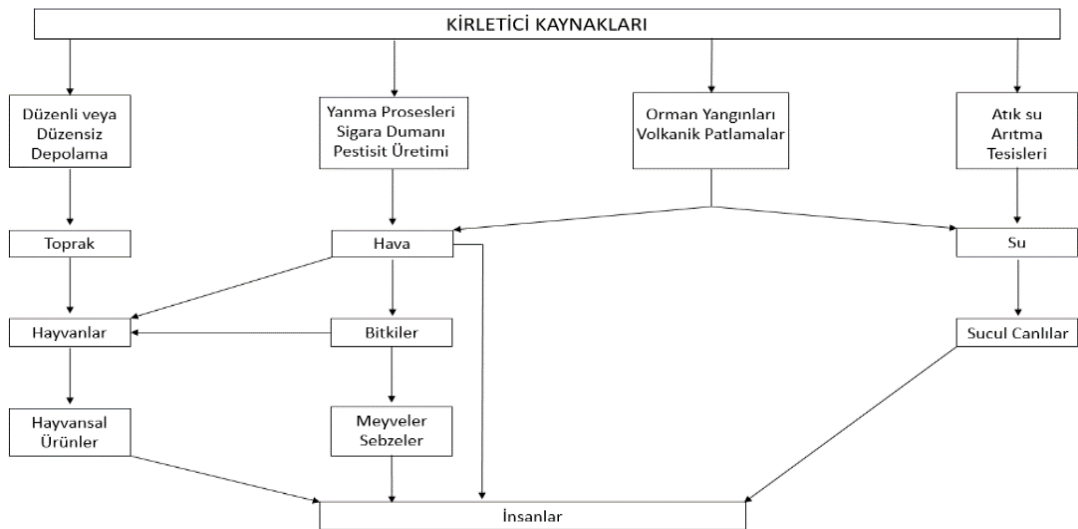
3.1.4. Tolere edilebilir günlük alım (TDI)

PCDD/F bileşiklerinin sağlık etkilerinin değerlendirilebilmesi için, WHO ve Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (US-EPA) tarafından, tolere edilebilir günlük alım (TDI) adı altında miktarsal değerler önerilmiştir. 1990 yılında WHO tarafından Hollanda'da gerçekleştirilen bir toplantıda TDI değeri 10 pg g⁻¹ olarak belirlenmişti (M.Hays ve L Aylward, 2003). 1997 yılında ise, US-EPA "Dioksin Risk Değerlendirme Komitesi" tarafından yapılan çalışmalar sonucunda TDI değeri 2-4 pg g⁻¹ olarak belirlendi. Dünya üzerinde TDI değerinin geliştirilmesine yönelik pek çok yaklaşım mevcuttur. Fakat, bir çok ülke yasal mevzuatlarında WHO ve US-EPA'nın önerdiği değerleri kullanmaktadır (M.Hays L. Aylward, 2003).

3.1.5. PCDD/F bileşiklerinin kaynakları ve oluşum mekanizmaları

PCDD/F'ler arge haricinde ticari amaçla üretilen bileşikler değildir, bu bileşikler genellikle çeşitli üretim prosesleri sonucunda istenmeyen yan ürün olarak ortaya çıkar ve çevresel kirliliğe sebep olur. PCDD/F bileşikleri kaynakta oluşup atmosfere salındıktan sonra alıcı ortamda birikmeye başlar ve insan doku/organizmalarına ulaşır. Ayrıca bu bileşiklerin alıcı ortamda birikimi, meteorolojik olayların etkisi ile hava kütlelerinde dağılması ve ıslak birikim, kuru birikim veya difüzyon gibi süreçler sonucunda gerçekleşir. Şekil 3.3.'de PCDD/F bileşiklerinin alıcı ortamda taşınımı gösterilmiştir. Atmosferde PCDD/F emisyonu oluşturabilecek kaynaklar şu şekilde sıralanabilir (Bawden, 2004);

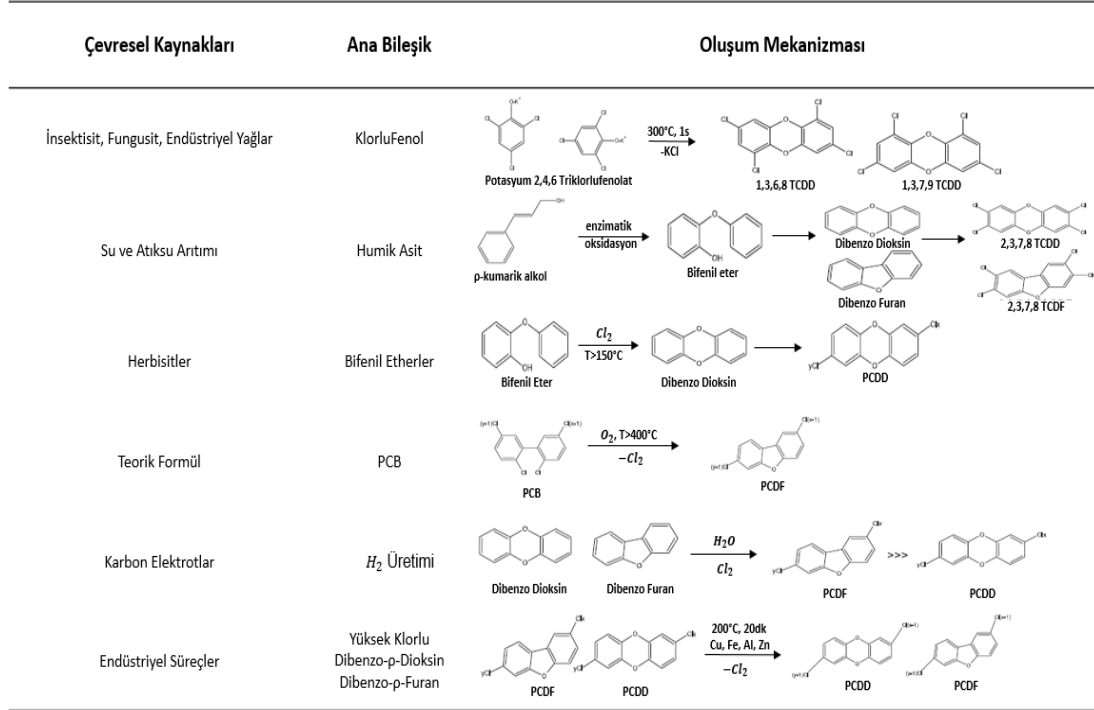
- Atıkların yakma ile bertarafı
- Kontrolsüz yakma prosesleri
- Metal üretim tesisleri
- Elektrik üretimi
- Motorlu taşıtlar
- Mineral (kireç, çimento, seramik, cam, asfalt) üretimi
- Düzenli ve düzensiz depolama
- Orman yangınları ve volkanik patlamalar
- Pestisit Üretimi



Şekil 3.3. PCDD/F bileşiklerinin alıcı ortamda taşınımı

İnsanların bu bileşiklere maruz kalması, alıcı ortamla direkt teması veya dolaylı yoldan alıcı ortamda yetişmiş olan bitki, sebze, meyve tüketimi ve bunları tüketen hayvanlardan elde edilen hayvansal ürünlerin gıda maddesi olarak kullanımı ile gerçekleşir. Yapılan araştırmalar sonucunda, insanların bu bileşiklere maruziyeti, ağırlıklı olarak söz konusu bileşiklerle kontamine olmuş besin ürünlerinin tüketimi ile gerçekleşir. Fakat, PCDD/F'lerin insan doku/organizmalarında toksik etki oluşturması, ağırlıklı olarak gıda ürünlerinin tüketimi sonucunda gerçekleşse bile bu ürünlerin yetiştiği ortam ve yetiştirme koşulları da önemli rol oynamaktadır. Bu nedenle, alıcı ortam ve gıda ürünlerinde PCDD/F konsantrasyonları hakkında bir genelleme yapmak mümkün değildir. İnsanların bu bileşiklere maruz kalmasında, su kaynakları ve bu kaynaklarda yetişen sucul canlıların besin olarak tüketilmesi de büyük bir paya sahiptir.

Son yıllarda PCDD/F emisyonlarının oluşum mekanizması hakkında deneysel ve teorik olarak pek çok çalışma yapılmıştır. Bu bileşiklerin doğada oluşumu temel olarak, “*Denovo Sentezi*” (300 - 350 °C) ve “*Öncü Yol*” (>500 °C) olmak üzere iki farklı termal süreç sonucunda gerçekleşir (Pan ve ark., 2013). Denovo sentezinin gerçekleşmesi için ortamda bulunması gereken materyaller; uçucu kül, karbon, hidrojen, oksijen, klor ve reaksiyonda katalizör görevi gören bakır veya demir iyonlarıdır. Bu reaksiyon, uçucu kül içerisindeki karbon yapılarının oksidatif bir bozunma ile PCDD/F bileşiklerine dönüşümü olarak özetlenebilir. Öncü yol ise, klorlufenoller ve klorlubenzenlerin yüksek sıcaklık altında gerçekleşen reaksiyon sonucu PCDD/F emisyonlarının oluşması olayıdır (Zhang ve ark., 2016). Klorlufenol emisyonları, büyük oranda evsel nitelikli katı atıkların yakılması sonucu oluşur. Standart yakma şartları göz önünde bulundurulduğunda, öncü yol ile PCDD/F oluşum oranları denovo sentezine göre önemli ölçüde hızlı olduğu söylenebilir (Ryu ve ark., 2005). PCDD/F oluşumu bu iki termal reaksiyon dışında, birçok kimyasal süreç sonucunda da oluşabilir. Şekil 3.4'te PCDD/F'lerin oluşumuna ait bazı kimyasal süreçler gösterilmiştir (Pereira, 2004).



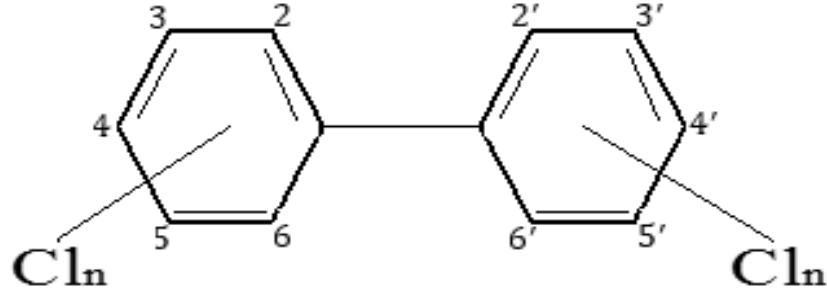
Şekil 3.4. PCDD/F bileşiklerinin oluşumuna ait bazı kimyasal süreçler (Pereira, 2004)

3.2. Poliklorlu Bifeniller (PCB)

Poliklorlu Bifenil (PCB); karbon, hidrojen ve klor atomlarından oluşan ve genellikle ticari amaçla üretilen bir dizi KOK bileşiğine verilen genel isimdir. İlk kez 1930'lu yıllarda transformatörlerde, boyalarda, alev geciktiricilerde ve pestisit üretiminde kullanılmaya başlanmıştır. Çevre ve insan sağlığı açısından yüksek toksik etkileri ve uzun yarı ömürleri gibi özellikleri sebebiyle 1980'li yıllarda pek çok ülke üretimlerine kısıtlama getirmiştir. PCB'ler ticari amaçla üretilmelerinin yanısıra, endüstriyel süreçler sonucunda istenmeyen yan ürün olarak da oluşabilir.

3.2.1. Fiziksel ve kimyasal özellikleri

PCB bileşikleri, iki benzen halkasının karbon bağıyla birleşmesi ve oluşan yapı üzerine farklı sayıda ve konumda klor atomunun bağlanması ile oluşan bileşiklerdir. Doğada teorik olarak 209 adet PCB konjeneri bulunmaktadır (EPA, 2003). Bağlanan klor atomu sayısına bağlı olarak kararlılığı ve biyolojik bozunmaya karşı direncide artmaktadır. Şekil 3.5.'de PCB bileşiklerinin kimyasal yapısı ve Tablo 3.7'de bifenil yapısı üzerine bağlanan klor atomu ile oluşan PCB bileşiği sayısı gösterilmiştir.



Şekil 3.5. PCB bileşiklerinin kimyasal yapısı

Tablo 3.7. Bifenil üzerindeki klor atomu sayısı ile oluşan PCB bileşikleri

Klor Atomu Sayısı	Oluşan Toplam Konjener
Mono	3
Di	12
Tri	24
Tetra	42
Penta	46
Hekza	42
Hepta	24
Okta	12
Nona	3
Deca	1
Toplam	209

Doğada var olan 209 adet PCB bileşiği, bağlanan klor atomu sayısı ve konumuna göre US-EPA tarafından farklı gruplara ayrılmıştır. Söz konusu 209 adet PCB konjeneri bu özelliklerden birini veya birkaçını taşımaktadır. US-EPA tarafından yapılan PCB sınıflandırması ve her sınıfta bulunan konjener sayısı aşağıda sıralanmıştır (EPA, 2003);

- 2, 2', 6, 6' pozisyonlarında, klor atomu bulundurmeyen (non-ortho) 20 konjener veya bu pozisyonların sadece birinde klor atomu bulunduran (mono-ortho) 48 konjener
- 4, 4' pozisyonlarında klor atomu bulunduran 54 konjener
- 3, 3', 5, 5' pozisyonlarının iki veya daha fazlasında klor atomu bulunduran 140 konjener vardır.

Bu özelliklerin tamamına sahip olan 12 adet PCB konjeneri, kimyasal olarak PCDD/F bileşiklerinin toksik özelliklerini göstermesinden dolayı bu konjenerler dioksin benzeri bileşikler (DL-PCB/Dioxin Like-PCB) olarak da adlandırılmaktadır (EPA, 2003). PCB konjenerlerine bağlı olan klor atomu yüzdesi ilgili konjenerin; yoğunluğu, oktanol/su bölünme katsayısı (K_{ow}), su ve organik çözücü çözünürlüğü, buhar basıncı, henry sabiti gibi bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemektedir. Tablo 3.8.'de PCB konjenerlerinin içerdiği klor yüzdesine göre bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmektedir (ATSDR, 2000).

Tablo 3.8. PCB bileşiklerinin klor içeriğine göre fiziksel-kimyasal özellikleri (ATSDR, 2000)

Klor Yüzdesi	Yoğunluk (g/cm ³ 25°C)	LogK _{ow}	Çözünürlük		Buhar Basıncı (mmHg 25°C)	Henry Sabiti (atm-m ³ /mol 25°C)
			Su (mg/L 25°C)	Organik Solvent		
%21	1,18	4,7	0,59	Yüksek Çözünür	6,7×10 ⁻³	3,5×10 ⁻³
%32	1,26	5,1	0,45	Yüksek Çözünür	4,06×10 ⁻³	-
%41,5	1,38	5,6	0,24	Yüksek Çözünür	4,06×10 ⁻⁴	5,2×10 ⁻⁴
%54	1,54	6,5	0,012	Yüksek Çözünür	7,71×10 ⁻⁵	2,0×10 ⁻³
%60	1,62	6,8	0,0027	Yüksek Çözünür	4,05×10 ⁻⁵	4,6×10 ⁻³
%62	1,64	-	0,052	-	-	-
%68	1,81	-	0,300	Çözünür	-	-

Klor içeriği düşük olan PCB konjenerleri renksiz veya açık sarı renkte, kristal formunda ve viskozitesi düşük akışkan biçimde olurken, klor içeriği arttıkça rengi koyulaşmaya ve viskozitesi artmaya başlar (Erickson, 2001). Örnek olarak % 21 klor içeriği olan bileşikler, açık renkli ve akışkan sıvı formunda olurken % 54 klor içeriği olan bileşikler, daha koyu renkte ve reçine kıvamındadır. PCB'lerin en önemli özelliklerinde birisi de inert maddeler olmasıdır. Asit, baz ve oksitleyicilere karşı dirençli, yüksek parlama noktaları nedeniyle alev karşı dayanıklıdır (IPCS, 2003).

PCB'lerin isimlendirilmesinde, IUPAC sistemi ve Ballschmiter & Zell (1980) tarafından geliştirilen 2 farklı sistem kullanılmaktadır. IUPAC sistemi, klor atomlarının bağlandığı numaralandırılmış karbonları temsil ederek sıralı olarak ilgili konjenere isim verir. Örnek olarak 2,2',3,3' numaralı karbonlarda klor atomu bulduran konjener "2,2',3,3' Tetraklorlubifenil" olarak isimlendirilir. Ballschmiter & Zell tarafından geliştirilen yöntem ise, her bileşikte bulunan klor atomlarının bağlı

oldukları karbon ve klor sayılarını baz alarak PCB 1'den PCB 209'a kadar ardışık bir sıralama oluşturmaktadır. Örnek olarak IUPAC ismi 2,2',3-Triklorlubifenil ve 2,2',4-Triklorlubifenil olan konjenerler, Ballschmiter & Zell'in oluşturduğu sistemde sırasıyla PCB 16 ve PCB 17 ismini alır. Her iki isimlendirme sisteminin yanısıra, ticari olarak kullanılan ve daha yüksek toksik etkiye sahip olan konjenerler için özel ticari isimlerde kullanılmaktadır (IPCS, 2003).

3.2.2. PCB bileşiklerine maruziyet ve canlı sağlığı üzerindeki etkileri

PCB'ler uzun yıllar boyunca endüstride kapalı sistemlerde kullanılmıştır. Aromatik yapıları, klor içerikleri ve biyoakümülyasyon özellikleri sebebiyle çevre ve canlı sağlığı açısından toksik etki oluşturabilecek kimyasallar arasında gösterilebilir. Fakat, kaza ve endüstriyel üretim sonucu istenmeyen yan ürün olarak oluşumları dışında genellikle kapalı sistemlerde kullanıldığı için canlıların bu bileşiklere maruziyeti düşük seviyelerdedir (IPCS, 2003). Canlıların PCB bileşiklerine maruziyeti genellikle dermal veya oral yollarla gerçekleşir (Rose, 2013). Lipofilik özellikleri sebebiyle yağ dokusunda birikmeye eğilimli olmaları, PCB konjenerleri tarafından kirlenmiş bölgede yetişen hayvanlardan elde edilen gıdaların tüketilmesi, bu bileşiklere maruz kalmanın başlıca sebepleri arasında gösterilebilir. PCB bileşiklerine maruz kalınması, canlı vücudunda karsinojenik, DNA hasarı, üreme ve endokrin sistemi bozukluğu gibi olumsuz etkilere sebep olur (Mochida Y, 2007; Wei ve ark., 2019). Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) tarafından yapılan çalışmalar sonucu PCB bileşikleri, insanlarda kanser riski oluşturabilecek kimyasallar arasında gösterilmektedir (IPCS, 2003).

Kimyasal yapıları sebebiyle PCDD/F bileşiklerinin özelliklerini göstermesinden dolayı toksik etkilerini belirlenmesi amacı ile 12 adet PCB bileşiği için, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından TEF değerleri belirlenmiştir. Tablo 3.9.'da DL-PCB bileşikleri için belirlenen TEF değerleri verilmiştir (Berg ve ark., 1998).

Tablo 3.9. DL-PCB bileşiklerine ait TEF değerleri (Berg ve ark., 1998)

Bileşik	WHO-TEF (1998)	WHO-TEF (2005)
Non-Ortho		
PCB 77 (3,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl)	0,0001	0,0001
PCB 81 (3,4,4',5-Tetrachlorobiphenyl)	0,0001	0,0003
PCB 126 (3,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl)	0,1	0,1
PCB 169 (3,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl)	0,01	0,03
Mono-Ortho		
PCB 105 (2,3,3',4,4'-Pentachlorobiphenyl)	0,0001	0,00003
PCB 114 (2,3,4,4',5-Pentachlorobiphenyl)	0,0005	0,00003
PCB 118 (2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl)	0,0001	0,00003
PCB 123 (2,3',4,4',5'-Pentachlorobiphenyl)	0,0001	0,00003
PCB 156 (2,3,3',4,4',5-Hexachlorobiphenyl)	0,0005	0,00003
PCB 157 (2,3,3',4,4',5'-Hexachlorobiphenyl)	0,0005	0,00003
PCB 167 (2,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl)	0,00001	0,00003
PCB 189 (2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl)	0,0001	0,00003

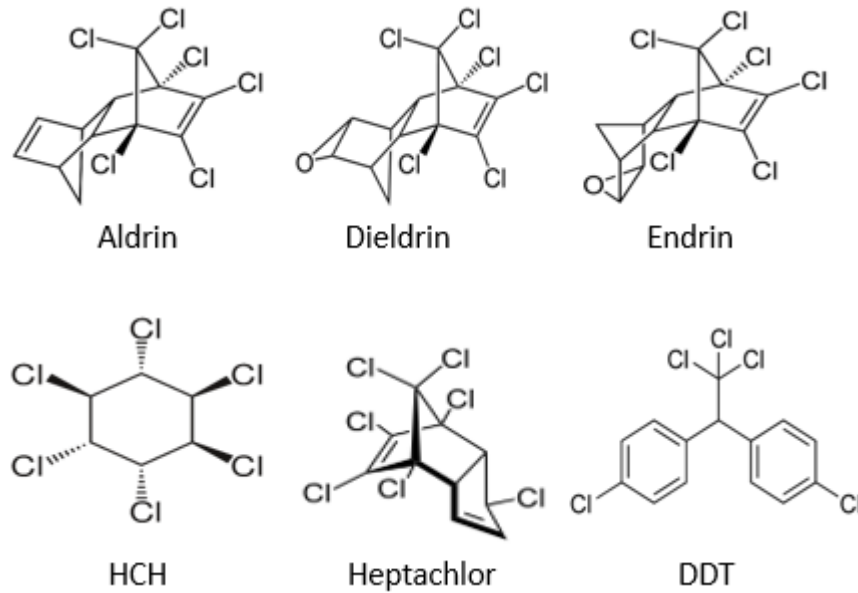
3.2.3. PCB bileşikleri kaynakları

PCB'lerin yalıtkan özellikte olması, 1930 yıllardan itibaren elektrik sanayisinde kullanılmak üzere üretimlerinin en büyük sebepleri arasında gösterilebilir. 1930'lardan 1990'lı yıllara kadar yaklaşık 1300 milyon ton PCB üretimi olduğu tahmin edilmektedir. PCB bileşiklerinin sanayide kullanılmak üzere üretimin yanısıra çeşitli yanma prosesleri sonucunda istenmeyen yan ürün olarak oluşup çevre kirliliğine sebep olmaktadır (EPA, 2003). Çevresel kirliliğe sebep olan PCB kaynakları temel olarak aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- PCB ve PCB içeren malzemelerin üretimi
- PCB içeren ürünlerin kullanımı
- Termal prosesler sonucu PCB emisyonlarının oluşması

3.3. Organoklorlu Pestisitler (OCP)

Organoklorlu pestisitler (OCP); ilk kez 1940'lı yılların başlarında tarımda, yabancı otlar ve zararlılarla mücadele için kullanılan, karbon, hidrojen ve klor atomlarının bir araya gelmesi ile oluşan bir KOK grubudur (Mrema EJ., 2013). Tarımsal uygulamalarda önemli bir yere sahip olmasına rağmen, yapılan araştırmalar, bu bileşiklerin çevre ve canlı sağlığı açısından toksik etkilere sebep olduğunu göstermiştir. Bir çok ülke tarafından üretim ve kullanımına kısıtlama getirilmesine rağmen, uzun yarı ömürleri ve çevresel ortamla kalıcılık özellikleri sebebiyle, tarımsal faaliyetlerin yürütüldüğü bölgelerde kalıntılara rastlamak mümkündür (Zhonghua ve ark.,2017). Bu konu üzerinde yapılan çalışmalarda en çok rastlanan türevi, halk arasında DDT adı ile bilinen “dikloro-difenil trikloroethan” ’dır. Şekil 3.6.’da öncelikli kirletici olarak belirlenen OCP bileşiklerinin kimyasal yapıları gösterilmektedir.



Şekil 3.6. Öncelikli OCP bileşiklerinin kimyasal yapıları

OCP'lerin düşük buhar basınçları oda sıcaklığında dahi buharlaşıp havaya karışmasına ve hava olayları neticesinde uzun menzillerde taşınmasına sebep olmaktadır. Bu bileşiklerin su kaynaklarına girişi yüzeysel akış veya atmosferik taşınım ile gerçekleşir. Hidrofobik yapıya sahip olması nedeniyle su çözünürlükleri azdır, fakat bu özellik su kaynaklarında bulunan katı maddeye bağlanıp çökmesine ve dip sedimanlarında birikimlerine sebep olur (Porpora ve ark., 2016). Sedimanlarda biriken

OCP'ler sucul ortamda yaşayan dip canlıları açısından toksik etki oluşturur ve lipofilik özellikleri sayesinde yağ dokularında birikim yaparak, besin zinciri yoluyla insanlara kadar ulaşabilir. Yapılan araştırmalar neticesinde bu bileşiklerin canlı sağlığı üzerinde kanserojenik, dermatolojik, üreme ve gelişme bozukluğu, endokrin ve sinir sisteminde kalıcı hasarlara sebep olduğu sonucuna varılmıştır (Shen ve Wania, 2005).

Modern tarımda birçok farklı isimde ve formda OCP kullanılmıştır; fakat ulusal ve uluslararası mevzuatlarda belirlenen bazı OCP bileşikleri çevre ve canlı sağlığı açısından daha büyük yıkıcı etkilere sebep olmaktadır. Tıpkı diğer KOK bileşikleri gibi bu bileşiklerinde bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri vardır. Tablo 3.10.'da öncelikli olarak belirlen OCP bileşiklerinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmektedir (Shen ve Wania, 2005).

Tablo 3.10. Öncelikli OCP bileşiklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Shen ve Wania, 2005)

OCP Bileşiği	Sıcaklık (°C)	LogK _{ow}	Sudaki Çözünürlük (mol/ m ³)	Buhar Basıncı (Pa)	Henry Sabiti (Pa·m ³ /mol)
4,4'-DDT	25	5.94	0.00017	0.000057	1.3
4,4'-DDE	25	6.96	0.000044	0.0033	4.2
4,4'-DDD	25	6.217	0.000062	0.00097	0.67
Heptaklor	25	6.1	0.00048	0.021	30
Aldrin	25	6.50	0.20	0.0081	4.5
Dieldrin	25	5.40	0.00053	0.00079	1.0
Endrin	25	5.20	0.00068	0.0052	0.63

3.4. Polisiklikaromatik Hidrokarbonlar (PAH)

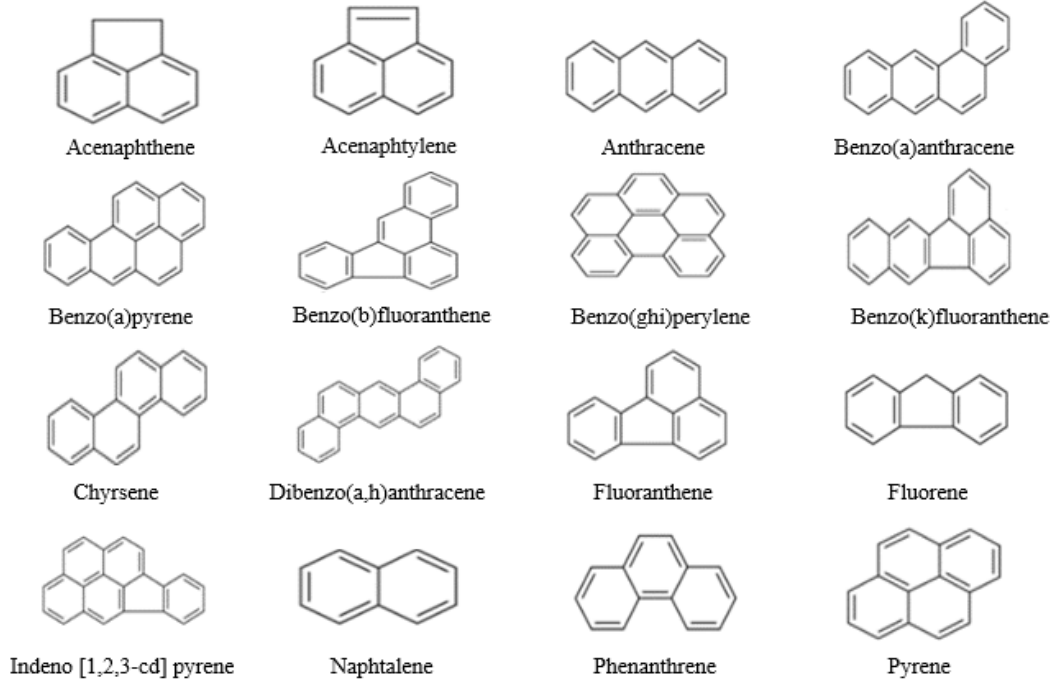
Polisiklikaromatik hidrokarbon (PAH), temel olarak karbon ve hidrojen atomlarının bir araya gelmesi ile oluşan, çevresel örneklerin neredeyse tamamında rastlayabileceğimiz, çoklu aromatik halkalardan oluşan KOK bileşikleridir. PAH bileşikleri genellikle organik materyallerin pirolizi, petrol endüstrisi ve volkanik patlamalar gibi doğa olayları sonucu ortaya çıkar (Santodonato J ve Pasu 1981).

3.4.1. Fiziksel ve kimyasal özellikleri

PAH bileşikleri hidrofobik ve lipofilik özellikte kimyasallardır. Yarı ömürlerinin uzun olması sebebiyle doğada çok uzun süre kalabilirler. Teorik olarak doğada 100'ün üzerinde PAH bileşiği mevcuttur. Fakat US-EPA tarafından yapılan laboratuvar çalışmaları sonucunda 16 PAH bileşiği yüksek toksik etkiye sahip olması nedeni ile öncelikli kirletici olarak kabul edilmiştir (EPA, 2010). Söz konusu 16 PAH bileşiğinin, uçuculuğu, çözünürlüğü ve organik fazlara bağlanabilme kapasitesinin yorumlanabilmesi için, bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri kullanılmaktadır. Tablo 3.11.'de öncelikli 16 PAH bileşiğine ait fiziksel ve kimyasal özellikleri (Dabestani ve Ivanov, 1999) ve Şekil 3.7.'de öncelikli 16 PAH bileşiği kimyasal yapıları verilmektedir.

Tablo 3.11. Öncelikli PAH bileşiklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Dabestani ve Ivanov, 1999)

Öncelikli PAH Bileşiği	Sıcaklık (°C)	Log K _{ow}	Sudaki Çözünürlük (g/m ³)	Buhar Basıncı (Pa)	Henry Sabiti (atm·m ³ /mol)
Acenaphthene	25	3,92	3,80	0,30	12,17
Acenaphthylene	25	4,00	16,10	0,90	8,40
Anthracene	25	4,54	0,045	0,001	3,96
Benz(a)anthracene	25	5,91	0,011	2,8×10 ⁻⁵	0,58
Benz(a)pyrene	25	6,04	0,0038	2,1×10 ⁻⁵	0,046
Benz(b)fluoranthene	25	5,80	0,0015	-	-
Benz(ghi)perylene	25	6,50	0,00026	-	0,075
Benz(k)fluoranthene	25	6,00	0,0008	5,2×10 ⁻⁸	0,016
Chrysene	25	1,65	-	5,7×10 ⁻⁷	5,860
Dibenz(a, h)anthracene	25	-	0,0006	3,7×10 ⁻¹⁰	-
Fluoranthene	25	5,22	0,26	0,00123	1,037
Fluorene	25	4,18	1,90	0,090	7,870
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	-	-	-	-	-
Naphthalene	25	3,37	31	10,40	43,01
Phenanthrene	25	3,24	4,57	0,020	-
Pyrene	25	5,18	0,132	0,0006	0,920



Şekil 3.7. Öncelikli PAH bileşiklerinin kimyasal yapıları

3.4.2. PAH bileşiklerinin çevre ve canlı sağlığı üzerindeki etkileri

PAH bileşiklerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin birbirinden farklı olması ve her bileşiğin farklı sayıda aromatik halkadan oluşması canlı sağlığı üzerinde de farklı sağlık problemlerinin ortaya çıkmasına neden olur (Gad ve Gad, 2014). Lipofilik özellikleri sebebiyle, yağ dokusunda kolayca çözünüp vücutta çok hızlı bir şekilde ilerleyebilme kapasitesine sahiptirler. Labortatuvar hayvanları üzerinde yapılan çalışmalarda oral veya dermal yollarla uzun süre PAH bileşiklerine maruz kalan hayvanlarda tümör oluşumu gözlenmiştir (ATSDR, 2005). Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) tarafından yapılan çalışmalarda PAH bileşikleri, 1. Sınıf kanser yapıcı kimyasal olarak tanımlanmıştır (IARC, 2012). PAH bileşiklerinin çevrede dağılımı su veya havada çözünürlüğü ile doğru orantılıdır. Nisbet ve LaGoy (1992) tarafından yapılan bir çalışmada öncelikli 16 adet PAH bileşiğinin TEF değerleri belirlenmiştir. Tablo 3.12.'de öncelikli 16 adet PAH bileşiğinin TEF değerleri verilmiştir (Ian ve Peter, 1992).

Tablo 3.12. Öncelikli PAH bileşiklerine ait TEF değerleri (Ian ve Peter, 1992)

PAH Bileşiği	TEF Değeri
Acenaphthene	0,001
Acenaphthylene	0,001
Anthracene	0,01
Benz(a)anthracene	0,1
Benz(a)pyrene	1,00
Benz(b)fluoranthene	0,1
Benz(ghi)perylene	0,01
Benz(k)fluoranthene	0,1
Chrysene	0,01
Dibenz(a, h)anthracene	5,00
Fluoranthene	0,001
Fluorene	0,001
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0,1
Naphthalene	0,001
Phenanthrene	0,001
Pyrene	0,001

3.4.3. PAH bileşiklerinin kaynakları ve oluşum mekanizmaları

PAH bileşiklerinin kaynakları genel olarak doğal ve antropojenik olarak 2 ana başlık altında incelenebilir. Doğal kaynaklara örnek olarak orman yangınları, ölü bitki ve hayvanların uzun yıllar boyunca fosilleşmesi, antropojenik kaynakları ise ısınma amaçlı fosil yakıt kullanımı ve endüstriyel prosesler sonucu PAH emisyonlarının alıcı ortama verilmesi gösterilebilir (B.Yunker ve ark., 2002).

Her bir PAH bileşiği farklı fiziksel ve kimyasal süreçler sonucunda oluşmaktadır. Fakat PAH bileşiklerinin oluşum mekanizması genel olarak karbon ve hidrojen içeren organik materyallerin eksik yanma işlemi olarak özetlenebilir. K. Siegmann (2000) tarafından yapılan bir çalışmada, organik materyallerin argon gazı ile seyreltilmiş metan gazı ile yanması sonucu PAH bileşiklerinin oluşumu gözlemlenmiştir (Siegmann, 2000).

3.5. Çevresel Örneklerde KOK Analizleri

KOK bileşikleri kaynaktan oluşup emisyonları atmosfere saldıktan sonra, yağış ve yüzeysel akış ile birlikte partikül şeklinde toprak ve yüzeysel sulara giriş yapar. KOK bileşiklerinin canlı hayatı üzerindeki olumsuz etkileri düşünüldüğünde, çevresel örneklerin tamamı bu kapsamda değerlendirmeye alınmalıdır. Çevresel örneklerde KOK analizlerinin yapılabilmesi amacı ile güvenilirliği kanıtlanmış birçok metot bulunmaktadır. Tüm bu metotlar temelde 3 prensip üzerine kurulmuştur; ekstraksiyon, saflaştırma ve enstrümental analiz.

3.5.1. Ekstraksiyon

Katı halde bulunan örnekler için en çok tercih edilen metod soxhlet ekstraksiyon sistemidir. Soxhlet sisteminin kullanmaya uygun olmayan örneklerin analizi için geliştirilen; hızlandırılmış solvent ekstraksiyonu (ASE), süperkritik sıvı ekstraksiyonu (SFE), katı-faz ekstraksiyonu (SPE), mikrodalga destekli ekstraksiyon (MAE), sıvı-sıvı ekstraksiyon (LLE) gibi yöntemlerde mevcuttur.

3.5.2. Saflaştırma

Saflaştırma işlemi, analiz edilecek enstrümental sistemin ömrü ve elde edilecek olan sonuçların doğruluğu açısından KOK analizlerinde önemli bir ara basamaktır. Saflaştırma işleminde dikkat edilmesi gereken en önemli nokta, analizi yapılacak olan kirletici grubu için uygun absorbentin seçilmesidir. KOK analizlerinde saflaştırma işlemi genel olarak absorbentin bir kolon içerisine doldurup ekstrakte edilmiş örneğin kolona beslenmesi ve sonrasında uygun çözücü ile toplanması esasına dayanır (Adedigba ve Semple., 2015).

3.5.3. Enstrümental analiz

Çevresel ortamda bulunan KOK konsantrasyonlarının belirlenebilmesi amacı ile kromatografik yöntemler kullanılır. KOK bileşiklerinin çevre ve canlı sağlığı açısından yüksek toksik etkilere sahip olması analizler esnasında kullanılacak enstrümental sistemin doğru olarak seçilmesi, kullanılan sistemin analiz edilen bileşiğin fiziksel ve kimyasal özelliklerine uygun olması dikkat edilmesi gereken noktalardan birisidir. KOK analizlerinde, gaz kromatografi çeşitleri GC-ECD, GC-FID, GC-TCD, GC-MS, GC-MSMS, GC-HRMS, GC-TOFMS ve sıvı kromatografi çeşitleri HPLC, LC-MS, LC-MSMS, LC-TOFMS gibi enstrümental sistemler kullanılmaktadır.

3.6. Deniz ve Nehir Sedimanlarında KOK Analizlerinin Önemi

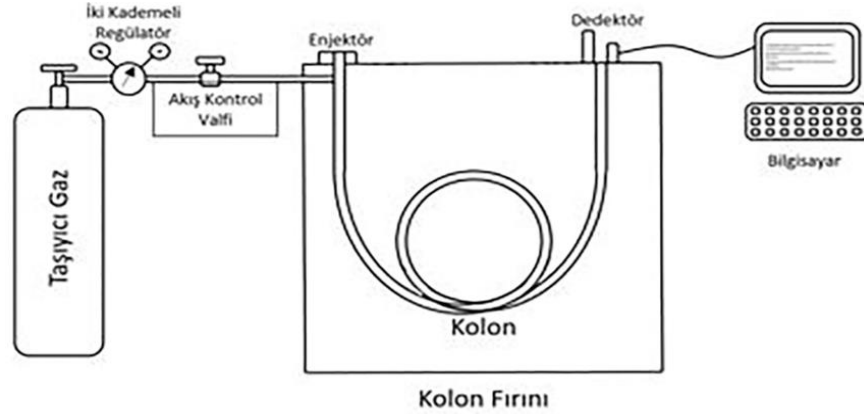
Deniz veya nehir sedimanları, granüllü yapıdan oluşan, içerisinde organik ve inorganik kirleticileri biriktirme kapasitesine sahip malzemelerdir. Kirletici birikimindeki en önemli faktör, sedimanı oluşturan parçacıklar arasındaki çekim kuvvetidir. Bu kuvvet, su kolonu içerisinde katı faza bağlanıp ardından çökelen kirleticilerin sediman yüzeyine yapışmasına sebep olur (C.Grabowski ve ark., 2011). Özellikle modern tarım ve endüstriyel üretim sonucu oluşan hidrofobik özellikteki kirletici yüklerinin sedimanlarda birikimi, su ortamında yaşayan canlılar ve besin zinciri yoluyla da insanlar açısından tehdit oluşturmaktadır (Liber ve ark., 2019). Nehir veya deniz sedimanlarının toksik etkilerinin değerlendirilmesi kirletici birikiminin gerçekleştiği dönem için yapılabildiği gibi, karot kullanılarak alınan sediman örnekleri analiz edilerek, geçmiş dönemlere ait kirletici birikimi ve sediman kalitesi hakkında yorumlama yapılabilir. Sedimandaki kirletici birikiminin sucul yaşam açısından toksik etkilerinin yorumlanabilmesi için düşük etki seviyesi (ERL-Effects Range Low), eşik etki seviyesi (TEL-Threshold Effects Level), orta etki seviyesi (ERM-Effects Range Median) ve muhtemel etki seviyesi (Probable Effects Level) adı altında sayısal değerler kullanılmaktadır (Santos ve ark., 2018). Çevre ve canlı sağlığı için, ERL ve TEL değerinin altındaki kirletici konsantrasyonlarında toksik etki nadiren meydana gelirken, ERM ve PEL değerinin üzerindeki kirletici konsantrasyonlarında toksik etki oluşumu muhtemeldir.

BÖLÜM 4. GAZ KROMATOĞRAFİSİ–KÜTLE SPEKTROMETRESİ (GC/MS)

Kromatografi, tek bir örnek içerisinde bulunan farklı özellikteki moleküllerin ayrılması ve miktar tayini yapılmasında kullanılan bir tekniktir. Kromatografik yöntemler temel olarak, örnek içerisinde bulunan molekülleri taşıyan bir hareketli faz ve hareketli faz ile ilerleyen moleküllerin polar özelliklerine göre birbirinden ayrılmasını sağlayan sabit fazdan oluşur. Bu teknik ilk olarak “kromatografinin babası” olarak anılan Rus botanikçi Michael S. Tswett tarafından keşfedilmiştir. Tswett, 1903 yılında yaptığı bir çalışmada, bitki pigmentlerini ayırmak için, çözeltileri kalsiyum karbonat içeren bir kolondan geçirerek klorofil ve ksantofilleri ayırmıştır (Ettre ve Sakodyskii, 1993). Geçen yüzyıl boyunca yapılan çalışmalar sonucu birçok kromatografik yöntem geliştirilmiş ve bugünkü halini almıştır. Bugün, analiz edilmek istenen parametreye göre temelde sıvı kromatografisi (LC) ve gaz kromatografisi (GC) olarak iki farklı yöntem kullanılmaktadır. Bu iki yöntemi birbirinden ayıran en önemli özellik, kromatografik sistemde kullanılan taşıyıcı fazın sıvı veya gaz formda olmasıdır.

4.1. Gaz Kromatografisi (Gas Chromatography-GC)

Gaz kromatografisinin, en önemli özelliği, analiz esnasında kullanılan taşıyıcı fazın gaz formunda olmasıdır. Gaz kromatografi sistemleri, hızlı analiz, yüksek hassasiyet, düşük konsantrasyonlarda ölçüm (ppb, ppt), güvenilir ve kullanımı kolay olması sebebiyle tercih edilen analitik sistemler arasında yer alır. Şekil 4.1.’ de gaz kromatografi sisteminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 4.1. Gaz kromatografi sistemi

4.1.1. Taşıyıcı gaz (Carrier gas)

Gaz kromatografi sistemlerinde kullanılan taşıyıcı gazın görevi, örnek içerisindeki bileşiklerin analitik kolon boyunca ilerlemesini sağlamaktır. Bazı kaynaklarda mobil faz olarak da adlandırılan bu gaz, kolon dolgu malzemesi veya kolon içerisinde ilerleyen bileşiklerle kimyasal olarak etkileşime girmemesi gerekir. Gaz kromatografi sistemlerinde taşıyıcı faz olarak genellikle inert özellikte (helyum, azot veya hidrojen) gazlar kullanılır. Taşıyıcı gazın diğer bir özelliğide yüksek saflıkta (%99,999) olmasıdır; çünkü nem ve hidrokarbon içeriği olan taşıyıcı gaz, kolon içerisindeki dolgu malzemesini tahrip edebilir veya gürültü oluşturabilir. Kolonda ayırımın tam olarak gerçekleşebilmesi için taşıyıcı gazın sistem içerisindeki akışının sabit olması çok önemlidir. Bu sebeple gazın sisteme girişinden önce akış kontrolü için basınç regülatörleri veya akış metreler kullanılmaktadır.

4.1.2. Enjektör (Injector)

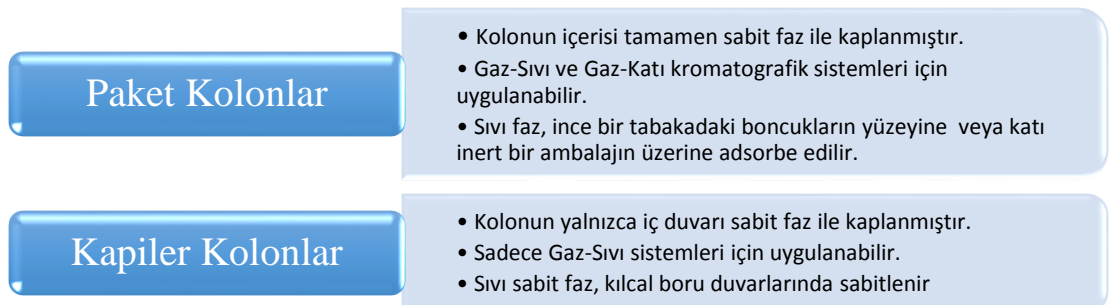
Enjektör, likid halde bulunan örneğin gaz kromatografi sistemine girişini sağlar. Paslanmaz çelik piston, borosilikat camdan yapılmış bir hazne ve paslanmaz çelik iğneden oluşur. Enjektörün her analizden önce iyice temizlenmesi ve içerisinde bulunan havanın tamamen dışarı atılması gerekir. Bu işlem genellikle, uçucu bileşikler olan diklorometan (DCM) veya asetonun enjektör içerisine birkaç kez çekilip atığa atılması ile yapılır. GC sistemlerinde enjeksiyon hacmi genellikle 1-5 μL aralığında olduğundan, 10 μL 'lik enjektörler kullanılır.

4.1.3. Otomatik örnekleyici (Auto sampler)

Otomatik örnekleyiciler, örneklerin GC sistemine enjeksiyonu için kullanılan mekanik düzenekleridir. Bu düzenek, örneklerin ve yıkama çözücülerinin yerleştirildiği hücrelerden oluşur. Analize başlamadan önce, örneklerin ve yıkama çözücülerinin yerleştirildiği hücre numaraları bilgisayar yazılımı üzerinden GC sistemine tanımlanır. Otomatik örnekleyici, yazılım üzerinden tanımlanmış olan analiz sırasına göre örnekleri enjektörün ucuna veya enjektörü örneğin üzerine getirerek gerekli hacimlerin sisteme enjekte edilmesini sağlar.

4.1.4. Kolon (Column)

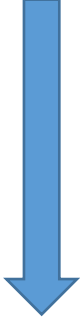
Kolonlar, analiz edilen örnekteki bileşiklerin taşıyıcı gaz yardımı ile sürüklenerek kolon içerisinde bulunan dolgu malzemesi ile etkileşime geçmesini sağlar. Bu sayede bileşikler, kolonu farklı zamanlarda terkederek birbirinden ayrılmış olur. Kolon içerisinde ayrımın gerçekleşmesi için en önemli faktör dağılım katsayısıdır. Dağılım katsayısı, kolon içerisinden geçen çözücünün denge koşulları altında sabit fazda çözünen konsantrasyonunun hareketli fazda çözünen konsantrasyonuna oranıdır. Bu katsayı kolon içerisindeki sıcaklık ile değişir. Kolon içerisindeki sabit faz katı bir adsorban olduğunda, işlem gaz-katı kromatografisi, eylemsiz bir destek üzerinde bir sıvı olduğunda, işlem gaz-sıvı kromatografisi olarak adlandırılır. Genel olarak GC kolonları paket ve kapiler olarak iki türden oluşur. Şekil 4.2.'de paket ve kapiler kolonların bazı özellikleri verilmiştir (Rahman ve ark., 2015). Paket kolonlar, cam veya metal sütun boruların inert adsorbanlar ile doldurulup üzerine sıvı fazın ince bir film şeklinde emdirilmesi ile oluşur.



Şekil 4.2. Paket ve kapiler kolonların özellikleri

Kapiler kolonlar, hızlı ve verimli ayırma özellikleri nedeniyle günümüzde GC sistemlerinde en çok tercih edilen kolonlardır. Her ne kadar kapiler kolonlar paket kolonlara oranla daha fazla tercih edilen kolonlar arasında bulunsada paket kolonların göz ardı edilemeyecek en büyük özelliği Eddie difüzyondur. Bu özellik kolonda ayırımı yapılan analitlerin dolgu malzemesi arasındaki boşluklardan geçerek kolonu terketmesidir. Paket kolonların aksine kapiler kolonlar, sadece iç duvarın film şeklinde ince bir sıvı faz ile kaplanmasından oluşur. Kapiler kolonlar; alümina veya moleküler elek şeklinde katı adsorban içeren, hafif, sabit gazlar ve uçucu bileşiklerin analizi için uygun olan gözenekli katmanlı açık borulu kolon (PLOT), kolon duvarının 0,05-3 μm kalınlığında doğrudan film tabakası şeklinde sabit faz ile kaplanmasıyla oluşan duvar kaplamalı açık borulu kolon (WCOT), sıvı faz ile kaplanmış ince bir katı destekten oluşan ve diğer kapiler kolonlara göre daha fazla sıvı tutabilme kapasitesine sahip destek kaplamalı açık borulu kolon (SCOT) ve cam kapiler kolonlara göre daha ince duvarlara sahip, polimid kaplama ile güçlendirilmiş, esnek ve düşük reaktiviteye sahip erimiş silikalı açık borulu kolon (FCOT) olmak üzere dört farklı şekilde kullanılmaktadır. Kapiler kolonlarda kullanılan dolgu malzemeleri farklı polarite özelliklerine sahiptir. Tablo 4.1.'de kolonlarda kullanılan dolgu malzemeleri polaritesine göre sıralanmıştır (Rahman ve ark., 2015).

Tablo 4.1. Kapiler kolonlarda kullanılan dolgu malzemeleri (Rahman ve ark., 2015)

100% Dimetil polisiloksan	Düşük Polarite
(5%-Fenil)-metilpolisiloksan	
(35%- Fenil)-metilpolisiloksan	
(50%- Fenil)-metilpolisiloksan	
(50%-Siyanopropilfenil)-metilpolisiloksan	
Polietilenglikol	
(70%- Siyanopropilfenil)-metilpolisiloksan	
(90%- Siyanopropilfenil)-metilpolisiloksan	

4.1.5. Dedektör (Detector)

Dedektörler, kolonu farklı zamanlarda terkeden bileşikleri algılar ve bileşiğin örnek içerisindeki yoğunluğuna göre bir kromatogram oluşturarak miktar tayini yapılmasına sağlar. GC sistemlerinde, analiz edilmek istenen bileşiğe göre farklı özellikte birçok dedektör kullanılmaktadır. Aşağıda GC sistemlerinde yaygın olarak tercih edilen dedektörler ve temel özellikleri verilmiştir (Poole ve Klee, 2012);

Termal İletkenlik Dedektörü (Thermal Conductivity Detector - TCD)

- Genellikle paket veya kapiler PLOT kolonların kullanımında tercih edilir
- Kromatogramları, örnek ile kontamine olmamış referans gaz üzerinden oluşturur
- Organik ve inorganik bileşiklerin analizi için uygundur.

Alev İyonlaştırma Dedektörü (Flame Ionization Detector - FID)

- Düşük maliyeti ve kullanım kolaylığı nedeniyle tercih edilen dedektörlerin başında gelir
- Örnekleri temiz hava ile yakarak dedektör içerisinde geçen karbon emisyonları üzerinden ölçüm yapar
- Petrol endüstrisinden kaynaklı karmaşık örneklerin analizinde yaygın olarak kullanılır
- Karbon – Hidrojen bağı içeren, bileşiklerin neredeyse tamamı analiz edilebilir. Bu nedenle çok genel kullanım alanı vardır

Elektron Yakalama Dedektörü (Electron Capture Detector - ECD)

- Yüksek hassasiyet ve seçiciliğe sahiptir
- Örneklerin iyonlaştırılması sonucu oluşan elektronlar üzerinden ölçüm yapar
- Klorlu organik kirletici analizi gibi çevresel uygulamalarda yaygın olarak kullanılır.
- İçerisinde Nikel-63 radyoaktif elementi bulunmaktadır.

Alev Fotometrik Dedektörü (Flame Photometric Detector - FPD)

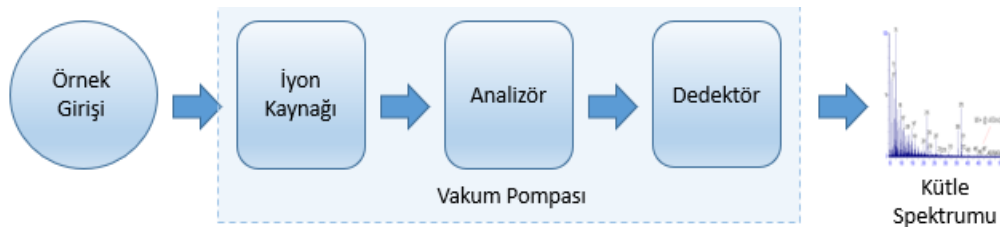
- Seçici özelliğe sahiptir
- Yakma sonucu fosfor, kükürt veya bileşiklerinden kaynaklanan ışık üzerinden ölçüm yapar
- Gıda ve çevresel analizlerde fosforlu bileşiklerin tespiti için yaygın olarak kullanılır.

Fotoiyonizasyon Dedektörü (Photoionization Detector - PID)

- Kısmen seçici özelliğe sahiptir
- Saha koşullarında kullanıma uygundur
- Molekülleri önce iyonlaştırıp sonra nötr hale getirdikten sonra ortaya çıkan akım üzerinden ölçüm yapar
- Genellikle, çevre sağlığı açısından olumsuz etkilere sahip aromatik bileşiklerin ölçümünde kullanılır.

4.2. Kütle Spektrometresi (Mass Spectrometer - MS)

Kütle spektrometresi, yüklü halde bulunan bileşikleri kütle/yük (m/z) oranlarına göre ayırarak, bileşiklerin nicelik ve niteliksel analizlerinin yapılmasına için kullanılan analitik bir tekniktir. Sistem, bileşiklerin yüklü iyonlar haline gelmesini sağlayan iyon kaynağı, oluşan iyonları m/z oranlarına göre filtreleyen kütle analizörü ve filtreleme işlemi sonrası yüklü halde bulunan iyonların yoğunluğunu tespit eden dedektör olmak üzere 3 ana bölümden oluşur. Şekil 4.3.'de kütle spektrometresinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 4.3. Kütle spektrometresi

4.2.1. Vakum pompası (Vacuum pump)

Vakum pompası, kütle spektrometresinin verimli bir şekilde çalışması için gerekli olan yüksek vakumun oluşması açısından sistemin önemli bir bölümüdür. Gerekli olan yüksek vakum, genellikle sistem içerisinde bulunan bir difüzyon pompası ve difüzyon pompasının çalışması için gerekli vakumu sağlayan, sistem dışında bulunan turbomoleküler pompa kullanımı ile gerçekleştirir. Bu iki pompa yardımı ile oluşturulan yüksek vakum (10^{-5} - 10^{-8} torr), sistem içerisinde m/z oranına göre ayrılmış olan iyonların oluşan manyetik alan içerisinde hareket etmesine ve fazla iyonların dışarı atılmasını sağlar (Sparkman ve ark., 2011).

4.2.2. İyon kaynağı (Ion source)

İyon kaynağı, kütle spektrometresi tekniğinin ilk adımıdır. Kolonda ayrılmış olan bileşikler iyon kaynağında yüklü (+/-) hale getirilir ve vakum yardımı ile analizör içerisinde oluşturulan manyetik alana doğru sürüklenir. GC-MS sistemlerinde iyonlaştırma işlemini gerçekleştirmek için farklı yöntemler kullanılmaktadır. Tablo 4.2.'de bazı iyonlaştırma yöntemleri ve özellikleri verilmiştir (N.McEwen ve G.McKay, 2005).

Tablo 4.2. İyonlaştırma yöntemleri ve özellikleri (N.McEwen ve G.McKay, 2005)

İyonlaştırma Yöntemi	Özellikleri
Elektron İyonlaşması (EI)	Düşük basınçlı bir gaz kütlelerinin, oluşturulan elektrik alandan geçirilmesi ile gaz kütleleri içerisindeki bileşiklerin iyonlaştırılması esasına dayanır.
Kimyasal İyonlaşma (CI)	Reaktif bir gaz kütleleri içerisinde geçirilen yüksek voltajlı elektrik akımı sayesinde bileşikler yüklü parçacıklar haline getirir.
Elektron Yakalama Negatif İyonlaşma (ECNI)	Pozitif veya negatif yük açısından zengin bir merkeze tutunmuş nötr yapının oluşturulan elektriksiz alanda bulunan bir elektronu yakalaması ile iyonlaşma gerçekleşir.
Alan İyonlaşması (FI)	Gaz kütlelerinin, iki elektrot arasında bulunan elektrik alanda iyonlaşmasıdır.
Atmosferik Basınçlı Kimyasal İyonlaşma (APCI)	İyonlaştırma işlemi, atmosferik basınç altında hava içerisinde bulunan iyonlaştırılmış moleküllerin içerisinde gaz kütlelerinin geçirilmesi ile gerçekleşir.

4.2.3. Kütle analizörü (Mass analyzer)

Kütle analizörü, iyonize kütleleri m/z oranını esas alarak, yüklü parçacıkların ayrılması görevini yerine getirir. Bu işlem, iyonların elektrostatik veya manyetik olarak ayrılması ile gerçekleşir. Ayırma işlemi sonucunda, dedektöre giden iyon sayısı azaltılarak daha net sonuçlar elde edilebilir (Jennings ve Dolnikowski, 1990).

4.2.3.1. Dört kutuplu kütle analizörü (Quadrupole mass analyzer)

Dört kutuplu kütle analiz cihazı, hiperbolik enine kesitli dört farklı silindirik çubuktan oluşur. Çubukların bir çift negatif ve bir çift pozitif elektrik akımın yüklenmesi ile yalnızca belirli m/z oranına sahip iyonların oluşturulan elektriksel alandan geçerek dedektöre ulaşır (Dawson, 1976). Belirlenen m/z oranı dışında kalan iyonlar dedektöre gelmeden silindirik çubukların herhangi birine çarpar ve vakum yoluyla dışarı atılır.

4.2.3.2. Uçuş zamanlı kütle analizörü (Time of flight mass analyzer)

Uçuş zamanlı kütle analizörü, iyonların belirlenen bir şiddetle elektriksel akım ile hızlandırılması ve birbirinden ayrılmasını sağlar. Bu sistem taşıyıcı ve sabit fazın olmadığı bir kromatografi kolonu olarak düşünülebilir. Elektriksel yükleri eşit olan iyonlar aynı kinetik enerjiye sahiptir. Fakat, kütlesi ağır olan iyon daha yavaş hareket edeceğinden, iyonlar belirlenen mesafeyi farklı zamanlarda tamamlayarak dedektöre ulaşır ve birbirinden ayrılmış olur (Standing ve Ens., 2010).

4.2.3.3. Manyetik bölge kütle analizörü (Magnetic sector mass analyzer)

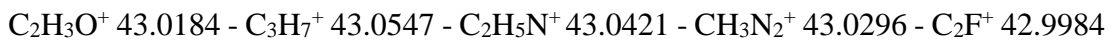
İyon kaynağından çıkan iyonlar hızlandırılarak, hareket yönüne dik yönde uygulanan bir kuvvet ile manyetik bölge içerisinde hareket ettirilir. Mıknatıs özelliği, izotop analizlerinde tercih edilen sistemler arasında olmasını sağlar. Uygulanan kuvvet hareket yönüne dik olduğundan iyonların hızı sabit kalarak dairesel biçimde hareket etmeye başlar. Dairesel olarak hareket eden iyonlar manyetik alanı terkederek dedektöre ulaşır ve ayırım gerçekleşmiş olur (Jennings ve Dolnikowski, 1990).

4.2.3.4. İyon tuzağı kütle analizörü (Ion trap mass analyzer)

İyon tuzağı kütle analizörü, dört kutuplu sisteme benzer bir şekilde halka yapısında manyetik alan oluşturur ve iyonları m/z oranına göre ayırır. Dört kutuplu sistemde kullanılan silindirik çubuklar yerine elektrot kullanımı ile iyonların x,y ve z ekseninde hareket etmesini sağlayarak belirlenen m/z oranı dışındaki iyonların dedektöre gelmeden vakum yardımı ile sistemin dışına atılmasını sağlar (March, 2010).

4.2.4. Yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi (High resolution mass spectrometry - HRMS)

Kütle spektrometre sistemleri m/z oranını esas alarak moleküllerin birbirinden ayırımını sağladıktan sonra nispi yoğunluklarını ölçmek için kullanılan sistemlerdir. Normal MS sistemleri kütleleri genellikle tek ondalık basamak veya tam sayı cinsinden ölçer. Fakat bazı moleküllerin nominal kütleleri aynı olmasına rağmen gerçek kütleleri birbirinden farklıdır. Nominal kütleleri eşit fakat gerçek kütleleri birbirinden farklı olan molekülleri tanımlamak için “Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektrometresi (High Resolution Mass Spectrometry – HRMS)” sistemleri kullanılır (Thompson, 2017). Diğer bir deyiş ile HRMS sistemlerinde, molekül kütlesi virgülden sonra 4-5 basamağa kadar ölçülebilir. Bu durum bir örnek ile aşağıda açıklanmıştır;

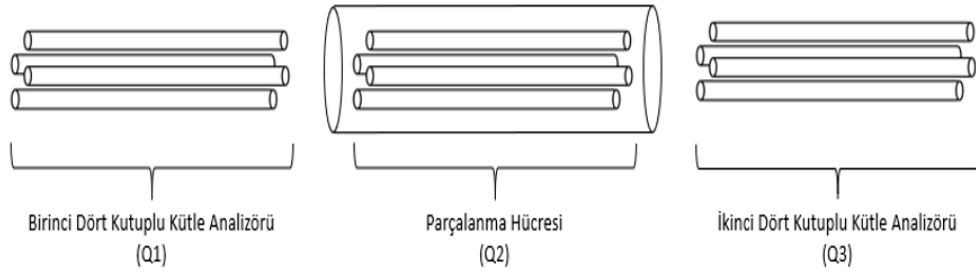


Üst tarafta görülen iyonlar normal bir kütle spektrometre sisteminde analiz edilirse, sistem kütle/yük oranlarını 43 olarak tanımlar. Fakat HRMS sisteminde yapılan analizde virgülden sonra 4 basamağa kadar ölçüm yapılabildiğinden iyonların her biri ayrı ayrı tanımlanmış olur.

HRMS sistemleri, analitik seçiciliği ve moleküler kütlenin doğru tespit edebilme özelliği nedeniyle genellikle KOK gibi çevre ve insan sağlığı açısından yüksek toksik etkilere sahip bileşiklerin analizlerinde kullanılmaktadır.

4.2.5. Üçlü kütle spektrometresi (Triple quadrupole mass spectrometry–MSMS)

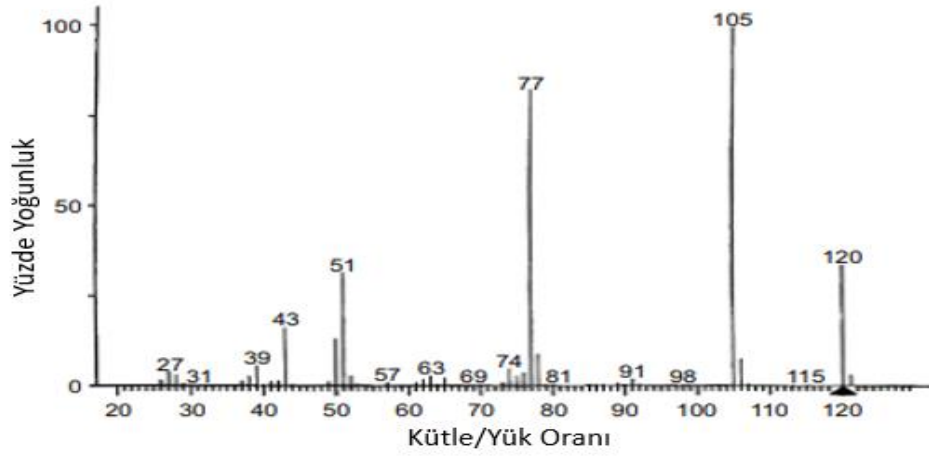
Üçlü kütle spektrometresi sistemleri, çarpışma hücresi ile birbirinden ayrılmış iki farklı kütle analizöründen oluşur. İyon kaynağında yüklü hale getirilen bileşiklerin birinci dört kutuplu kütle analizöründe belirlenen m/z oranına göre ayrımları gerçekleşir ve fazla iyonlar vakum yardımı ile sistem dışına atılır. Parçalanma hücresinde, m/z oranına göre ayrılmış olan iyonları elektrik akımı yüklenmiş inert bir gazın (azot, argon) püskürtülmesi ile fragmentlerine ayılır ve ikinci kütle analizörüne geçişi sağlanır. İkinci dört kutuplu kütle analizörü fragmentlerine ayrılmış iyonları belirlenen m/z oranına göre filtreler ve fazla iyonları vakum yardımı ile sistem dışına çıkarır. Şekil 4.4.'de üçlü kütle spektrometresi sisteminin şematik görünümü verilmiştir.



Şekil 4.4. Üçlü kütle spektrometresi sistemi

4.2.6. Dedektör (Detector)

Dedektör, kütle spektrometresi kullanılarak yapılan analizlerde sonuçların elde edilebilmesi amacı ile kullanılan son basamaktır. Sistemin kütle analizörü bölümünde m/z oranına göre ayrılmış olan iyonların dedektörde ölçümü yapılmasının ardından sistem ile entegre halde çalışan bir bilgisayar yazılımı tarafından oluşturulan kütle spektrumu ile sonuçlar yorumlanır. Şekil 4.5.'de örnek bir kütle spektrumu gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Kütle spektrumu

4.2.6.1. Faraday kupası dedektörü (Faraday cup dedector)

Faraday kupası dedektörü, kütle spektrometresi sistemlerinde kullanılan ilk dedektörlerdir. Kütle analizörünü terkeden elektronlar dedektörün metal yüzeyine çarpar (Brown ve Tautfest, 2004). Dedektör elektronları nötralize etmek için kullandığı akım miktarı üzerinden kütle spektrumu oluşturur.

4.2.6.2. Elektron çarpanı dedektörü (Electron multiplier dedector)

Elektron çarpanı dedektörü, faraday kupası dedektörünün geliştirilmiş ve kütle spektrometre sistemlerinde yaygın olarak kullanılan dedektör tipidir. Bu dedektör aynı sistemde hem negatif hem pozitif iyonların yoğunluğunun tespit edebilir (Dass, 2006).

4.2.6.3. Parıldama sayacı dedektörü (Photo multiplier dedector)

Parıldama sayacı dedektörü, kütle spektrometresi uygulamalarında en yaygın olarak kullanılan dedektör tiplerinden birisidir. Bu sistem kütle analizöründe ayrılmış olan iyonların “*dynode*” adı verilen fosforlu bir yüzeye çarpması ile oluşan ışık üzerinden ölçüm yaparak miktar tayini yapılmasını sağlar.

4.3. Kromatografik Terimler

Bu bölümde, kromatografi sistemlerinde yaygın olarak kullanılan terimler açıklanacaktır.

Akış Hızı (Flow Rate - FC) : Analiz sırasında kolondan geçen taşıyıcı fazın hacimsel hızı anlamına gelir.

Alıkoyma Hacmi (Retention Volume – R_V) : Analiz edilen bileşiğin analitik kolondan çıkışı için kullanılan taşıyıcı fazın hacmi olarak tanımlanabilir.

Alıkoyma Zamanı (Retention Time – R_T) : Analiz edilen bileşiğin enjeksiyonu ile kolondan çıkışı arasında geçen süre olarak tanımlanabilir.

Ayırma (Separation) : Dedektör tarafından oluşan piklere ait iki farklı tepe noktasının zamanla birbirinden ayrılma derecesi olarak tanımlanabilir.

Başlangıç Çizgisi (Baseline) : Taşıyıcı faz içerisinde herhangi bir çözünen analit olmaması halinde dedektörün verdiği sinyal olarak tanımlanabilir.

Çözünürlük (Resolution) : Dedektör tarafından oluşturulan kromatogramlarda bulunan iki farklı tepe noktasının birbirinden ayrılmasını tarif eder.

Dedeksiyon Limiti (Limit of Dedection – LOD) : Analiz sonucunda elde edilen piklerin gürültü seviyesinden ayırt edilebildiği analit konsantrasyonudur. Gürültü seviyesinin 3 katıdır.

Doğrusal Aralık (Linear Range) : Dedektörün analiz edilen bileşiğe verdiği tepkinin sabit olduğu aralık olarak tanımlanır.

Enjeksiyon Portu (Injection Port) : Analiz edilecek örneğin taşıyıcı faz ile hareket edebilmesi için kromatografik sisteme ilk girişinin yapıldığı bölgedir.

Faz Oranı (Phase Ratio – β) : Kolonda kullanılan sabit faz hacminin taşıyıcı faz hacmine oranı olarak tanımlanır. Bu oran arttıkça kolonun analiz edilen bileşiği alıkoyma süresinde artar.

Geri Kazanım (Recovery) : Analiz esnasında oluşabilecek hataların düzeltilmesi amacı için eklenen, maddenin başlangıç ve hesaplanan miktarı arasındaki oran olarak tanımlanabilir.

Geri Yıkama (Back-Flushing) : Taşıyıcı fazın kolona tersten verilmesi ile kolon içerisinde tutunmuş olan analitin temizlenmesi işlemidir.

Harici Kalibrasyon (External Calibration) : Dedektörün oluşturduğu pikin altında kalan alanın miktar olarak hesaplanabilmesi için miktarı bilinen çözeltilerle yapılan işlemlerin tamamı olarak tanımlanabilir

Hassasiyet (Sensitivity – S) : Dedektörün birim zaman veya birim hacim başına örnek içerisinde bulunan bileşiğe yanıt verebilme derecesi olarak tanımlanabilir.

İç Standart (Internal) : Dedektörün tepkisini hesaba katabilmek için analiz edilen tüm çözeltilere eklenen ve miktarı önceden bilinen referans çözeltilidir.

Kapasite Faktörü (Capacity Factor) : Kolon içerisinde bulunan sabit fazın analiz edilen bileşiği tutma faktörü olarak tanımlanır.

Kolon Fırını (Column Oven) : Analiz sırasında örnek içerisindeki bileşenlerin birbirinden ayrılması için kolon sıcaklığının ayarlandığı bölümdür.

Kolon Verimliliği (Column Efficiency) : Kromatografide kullanılan kolonun analiz edilen örnek içerisindeki karışım halinde bulunan bileşenleri ayırabilme kabiliyeti olarak tanımlanır.

Kromatografi Programı (Chromatography Program) : Analiz edilen bileşiğin bölünme ve dağılım katsayısının belirlendiği faktörler olarak tanımlanabilir. Örnek olarak; GC’de sıcaklık ve zaman programı gösterilebilir.

Kromatogram (Chromatogram) : Analiz edilen bileşiğin enjeksiyon yapılan örnek içerisindeki dağılımını gösterir. Dedektör sinyalinin zamana karşı çizilmesi ile oluşturulur.

Miktar Limiti (Limit of Quantation) : Analiz sonucunda elde edilen piklerin kesin olarak tespit edilebildiği en düşük analit konsantrasyonudur. Gürültü seviyesinin 10 katıdır.

Ölü Hacim (Dead Volume) : Enjektör ile dedektör arasında bulunan taşıyıcı fazın hacmidir.

Ölü Zaman (Dead Time – T_M) : Analiz sırasında kullanılan taşıyıcı fazın sisteme girişinden dedektöre ulaşana kadar geçen süredir.

Pik (Peak) : Analiz esnasında dedektöre gelen analit sinyalinden kaynaklanan çizim olarak tanımlanır.

Pik Alanı (Peak Area) : Belirli bir analit için dedektör sinyalinin oluşturduğu grafiğin altında kalan alan ve örnek konsantrasyonunun hesaplanması için gereken sayısal değere verilen isimdir.

Relatif Standart Sapma (Relative Standart Deviation - %RSD) : Olasılık ve istatistik teorilerinde kullanılan varyasyon katsayısının mutlak değeridir.

Seçicilik (Selectivity - α) : Kolonda kullanılan sabit fazın buhar basıncı, polarite gibi kimyasal özelliklerine göre analiz edilen bileşiği tutma kabiliyeti olarak tanımlanır.

Sinyal/Gürültü Oranı (S/N) : Dedektör tarafından oluşturulan pikin yüksekliğinin gürültü seviyesine oranı olarak tanımlanır. Dedektöre gelen analit sinyali arka plan gürültüsünün üzerinde ise dedektör hesaplanabilir bir kromatogram oluşturur.

Standart : Analiz edilen bileşiklerin alıkonma sürelerini, dedeksiyon ve miktar limitlerini, ilgili bileşiğe göre hazırlanacak kolon fırını programlarını ve hesaplamalar için oluşturulacak kalibrasyonun yapılabilmesi için, bilinen miktarda madde içeren örnek olarak tanımlanabilir.

Temel Gürültü (Baseline Noise) : Elektiriksel akım, sıcaklık dalgalanmaları veya homojen olmayan taşıyıcı fazın dedektöre ulaşması ile başlangıç çizgisi üzerinde oluşan kısa süreli düzensiz değişiklikler olarak tanımlanabilir.

BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOT

5.1. Çalışma Alanı

Bu çalışma, Yeşilırmak Havzası'nın Karadeniz kıyısında yer alan, antropojenik, endüstriyel, hayvancılık ve tarımsal faaliyetler sonucu oluşan emisyon ve atıksuların alıcı ortama verildiği alanda belirlenen, toplam 16 farklı nehir ve deniz istasyonundan Mayıs ve Eylül 2018 tarihlerinde toplanan sediman örneklerindeki öncelikli KOK konsantrasyonlarının tespit edilebilmesi amacı ile yapılmıştır. Tablo 5.1.'de sediman örnekleme yapılan istasyonlara ait bilgiler, Şekil 5.1.'de örnekleme istasyonlarının harita üzerinde gösterimi verilmiştir.

Tablo 5.1. Sediman örnekleme yapılan istasyonlara ait bilgiler

Örnek Adı	Örnekleme Yeri	Örnekleme Tarihi	Koordinatlar	
			Enlem	Boylam
BN-1	Engiz Çayı	10.09.2018	41°29'35.50"K	36°04'55.50"D
BN-2	Kürtün Deresi	10.09.2018	41°19'21.50"K	36°18'45.10"D
BN-3	Mert Irmağı	10.09.2018	41°16'42.60"K	36°21'06.90"D
BN-4	Abdal Çayı	10.09.2018	41°13'39.10"K	36°35'08.80"D
BN-5	Yeşilırmak Nehri	10.09.2018	41°12'13.00"K	36°43'35.60"D
BN-6	Terme Çayı	10.09.2018	41°12'43.30"K	36°58'45.30"D
BN-7	Say Deresi	10.09.2018	41°08'35.30"K	37°10'09.20"D
BN-8	Cuma Çayı	10.09.2018	41°08'38.80"K	37°13'35.00"D
BD-1	Samsun Limanı	30.05.2018	41°17'56.88"K	36°20'17.76"D
BD-2	Samsun Limanı	30.05.2018	41°17'17.22"K	36°20'42.78"D
BD-3	Samsun Limanı	30.05.2018	41°18'31.86"K	36°21'20.22"D
BD-4	Karadeniz Kıyıları	30.05.2018	41°18'50.82"K	36°21'30.84"D
BD-5	Karadeniz Kıyıları	30.05.2018	41°15'20.22"K	36°27'00.84"D
BD-6	Karadeniz Kıyıları	30.05.2018	41°15'20.46"K	36°28'40.44"D
BD-7	Karadeniz Açıkları	30.05.2018	41°20'40.92"K	36°23'40.08"D
BD-8	Karadeniz Açıkları	30.05.2018	41°24'10.44"K	36°27'30.96"D

Sediman örnekleme yapılan bölgede, gübre üretimi, organize sanayi bölgesi, liman işletmesi ve kentsel atıksu arıtma tesisi deşarjı gibi KOK yükü oluşturabilecek faaliyetler yoğun bir şekilde yürütülmektedir. Bu faaliyetler sonucunda oluşan hidrofobik özellikteki KOK yükleri, yağış ve yüzeysel akışın etkisi ile su kaynaklarına giriş yaparak dip sedimanlarında birikimi beklenen sonuçlardan birisidir. Tablo 5.2.'de örnekleme alanında faaliyet gösteren sektörel bazlı KOK bileşikleri gösterilmiştir.

Tablo 5.2. Örnekleme alanında sektörel bazlı KOK bileşikleri

KOK Bileşiği	Sektör					
	Maden/Metal Sanayii	Gübre Üretimi	Liman Faaliyetleri	Evsel Atıksu Deşarjı	Organize Sanayi	Tarımsal Faaliyetler
PCDD	√	√			√	
PCDF	√	√			√	
PCB	√		√	√	√	
Acenaphthene		√	√	√	√	
Acenaphthylene		√	√	√	√	
Anthracene		√	√	√	√	
Benzo(a)anthracene		√	√	√	√	
Benzo(a)pyrene		√	√	√	√	
Benzo(b)fluoranthene		√	√	√	√	
Benzo(ghi)perylene		√	√	√	√	
Benzo(k)fluoranthene		√	√	√	√	
Chrysene		√	√	√	√	
Dibenzo(a, h)anthracene		√	√	√	√	
Fluoranthene		√	√	√	√	
Fluorene		√	√	√	√	
Indeno[1,2,3-cd]pyrene		√	√	√	√	
Naphthalene		√	√	√	√	
Phenanthrene		√	√	√	√	
Pyrene		√	√	√	√	
Aldrin						√
Dieldrin						√
Endrin						√
α - Hexachlorocyclohexane		√				√
β - Hexachlorocyclohexane		√				√
Δ - Hexachlorocyclohexane		√				√
Γ - Hexachlorocyclohexane		√				√
4,4'-DDD						√
4,4'-DDE						√
4,4'-DDT						√
Heptachlor						√



Şekil 5.1. Sediman örnekleme noktalarının harita üzerinde gösterimi

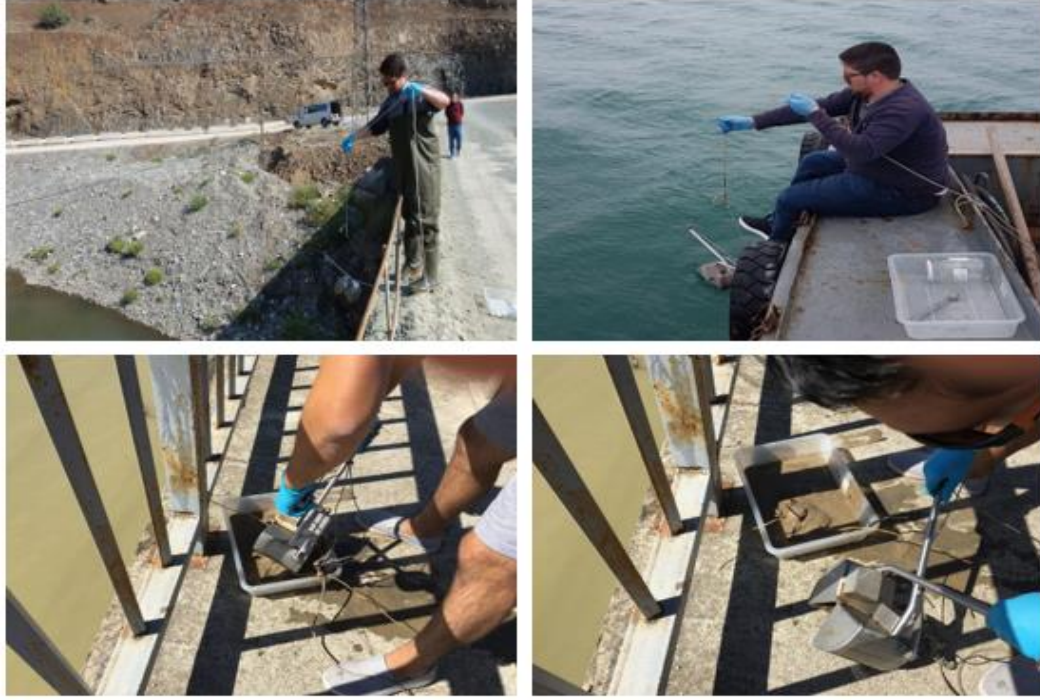
5.2. Sediman Örnekleme Çalışmaları

Sediman örnekleme çalışmaları, 2L hacmine Van-Veen tip sediman kepçesi (grab) kullanılarak yapılmıştır. Derin nehir, göl ve kıyı sularında sediman örnekleme için tasarlanmış olan Van-Veen tip sediman kepçesinin kaldırma görevi gören uzun kolları ve keskin kenarları yumuşak tabanlarda derin kesitler yaparak, sediman örnekleme yapılmaktadır. Şekil 5.2.'de Van-Veen tip sediman kepçesi (grab) gösterilmiştir.



Şekil 5.2. Van-Veen sediman kepçesi (Grab)

Örneklerin toplanması TS 9547 ISO 5667-12:2017 standardının esaslarına uygun olarak, numune alma belgesine sahip personel tarafından yapılmıştır. Sediman kepçesi kullanılarak alınan örnekler, bir tepsi içerisine boşaltılarak mümkün olduğunca kirletici birikiminin yeni olduğu (0,5-1 cm) kısımdan örnekleme yapıldı. Sediman örnekleri araç buzdolabı (WAECO, 65 L) kullanılarak, -20 °C'de 500 ve 1000 mL hacminde kapaklı cam kavanozlarda muhafaza edilmiş ve analizlerin yapılacağı laboratuvara getirilmiştir. Şekil 5.3.'de Sediman örnekleme çalışmaları gösterilmiştir.



Şekil 5.3. Sediman örnekleme çalışmaları

5.3. Laboratuvar Çalışmaları

Sediman örnekleri üzerinde yapılan çalışmaların tamamında uluslararası standart metotlar, analizlerin yapıldığı laboratuvar koşullarına göre modifiye edilerek kullanıldı.

5.3.1. Örneklerin kurutulması ve homejenizasyonu

Sediman örnekleri dondurarak kurutma teknolojisi (Freeze-Dry) kullanılarak nem içeriğinden tamamen arındırıldı. Kurutma işleminde Christ, Alpha 1-4 LSCBasic marka freeze-dry cihazı kullanıldı. KOK analizi yapılacak yaş sediman örneklerinden yaklaşık 150 gr tartılıp kurutma kaplarına alındı. Kurutma kapları, olası kontaminasyonu engellemek amacı ile sıkıca kapatılıp -20°C 'de 1 gece boyunca donduruldu. Freeze-Dry sistemi süblimasyon moduna alınıp, donmuş sediman örnekleri kurutulmak üzere cihaza yerleştirildi. Kurutma işleminin tamamlanmasının ardından sediman örnekleri Retsch, RM 200 marka laboratuvar tipi havanlı öğütücü kullanılarak homojen hale getirildi. Şekil 5.4.'de örneklerin kurutulması çalışmaları gösterilmiştir.



Şekil 5.4. Sediman örneklerinin kurutulması

5.3.2. Aktif bakırın hazırlanması

Tuzlu veya tatlı su sedimanlarında bol miktarda bulunan kükürt veya kükürt bileşikleri, gaz kromatografi sistemi kullanılarak yapılan analizlerde tespit edilmek istenen kirlenici piklerini maskeleyesinden dolayı istenmeyen bir parametredir (Goerlitz ve Law, 1971). Örneklerin kükürt veya bileşiklerinden arındırılması için, Merck marka $63\ \mu\text{m}$ bakır tozu kullanıldı. Şekil 5.5.'de aktif bakırın hazırlanması gösterilmiştir.

Aktif bakır aşağıdaki prosedüre uygun olarak hazırlandı;

- Bakır tozu temiz bir beher içerisine alındı,
- Bakırın üzerine taşacak şekilde %37'lik HCl asit eklendi ve 10 dk boyunca ultrasonik banyoda bekletildi,
- Asit ortamdaki uzaklaştırıldıktan sonra beher içerisindeki bakır distile su ile yıkanıp 10 dk ultrasonik banyoda bekletildi. Bu işlem $\text{pH} > 5$ seviyesine ulaşana kadar tekrarlandı,
- Uygun pH seviyesine ulaşıldıktan sonra ortamdaki su uzaklaştırılıp beher içerisindeki bakır aseton ile yıkandı. Bu işlem suyun ortamdaki tamamen uzaklaştırıldığına emin olana kadar tekrarlandı,
- Ortamdaki suyun tamamen uzaklaştırıldığında beher içerisindeki bakır 3 kez hekzan ile yıkanıp analizlerde kullanılmak üzere hekzan içerisinde bırakıldı.



Şekil 5.5. Aktif bakırın hazırlanması

5.3.3. PCDD/F analizleri

Bu bölümde, ulusal ve uluslararası mevzuatlarda öncelikli kirletici olarak belirlenen 17 adet PCDD/F konjenerinin, çalışma alanından alınan sediman örneklerindeki konsantrasyonlarının tespiti için yapılan çalışmalar aktarılacaktır. PCDD/F konsantrasyonlarının tespit edilebilmesi için, yapılan tüm çalışmalar EPA-1613/3660B kodlu metotlar referans alınarak yapıldı. PCDD/F analizlerinde yapılan ekstraksiyon, hacim deriştirme ve saflaştırma işlemleri esnasında oluşabilecek hata ve kayıpları tespit edebilmek amacı ile iç standart (internal) yöntemi kullanıldı. Analizler, izotop seyreltme tekniği yöntemi ile yapıldığından, iç standart olarak tespit edilmek istenen PCDD/F konjenerinin ^{13}C 'lü izotopu kullanıldı.

Kullanılan malzeme ve kimyasallar;

Soxhlet Kartuşu	30 × 80 mm	FILTER-LAB
Cam Yünü	-	MERCK
Spatül	210 mm	LP ITALIANA SPA
Soxhlet Ekstraktörü	250 mL	ISOLAB
Balon	250 mL	ISOLAB
Mezür	250 mL	ISOLAB
Soxhlet Isıtıcısı	Max. 300 °C	WİSE THERM
Rotary Evaporatör	4.5 L	HEIDOLPH
Ultrasonik Banyo	22 L	ISOLAB
Azot Uçurma Sistemi	250 mL × 6	TURBOVAP
Otomatik Pipet	10–100, 100–1000 µL	BRAND
Hassas Terazi	0,0001 gr Hassasiyet	SARTORIUS
Toluene	%99.99 Saf	MERCK
n-Hexane	%99.99 Saf	MERCK
n-Nonane	%99.99 Saf	ACROS ORGANIC
Dichloromethane (DCM)	%99.99 Saf	MERCK
Azot Gazı	%99.99 Saf	HABAŞ
Florisil	150–250 µm	SUPELCO
Dioxin Multi-Layer Kolonu	6.35 mm × 35 cm	SUPELCO
Dioxin İç Standart (EN-1948)	16–32 pg µL ⁻¹	WELLINGTON LAB.

Analiz boyunca kullanılacak olan cam malzemelerin tamamı, olası kontaminasyonların önüne geçebilmek için, DCM ile yıkayıp bir gece boyunca 500°C’de kül fırınında bekletildi.

5.3.3.1. Ekstraksiyon ve hacim değiştirme

Kurutma ve homojenizasyon işlemi yapılmış sediman örneklerinden yaklaşık 10 gr tartılıp soxhlet kartuşlarının içerisine dolduruldu. İçerisine, 20’şer µL iç standart (örnekleme ve ekstraksiyon) eklenerek, soxhlet sisteminde herhangi bir tıkanmaya sebep olmamak için, daha önceden 500°C’de bir gece boyunca yakılmış olan cam yünü kartuşların üzerine kapatıldı. Tablo 5.3.’de PCDD/F analizlerinde kullanılan iç

standarta ait konsantrasyonlar gösterilmiştir. Soxhlet sisteminde bulunan geri soğutucuların her birinde kontaminasyona karşı yıkama işlemi 3 kez 15 mL DCM ile yapıldı.

Tablo 5.3. PCDD/F analizlerinde kullanılan iç standart konsantrasyonları

PCDD/F İç Standart	Konsantrasyon (pg μL^{-1})
Örnekleme Standartı	
^{13}C -1,2,3,7,8-PCDF	16
^{13}C -1,2,3,7,8,9-HxCDF	16
^{13}C -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	32
Ekstraksiyon Standartı	
^{13}C -2,3,7,8-TCDD	16
^{13}C -1,2,3,7,8-PCDD	16
^{13}C -1,2,3,4,7,8-HxCDD	16
^{13}C -1,2,3,6,7,8-HxCDD	16
^{13}C -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	32
^{13}C -OCDD	32
^{13}C -2,3,7,8-TCDF	16
^{13}C -2,3,4,7,8-PCDF	16
^{13}C -1,2,3,4,7,8-HxCDF	16
^{13}C -1,2,3,6,7,8-HxCDF	16
^{13}C -2,3,4,6,7,8-HxCDF	32
^{13}C -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	32
^{13}C -OCDF	
Şırınga Standartı	
^{13}C -1,2,3,4-TCDD	16
^{13}C -1,2,3,7,8,9-HxCDD	16

Ekstraksiyon işleminde kullanılmak üzere 230 mL toluen bir mezür yardımı ile 250 mL hacmindeki balonlara dolduruldu. Sediman örneklerine göre isimlendirilmiş ekstraksiyon kartuşları temiz bir cımbız yardımı ile ekstraktörlere yerleştirilip balon içerisinde bulunan ekstraksiyon çözücülerinin üzerine yerleştirildi. Balonlar ısıtıcı yuvalarına, ekstraktörler geri soğutuculara oturtularak ısıtıcı 120 °C'ye ayarlandı. Toplamda 10 saat süren ekstraksiyon işlemi sırasında, 1 saatlik periyotlarla sistem kaçak veya çözücü kurumasına karşı kontrol edildi.

Ekstraksiyon sonrası oluşan ekstraktların hacimlerinin deriştirilmesi için rotary-evaporatör sistemi kullanıldı. Bu sistem balon içerisinde bulunan ekstraktın

buharlaştırılması ve yoğunlaştırılması ile ekstrat hacminin azaltılmasına yardımcı olur. Rotary – evaporatörün banyo sıcaklığı 50 °C'ye, balonun dönme hızı 110 rpm'e ve vakum kontrolörü 70 mbar'a sabitlenerek ekstrat hacmi 1 mL'ye kadar düşürüldü. Halen daha toluen fazında bulunan ekstrat üzerine 10 mL hexane eklendi ve ekstrat hexane fazına geçirildi. Deniz veya nehir dip sedimanlarında yüksek oranda bulunan kükürt ve bileşiklerinin giderimi için, önceden hazırlanmış olan aktif bakırdan ekstrat içerisine yaklaşık 3 gr atılıp balonların ağzı sıkıca kapatıldı. Ekstratlar, kükürt ve bileşiklerinin giderimi için 24 saat boyunca 4 °C'lik dolapta bekletildi. Kükürt ve bileşiklerinin gideriminin ardından bakırın hexane ile iyice temizlenmesi koşuluyla ekstrat ve bakır birbirinden ayrıldı. Elde edilen ikinci ekstrat yüksek saflıkta azot gazı altında uçurularak hacim 1 mL'ye düşürüldü ve saflaştırma aşamasına hazır hale getirildi. Şekil 5.6.'da ekstraksiyon ve hacim deriştirme işlemleri gösterilmiştir.

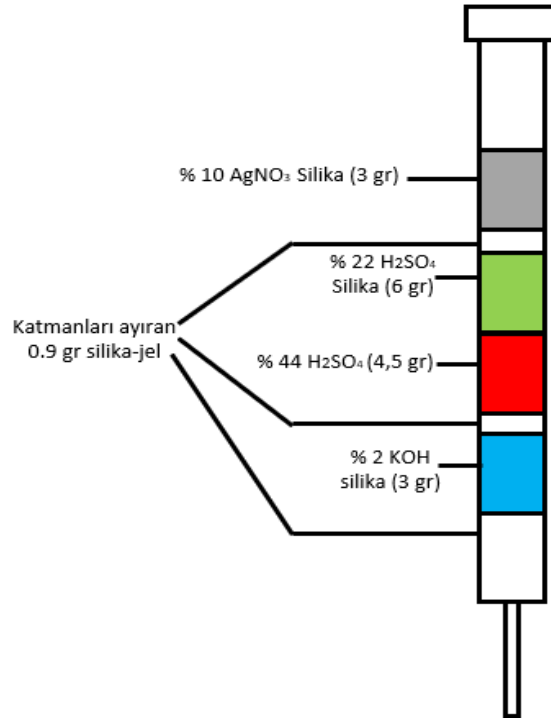


Şekil 5.6. PCDD/F analizleri için ekstraksiyon ve hacim deriştirme

5.3.3.2. Saflaştırma ve hacim deriştirme

Saflaştırma (Clean-Up) işlemi için, dioxin multi-layer ve florisil kolonu kullanıldı. Şekil 5.7.'de Dioxin multi-layer kolonun içeriği gösterilmiştir. Öncelikle, analizlerde kullanılacak olan florisil yaklaşık 50 gr tartılarak üzerine taşacak şekilde DCM eklenip 30 dk boyunca temiz bir çeker ocak içerisinde bekletildi. Beher içerisindeki DCM'nin büyük oranda gaz fazına geçip uymasının ardından, florisil temiz bir cam tepsi içerisine yayılarak bir gece boyunca 500 °C'lik kül fırınında bekletildi. Bu işlem sayesinde analizlerde kullanılan florisilden oluşabilecek olası kontaminasyonların

önüne geçildi. Analizlerde kullanılacak olan dioxin multi-layer kolonlarını aktifleştirme işlemi için üzerine 50 mL hexane eklendi. Bu sayede kuru halde bulunan kolon analize başlamak için hazır hale getirildi. Bir vakum seti üzerine daha önceden hazırlanmış olan florisil 1 gr tartılarak ince cam kolon yardımı ile yerleştirildi. Florisil kolonu üzerine bir aparat yardımı ile dioxin multi-layer kolonu yerleştirildi. Analize başlamadan önce kurulan düzenek kaçak olma ihtimaline karşı 10 mL hexane ile test edildi.



Şekil 5.7. Dioxin multi-layer kolonu

Saflaştırma aşamasının ilk adımı olarak, hazırlanan ekstrat kurulan düzenek üzerindeki multi-layer kolonuna eklendi. Ardından kolona 100 mL hexane eklenerek ekstrat içerisinde bulunan asidik-bazik bileşiklerin ve nemin multi-layer (çok katmanlı) kolonunda, PCDD/F bileşiklerinin düzeneğin ikinci kısmında bulunan florisil kolonunda tutulması sağlandı. Ardından düzenek üzerindeki multi-layer kolonu sökülerek yerine temiz bir boş kolon ve düzenekteki musluğun altına toplama işlemi için temiz bir cam kap yerleştirildi. Boş kolon üzerine 50 mL DCM beslenerek florisilde tutunmuş olan PCDD/F bileşikleri altta bulunan temiz cam kap içerisine aktarıldı. Saflaştırma işlemi sonrasında elde edilen ekstrat yüksek saflıkta azot gazı

altında bekletilerek DCM'nin tamamen gaz fazına geçip PCDD/F bileşiklerinin cam kap yüzeyine yapışması sağlandı. Azot gazı altında uçurma işlemi esnasında cam kap yüzeyi 3 kez 5 mL DCM ile temizlendi. Cam kabın tamamen kurduğuna emin olduktan sonra içerisine 20 µL iç standart (Şırınga) eklenip 30 dk boyunca ultrasonik banyoda bekletilerek yüzeye yapışmış olan bileşiklerin çözülmesi sağlandı. Bu işlem sonunda eklenen iç standart otomatik pipet yardımı ile vial-insert içerisine alınarak GC-HRMS sisteminde analiz edilmek üzere hazır hale getirildi. Şekil 5.8.'de saflaştırma ve hacim deriştirme işlemleri gösterilmiştir.



Şekil 5.8. PCDD/F analizleri için saflaştırma ve hacim deriştirme

5.3.4. PAH analizleri

Bu bölümde, ulusal ve uluslararası mevzuatlarda öncelikli kirletici olarak belirlenen 16 adet PAH konjenerinin, çalışma alanından alınan sediman örneklerindeki konsantrasyonlarının tespiti için yapılan çalışmalar aktarılacaktır. PAH konsantrasyonlarının tespit edilebilmesi için, yapılan tüm çalışmalar EPA-3660B/3600C/3546 kodlu metotlar referans alınarak yapıldı. PAH analizlerinde yapılan ekstraksiyon, hacim deriştirme ve saflaştırma işlemleri esnasında oluşabilecek hataları tespit edebilmek amacı ile iç standart (internal) yöntemi kullanıldı. İç standart olarak, 5 adet PAH bileşiğinin (Chrysene, Acenaphthene, Naphthalene, Perylene, Phenathrene) döteryumlu izotopları kullanıldı. Laboratuvar çalışmaları sırasında kullanılan ön işlem metodunun uygunluğunu tespit edebilmek amacı ile IAEA-459 kodlu sertifikalı referans malzeme (SRM) kullanıldı.

Kullanılan malzeme ve kimyasallar;

Spatül	210 mm	LP ITALIANA SPA
Cam Yünü	-	MERCK
Erlen	50 mL	ISOLAB
Mezür	100 mL	ISOLAB
Kolon (cam, filtreli)	400 mm x 20 mm	ISOLAB
Mikrodalga Sistemi	15'li	MİLESTONE
Ultrasonik Banyo	22 L	ISOLAB
Otomatik Pipet	10 – 100, 100 – 1000 µL	BRAND
Hassas Terazı	0,0001 gr Hassasiyet	SARTORIUS
n- Hexane	%99,99 Saf	MERCK
Dichloromethane (DCM)	%99,99 Saf	MERCK
Aseton	%99,99 Saf	MERCK
Azot Gazı	%99,99 Saf	HABAŞ
Silika-Jel	0.063-0.200 mm	MERCK
Susuz Sodyum Sülfat	Emprove	MERCK
PAH-Mix 31 Döteryumlu	1000 µg mL ⁻¹	Dr. Ehrenstorfer
PAH-Mix 9	100 µg mL ⁻¹	Dr. Ehrenstorfer

Analiz boyunca kullanılacak olan cam malzemelerin tamamı, olası kontaminasyonların önüne geçebilmek için, DCM ile yıkanıp bir gece boyunca 500°C'de kül fırınında bekletildi.

5.3.4.1. Ekstraksiyon, süzme ve hacim deriştirme

Kurutma ve homejenizasyon işlemleri yapılmış sediman örneklerinden yaklaşık 5 gr tartılarak mikrodalga tüplerinin içerisine alındı. İçerisine, hexane:aseton (1:1)'dan 30 mL, 1 mL 200 µg L⁻¹ PAH iç standart ve manyetik karıştırıcı eklenerek mikrodalga tüplerinin ağzı sıkıca kapatıldı. Hazırlanan tüpler mikrodalga ekstraksiyonu için sistemin standında bulunan ilgili yerlere yerleştirilerek ekstraksiyon işlemi başlatıldı. Tablo 5.4.'de mikrodalga ekstraksiyon programı gösterilmiştir.

Tablo 5.4. PAH analizleri için mikrodalga ekstraksiyon programı

Zaman (dk)	Güç (mW)	Sıcaklık (°C)
0 - 12	1800	0-120
12 - 20	1800	120
20 - 30	-	120-0

Ekstraksiyon sonrası katı sediman ve ekstraktın birbirinden ayırabilmek için, desikatör ve cam huni yardımı ile vakum hattına bağlı bir süzme seti düzeneği kuruldu. Huniye sırasıyla daha önceden 500°C’de bir gece boyunca kül fırınında yakılmış cam yünü ve susuz sodyum sülfat, ekstraktın toplanabilmesi için desikatör içerisine temiz bir erlen yerleştirildi. Mikrodalga tüpleri içerisinde bulunan ekstrat huniye aktarılarak vakum açıldı ve örneğin süzülmesi işlemi yapıldı. Süzme işlemi sırasında mikrodalga tüpleri 3 kez 10 mL hexane:aseton (1:1) ile yıkanarak huni içerisine aktarıldı.

Süzme işlemi sonrası ekstratlar yüksek saflıkta azot gazı altında bekletilerek hacimleri 5 mL’ye düşürüldü. Deniz veya nehir dip sedimanlarında yüksek oranda bulunan kükürt ve bileşiklerinin giderimi için, önceden hazırlanmış olan aktif bakırdan ekstrat içerisine yaklaşık 3 gr atılıp balonların ağzı sıkıca kapatıldı. Ekstratlar, kükürt ve bileşiklerinin giderimi için 24 saat boyunca 4 °C’lik dolapta bekletildi. Kükürt ve bileşiklerinin gideriminin ardından bakırın hexane ile iyice temizlenmesi koşuluyla ekstrat ve bakır birbirinden ayrıldı. Elde edilen ikinci ekstrat azot gazı altında bekletilerek hacim 1 mL’ye düşürüldü ve saflaştırma aşamasına hazır hale getirildi. Şekil 5.9.’da ekstraksiyon ve hacim deriştirme işlemleri gösterilmiştir.



Şekil 5.9. PAH analizleri için ekstraksiyon ve hacim deriştirme

5.3.4.2. Saflaştırma ve hacim deriştirme

Saflaştırma işlemi her bir örnek için, aktive (500  C, 8 saat) ve deaktive (%5 saf su, 8 saat) işlemleri sonrası 10 gr silika-jel kullanılarak yapıldı. Cam kolon içerisine 40 mL DCM eklendi ve kolon içerisindeki filtrede bulunan hava kabarcıkları, sağa-sola çalkalanarak dışarı atıldı. Önceden hazırlanmış olan 10 gr silika-jel azar azar kolon içerisine dökülerek üzerine 1-2 cm olacak şekilde susuz sodyum sülfat eklendi. Kolon içerisinde bulunan DCM'nin uzaklaştırılabilmesi amacı ile kolona 50 mL hexane eklendi. Bu aşamadan sonra kolona eklenen bütün zcler önce ekstraktın içerisinde bulunduğu erlenden geçirilmesi ile kolona eklendi. Kolondaki hexane 1-2 mm seviyesine geldiğinde ekstrat kolona beslenerek üzerine 25 mL hexane eklendi. Kolon kurumadan hemen önce üzerine 25 mL hexane:DCM (3:2) eklenerek musluğun altına temiz bir cam kap yerleştirildi ve silika-jel içerisine tutunmuş olan PAH bileşikleri cam kap içerisine alındı. Elde edilen ekstrat yüksek saflıkta azot gazı altında bekletilerek hacim 1 mL'ye düşürüldü ve otomatik pipet yardımı ile GC-MSMS sisteminde analiz edilmek üzere vial içerisine alındı. şekil 5.10.'da saflaştırma ve hacim deriştirme işlemleri gösterilmiştir.



şekil 5.10. PAH analizleri için saflaştırma ve hacim deriştirme

5.3.5. PCB ve OCP analizleri

Bu bölümde, ulusal ve uluslararası mevzuatlarda öncelikli kirletici olarak belirlenen 7 adet indikatör PCB ve 11 adet OCP bileşiğinin, çalışma alanından alınan sediman örneklerindeki konsantrasyonlarının tespiti için yapılan çalışmalar aktarılacaktır. PCB ve OCP konsantrasyonlarının tespit edilebilmesi için, yapılan tüm çalışmalar EPA-608/3546/3660B kodlu metotlar referans alınarak yapıldı. PCB ve OCP analizlerinde yapılan ekstraksiyon, hacim deriştirme ve saflaştırma işlemleri esnasında oluşabilecek hataları tespit edebilmek amacı ile iç standart (internal) yöntemi kullanıldı. İç standart olarak, PCB 29 (2,4,5-Triklorlubifenil) ve PCB 198 (2,2',3,3',4,5,5',6-Octaklorlubifenil) kullanıldı. Laboratuvar çalışmaları sırasında kullanılan ön işlem metodunun uygunluğunu tespit edebilmek amacı ile IAEA-459 kodlu sertifikalı referans malzeme (SRM) kullanıldı.

Kullanılan malzeme ve kimyasallar;

Spatül	210 mm	LP ITALIANA SPA
Cam Yünü	-	MERCK
Erlen	50 mL	ISOLAB
Mezür	100 mL	ISOLAB
Kolon (cam, filtreli)	600 mm x 20 mm	ISOLAB
Mikrodalga Sistemi	15'li	MİLESTONE
Ultrasonik Banyo	22 L	ISOLAB
Otomatik Pipet	10 – 100, 100 – 1000 µL	BRAND
Hassas Terazı	0,0001 gr hassasiyet	SARTORIUS
n-Hexane	%99,99 Saf	MERCK
Dichloromethane (DCM)	%99,99 Saf	MERCK
Aseton	%99,99 Saf	MERCK
Azot Gazı	%99,99 Saf	HABAŞ
Florisil	0.063-0.200 mm	MERCK
Susuz Sodyum Sülfat	Emprove	MERCK
PCB 29	10 ng µL ⁻¹	Dr. Ehrenstorfer
PCB 198	100 µg mL ⁻¹	Ultra Scientific
Pesticide-mix 13	10 µg mL ⁻¹	Dr. Ehrenstorfer

Analiz boyunca kullanılacak olan cam malzemelerin tamamı, olası kontaminasyonların önüne geçebilmek için, DCM ile yıkanıp bir gece boyunca 500°C’de kül fırınında bekletildi.

5.3.5.1. Ekstraksiyon, süzme ve hacim deriştirme

Kurutma ve homejenizasyon işlemi yapılmış sediman örneklerinden yaklaşık 5 gr tartılarak mikrodalga tüplerinin içerisine alındı. İçerisine, hexane:acetone (1:1)’dan 30 mL, 25 µg L⁻¹ PCB 29 + PCB 198’den 1 mL ve manyetik karıştırıcı eklenerek mikrodalga tüplerinin ağzı sıkıca kapatıldı. Hazırlanan tüpler mikrodalga ekstraksiyonu için sistemin standında bulunan ilgili yerlere yerleştirilerek ekstraksiyon işlemi başlatıldı. Tablo 5.5. ’de mikrodalga ekstraksiyon programı gösterilmiştir.

Tablo 5.5. PCB ve OCP analizleri için mikrodalga ekstraksiyon programı

Zaman (dk)	Güç (mW)	Sıcaklık (°C)
0 - 12	1800	0-120
12 - 20	1800	120
20 - 30	-	120-0

Ekstraksiyon sonrası katı sediman ve ekstraktın birbirinden ayırabilmek için, desikatör ve cam huni yardımı ile vakum hattına bağlı bir süzme seti düzeneği kuruldu. Huniye sırasıyla daha önceden 500°C’de bir gece boyunca kül fırınında yakılmış cam yünü ve susuz sodyum sülfat, ekstraktın toplanabilmesi için, desikatör içerisine temiz bir erlen yerleştirildi. Mikrodalga tüpleri içerisinde bulunan ekstrat huniye aktararak vakum açıldı ve örneğin süzülmesi işlemi yapıldı. Süzme işlemi sırasında mikrodalga tüpleri 3 kez 10 mL hexane:acetone (1:1) ile yıkanarak huni içerisine aktarıldı.

Süzme işlemi sonrası ekstratlar yüksek saflıkta azot gazı altında bekletilerek hacimleri 5 mL’ye düşürüldü. Deniz veya nehir dip sedimanlarında yüksek oranda bulunan kükürt ve bileşiklerinin giderimi için, önceden hazırlanmış olan aktif bakırdan ekstrat içerisine yaklaşık 3 gr atılıp balonların ağzı sıkıca kapatıldı. Ekstratlar, kükürt ve bileşiklerinin giderimi için 24 saat boyuna 4 °C’lik dolapta bekletildi. Kükürt ve bileşiklerinin gideriminin ardından bakırın hexane ile iyice temizlenmesi koşuluyla

ekstrat ve bakır birbirinden ayrıldı. Elde edilen ikinci ekstrat azot gazı altında bekletilerek hacim 1 mL'ye düşürüldü ve saflaştırma aşamasına hazır hale getirildi.

5.3.5.2. Saflaştırma ve hacim deriştirme

Saflaştırma işlemi her bir örnek için, aktive (500 °C, 8 saat) ve deaktive (%5 saf su, 8 saat) işlemleri sonrası 17 gr florisil kullanılarak yapıldı. Cam kolon içerisine 60 mL hexane eklendi ve kolon içerisindeki filtrede bulunan hava kabarcıkları, sağa-sola çalkalanarak dışarı atıldı. Önceden hazırlanmış olan 17 gr florisil azar azar kolon içerisine dökülerek üzerine 1-2 cm olacak şekilde susuz sodyum sülfat eklendi. Kolon kurumadan hemen önce ekstrat kolona beslendi. Bu aşamadan sonra kolona eklenen bütün çözücüler önce ekstraktın içerisinde bulunduğu erlenden geçirilmesi ile kolona eklendi. PCB ve OCP bileşikleri kolon içerisinden 3 farklı fraksiyonda çözücü kullanılarak toplandı. Kolon musluginin altına temiz bir cam kap yerleştirilerek 1. fraksiyon olan 65 mL hexane kolona eklendi. Kolon kurumadan hemen önce 2. fraksiyon olan 45 mL hexane:DCM (7:3) kolona eklendi. Ardından 3. Fraksiyon olan 60 mL DCM kolon kurumadan hemen önce kolonun üzerine eklendi. Elde edilen ekstrat önce rotary evaporatör ve ardından yüksek saflıkta azot gazı kullanılarak hacim 1 mL'ye düşürüldü ve otomatik pipet yardımı ile GC-MSMS sisteminde analiz edilmek üzere vial içerisine alındı.

5.3.6. Toplam organik karbon (TOC) ve toplam azot (TN) analizleri

TOC ve TN oranı sedimanlarda organik madde kirliliğinin kaynağını gösteren başlıca parametrelerdendir. Bu sebeple, elde edilen organik kirliletiçi konsantrasyonlarının yorumlanabilmesi açısından TOC/TN önemli bir yere sahiptir. TOC ve TN analizleri için önceden kurutulmuş olan sediman örneklerinden yaklaşık 1-2 gr porselen kroze içine koyulup, inorganik karbonun uzaklaştırılması için, HCl:Saf su (1:1) ile asitlendirildi. Gaz çıkışı tamamlanıncaya kadar (yaklaşık 30 dk) örnekler asitlenmiş şekilde kroze içinde bırakıldı. Ardından sediman örneklerini asitten temizlemek için her bir örnek 3 kez olmak üzere saf su ile temizlendi. Saf su ile temizleme işleminin ardından sediman örnekleri 100°C'de etüvde 8 saat boyunca kurutuldu. Ön işlemi tamamlanan sediman örnekleri laboratuvar ortamında bulunan nemden etkilenmemesi

amacı ile desikatörde soğuyuncaya kadar bekletildi. Öğütülen örnekler, kalay kapsüller içinde 1-3 mg kadar tartılarak Elementel analiz cihazında (Thermo Scientific FLASH HT 2000) TOC ve TN analizleri yapıldı.

5.3.7. Kalibrasyon çalışmaları

Kromatografik sistemlerde kalibrasyon, çalışma koşullarında zaman zaman meydana gelen değişikliklerin sistem performansı üzerindeki etkilerinde hesaba katılması için yapılmaktadır. Yapılan kalibrasyonlardaki en önemli faktör, çizilen kalibrasyon eğrisinin regresyon (r^2) faktörüdür. Bu değer kromatografik sistemlerde yapılan analizlerde 0,995-1 aralığında olmalıdır. Kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması için, kullanılan matematiksel formül aşağıdaki eşitlik ile (Denklem 5.1) ifade edilmiştir.

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2 \quad (5.1)$$

Bu formülde, C_1 ana stok olarak kullanılan çözeltinin konsantrasyonunu, V_1 ana stoktan alınacak hacimi, C_2 hazırlanmak istenen konsantrasyonu, V_2 hazırlanmak istenen konsantrasyonun hacmini ifade etmektedir.

GC-MSMS sisteminde yapılan PAH analizleri için hazırlanan kalibrasyon çözeltilerinde ana stok olarak PAHmix-9 (Dr. Ehrenstorfer, 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$) ve analizlerde kullanılan iç standart PAHmix-31 (Dr. Ehrenstorfer, 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$) kullanıldı. Kalibrasyon çözeltileri 9 farklı konsantrasyonda (1-2-5-10-25-50-100-250-1000 $\mu\text{g L}^{-1}$) ve her bir konsantrasyon içerisinde 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ iç standart olacak şekilde hazırlandı. Hazırlanan kalibrasyon çözeltilerinde seyreltme işlemi için hexane kullanıldı.

GC-MSMS sisteminde yapılan PCB ve OCP analizleri için hazırlanan kalibrasyon çözeltilerinde ana stok olarak Pestisitmix-13 (Dr. Ehrenstorfer, 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$) ve analizlerde kullanılan iç standart PCB 29 + PCB 198 (Dr. Ehrenstorfer, 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$) kullanıldı. Kalibrasyon çözeltileri 8 farklı konsantrasyonda (1-2-5-10-25-50-100-250 $\mu\text{g L}^{-1}$) ve her bir konsantrasyon içerisinde 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ iç standart olacak şekilde

hazırlandı. Hazırlanan kalibrasyon çözeltilerinde seyreltme işlemi için hexane kullanıldı.

GC-HRMS sisteminde yapılan PCDD/F analizlerinde maliyet çok yüksek olduğundan, kalibrasyon işlemi yeniden yapılmayıp, sistem için önceden hazırlanmış olan kalibrasyon kullanıldı. Kalibrasyon işlemi yerine hali hazırda yapılmış olan kalibrasyonun güvenilirliğini test edebilmek amacı ile EN-1948CS2 (Wellington Laboratories, 0,8-3,2 ng/mL) isimli sertifikalı referans çözelti sistemde analiz edildi.

5.4. Enstrümental Analiz

5.4.1. GC-HRMS ile PCDD/F analizleri

Örnekleme alanından alınan sediman örneklerinde PCDD/F bileşiklerinin konsantrasyonlarının belirlenebilmesi için GC-HRMS sistemi kullanıldı. Tablo 5.6.'da GC-HRMS sistemine ait işletim parametreleri gösterilmiştir.

Tablo 5.6. PCDD/F analizleri için GC-HRMS işletim parametreleri

GC		Agilent – 6890N
Enjeksiyon Hacmi	1 µL	
	Agilent DB-5ms	
	Uzunluk	60 m
	İç Çap	250 µm
Analitik Kolonun Özellikleri	Film Kalınlığı	0,25 µm
	Taşıyıcı Gaz	He
	Enjeksiyon Basınç Modu	Sabit Akış
	Enjeksiyon Portu	Back
Kolon Fırını Sıcaklık Programı	Giriş Sıcaklığı	140°C
	15°C dk-1 artış	200°C
	3°C dk-1 artış	235°C – 15 dk bekleme
	4°C dk-1 artış	300°C – 10 dk bekleme
	Kolon Çalışma Zamanı	59,92 dk
HRMS		Waters – AutoSpec Premier
İyonlaşma Modu	Pozitif Elektron İyonlaşması (EI+)	
Çözünürlük	10000	
Dedektör Tipi	PhotoMultiplier	

GC-HRMS sisteminde analiz edilen öncelikli 17 adet PCDD/F konjenerini birbirinden en iyi şekilde ayırmak ve tanımlamak için bileşikler kütle analizöründe bölümünde molekül kütlelerine göre 5 farklı fonksiyonda taranmaktadır. Tablo 5.7.'de kütle analizöründe taranan molekül kütleleri ve Tablo 5.8.'de analiz edilen PCDD/F konjenerlerinin molekül kütleleri verilmiştir.

Tablo 5.7. GC-HRMS sisteminde taranan molekül kütleleri

Fonksiyon 1		Fonksiyon 2		Fonksiyon 3		Fonksiyon 4		Fonksiyon 5	
Molekül Kütle (Da)	Tarama Zamanı (mS)	Molekül Kütle (Da)	Tarama Zamanı (mS)	Molekül Kütle (Da)	Tarama Zamanı (mS)	Molekül Kütle (Da)	Tarama Zamanı (mS)	Molekül Kütle (Da)	Tarama Zamanı (mS)
303,90160	50	339,85970	50	373,82080	50	407,78180	50	441,74280	50
305,89870	50	341,85670	50	375,81780	50	409,77890	50	443,73990	50
315,94190	50	351,90000	50	380,97600	20	419,82200	50	453,78300	50
316,98240	50	353,89700	50	380,97600	50	421,81910	50	454,97280	20
316,98240	20	355,85460	50	385,86100	50	423,77660	50	454,97280	50
317,93890	50	357,85160	50	387,85800	50	425,77370	50	455,78010	50
319,89650	50	366,97920	20	389,81570	50	430,97280	20	457,73770	50
321,89360	50	366,97920	50	391,81270	50	430,97280	50	459,73480	50
331,93680	50	367,89490	50	401,85590	50	435,81690	50	469,77790	50
333,93390	50	369,89190	50	403,85300	50	437,81400	50	471,77500	50

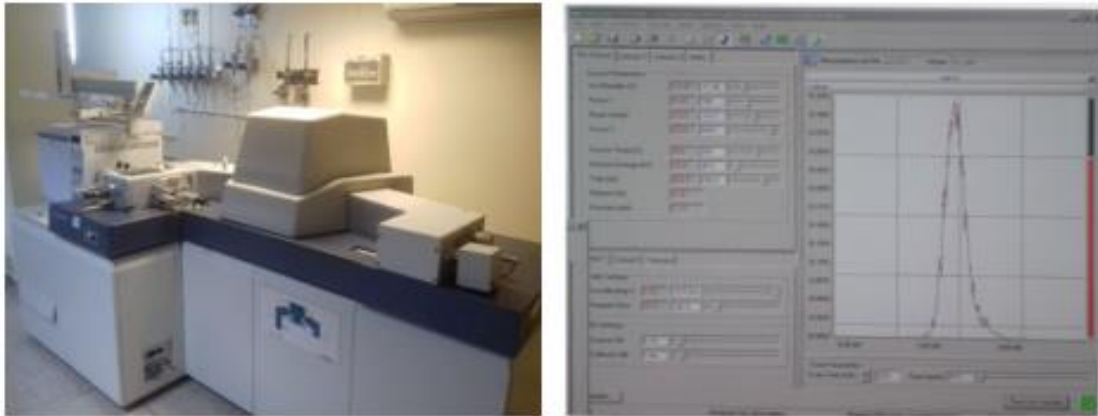
Tablo 5.8. GC-HRMS sisteminde analiz edilen PCDD/F konjenerleri

Konjener Türü	Konjener	Molekül Kütle (Da)	Taranan Fonksiyon
KOK	2,3,7,8 - TCDF	303,9016	Fonksiyon 1
KOK	1,2,3,7,8 - PeCDF	339,86	Fonksiyon 2
KOK	2,3,4,7,8 - PeCDF	339,86	Fonksiyon 2
KOK	1,2,3,4,7,8-HxCDF	373,821	Fonksiyon 3
KOK	1,2,3,6,7,8-HxCDF	373,821	Fonksiyon 3
KOK	2,3,4,6,7,8-HxCDF	373,821	Fonksiyon 3
KOK	1,2,3,7,8,9-HxCDF	373,821	Fonksiyon 3
KOK	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	407,782	Fonksiyon 4
KOK	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	407,782	Fonksiyon 4
KOK	OCDF	441,743	Fonksiyon 5
KOK	2,3,7,8-TCDD	319,8965	Fonksiyon 1
KOK	1,2,3,7,8-PeCDD	355,855	Fonksiyon 2
KOK	1,2,3,4,7,8-HxCDD	389,816	Fonksiyon 3
KOK	1,2,3,6,7,8-HxCDD	389,816	Fonksiyon 3
KOK	1,2,3,7,8,9-HxCDD	389,816	Fonksiyon 3
KOK	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	423,777	Fonksiyon 4
KOK	OCDD	457,738	Fonksiyon 5
İç Standart – Ekstraksiyon	¹³ C-2,3,7,8-TCDF	315,9419	Fonksiyon 1
İç Standart – Örnekleme	¹³ C-1,2,3,7,8-PeCDF	351,9	Fonksiyon 2

Tablo 5.8. (Devamı)

Konjener Türü	Konjener	Molekül Kütlesi (Da)	Taranan Fonksiyon
İç Standart – Ekstraksiyon	¹³ C-2,3,4,7,8-PeCDF	351,9	Fonksiyon 2
İç Standart – Ekstraksiyon	¹³ C-1,2,3,4,7,8-HxCDF	385,861	Fonksiyon 3
İç Standart – Ekstraksiyon	¹³ C-1,2,3,6,7,8-HxCDF	385,861	Fonksiyon 3
İç Standart – Ekstraksiyon	¹³ C-2,3,4,6,7,8-HxCDF	385,861	Fonksiyon 3
İç Standart – Örnekleme	¹³ C-1,2,3,7,8,9-HxCDF	385,861	Fonksiyon 3
İç Standart – Ekstraksiyon	¹³ C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	419,822	Fonksiyon 4
İç Standart – Örnekleme	¹³ C-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	419,822	Fonksiyon 4
İç Standart – Ekstraksiyon	¹³ C-OCDF	455,7801	Fonksiyon 5
İç Standart – Ekstraksiyon	¹³ C-2,3,7,8-TCDD	331,9368	Fonksiyon 1
İç Standart – Ekstraksiyon	¹³ C-1,2,3,7,8-PeCDD	367,895	Fonksiyon 2
İç Standart – Ekstraksiyon	¹³ C-1,2,3,4,7,8-HxCDD	401,856	Fonksiyon 3
İç Standart – Ekstraksiyon	¹³ C-1,2,3,6,7,8-HxCDD	401,856	Fonksiyon 3
İç Standart – Ekstraksiyon	¹³ C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	435,817	Fonksiyon 4
İç Standart – Ekstraksiyon	¹³ C-OCDD	469,778	Fonksiyon 5
İç Standart – Şiringa	¹³ C-1,2,3,4-TCDD	331,9368	Fonksiyon 1
İç Standart – Şiringa	¹³ C-1,2,3,7,8,9-HxCDD	401,856	Fonksiyon 3

Örnekleme alanından alınan sediman örneklerinde GC-HRMS sistemi kullanılarak yapılan PCDD/F analizleri için hazırlanan ekstratların örnek kodları bilgisayar yazılımı yardımı ile sistemin çalışma listesine yazıldı. Analize başlamadan önce sistemin MS bölümünün stabil hale gelmesi için autotune işlemi yapıldı. Şekil 5.11.'de PCDD/F analizlerinin yapıldığı GC-HRMS sistemi ve MS sisteminde yapılan autotune işlemi görseli verilmiştir. GC-HRMS sisteminde önceden oluşmuş kirliliğin önlenmesi amacı ile analize nonane ile başlanmış ve her 3 örnekte bir nonane enjekte edilerek analize devam edilmiştir.



Şekil 5.11. GC-HRMS sistemi ve autotune işlemi

5.4.2. GC-MSMS ile PAH analizleri

Örnekleme alanından alınan sediman örneklerinde PAH konjenerlerinin konsantrasyonlarının belirlenebilmesi için GC-MSMS sistemi kullanılmıştır. Tablo 5.9.'da GC-MSMS sistemine ait işletim parametreleri gösterilmiştir.

Tablo 5.9. PAH analizleri için GC-MSMS işletim parametreleri

GC/MSMS	Thermo TSQ 8000 Triple Quadrupole	
Enjeksiyon Hacmi	1 µL	
	Thermo TG-5SILMS	
	Uzunluk	30 m
Analitik Kolonun Özellikleri	İç Çap	250 µm
	Film Kalınlığı	0,25 µm
	Polarite	Düşük
	Taşıyıcı Gaz	He
	Giriş Sıcaklığı	80°C
Kolon Fırını Sıcaklık Programı	30°C dk ⁻¹ artış	150°C – 0,01 dk bekleme
	5°C dk ⁻¹ artış	290°C
	30°C dk ⁻¹ artış	320°C – 2 dk bekleme
MS		
İyonlaşma Modu	Pozitif Elektron İyonlaşması (EI+)	
Çözünürlük	1000	
Çarpışma Enerjisi	5-30 eV	
Dedektör Tipi	ElectronMultiplier	

GC-MSMS sisteminde analiz edilen öncelikli 16 adet PAH konjenerini birbirinden en iyi şekilde ayırmak ve tanımlamak için, 1.quadrupole de ana iyonun m/z filtresi, 2.quadrupole de ana iyonların yüklü azot gazı ile parçalanması ve 3.quadrupole de parçalanma iyonlarının m/z filtresi gerçekleşir. Tablo 5.10.'da tarama yapılan ana iyon ve parçalanma iyonlarının m/z oranları verilmiştir.

Tablo 5.10. Taranan PAH bileşikleri m/z oranları

Konjener Türü	Konjener İsmi	Ana İyon m/z	Parçalanma İyonu m/z
KOK	Acenaphthene	153,070	151,070
			126,050
KOK	Acenaphthylene	152,060	126,050
			102,030
KOK	Anthracene	178,080	176,080
			152,070
KOK	Benzo(a)anthracene	228,080	226,080
			202,080
KOK	Benzo(a)pyrene	252,090	250,090
			226,080
KOK	Benzo(b)fluoranthene	252,090	250,090
			226,080
KOK	Benzo(ghi)perylene	276,080	274,080
			272,080
KOK	Benzo(k)fluoranthene	252,090	250,090
			226,080
KOK	Chrysene	228,080	226,080
			202,080
KOK	Dibenzo(a, h)anthracene	278,080	276,080
			274,080
KOK	Fluoranthene	202,080	200,080
			176,080
KOK	Fluorene	165,080	163,080
			139,040
KOK	Indeno[1,2,3-cd] pyrene	278,080	276,080
			274,080
KOK	Naphthalene	128,060	102,030
			77,050
KOK	Phenanthrene	178,080	176,080
			152,070
KOK	Pyrene	202,080	200,080
			176,080
İç Standart	Naphthalene D ⁸	136,110	134,060
İç Standart	Phenanthrene D ¹⁰	188,000	108,030
			158,000
İç Standart	Acenaphthene D ¹⁰	164,140	160,000
			162,000
İç Standart	Perylene D ¹²	264,000	260,000
			230,000
İç Standart	Chrysene D ¹²	240,170	236,000
			212,000

GC-MSMS sisteminde yapılan PAH analizlerinde geri kazanımı, öncelikli 16 PAH konjenerinin kimyasal yapısına en uygun olan iç standart üzerinden hesaplatıldı. Tablo 5.11.'de öncelikli 16 PAH bileşiğinin hesapları için kullanılan iç standartlar gösterilmiştir.

Tablo 5.11. PAH analizleri iç standartlar ve analizi yapılan bileşikler

İç Standart	Analiz Edilen PAH Bileşikleri
Naphthalene D ⁸	Naphthalene
Phenanthrene D ¹⁰	Anthracene, Phenanthrene
Acenaphthene D ¹⁰	Acenaphthene, Acenaphthylene, Fluorene
Perylene D ¹²	Benzo(a)pyrene, Benzo(b)fluoranthene
Chrysene D ¹²	Benzo(a)anthracene, Benzo(ghi)perylene, Benzo(k)fluoranthene, Chrysene, Dibenzo(a,h)anthracene, Fluoranthene, Indeno[1,2,3-cd] pyrene, Pyrene

5.4.3. GC-MSMS ile PCB ve OCP analizleri

Örnekleme alanından alınan sediman örneklerinde PCB ve OCP bileşiklerinin konsantrasyonlarının belirlenebilmesi için GC-MSMS sistemi kullanılmıştır. Tablo 5.12.'de GC-MSMS sistemine ait işletim parametreleri gösterilmiştir.

Tablo 5.12. PCB ve OCP analizleri için GC-MSMS işletim parametreleri

GC/MSMS	Thermo TSQ 8000 Triple Quadrupole	
Enjeksiyon Hacmi	1 µL	
	Thermo TG-5SILMS	
	Uzunluk	30 m
Analitik Kolonun Özellikleri	İç Çap	250 µm
	Film Kalınlığı	0,25 µm
	Polarite	Düşük
	Taşıyıcı Gaz	He
	Giriş Sıcaklığı	80°C
Kolon Fırını Sıcaklık Programı	30°C/dk artış	150°C – 0,01 dk bekleme
	5°C/dk artış	290°C
	30°C/dk artış	310°C – 1 dk bekleme
MS		
İyonlaşma Modu	Pozitif Elektron İyonlaşması (EI+)	
Çözünürlük	1000	
Çarpışma Enerjisi	8-40 eV	
Dedektör Tipi	ElectronMultiplier	

GC-MSMS sisteminde analiz edilen 7 adet PCB ve 11 adet OCP bileşimini birbirinden en iyi şekilde ayırmak ve tanımlamak için, 1.quadrupole de ana iyonun m/z filtresi, 2.quadrupole de ana iyonların yüklü azot gazı ile parçalanması ve 3.quadrupole de parçalanma iyonlarının m/z filtresi gerçekleştir. Tablo 5.13.'de tarama yapılan ana iyon ve parçalanma iyonlarının m/z oranları verilmiştir.

Tablo 5.13. Taranan PCB ve OCP bileşikleri m/z oranları

Konjener Türü	Konjener İsmi	Ana İyon m/z	Parçalanma İyonu m/z
KOK - OCP	Aldrin	262,900	192,900
			190,900
KOK - OCP	Dieldrin	276,910	240,920
		278,910	242,920
KOK - OCP	Endrin	278,910	242,920
		280,910	244,920
KOK - OCP	α - Hexachlorocyclohexane	216,890	180,910
		218,890	182,910
KOK - OCP	β - Hexachlorocyclohexane	216,890	180,910
		218,890	182,910
KOK - OCP	Δ - Hexachlorocyclohexane	216,890	180,910
		218,890	182,910
KOK - OCP	Γ - Hexachlorocyclohexane	216,890	180,910
		218,890	182,910
KOK - OCP	Heptachlor	269,880	234,890
		271,880	236,890
KOK - OCP	4,4'-DDE	246,050	175,970
		317,940	245,950
KOK - OCP	4,4'-DDD	235,010	164,980
		237,010	164,980
KOK - OCP	4,4'-DDT	235,010	164,980
		237,010	164,980
KOK - OCP	PCB 28 (2,4,4' Trichlorobiphenyl)	255,960	185,970
		257,960	185,970
KOK - OCP	PCB 52 (2,2',5,5' Tetrachlorobiphenyl)	289,920	219,940
		291,920	219,940
KOK - OCP	PCB 118 (2,3',4,4',5 Pentachlorobiphenyl)	323,880	253,910
		325,880	255,910
KOK - OCP	PCB 101 (2,2',4,5,5' Pentachlorobiphenyl)	323,880	253,910
		325,880	255,910
KOK - OCP	PCB 138 (2,2',3,4,4',5'Hexachlorobiphenyl)	359,840	289,880
		357,840	287,870
KOK - OCP	PCB 153 (2,2',4,4',5,5'Hexachlorobiphenyl)	359,840	289,880
		357,840	287,870
KOK - OCP	PCB 180 (2,2',3,4,4',5,5'Heptachlorobiphenyl)	393,810	323,840
		391,810	321,840
İç Standart	PCB 29 (2,4,5-Trichlorobiphenyl)	256,000	186,100
			151,100
İç Standart	PCB 198 (2,2',3,3',4,5,5',6 Octachlorobiphenyl)	429,800	359,900
			394,900

GC-MSMS sisteminde yapılan PCB ve OCP analizlerinde geri kazanım, öncelikli 7 adet PCB ve 11 adet OCP bileşiminin kimyasal yapısına en uygun olan iç standart üzerinden hesaplatıldı. Tablo 5.14.'de öncelikli 7 adet PCB ve 11 adet OCP bileşiminin hesapları için kullanılan iç standartlar gösterilmiştir.

Tablo 5.14. PCB ve OCP analizleri iç standartlar ve analizi yapılan bileşikler

İç Standart	Analiz Edilen PCB ve OCP Bileşikleri
PCB 29	Aldrin, Dieldrin, Endrin, α – Hexachlorocyclohexane, β – Hexachlorocyclohexane, Δ – Hexachlorocyclohexane, Γ – Hexachlorocyclohexane, 4,4'-DDD, 4,4'-DDE, 4,4'-DDT, Heptachlor
PCB 198	PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153, PCB 180

Şekil 5.12'de PAH, PCB ve OCP analizlerinin yapıldığı GC-MSMS sistemi gösterilmiştir. Analizlere başlamadan önce, sistemin MS bölümünün stabil hale gelmesi için autotune işlemi yapıldı. GC-MSMS sisteminde önceden oluşmuş kirliliğin önlenmesi amacı ile analize hexane ile başlanarak, PAH, PCB ve OCP kirletici grupları için hazırlanan kalibrasyon çözeltilerinin sisteme enjekte edilmesiyle devam edildi. Kalibrasyon çözeltilerinin ardından, kirletici grupları için hazırlanan ekstratlar analiz edildi. Analiz esnasında örneklerin cihazda oluşturduğu kirlilik kontrolü için her 3 örnekte bir hexane sisteme enjekte edildi.



Şekil 5.12. GC-MSMS sistemi

BÖLÜM 6. ARAŞTIRMA BULGULARI

Çalışmanın önceki bölümlerinde özelliklerinden bahsedilen PCDD/F, PAH, PCB ve OCP gibi KOK emisyonları bir çok farklı fiziksel ve kimyasal prosesler sonucunda kaynaktan oluşup atmosfere salınarak çevresel ortamda birikim yapar. Zamanla canlı çevresinde biriken bu bileşikler, kimyasal kararlılıkları ve çeşitli hava olayları sonucunda çok uzun menziller boyunca taşınabilir. KOK bileşiklerinin canlı hayatı açısından yüksek toksik etkileri, kanser yapıcı özellikleri düşünüldüğünde emisyonlarının kontrol altına alınması ve çevresel örneklerde analizlerinin yapılması, konsantrasyonlarının izlenmesi çok önemlidir.

6.1. PCDD/F Analiz Sonuçları

Çalışma alanından alınan sediman örnekleri üzerinde yapılan PCDD/F analizlerinin tamamı uluslararası standart metotlar referans alınarak yapıldı. Sediman örneklerinde öncelikli 17 adet PCDD/F bileşiklerinin konsantrasyonlarının belirlenebilmesi için izotop seyreltme tekniği yöntemi ile GC-HRMS sistemi kullanıldı. Tablo 6.1.'de analiz edilen öncelikli 17 adet PCDD/F bileşiği için, GC kolonundaki alıkonma zamanları (RT), Tablo 6.2.'de kalibrasyon kontrolü için kullanılan EN-1948CS2 kodlu çözeltinin analiz sonuçları ve Tablo 6.3.'de analizi yapılan sediman örneklerindeki geri kazanım (Recovery) oranları verilmiştir. İzotop seyreltme tekniği ile yapılan kromatografik analizlerde dedeksiyon limiti (LOD) ve miktar limiti (LOQ) analiz edilen her bileşik için birbirinden farklıdır. Tablo 6.4.'de çalışma alanından alınan sediman örneklerinin öncelikli 17 adet PCDD/F bileşiği konsantrasyonları ve her bileşiğe ait dedeksiyon limitleri (Limit of Dedection – LOD) verilmiştir. Şekil 6.1.– Şekil 6.20.'de tespit edilen PCDD/F konsantrasyonları 17 öncelikli konjener bazında, toplam PCDD, toplam PCDF ve toplam PCDD/F olarak, Şekil 6.21.'de tespit edilen PCDD/F konsantrasyonları ve WHO-1998 TEF değerleri kullanılarak hesaplanan TEQ değerlerinin sınır değerler (TEL ve PEL) ile karşılaştırılması, Şekil 6.22.'de

sediman örnekleri PCDD/F konsantrasyonlarının içerdiği klor sayısına göre %'lik oranları ve Şekil 6.23.'de PCDD/F analiz sonuçlarına göre oluşturulan kirlilik haritası verilmiştir.

Tablo 6.1. PCDD/F bileşikleri için GC kolonunda alıkonma zamanları (RT)

PCDD/F Konjenleri	Alıkonma Zamanı (RT) (dk.)
2,3,7,8-TCDD	31,00 ± 0,1
1,2,3,7,8-PeCDD	39,99 ± 0,1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	46,04 ± 0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	45,89 ± 0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	46,46 ± 0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	50,88 ± 0,1
OCDD	55,89 ± 0,1
2,3,7,8 - TCDF	29,81 ± 0,1
1,2,3,7,8 - PeCDF	37,63 ± 0,1
2,3,4,7,8 - PeCDF	39,44 ± 0,1
1,2,3,4,7,8-HxCDF	44,46 ± 0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	44,67 ± 0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	45,62 ± 0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	46,96 ± 0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	49,25 ± 0,1
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	51,69 ± 0,1
OCDF	56,20 ± 0,1

Tablo 6.2. EN-1948CS2 analiz sonuçları

PCDD/F Konjenleri	Hesaplanan Konsantrasyon (pg μL^{-1})	EN-1948CS2 Referans Doküman (pg μL^{-1})
2,3,7,8-TCDD	0,79	0,80
1,2,3,7,8-PeCDD	1,59	1,60
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,51	1,60
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,55	1,60
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,48	1,60
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2,98	3,20
OCDD	3,22	3,20
2,3,7,8 - TCDF	0,73	0,80
1,2,3,7,8 - PeCDF	1,41	1,60
2,3,4,7,8 - PeCDF	1,52	1,60
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,58	1,60
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,47	1,60
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,57	1,60
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,49	1,60
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	3,08	3,20
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	2,84	3,20
OCDF	2,97	3,20

Tablo 6.3. PCDD/F analizleri için iç standart geri kazanım oranları (%)

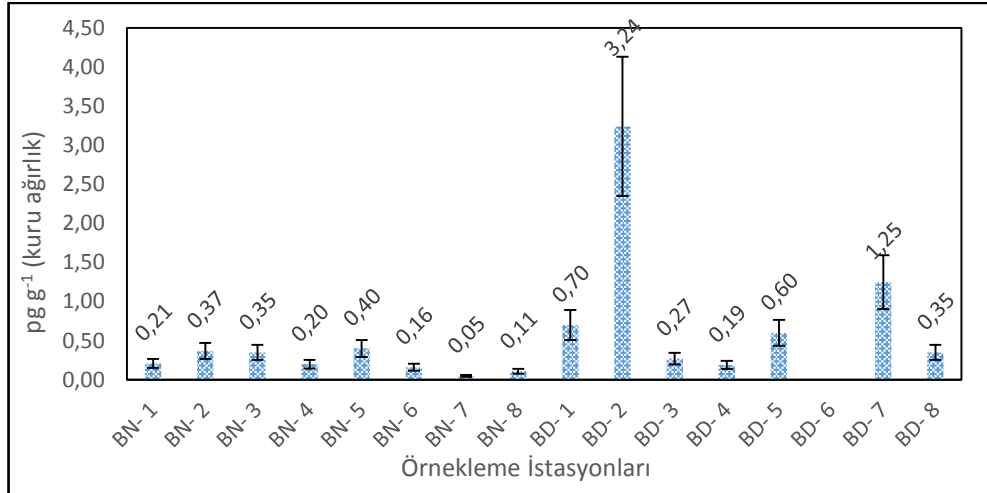
PCDD/F Konjeneri	BN- 1	BN- 2	BN- 3	BN- 4	BN- 5	BN- 6	BN- 7	BN- 8	BD- 1	BD- 2	BD- 3	BD- 4	BD- 5	BD- 6	BD- 7	BD- 8
¹³ C-2,3,7,8-TCDF	31,50	36,20	34,70	38,40	33,00	93,40	37,80	35,70	30,90	30,50	32,80	34,40	35,90	33,80	38,20	34,60
¹³ C-1,2,3,7,8-PeCDF	56,70	66,20	38,60	79,10	57,80	96,60	46,50	39,50	61,23	51,63	62,78	48,70	45,10	37,40	33,00	32,90
¹³ C-2,3,4,7,8-PeCDF	50,20	63,60	34,70	70,40	61,20	90,20	45,10	30,60	59,00	48,30	61,83	50,30	45,00	32,20	36,40	35,40
¹³ C-1,2,3,4,7,8-HxCDF	48,80	51,60	42,20	63,30	49,00	92,50	51,20	34,90	50,80	53,90	40,80	48,60	39,50	39,60	30,10	32,90
¹³ C-1,2,3,6,7,8-HxCDF	58,20	60,60	55,00	76,00	56,90	91,30	66,80	46,60	59,40	67,70	55,90	56,60	46,70	34,70	35,40	39,40
¹³ C-2,3,4,6,7,8-HxCDF	55,00	55,60	54,70	68,60	54,20	99,30	67,90	50,30	57,10	69,30	57,70	57,90	46,80	32,80	38,40	39,70
¹³ C-1,2,3,7,8,9-HxCDF	71,90	69,60	61,50	95,60	62,40	92,30	72,00	50,40	56,11	71,85	56,89	64,80	53,60	37,40	43,90	44,60
¹³ C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	55,10	59,70	61,60	74,90	60,10	93,56	73,40	56,60	56,70	70,20	61,60	58,00	49,50	34,10	45,30	43,80
¹³ C-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	74,80	76,80	67,80	99,30	69,50	95,20	82,00	51,10	70,50	65,50	65,90	67,50	57,20	38,90	54,30	51,70
¹³ C-OCDF	51,70	58,40	58,60	70,40	59,20	95,10	71,80	55,20	60,80	74,60	59,90	54,00	46,90	32,40	44,60	44,20
¹³ C-1,2,3,4-TCDD	99,14	98,40	92,70	90,40	99,20	96,20	92,70	96,90	91,00	92,20	95,50	94,18	99,40	94,14	95,26	90,16
¹³ C-2,3,7,8-TCDD	34,30	38,80	37,10	33,40	38,40	85,70	39,40	35,50	38,80	37,70	36,60	38,80	37,00	35,40	30,50	36,70
¹³ C-1,2,3,7,8-PeCDD	58,80	67,30	46,40	77,10	64,70	94,30	55,60	36,90	66,60	59,10	42,80	56,00	50,20	35,10	29,10	38,60
¹³ C-1,2,3,4,7,8-HxCDD	53,90	63,41	48,00	72,30	59,20	95,40	56,60	37,20	63,00	63,20	52,50	60,00	49,90	36,10	41,00	41,90
¹³ C-1,2,3,6,7,8-HxCDD	54,50	62,20	46,70	78,40	61,50	95,50	55,10	34,80	64,70	61,00	46,30	64,10	53,60	37,90	43,20	44,60
¹³ C-1,2,3,7,8,9-HxCDD	96,35	93,60	94,50	99,50	99,40	97,70	97,60	94,30	94,30	98,00	90,90	94,37	96,53	99,60	91,62	83,55
¹³ C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	64,30	69,60	69,40	88,10	68,90	93,90	86,80	62,50	72,90	86,10	73,30	62,10	55,00	37,60	51,20	49,40
¹³ C-OCDD	48,20	54,20	55,80	67,90	55,40	95,90	66,50	56,80	62,70	77,10	61,10	52,10	46,20	31,90	43,00	43,10

Tablo 6.4. PCDD/F analiz sonuçları (pg g⁻¹ kuru ağırlık)

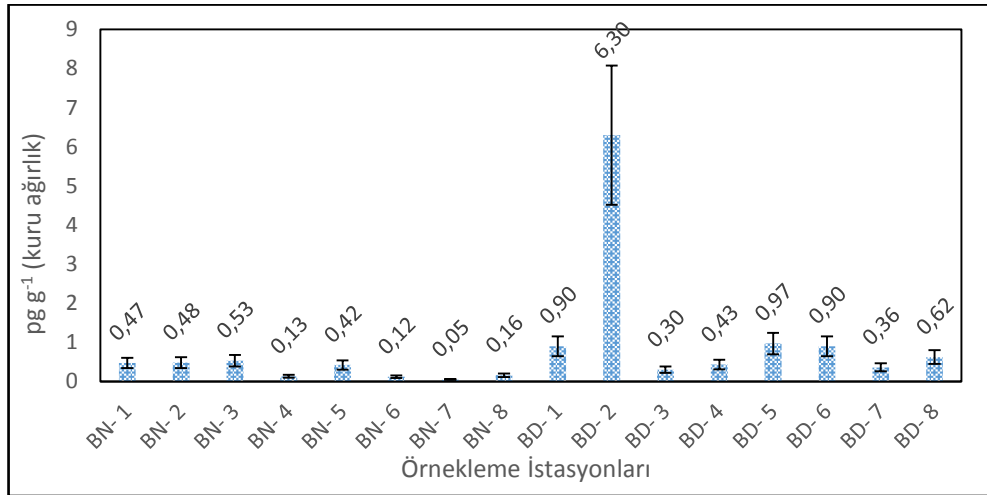
PCDD/F Konjeneri	LOD	BN- 1	BN- 2	BN- 3	BN- 4	BN- 5	BN- 6	BN- 7	BN- 8	BD- 1	BD- 2	BD- 3	BD- 4	BD- 5	BD- 6	BD- 7	BD- 8	TEL ^a	PEL ^a
2,3,7,8 - TCDF	0,03	0,21	0,37	0,35	0,20	0,40	0,16	0,05	0,11	0,70	3,24	0,27	0,19	0,60	TE	1,25	0,35	-	-
1,2,3,7,8 - PeCDF	0,02	0,35	0,30	0,38	0,07	0,27	0,14	0,06	0,17	0,67	4,00	0,27	0,37	0,74	0,53	0,16	0,46	-	-
2,3,4,7,8 – PeCDF	0,02	0,47	0,48	0,53	0,13	0,42	0,12	0,05	0,16	0,90	6,30	0,30	0,43	0,97	0,90	0,36	0,62	-	-
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,01	0,57	0,65	0,65	0,18	0,60	0,20	0,17	0,46	1,17	7,93	0,36	0,94	1,61	1,19	0,73	0,71	-	-
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,01	0,45	0,54	0,56	0,12	0,46	0,06	0,06	0,18	0,91	6,93	0,24	0,37	0,95	0,91	0,51	0,58	-	-
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,01	0,46	0,56	0,68	0,14	0,53	0,09	0,07	0,14	1,14	8,61	0,30	0,39	1,00	1,03	0,51	0,61	-	-
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,01	0,25	0,28	0,23	0,10	0,25	0,13	TE	0,18	0,46	2,60	0,11	0,43	0,76	0,40	0,21	0,31	-	-
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	1,62	1,95	2,07	0,46	1,62	0,28	0,27	0,48	3,84	27,20	1,22	1,14	3,09	3,50	1,71	2,26	-	-
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,28	0,29	0,29	0,08	0,23	0,09	0,08	0,14	0,58	3,59	0,17	0,36	0,77	0,57	0,27	0,31	-	-
OCDF	0,02	1,65	2,18	1,47	0,58	1,33	0,64	0,61	1,26	2,72	14,20	6,29	2,39	4,04	3,25	2,29	1,95	-	-
Σ PCDF	-	6,31	7,60	7,21	2,06	6,11	1,91	1,42	3,28	13,09	84,60	9,53	7,01	14,53	12,28	8,00	8,16	-	-
2,3,7,8-TCDD	0,03	0,10	0,15	0,51	0,22	TE	TE	0,09	TE	0,41	1,43	TE	0,08	TE	0,49	TE	TE	-	-
1,2,3,7,8-PeCDD	0,02	TE	0,10	TE	TE	TE	0,06	TE	TE	0,25	1,66	TE	0,07	0,19	TE	0,06	TE	-	-
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,01	0,18	0,23	0,24	0,15	0,19	0,06	0,04	0,10	0,40	2,34	0,14	0,10	0,39	0,38	0,14	0,22	-	-
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,01	0,28	0,34	0,30	0,34	0,20	0,19	0,52	0,62	0,20	1,45	0,06	0,07	0,18	TE	TE	0,13	-	-
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,01	0,18	0,16	0,27	0,15	0,11	0,03	TE	0,04	0,33	2,86	0,13	0,13	0,33	0,32	0,19	0,30	-	-
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,02	1,64	1,79	1,77	1,34	1,39	0,51	0,33	0,93	3,47	18,60	1,56	1,04	3,25	3,24	1,89	2,12	-	-
OCDD	0,03	5,20	7,83	7,73	3,71	5,87	1,04	1,07	2,73	14,50	61,80	5,64	4,23	15,30	12,40	30,60	12,00	-	-
Σ PCDD	-	7,58	10,60	10,82	5,91	7,76	1,89	2,05	4,42	19,56	90,14	7,53	5,72	19,64	16,83	32,88	14,77	-	-
Σ PCDD/F	-	13,89	18,20	18,03	7,97	13,87	3,80	3,47	7,70	32,65	174,74	17,06	12,73	34,17	29,11	40,88	22,93	-	-
WHO-TEQ ¹	-	0,65	0,71	1,16	0,45	0,53	0,23	0,22	0,29	1,76	10,53	0,36	0,67	1,37	1,46	0,64	0,70	0,85	21,50
WHO-TEQ ²	-	0,55	0,61	1,05	0,42	0,44	0,20	0,21	0,25	1,57	9,21	0,29	0,58	1,16	1,28	0,58	0,57	-	-
I-TEQ	-	0,65	0,67	1,17	0,45	0,54	0,20	0,22	0,29	1,65	9,78	0,37	0,64	1,29	1,48	0,64	0,71	-	-

TE = Tespit Edilemedi veya Dedeksiyon Limiti Altında (< LOD)

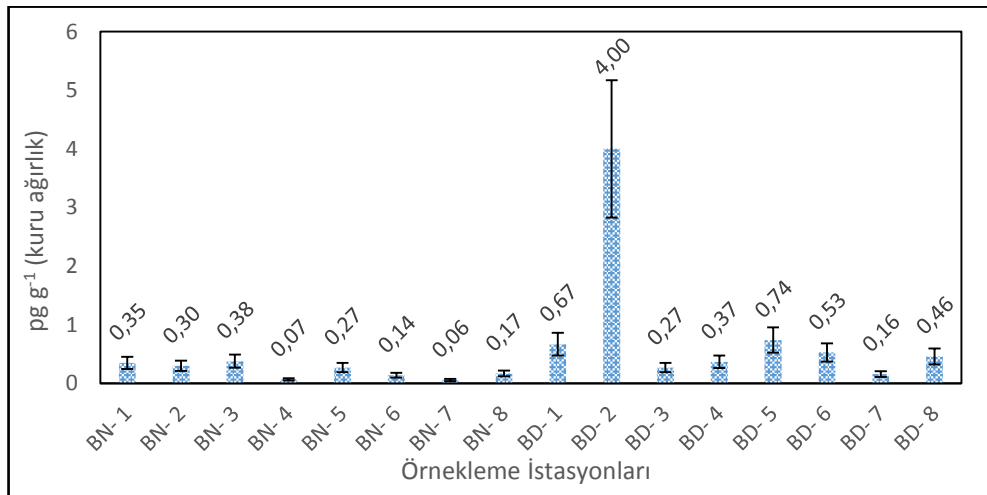
¹ (WHO₁₉₉₈) – TEF² WHO₂₀₀₅ – TEF^a (CCME, 2001)



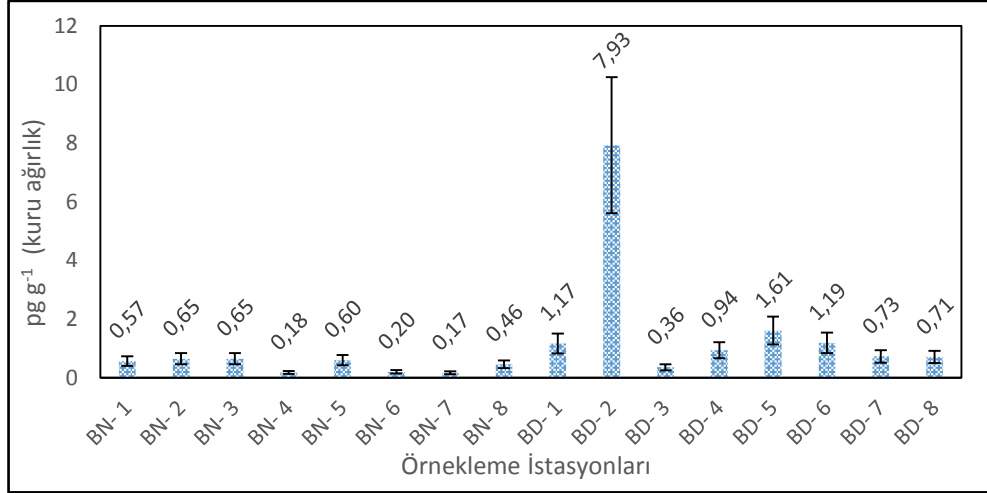
Şekil 6.1. 2,3,7,8 TCDF analiz sonuçları grafiği



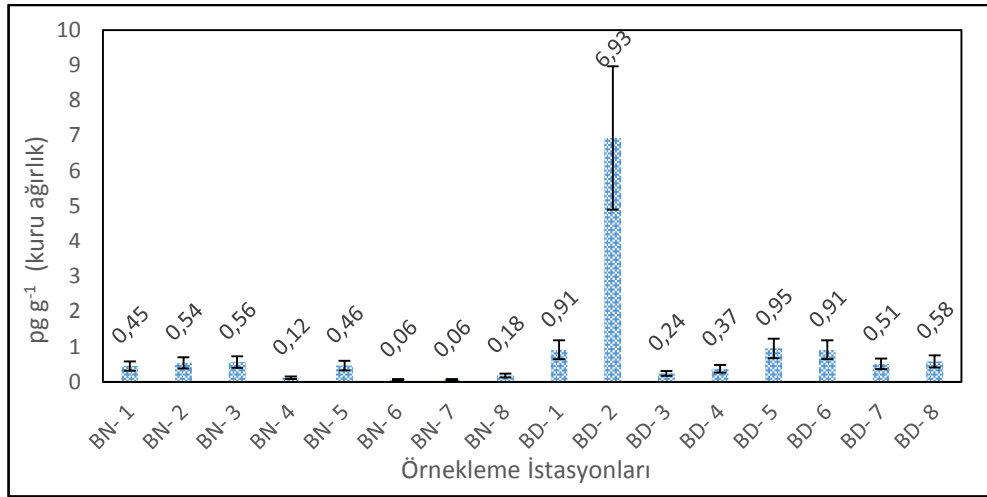
Şekil 6.2. 2,3,4,7,8 PeCDF analiz sonuçları grafiği



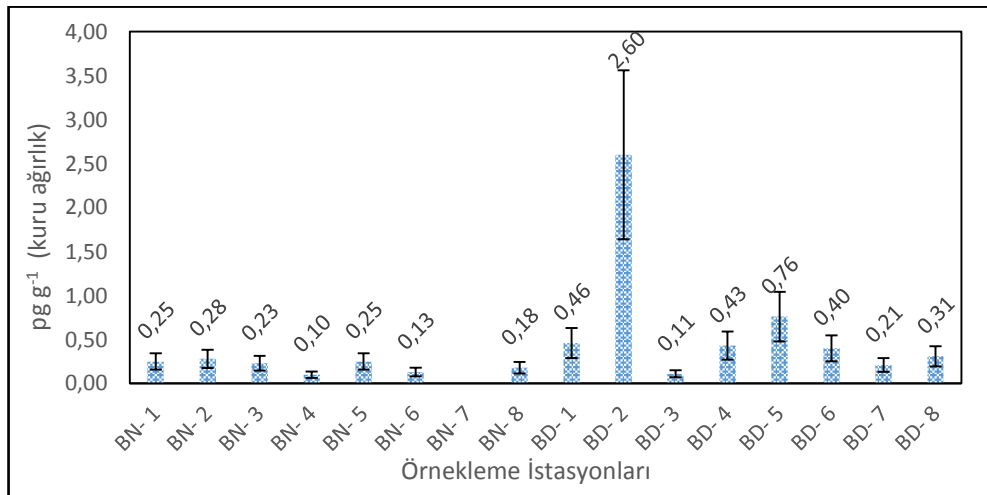
Şekil 6.3. 1,2,3,7,8 PeCDF analiz sonuçları grafiği



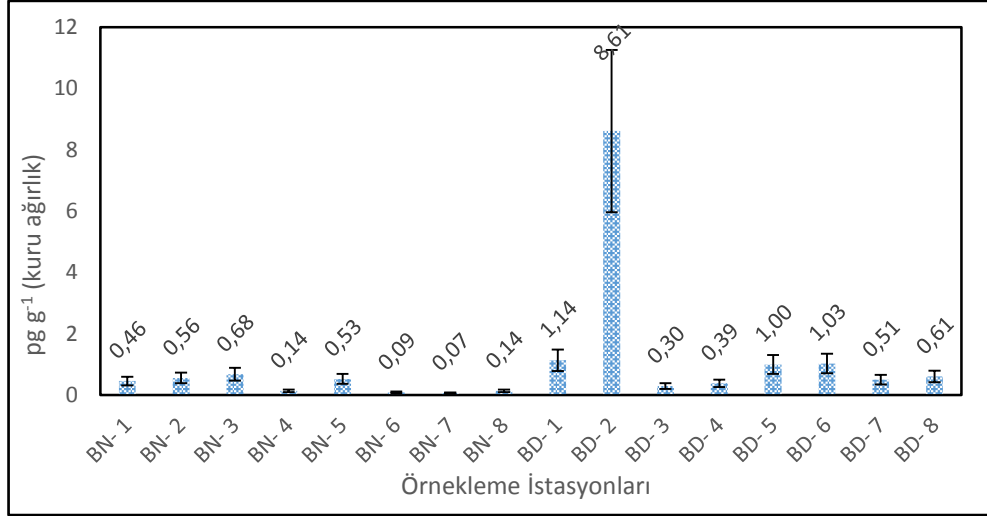
Şekil 6.4. 1,2,3,4,7,8 HxCDF analiz sonuçları grafiği



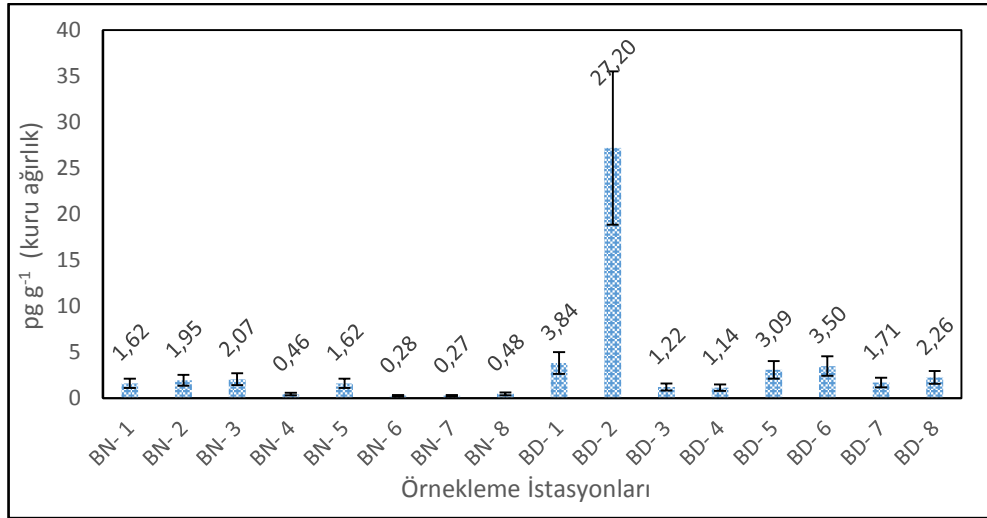
Şekil 6.5. 1,2,3,6,7,8 HxCDF analiz sonuçları grafiği



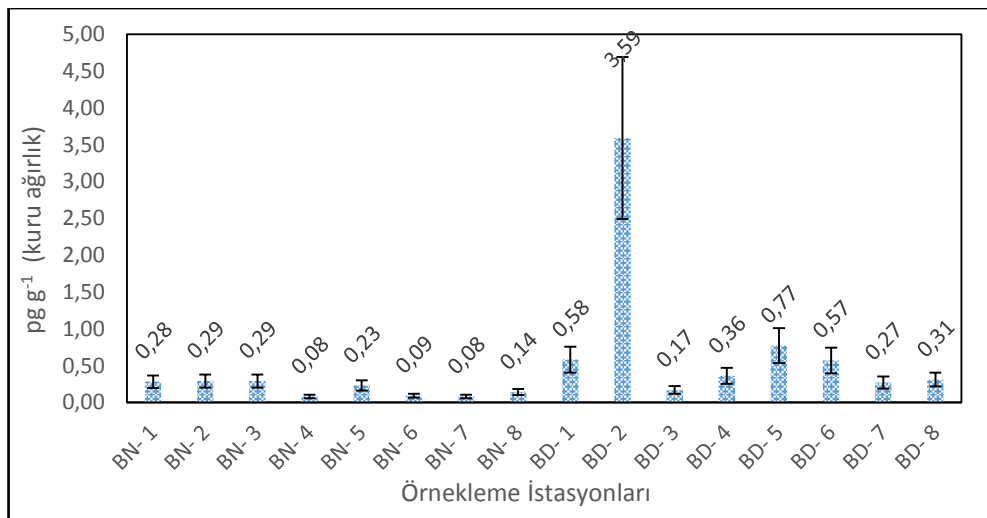
Şekil 6.6. 1,2,3,7,8,9 HxCDF analiz sonuçları grafiği



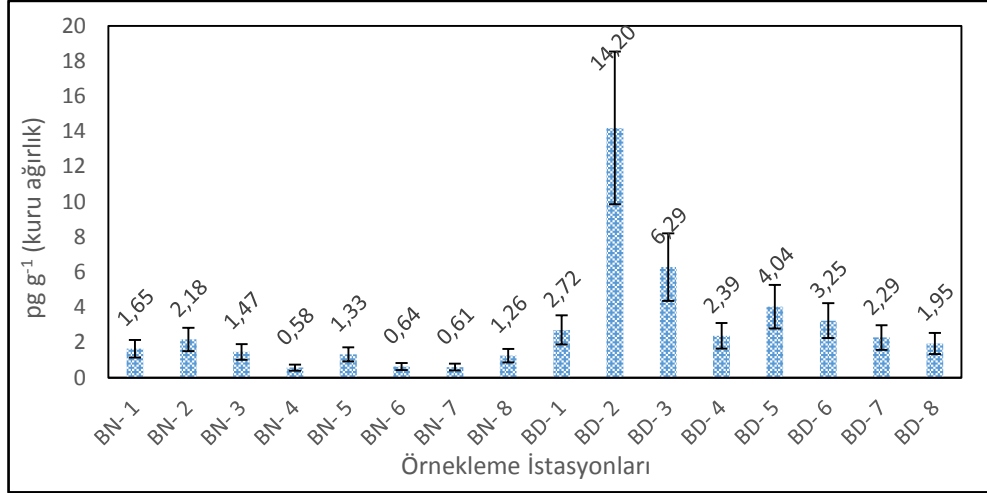
Şekil 6.7. 2,3,4,6,7,8 HxCDF analiz sonuçları grafiği



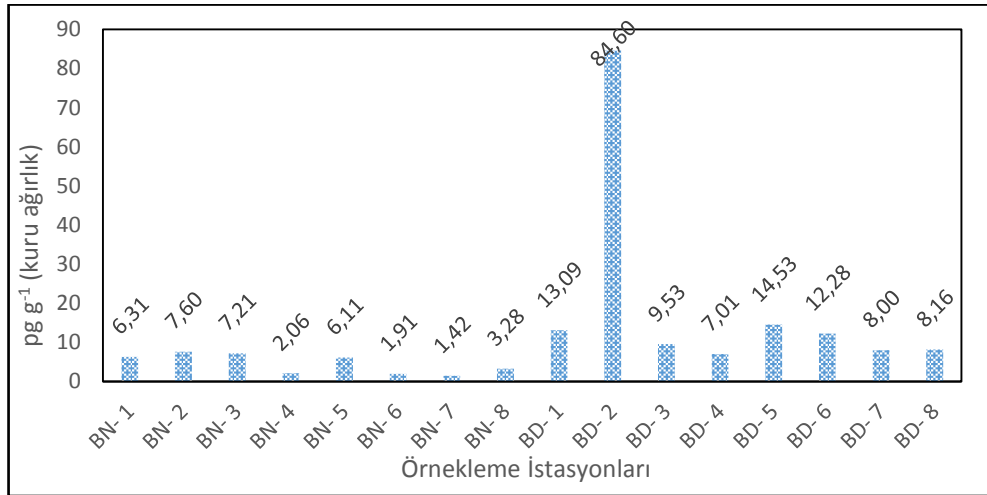
Şekil 6.8. 1,2,3,4,6,7,8 HpCDF analiz sonuçları grafiği



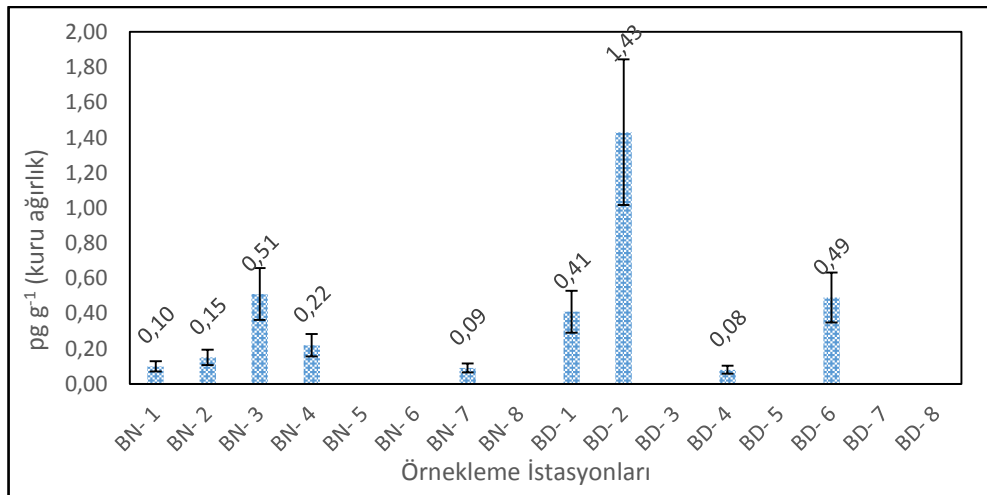
Şekil 6.9. 1,2,3,4,7,8,9 HpCDF analiz sonuçları grafiği



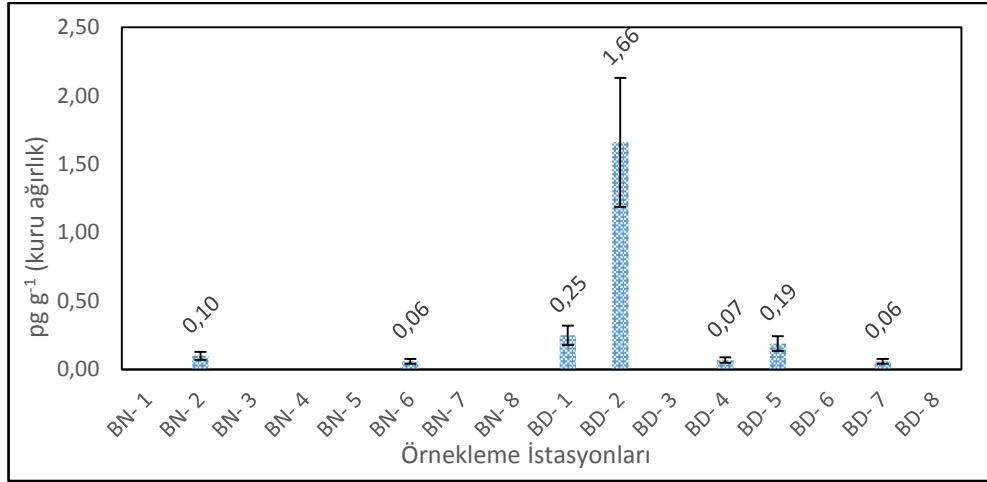
Şekil 6.10. OCDF analiz sonuçları grafiği



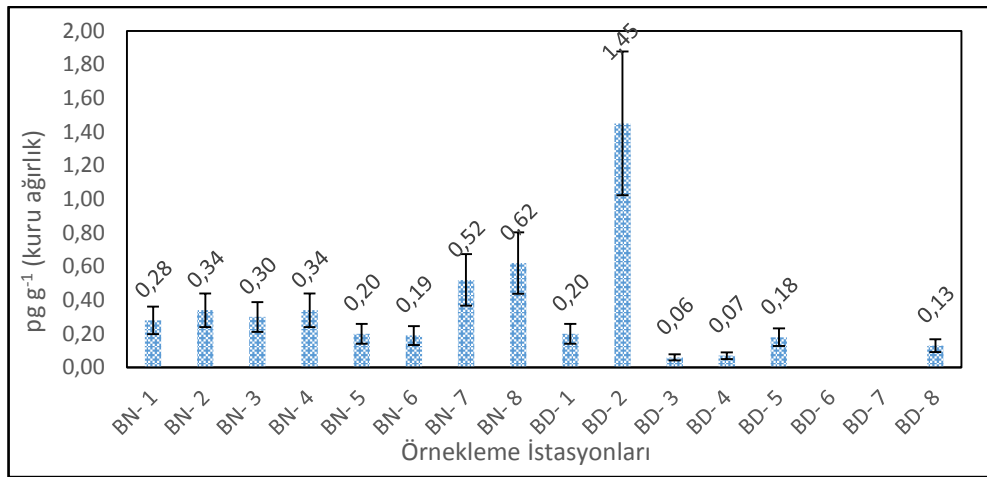
Şekil 6.11. Σ PCDF analiz sonuçları grafiği



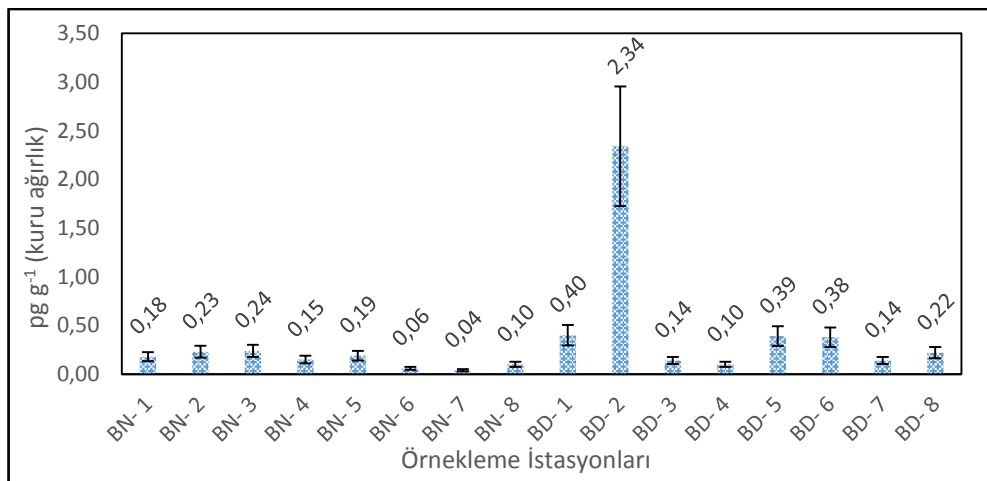
Şekil 6.12. 2,3,7,8 TCDD analiz sonuçları grafiği



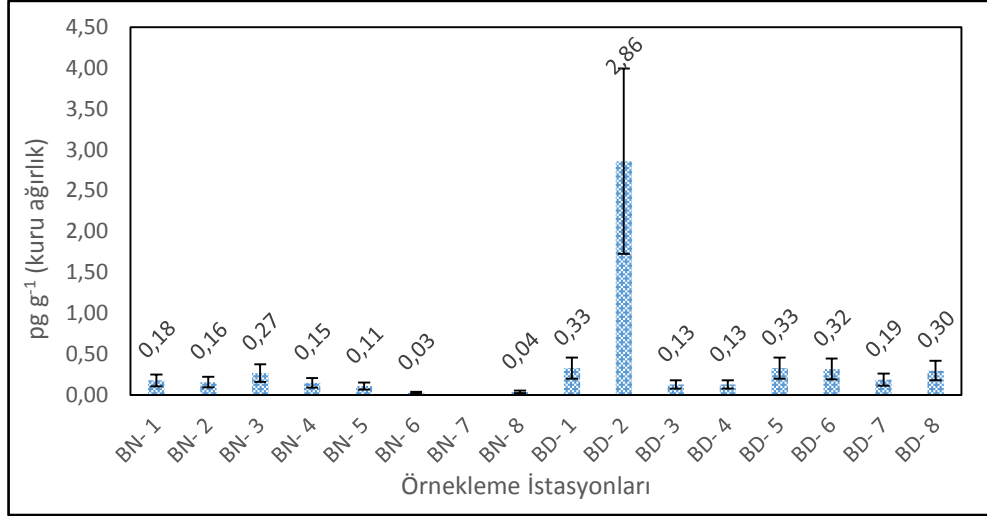
Şekil 6.13. 1,2,3,7,8-PeCDD analiz sonuçları grafiği



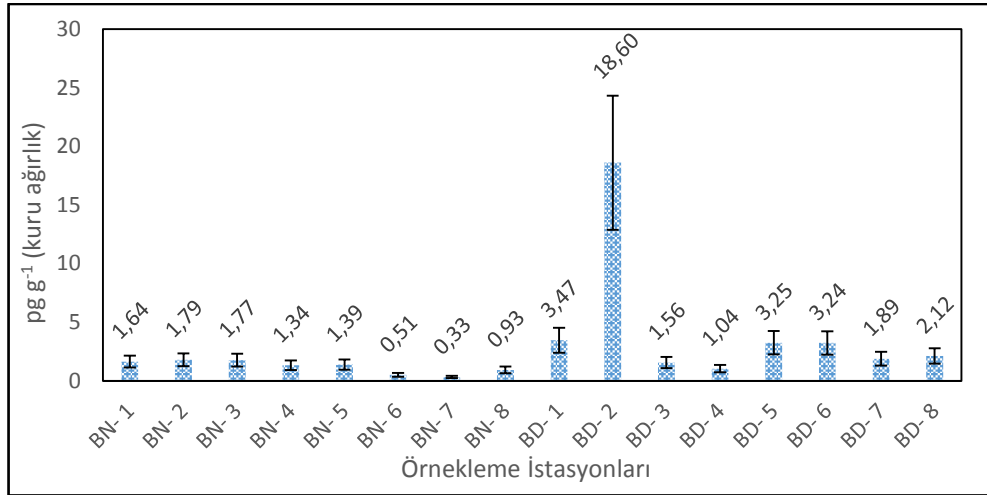
Şekil 6.14. 1,2,3,6,7,8-HxCDD analiz sonuçları grafiği



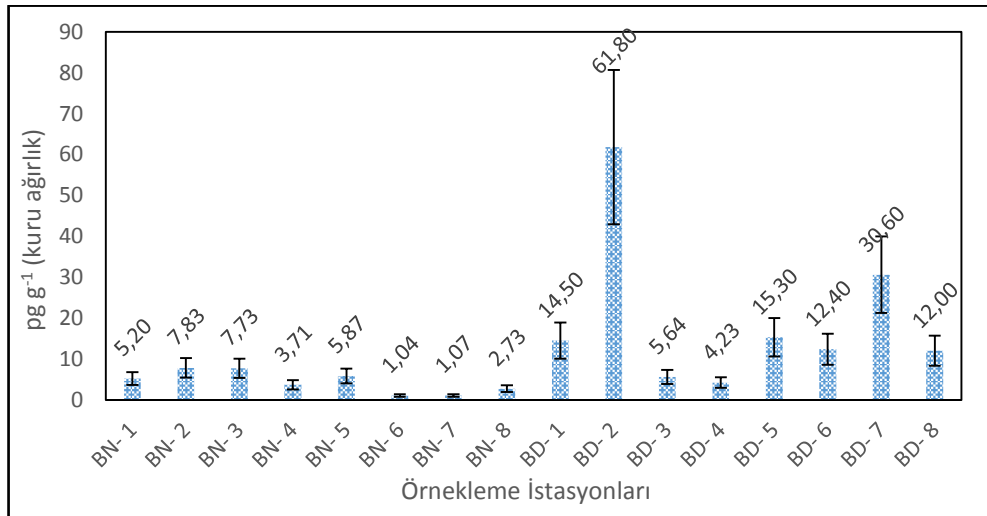
Şekil 6.15. 1,2,3,4,7,8-HxCDD analiz sonuçları grafiği



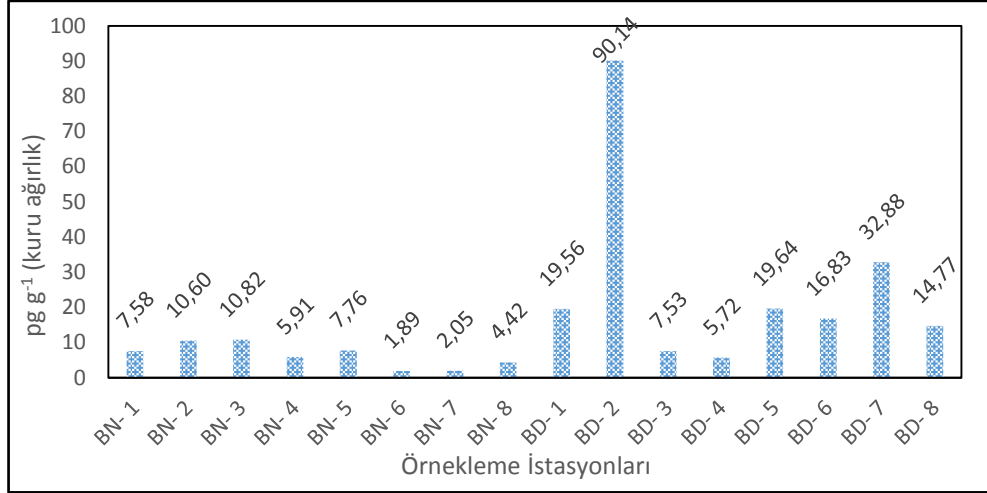
Şekil 6.16. 1,2,3,7,8,9-HxCDD analiz sonuçları grafiği



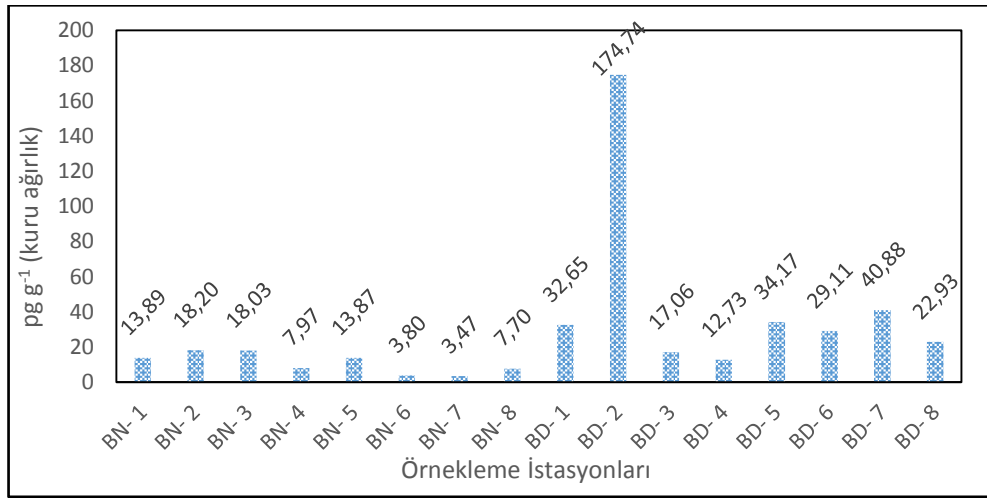
Şekil 6.17. 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD analiz sonuçları grafiği



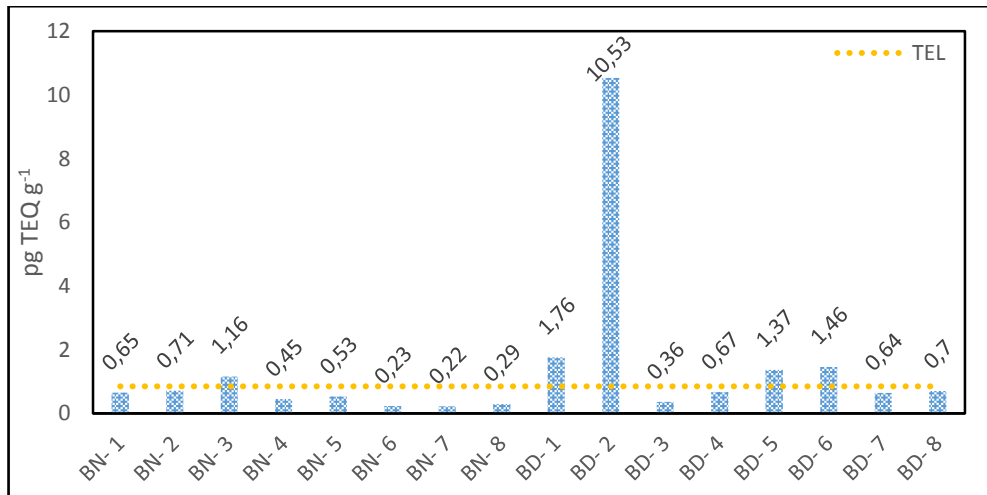
Şekil 6.18. OCDD analiz sonuçları grafiği



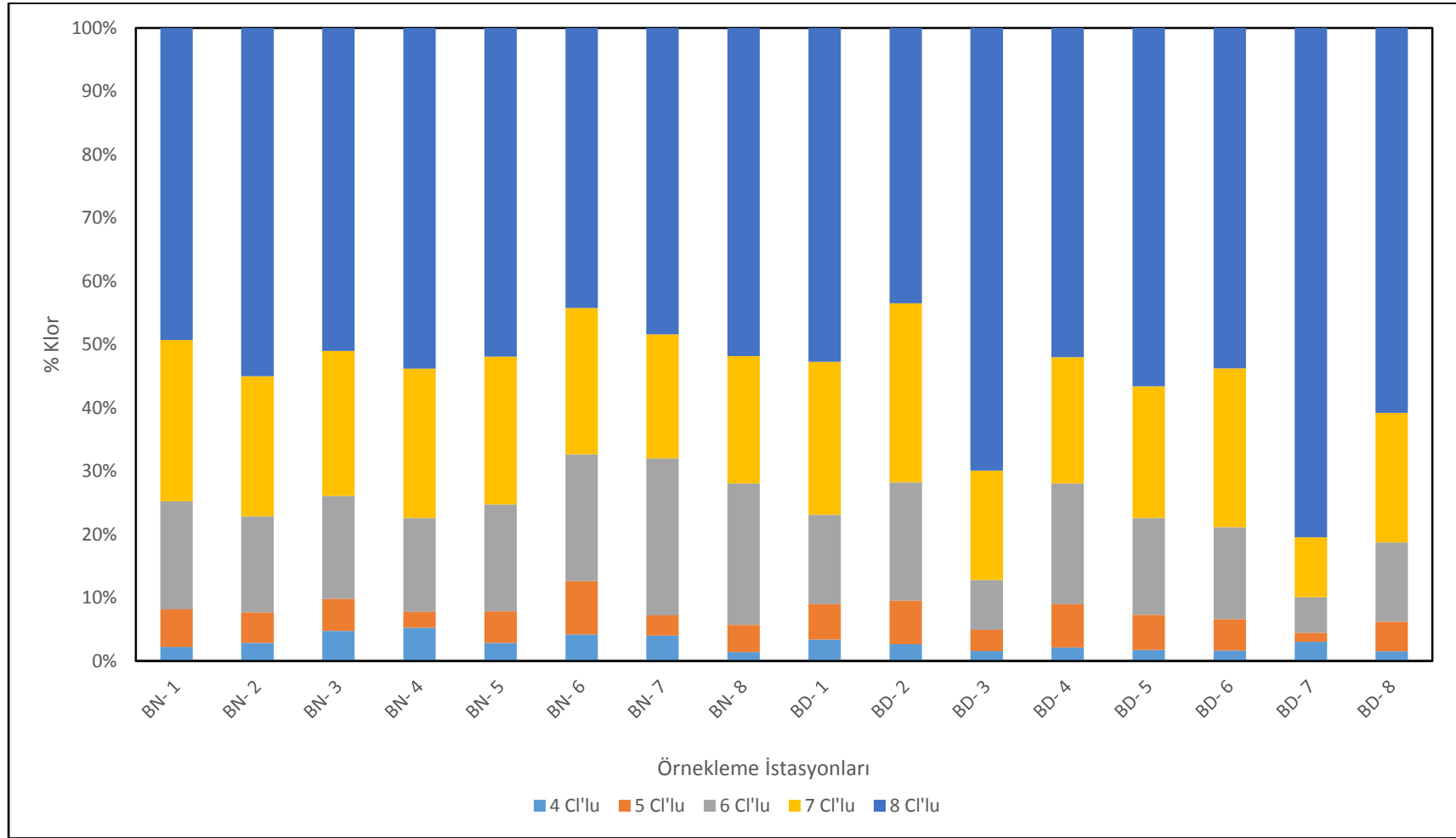
Şekil 6.19. Σ PCDD analiz sonuçları grafiği



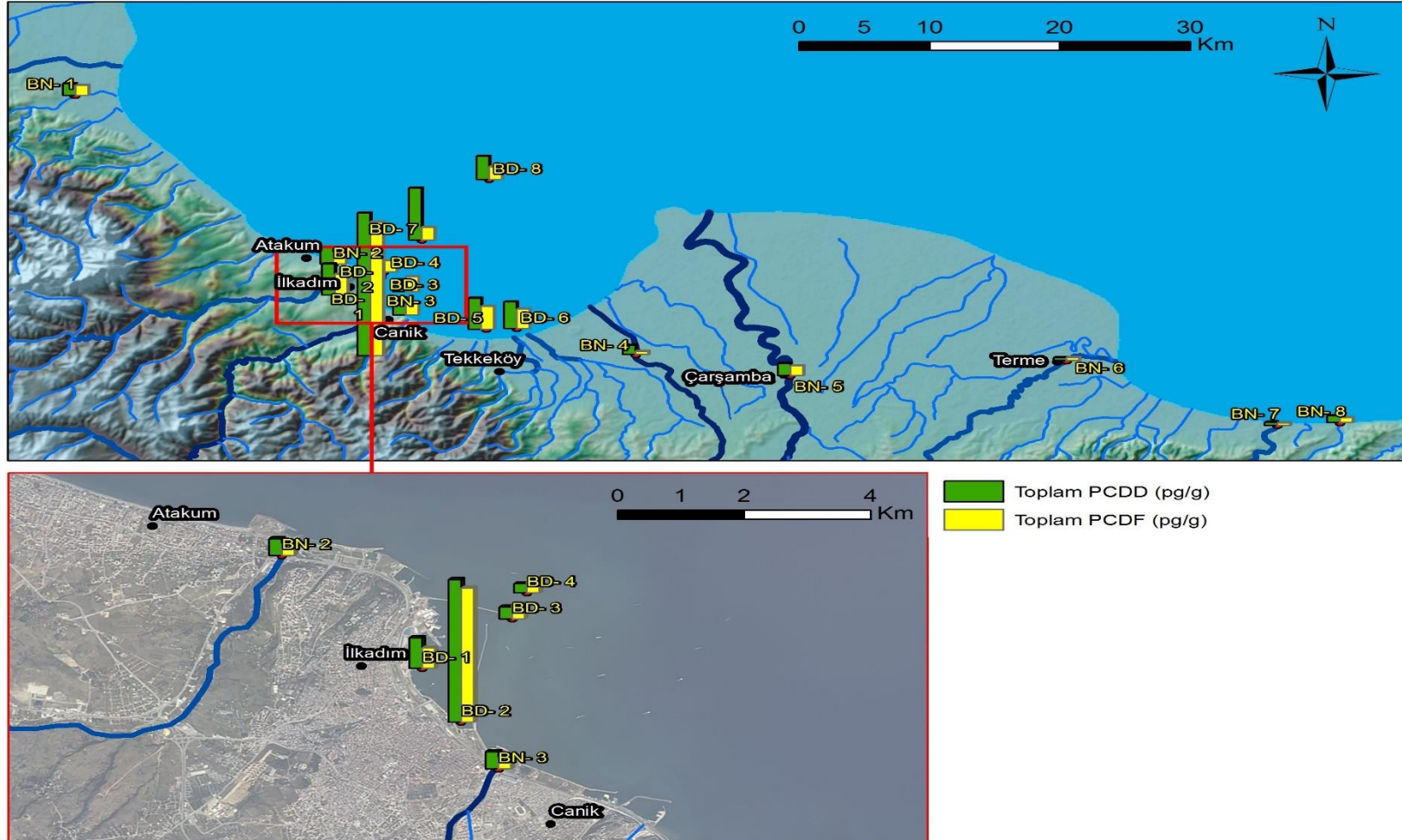
Şekil 6.20. Σ PCDD/F analiz sonuçları grafiği



Şekil 6.21. PCDD/F TEQ değerlerinin TEL ile karşılaştırılması



Şekil 6.22. Klor sayısına göre toplam PCDD/F oranları



Şekil 6.23. PCDD/F analiz sonuçları için oluşturulan kirlilik haritası

6.2. PAH Analiz Sonuçları

Çalışma alanından alınan sediman örnekleri üzerinde yapılan PAH analizlerinin tamamı uluslararası standart metotlar referans alınarak yapıldı. Sediman örneklerinde öncelikli 16 adet PAH bileşiği konsantrasyonlarının belirlenebilmesi için GC-MSMS sistemi kullanıldı. Tablo 6.5.'de analiz edilen öncelikli 16 adet PAH bileşiği için, GC kolonundaki alıkonma zamanları (RT), Tablo 6.6.'da kullanılan analiz metodunun uygunluğunu test edebilmek amacı ile çalışılan IAEA-459 kodlu SRM sonuçları, Tablo 6.7.'de analizi yapılan sediman örneklerindeki geri kazanım (Recovery) ve iç standardın kalibrasyon içerisindeki relatif standart sapma (%RSD) oranları Tablo 6.8.'de 9 farklı konsantrasyonda hazırlanan kalibrasyon grafiklerine ait regresyon faktörü (r^2) ve Tablo 6.9.'da çalışma alanından alınan sediman örneklerinde tespit edilen öncelikli 16 adet PAH bileşiği konsantrasyonları verilmiştir. Şekil 6.24.–Şekil 6.39.'da analiz edilen 16 PAH bileşiğine ait kalibrasyon eğrileri Şekil 6.40.-Şekil 6.57.'de tespit edilen PAH konsantrasyonları bireysel PAH ve 16 öncelikli bileşik bazında toplam PAH olarak düşük etki seviyesi (ERL) değerleri ile karşılaştırılması, Şekil 6.58.'de sediman örnekleri PAH konsantrasyonlarının halka sayısına göre %'lik oranları, Şekil 59.'da PAH analiz sonuçlarına göre oluşturulan kirlilik haritası verilmiştir.

Tablo 6.5. PAH bileşikleri için GC kolonunda alıkonma zamanları (RT)

PAH Bileşiği	Alıkonma Zamanı (RT) (dk.)
Acenaphthene	8,11 ± 0,1
Acenaphthylene	7,73 ± 0,1
Anthracene	12,81 ± 0,1
Benzo(a)anthracene	23,86 ± 0,1
Benzo(a)pyrene	29,74 ± 0,1
Benzo(b)fluoranthene	28,51 ± 0,1
Benzo(ghi)perylene	34,00 ± 0,1
Benzo(k)fluoranthene	28,62 ± 0,1
Chrysene	23,78 ± 0,1
Dibenzo(a,h)anthracene	33,51 ± 0,1
Fluoranthene	17,43 ± 0,1
Fluorene	9,50 ± 0,1
Indeno[1,2,3-cd] pyrene	33,40 ± 0,1
Naphthalene	5,20 ± 0,1
Phenanthrene	12,61 ± 0,1
Pyrene	18,34 ± 0,1

Tablo 6.6. PAH için IAEA-459 kodlu SRM örneği analiz sonuçları

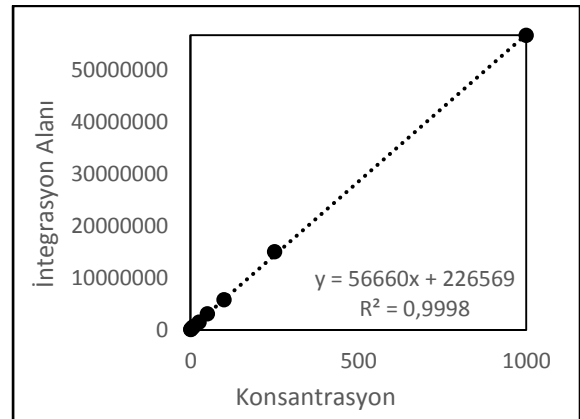
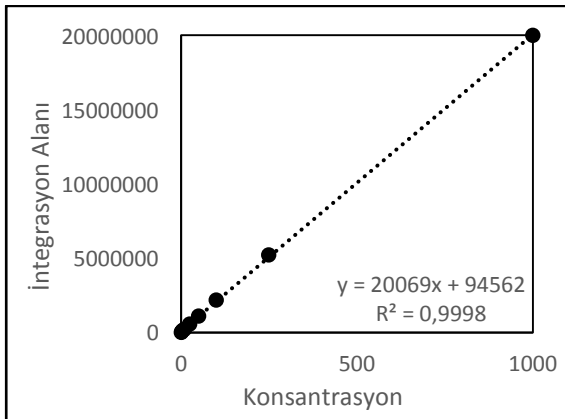
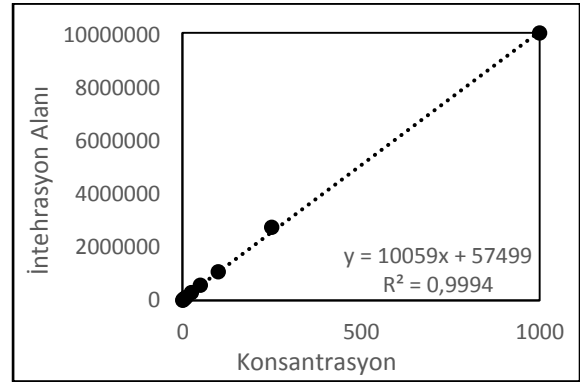
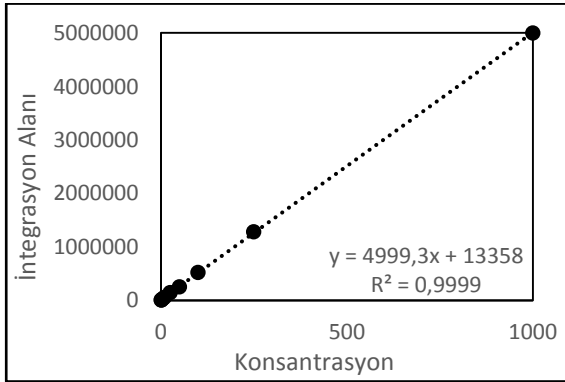
PAH Bileşiği	IAEA -459 Referans Doküman ($\mu\text{g kg}^{-1}$) (kuru ağırlık)	Hesaplanan Konsantrasyon ($\mu\text{g kg}^{-1}$) (kuru ağırlık)
Acenaphthene	1,78 \pm 0,73	1,07
Acenaphthylene	3,20 \pm 1,30	1,95
Anthracene	6,00 \pm 1,00	7,50
Benzo(a)anthracene	19,30 \pm 4,30	24,30
Benzo(a)pyrene	22,70 \pm 4,30	18,78
Benzo(b)fluoranthene	19,00 \pm 5,30	21,46
Benzo(ghi)perylene	36,00 \pm 11,00	37,04
Benzo(k)fluoranthene	19,00 \pm 5,30	17,11
Chrysene	27,50 \pm 8,50	24,78
Dibenzo(a,h)anthracene	6,60 \pm 2,80	6,19
Fluoranthene	37,30 \pm 3,00	44,50
Fluorene	4,70 \pm 1,90	2,46
Indeno[1,2,3-cd] pyrene	36,00 \pm 11,00	30,77
Naphthalene	20,90 \pm 9,10	27,90
Phenanthrene	33,90 \pm 6,00	33,90
Pyrene	46,30 \pm 8,30	52,90

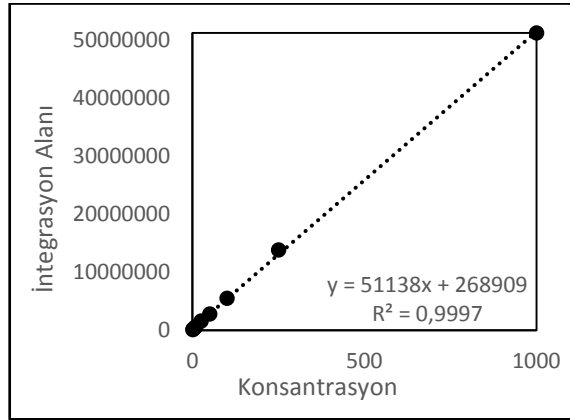
Tablo 6.7. PAH analizlerinde kullanılan iç standartlar için geri kazanım oranları

	Chrysene D ¹²	Acenaphthene D ¹⁰	Naphthalene D ⁸	Perylene D ¹²	Phenathrene D ¹⁰
BN-1	54,2	61,4	64,4	39,4	66,1
BN-2	85,3	65,6	45,5	72,6	85,5
BN-3	64,4	47,5	53,9	65,4	74,6
BN-4	65,7	73,4	62,6	54,5	74,4
BN-5	65,6	50,6	45,3	52,6	64,3
BN-6	86,9	52,4	45,4	76,7	54,0
BN-7	85,8	77,9	66,4	74,9	86,1
BN-8	71,4	67,5	58,6	58,7	72,5
BD-1	51,3	47,7	43,5	54,4	51,4
BD-2	67,0	43,3	45,2	67,5	47,9
BD-3	56,4	73,4	45,4	55,6	41,4
BD-4	85,6	53,4	45,3	79,1	57,4
BD-5	67,4	68,6	69,1	62,3	62,6
BD-6	87,3	51,5	45,7	78,1	55,4
BD-7	80,5	54,4	46,9	88,7	63,6
BD-8	54,2	61,4	64,4	39,4	66,1
SRM	85,3	65,6	45,5	72,6	85,5
% RSD	7,1	6,8	11,0	10,0	5,7

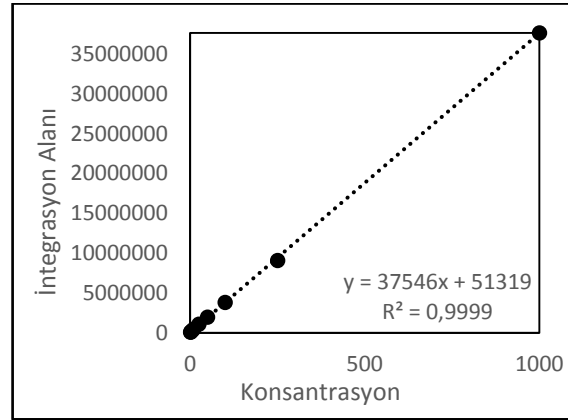
Tablo 6.8. PAH bileşikleri için kalibrasyon eğrisine ait r^2 değerleri

PAH Bileşiği	Regresyon Faktörü (r^2)
	(1-2-5-10-25-50-100-250-1000 $\mu\text{g L}^{-1}$)
Acenaphthene	0,9999
Acenaphthylene	0,9994
Anthracene	0,9998
Benzo(a)anthracene	0,9998
Benzo(a)pyrene	0,9997
Benzo(b)fluoranthene	0,9999
Benzo(ghi)perylene	0,9998
Benzo(k)fluoranthene	0,9999
Chrysene	0,9998
Dibenzo(a,h)anthracene	0,9999
Fluoranthene	0,9997
Fluorene	0,9995
Indeno[1,2,3-cd] pyrene	0,9998
Naphthalene	0,9993
Phenanthrene	0,9994
Pyrene	0,9996

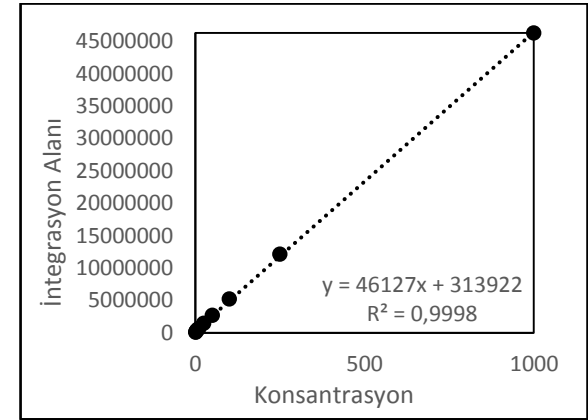




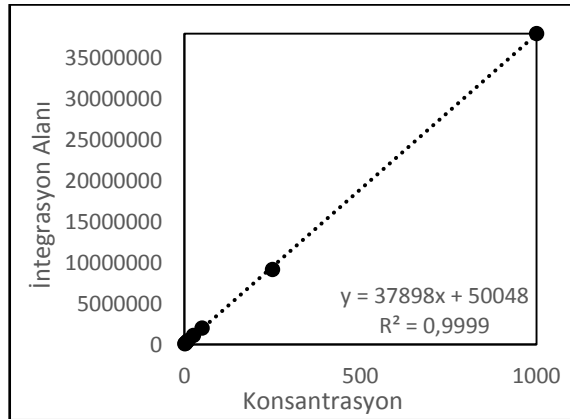
Şekil 6.28. Benzo(a)pyrene kalibrasyon eğrisi



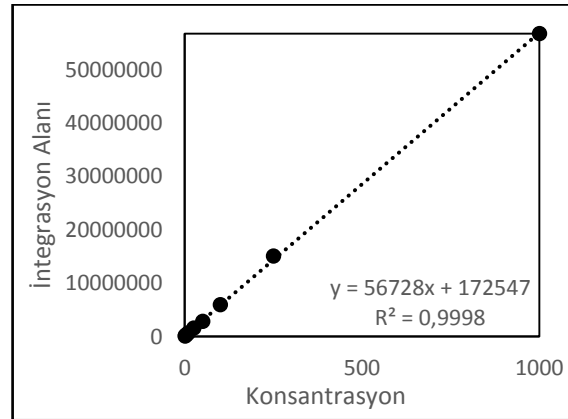
Şekil 6.29. Benzo(b)fluoranthene kalibrasyon eğrisi



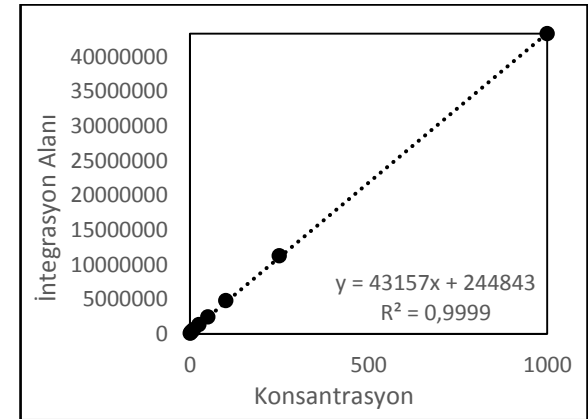
Şekil 6.30. Benzo(ghi)perylene kalibrasyon eğrisi



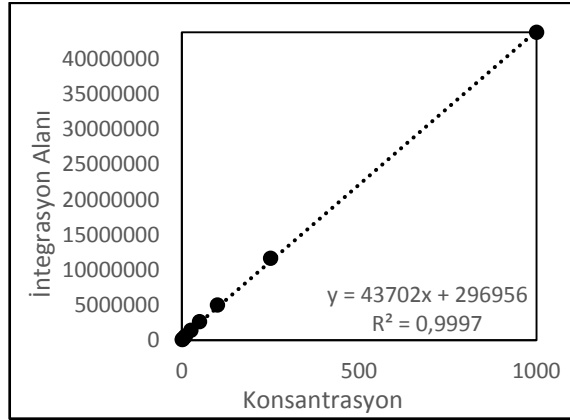
Şekil 6.31. Benzo(k)fluoranthene kalibrasyon eğrisi



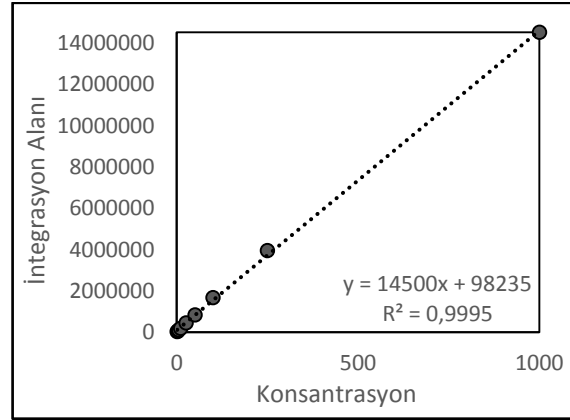
Şekil 6.32. Chrysene kalibrasyon eğrisi



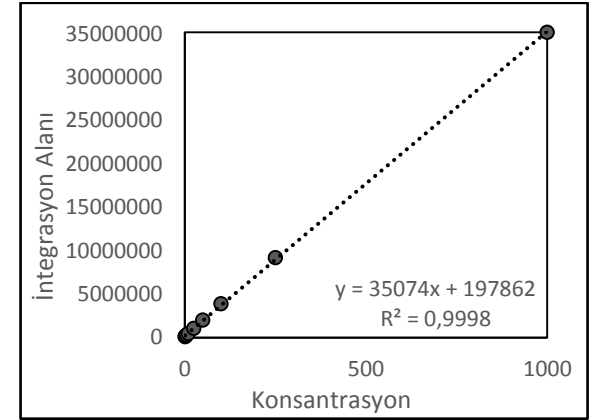
Şekil 6.33. Dibenzo(a,h)anthracene kalibrasyon eğrisi



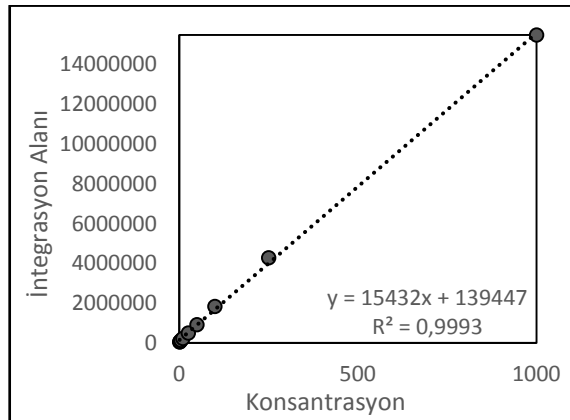
Şekil 6.34. Fluoranthene kalibrasyon eğrisi



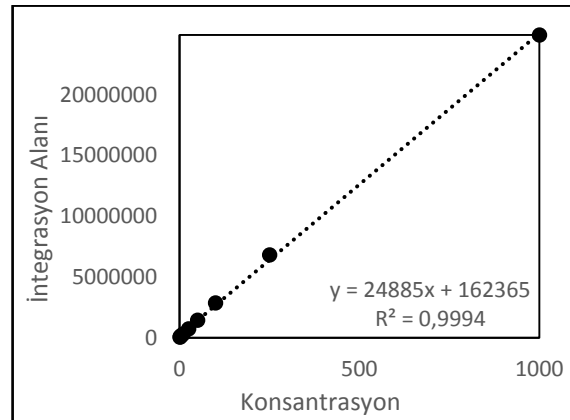
Şekil 6.35. Fluorene kalibrasyon eğrisi



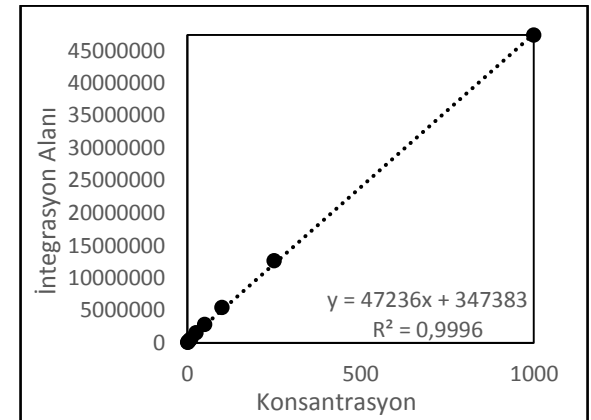
Şekil 6.36. Indeno[1,2,3-cd] pyrene kalibrasyon eğrisi



Şekil 6.37. Naphthalene kalibrasyon eğrisi



Şekil 6.38. Phenanthrene kalibrasyon eğrisi



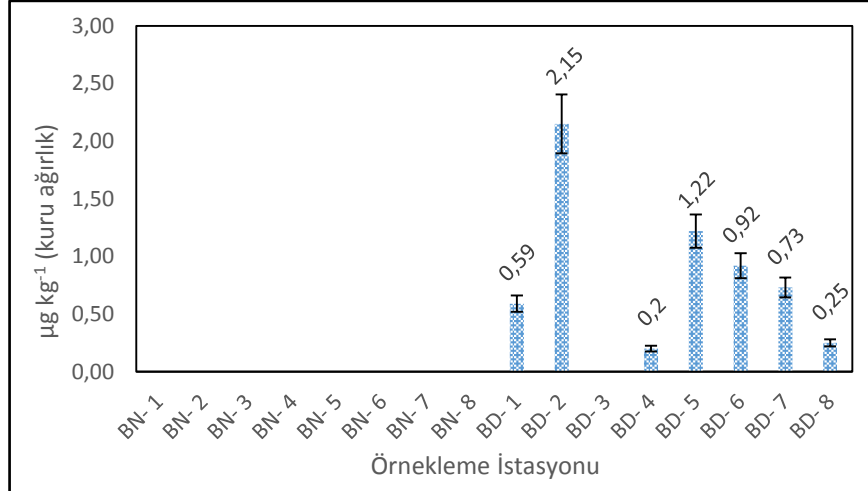
Şekil 6.39. Pyrene kalibrasyon eğrisi

Tablo 6.9. PAH analiz sonuçları ($\mu\text{g kg}^{-1}$ kuru ağırlık)

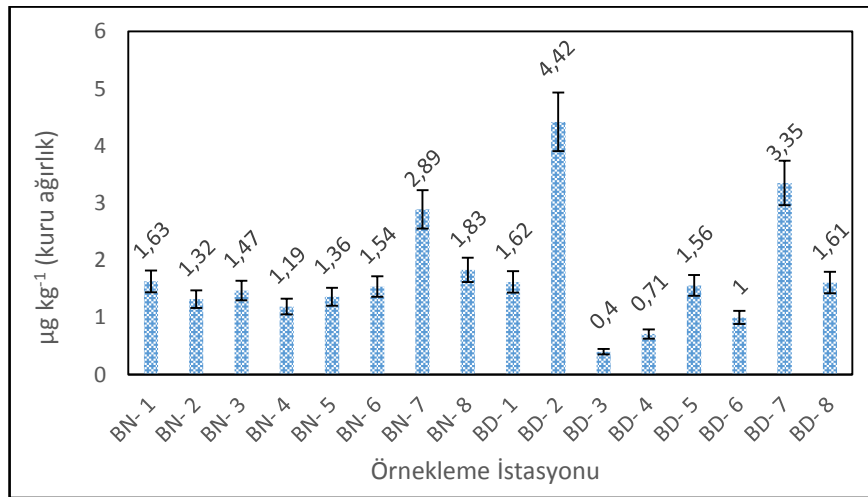
PAH Bileşiği	LOD	BN- 1	BN- 2	BN- 3	BN- 4	BN- 5	BN- 6	BN- 7	BN- 8	BD- 1	BD- 2	BD- 3	BD- 4	BD- 5	BD- 6	BD- 7	BD- 8	ERL ^a	ERM ^a
Acenaphthene	0,05	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	0,59	2,15	TE	0,20	1,22	0,92	0,73	0,25	20	500
Acenaphthylene	0,05	1,63	1,32	1,47	1,19	1,36	1,54	2,89	1,83	1,62	4,42	0,40	0,71	1,56	1,00	3,35	1,61	40,00	640,00
Anthracene	0,05	5,86	1,89	5,10	1,20	7,13	0,26	TE	TE	7,52	24,48	1,29	7,06	30,36	19,31	23,96	10,91	90,00	1100,00
Benzo(a)anthracene	0,05	34,08	6,25	13,64	3,12	32,73	0,42	TE	0,69	28,06	104,96	6,81	14,41	58,03	44,14	36,36	15,93	260,00	1600,00
Benzo(a)pyrene	0,05	47,21	7,56	16,43	4,23	30,99	0,60	TE	1,36	25,98	95,49	5,86	15,50	61,05	49,59	41,17	21,51	430,00	1600,00
Benzo(b)fluoranthene	0,05	36,18	5,68	13,37	1,96	16,45	0,45	TE	1,02	2,71	10,90	0,92	8,49	26,07	25,38	31,35	18,10	320,00	1880,00
Benzo(ghi)perylene	0,05	77,44	23,13	34,33	9,22	42,71	2,01	0,32	3,75	38,68	152,13	11,48	TE	12,81	19,23	TE	TE	VY	VY
Benzo(k)fluoranthene	0,05	38,14	3,93	10,52	0,88	18,14	TE	TE	TE	16,40	71,12	4,18	50,97	188,14	147,33	219,80	105,09	280,00	1620,00
Chrysene	0,05	54,45	15,95	27,44	5,70	38,97	1,08	TE	2,26	28,60	106,70	6,87	17,77	59,94	48,34	54,28	23,97	380,00	2800,00
Dibenzo(a,h)anthracene	0,05	17,26	5,33	6,77	3,29	13,86	0,42	TE	0,58	7,44	35,26	2,80	5,05	21,66	19,56	17,86	11,14	VY	VY
Fluoranthene	0,05	78,08	19,92	55,45	6,67	67,26	4,88	2,95	9,30	52,14	160,55	12,12	52,09	153,31	101,04	200,17	100,70	600,00	5100,00
Fluorene	0,05	5,72	5,65	9,43	2,93	4,44	2,66	1,54	1,42	2,37	4,93	0,52	3,94	9,60	9,05	17,33	7,56	20,00	540,00
Indeno[1,2,3-cd] pyrene	0,05	39,16	8,15	14,63	2,50	22,76	0,92	TE	1,57	29,99	122,72	8,50	22,63	67,57	52,57	88,76	53,72	VY	VY
Naphthalene	0,05	12,38	15,35	22,52	15,12	20,74	29,73	13,91	11,68	22,14	69,40	15,42	8,49	11,78	9,73	30,33	7,65	160,00	2100,00
Phenanthrene	0,05	47,31	36,18	41,79	30,99	67,50	17,01	27,68	31,15	60,94	153,50	18,47	62,29	115,03	75,42	194,87	125,16	240,00	1500,00
Pyrene	0,05	99,58	24,32	53,40	8,46	63,17	7,50	4,04	15,49	52,39	161,80	11,81	43,81	131,56	77,45	139,17	84,87	660,00	2600,00
Σ PAH	-	594,49	180,60	326,29	97,46	448,21	69,49	53,33	82,10	377,57	1280,51	107,45	313,42	949,69	700,06	1099,49	588,17	3500	23580
TEQ ^b	-	149,89	37,12	56,35	21,75	110,41	2,98	0,06	4,72	71,84	306,15	22,16	50,82	204,79	175,47	169,46	97,17	-	-

^a(Burton, 2002)^b(Ian ve Peter, 1992)

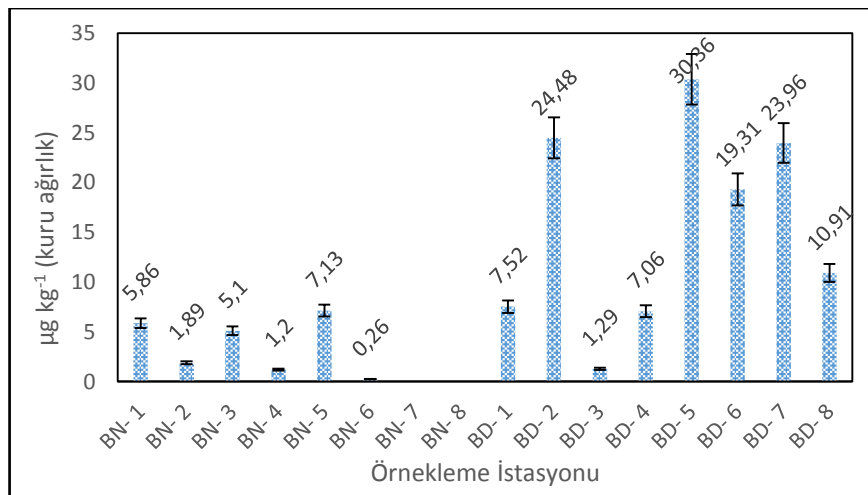
TE = Tespit Edilemedi veya Dedeksiyon Limiti Altında (< LOD), VY = Veri Yok



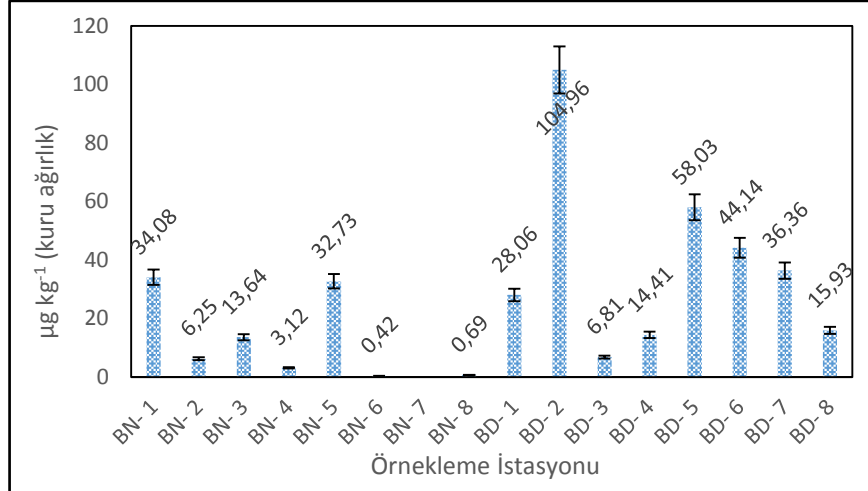
Şekil 6.40. Acenaphthene analiz sonuçları grafiği



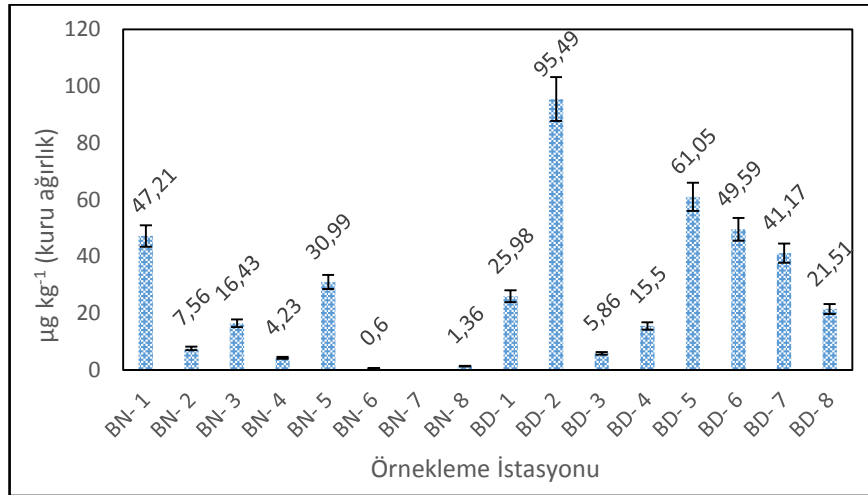
Şekil 6.41. Acenaphthylene analiz sonuçları grafiği



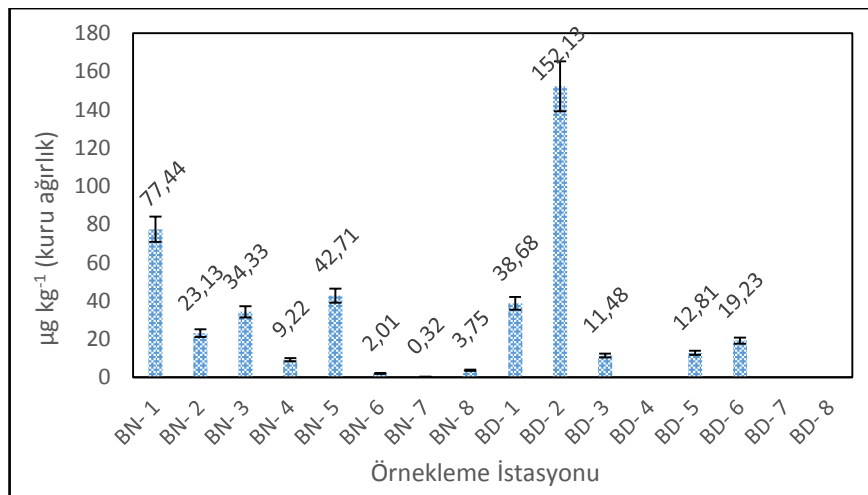
Şekil 6.42. Anthracene analiz sonuçları grafiği



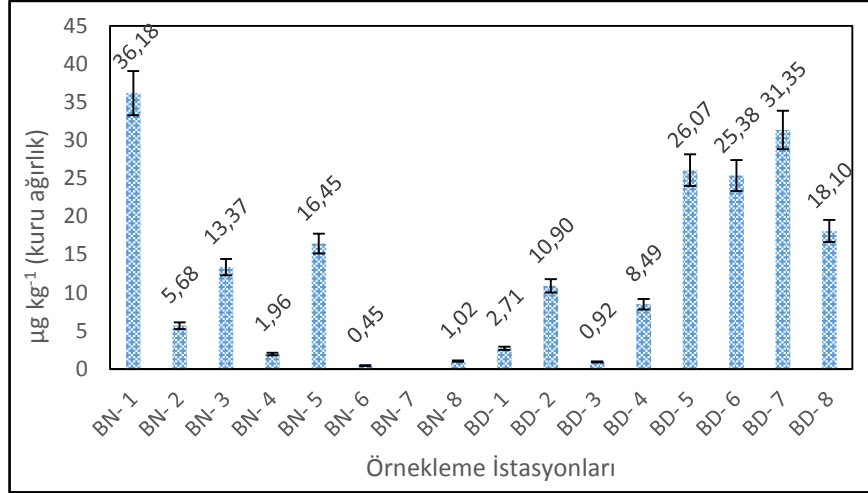
Şekil 6.43. Benzo(a)anthracene analiz sonuçları grafiği



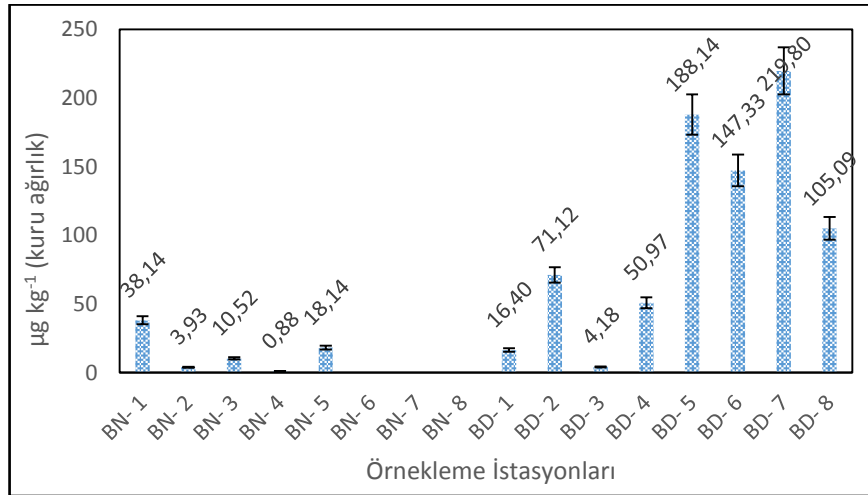
Şekil 6.44. Benzo(a)pyrene analiz sonuçları grafiği



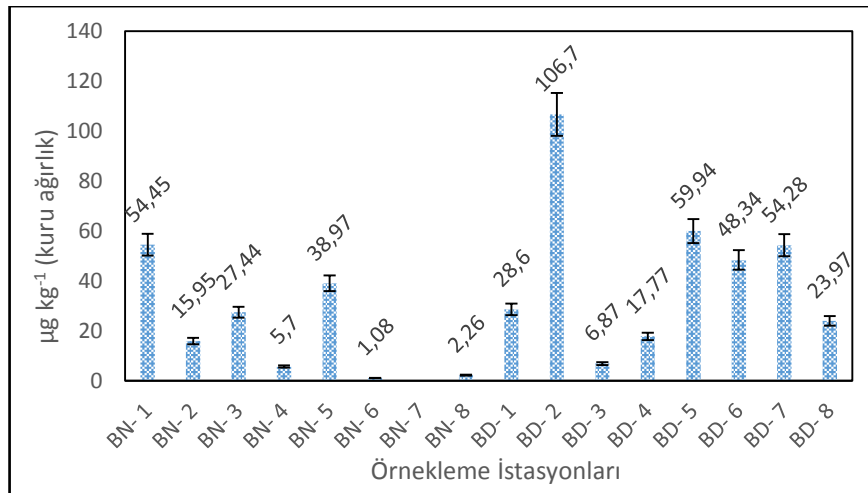
Şekil 6.45. Benzo(ghi)perylene analiz sonuçları grafiği



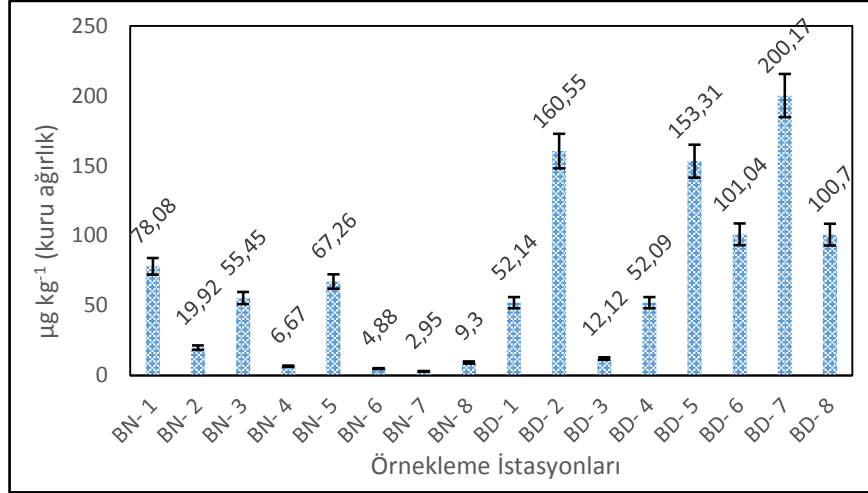
Şekil 6.46. Benzo(b)fluoranthene analiz sonuçları grafiği



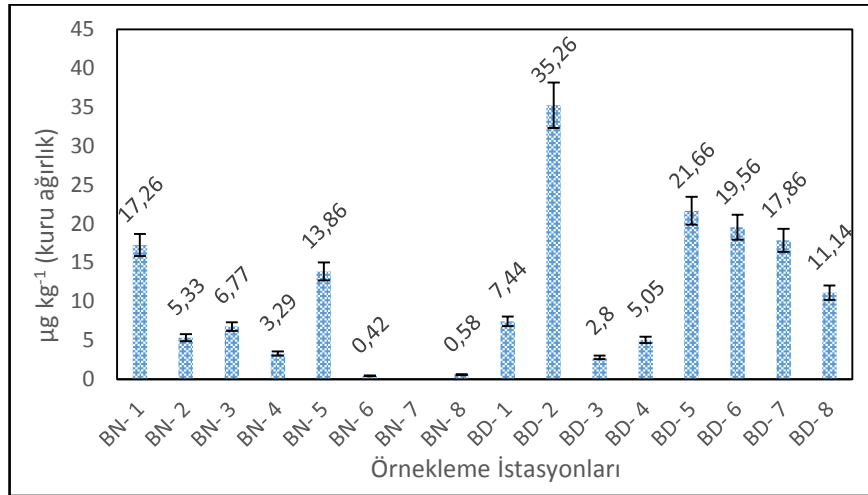
Şekil 6.47. Benzo(k)fluoranthene analiz sonuçları grafiği



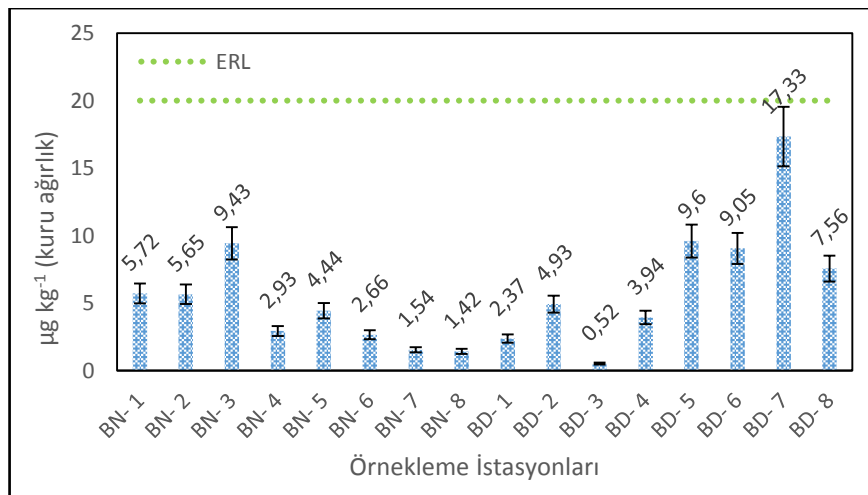
Şekil 6.48. Chrysene analiz sonuçları grafiği



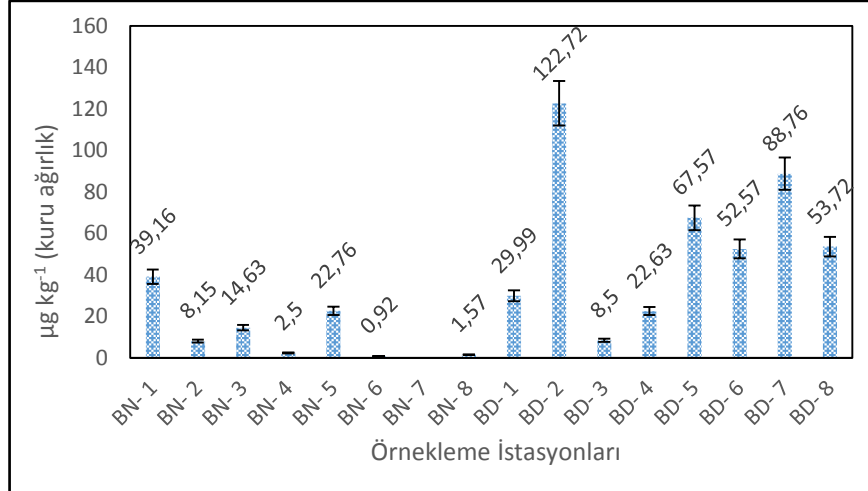
Şekil 6.49. Fluoranthene analiz sonuçları grafiği



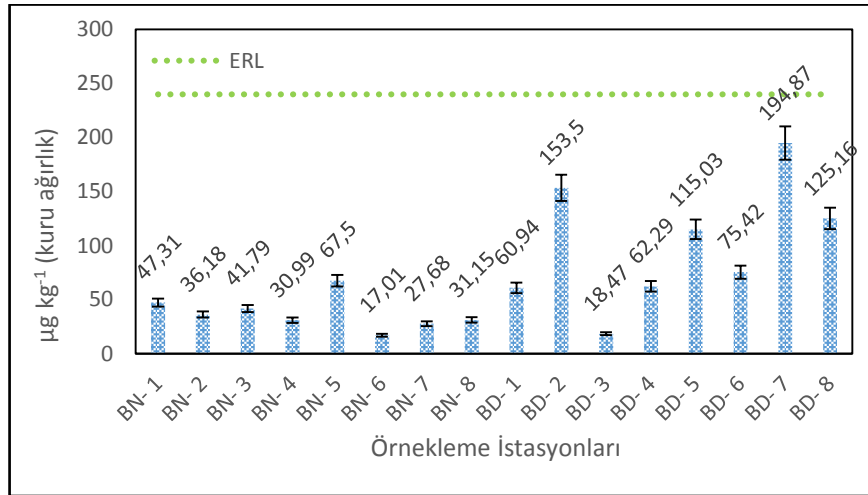
Şekil 6.50. Dibenzo(a,h)anthracene analiz sonuçları grafiği



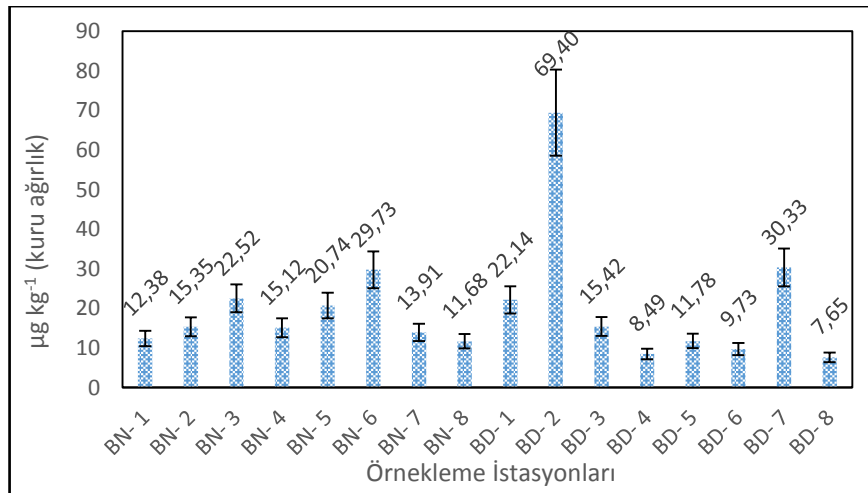
Şekil 6.51. Fluorene analiz sonuçları grafiği



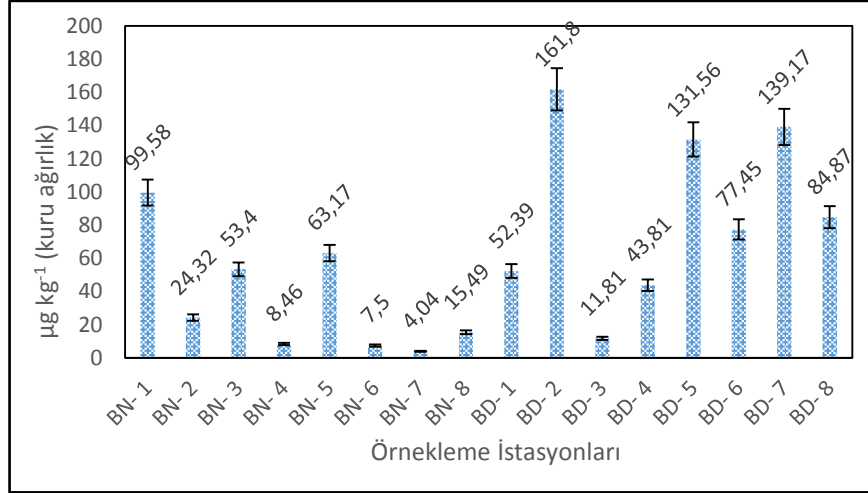
Şekil 6.52. Indeno [1,2,3-cd] pyrene analiz sonuçları grafiği



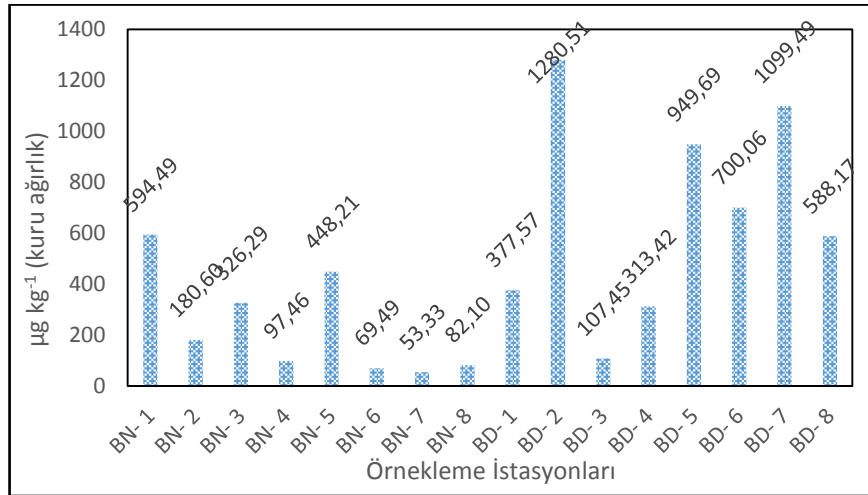
Şekil 6.53. Phenanthrene analiz sonuçları grafiği



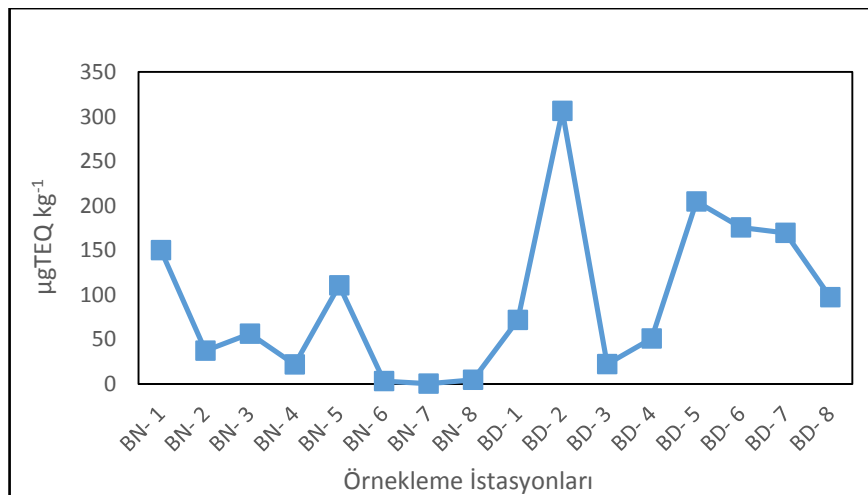
Şekil 6.54. Naphthalene analiz sonuçları grafiği



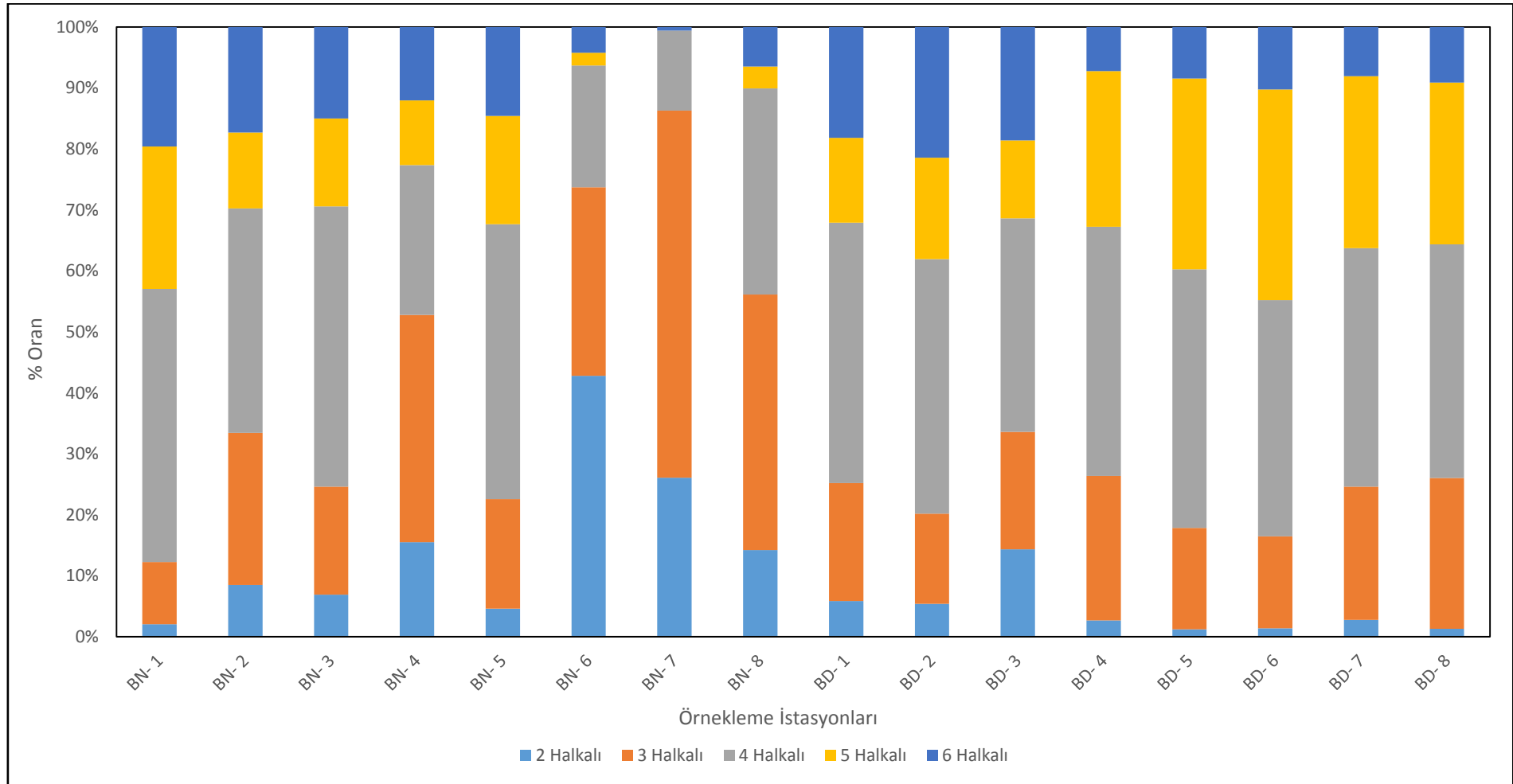
Şekil 6.55. Pyrene analiz sonuçları grafiği



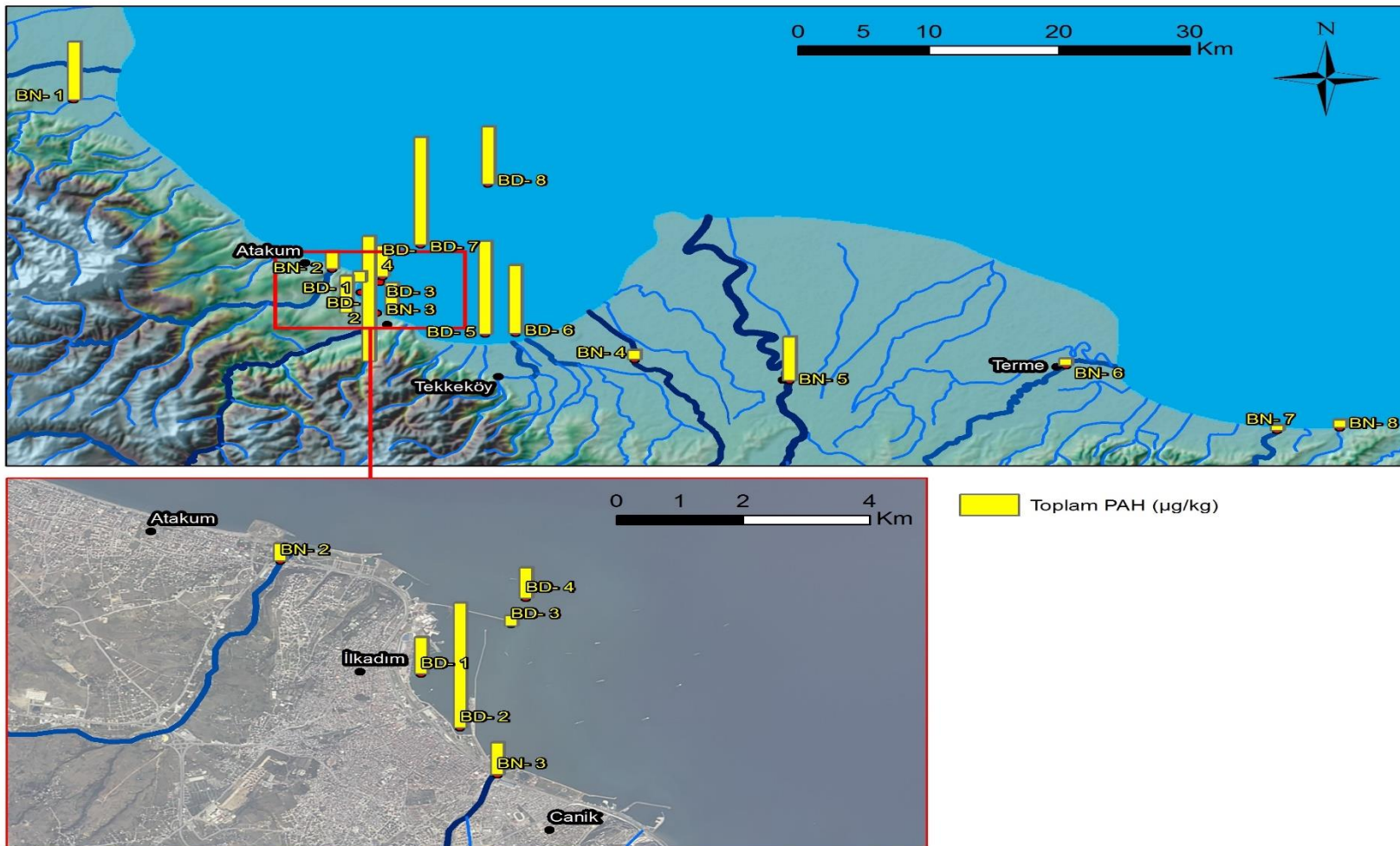
Şekil 6.56. Toplam PAH analiz sonuçları grafiği



Şekil 6.57. Toplam PAH toksik eküvalent (TEQ) grafiği



Şekil 6.58. PAH bileşiklerinin halka sayısına göre oranı



Şekil 6.59. PAH analiz sonuçları için oluşturulan kirlilik haritası

6.3. PCB ve OCP Analiz Sonuçları

Çalışma alanından alınan sediman örnekleri üzerinde yapılan PCB ve OCP analizlerinin tamamı uluslararası standart metotlar referans alınarak yapıldı. Sediman örneklerinde öncelikli PCB ve OCP konsantrasyonlarının belirlenebilmesi için GC-MSMS sistemi kullanıldı. Tablo 6.10.'da analiz edilen PCB ve OCP bileşikleri için, GC kolonundaki alıkonma zamanları (RT), Tablo 6.11'de kullanılan analiz metodunun uygunluğunu test edebilmek amacı ile çalışılan IAEA-459 kodlu SRM sonuçları, Tablo 6.12.'de analizi yapılan sediman örneklerindeki geri kazanım (Recovery) ve iç standardın kalibrasyon içerisindeki relatif standart sapma (%RSD) oranları, Tablo 6.13.'de 8 farklı konsantrasyonda hazırlanan kalibrasyon grafiklerine ait regresyon faktörü (r^2), Şekil 6.60. – Şekil 6.77.'de analiz edilen OCP ve PCB bileşiklerine ait kalibrasyon eğrileri, Tablo 6.14'da çalışma alanından alınan sediman örneklerinde tespit edilen öncelikli 7 adet PCB ve 11 adet OCP bileşiğinin konsantrasyonları ve Şekil 6.78. - Şekil 6.93.'de tespit edilen OCP ve PCB konsantrasyonları düşük etki seviyesi (ERL) değerleri ile karşılaştırılarak grafikler halinde, Şekil 94. ve Şekil 95.'de OCP ve PCB analiz sonuçlarına göre oluşturulan kirlilik haritaları verilmiştir.

Tablo 6.10. PCB ve OCP bileşikleri için GC kolonunda alıkonma zamanları (RT)

PCB ve OCP Bileşiği	Alıkonma Zamanı (RT) (dk.)
Aldrin	15,93 ± 0,1
Dieldrin	19,57 ± 0,1
Endrin	20,30 ± 0,1
α - Hexachlorocyclohexane	11,18 ± 0,1
β - Hexachlorocyclohexane	11,93 ± 0,1
Δ - Hexachlorocyclohexane	13,12 ± 0,1
Γ - Hexachlorocyclohexane (Lindane)	12,24 ± 0,1
4,4'-DDD	20,97 ± 0,1
4,4'-DDE	19,47 ± 0,1
4,4'-DDT	22,23 ± 0,1
Heptachlor	14,69 ± 0,1
PCB 28 (2,4,4'-Trichlorobiphenyl)	14,22 ± 0,1
PCB 52 (2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl)	15,41 ± 0,1
PCB 118 (2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl)	20,67 ± 0,1
PCB 101 (2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl)	18,45 ± 0,1
PCB 138 (2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl)	22,34 ± 0,1
PCB 153 (2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl)	21,44 ± 0,1
PCB 180 (2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl)	24,71 ± 0,1

Tablo 6.11. PCB ve OCP için IAEA-459 kodlu SRM örneği analiz sonuçları

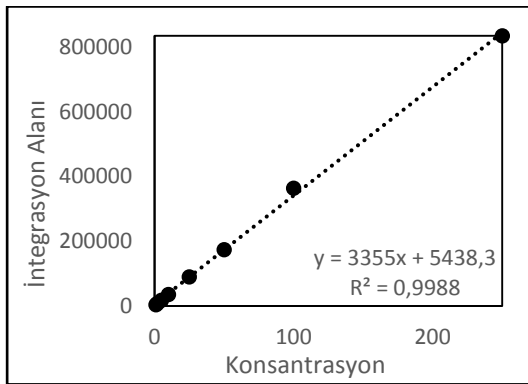
PCB ve OCP Bileşimi	IAEA -459 Referans Doküman ($\mu\text{g kg}^{-1}$) (kuru ağırlık)	Hesaplanan Konsantrasyon ($\mu\text{g kg}^{-1}$) (kuru ağırlık)
4,4'-DDD	3,00 \pm 0,93	2,10
4,4'-DDE	3,60 \pm 0,48	4,02
4,4'-DDT	1,32 \pm 0,52	1,42
PCB 28	2,27 \pm 0,56	2,87
PCB 52	2,38 \pm 0,67	3,01
PCB 118	2,98 \pm 0,39	2,77
PCB 138	3,25 \pm 0,89	4,17
PCB 153	3,75 \pm 0,66	3,72

Tablo 6.12. PCB ve OCP analizlerinde kullanılan iç standartlar için geri kazanım oranları

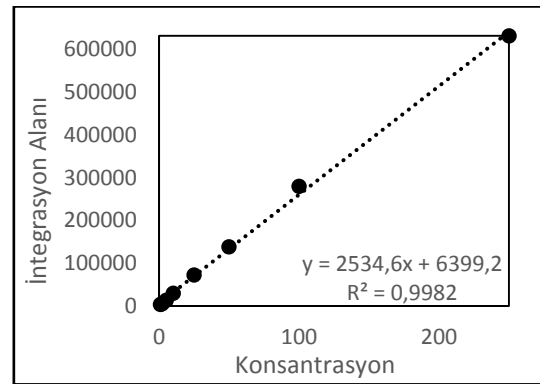
Örnekleme İstasyonları	PCB 29	PCB 198
	(2,4,5-Trichlorobiphenyl)	(2,2',3,3',4,5,5',6-Octachlorobiphenyl)
BN-1	95,66	95,89
BN-2	95,25	84,58
BN-3	90,32	92,95
BN-4	92,88	91,56
BN-5	89,62	89,52
BN-6	87,26	83,33
BN-7	94,14	87,30
BN-8	87,21	80,26
BD-1	85,66	88,15
BD-2	84,40	82,53
BD-3	78,86	91,05
BD-4	85,24	81,40
BD-5	86,95	87,17
BD-6	91,38	81,14
BD-7	89,64	83,13
BD-8	84,14	86,64
SRM	80,32	83,45
% RSD	5,32	3,25

Tablo 6.13. PCB ve OCP bileşikleri için kalibrasyon eğrisine ait r^2 değerleri

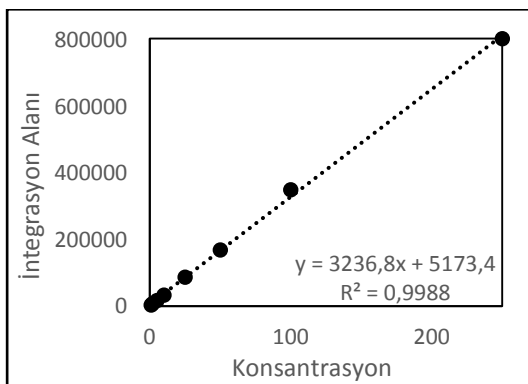
PCB ve OCP Bileşiği	Regresyon Faktörü (r^2) (1-2-5-10-25-50-100-250 $\mu\text{g L}^{-1}$)
Aldrin	0,9988
Dieldrin	0,9982
Endrin	0,9988
α - HCH	0,9978
β - HCH	0,9945
Δ - HCH	0,9986
Γ - HCH	0,9977
4,4'-DDD	0,9999
4,4'-DDE	0,9977
4,4'-DDT	0,9999
Heptachlor	0,9969
PCB 28	0,9973
PCB 52	0,9968
PCB 101	0,9978
PCB 118	0,9983
PCB 138	0,9991
PCB 153	0,9994
PCB 180	0,9993



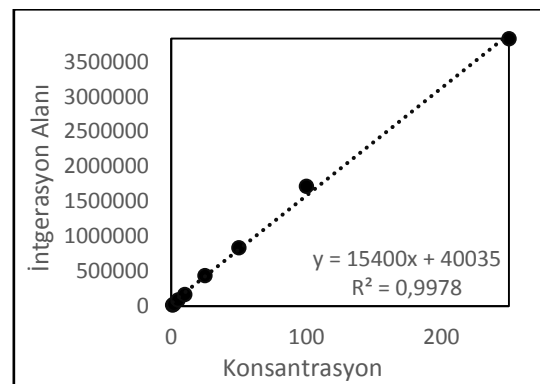
Şekil 6.60. Aldrin kalibrasyon eğrisi

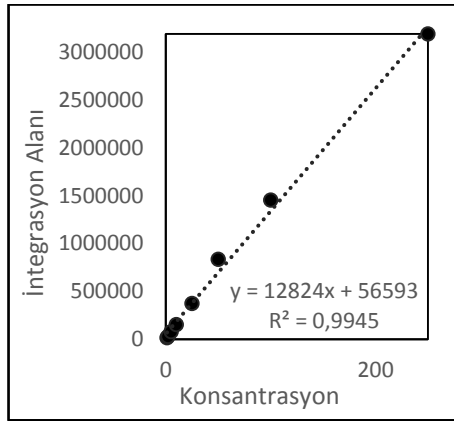
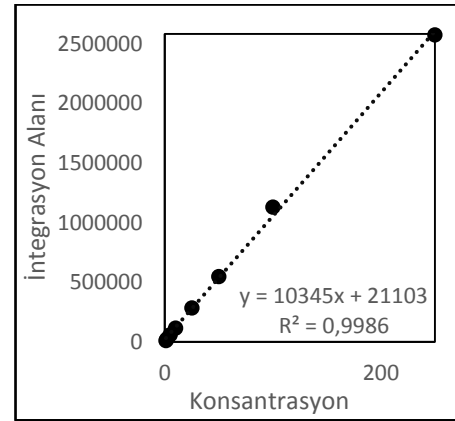
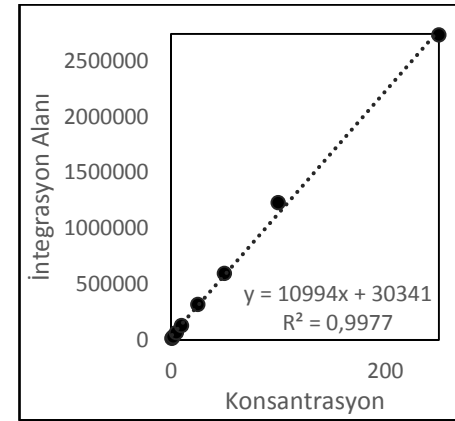
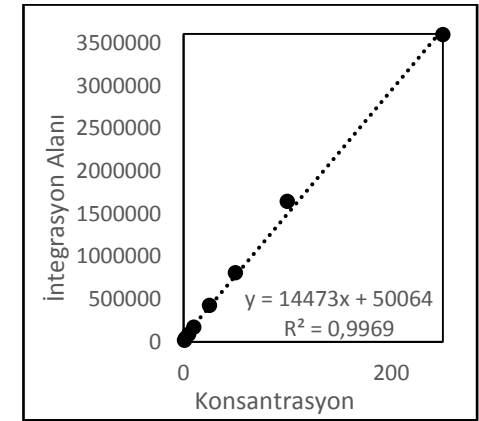


Şekil 6.61. Dieldrin kalibrasyon eğrisi

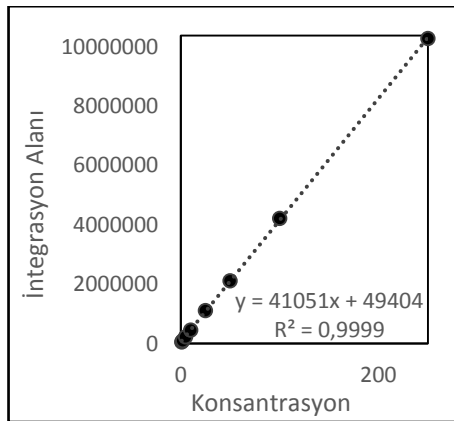


Şekil 6.62. Endrin kalibrasyon eğrisi

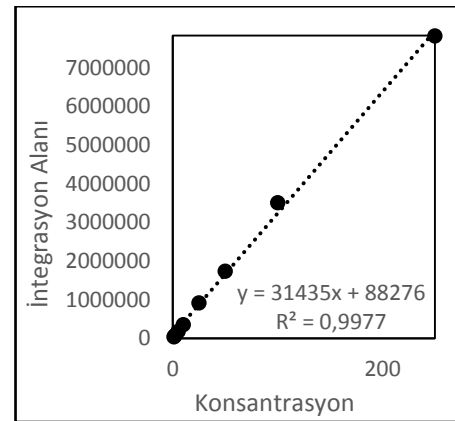
Şekil 6.63. α - HCH kalibrasyon eğrisi

Şekil 6.64. β - HCH kalibrasyon eğrisiŞekil 6.65. Δ - HCH kalibrasyon eğrisiŞekil 6.66. Γ - HCH kalibrasyon eğrisi

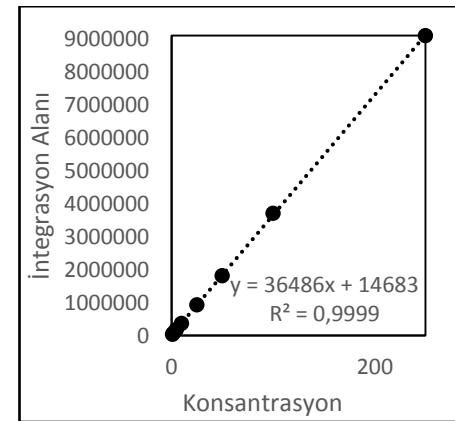
Şekil 6.67. Heptachlor kalibrasyon eğrisi



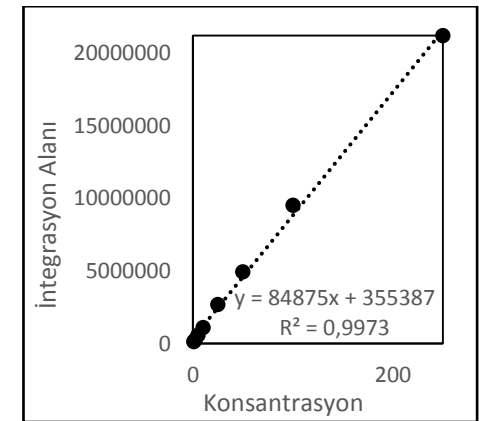
Şekil 6.68. 4,4'-DDD kalibrasyon eğrisi



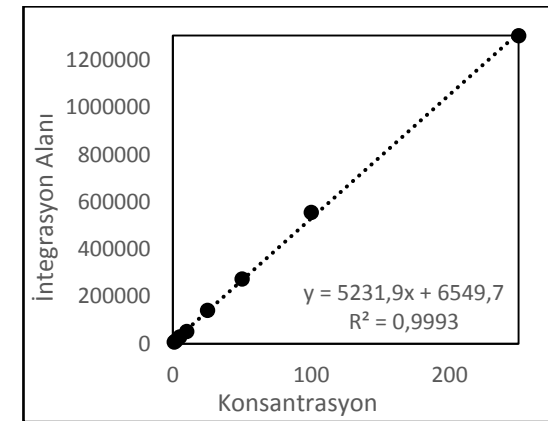
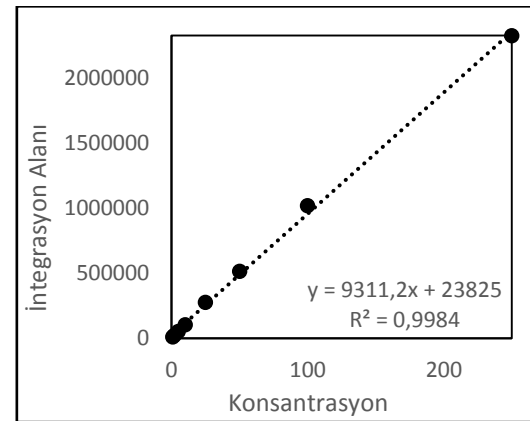
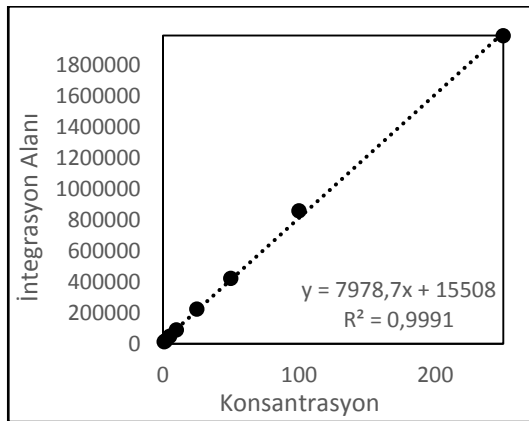
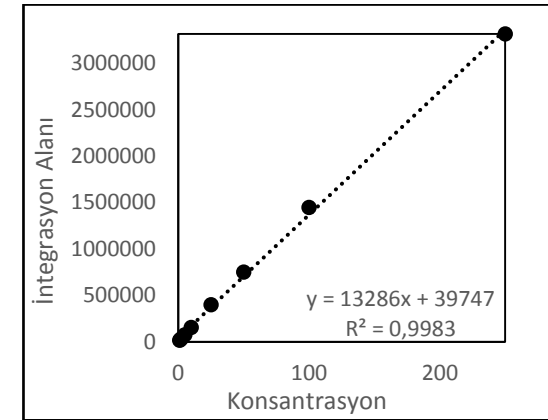
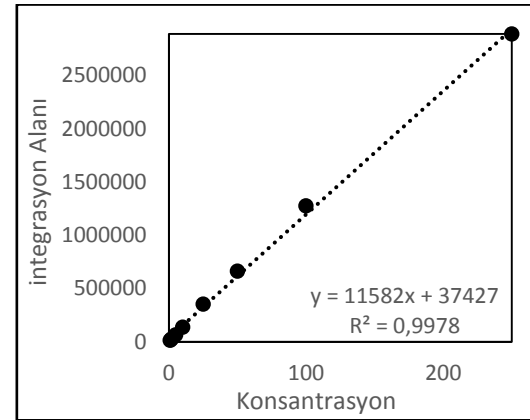
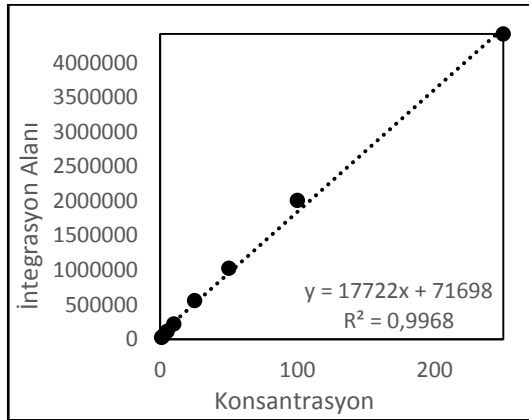
Şekil 6.69. 4,4'-DDE kalibrasyon eğrisi



Şekil 6.70. 4,4'-DDT kalibrasyon eğrisi



Şekil 6.71. PCB 28 kalibrasyon eğrisi



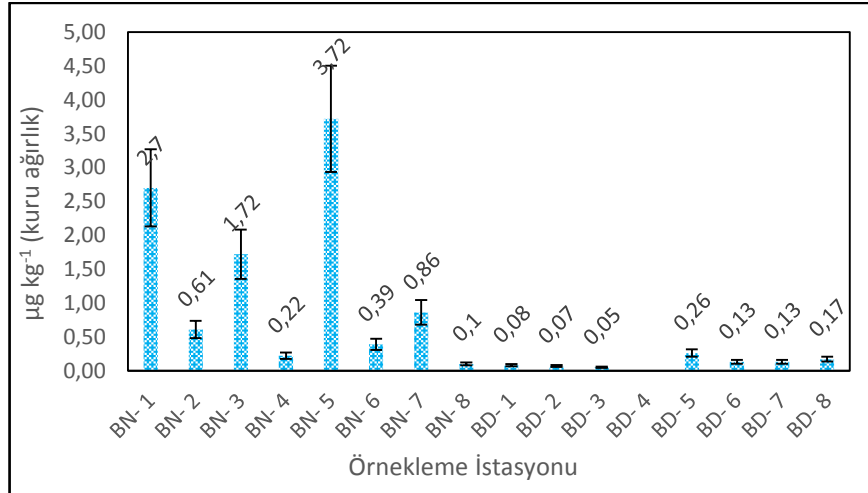
Tablo 6.14. PCB ve OCP analiz sonuçları ($\mu\text{g kg}^{-1}$ kuru ağırlık)

PCB ve OCP Bileşikleri	LOD	BN- 1	BN- 2	BN- 3	BN- 4	BN- 5	BN- 6	BN- 7	BN- 8	BD- 1	BD- 2	BD- 3	BD- 4	BD- 5	BD- 6	BD- 7	BD- 8	ERL ^a	ERM ^a
Aldrin	0,05	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	VY	VY
Dieldrin	0,05	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	0,02	8
Endrin	0,05	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	0,02	45
α - HCH	0,05	2,70	0,61	1,72	0,22	3,72	0,39	0,86	0,10	0,08	0,07	0,05	TE	0,26	0,13	0,13	0,17	VY	VY
β - HCH	0,05	0,42	0,37	0,82	0,54	0,62	0,46	0,63	0,38	0,32	0,53	0,29	0,30	0,54	0,46	0,53	0,54	VY	VY
Δ - HCH	0,05	0,21	0,55	0,65	1,76	0,39	0,37	7,60	0,13	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	VY	VY
Γ - HCH	0,05	0,36	0,35	0,43	0,35	0,46	0,16	1,34	0,07	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	0,05	VY	VY
4,4'-DDD	0,05	0,84	1,04	1,41	0,77	2,06	0,65	0,80	0,61	1,34	3,08	0,85	0,43	1,48	0,87	0,97	1,12	2	20
4,4'-DDE	0,05	0,78	2,14	0,62	0,47	3,58	TE	0,05	0,17	1,03	9,67	0,23	0,80	1,70	1,49	1,33	1,58	2	15
4,4'-DDT	0,05	3,86	5,82	7,47	10,03	15,24	1,82	2,63	4,60	1,94	1,97	TE	4,80	1,44	6,70	4,97	6,25	1	7
Heptachlor	0,05	0,06	0,05	TE	0,05	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	VY	VY
PCB 28	0,05	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	0,17	1,00	0,06	0,19	4,32	2,40	0,13	0,16	VY	VY
PCB 52	0,05	TE	TE	TE	TE	TE	0,36	0,30	TE	0,10	0,65	TE	0,11	2,54	1,35	0,10	0,15	VY	VY
PCB 101	0,05	0,09	0,11	0,17	TE	0,11	TE	TE	0,08	0,27	0,73	0,10	0,12	2,26	1,06	0,13	0,15	VY	VY
PCB 118	0,05	0,07	0,10	0,19	0,05	TE	TE	0,05	TE	0,21	0,81	0,10	0,12	2,27	1,13	0,12	0,14	VY	VY
PCB 138	0,05	0,10	0,18	0,27	TE	0,14	TE	0,11	TE	0,75	1,77	0,36	0,23	4,99	2,50	0,22	0,28	VY	VY
PCB 153	0,05	0,09	0,15	0,20	TE	0,14	0,09	0,10	TE	0,68	1,63	0,38	0,20	4,62	2,19	0,24	0,27	VY	VY
PCB 180	0,05	0,10	0,16	0,11	TE	0,20	0,13	0,08	TE	0,46	0,93	0,72	TE	2,73	1,33	TE	TE	VY	VY
Σ_7 PCB	-	0,45	0,70	0,95	0,05	0,58	0,59	0,64	0,08	2,64	7,51	1,72	0,98	23,73	11,96	0,93	1,15	22,00 ^b	180,0 ^b

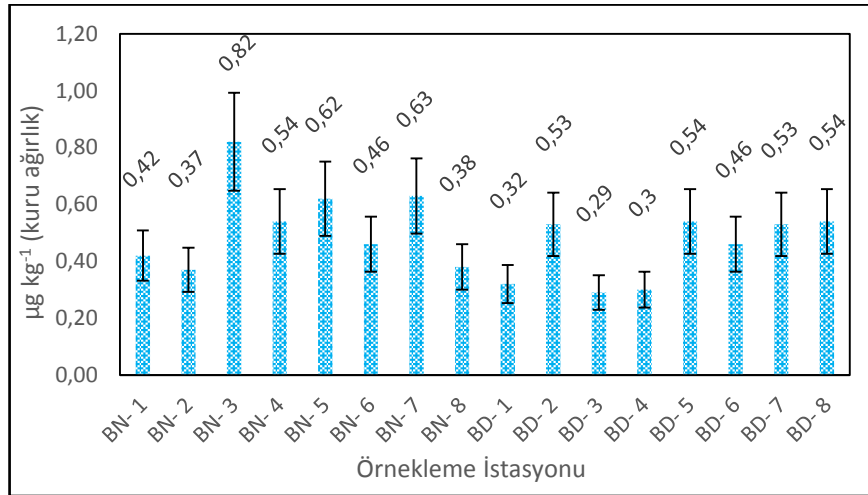
TE = Tespit Edilemedi veya Dedeksiyon Limiti Altında (< LOD), VY = Veri Yok

^a(Burton, 2002).

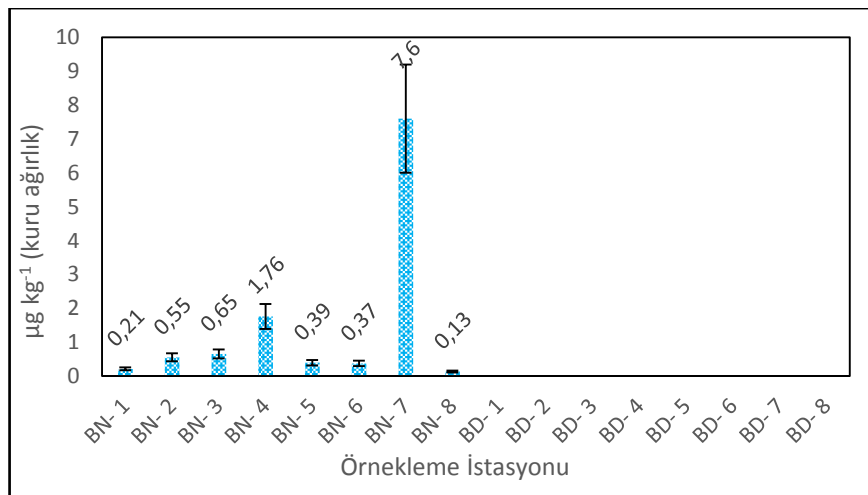
^b(Soumita ve ark., 2019)



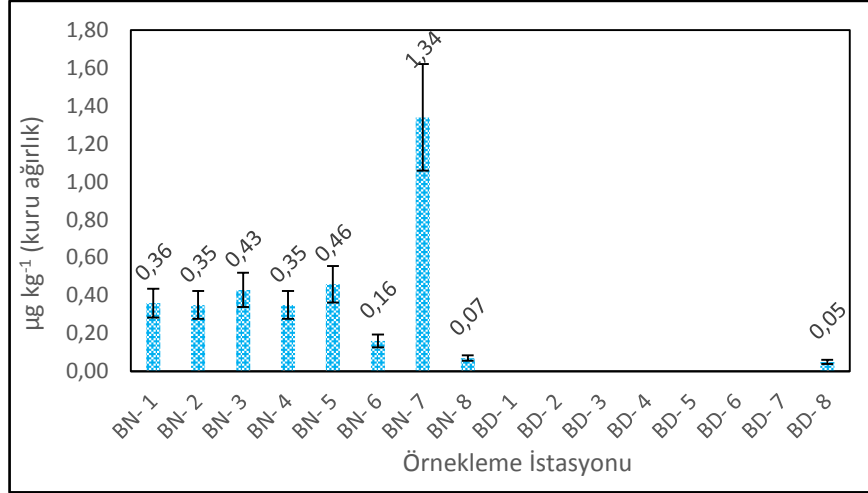
Şekil 6.78. α- HCH analiz sonuçları grafiği



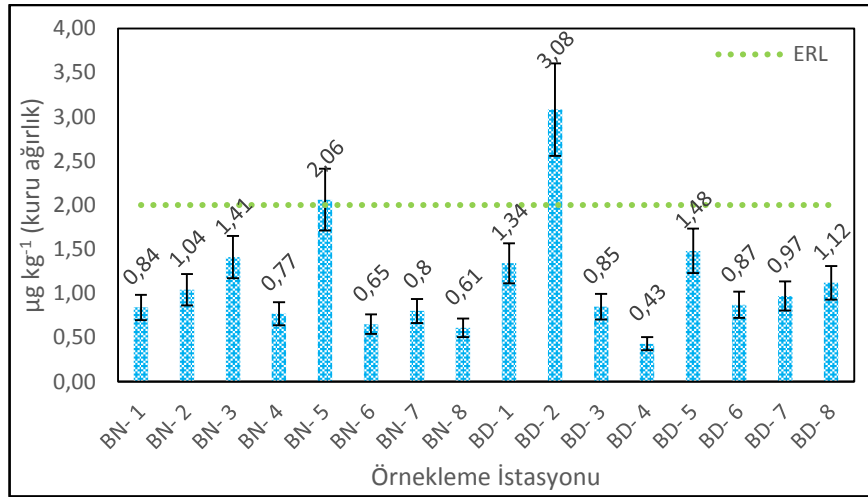
Şekil 6.79. β- HCH analiz sonuçları grafiği



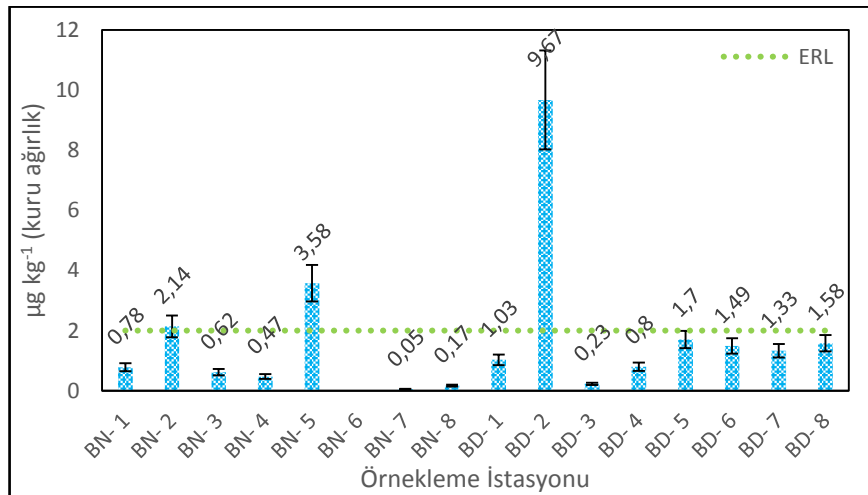
Şekil 6.80. Δ- HCH analiz sonuçları grafiği



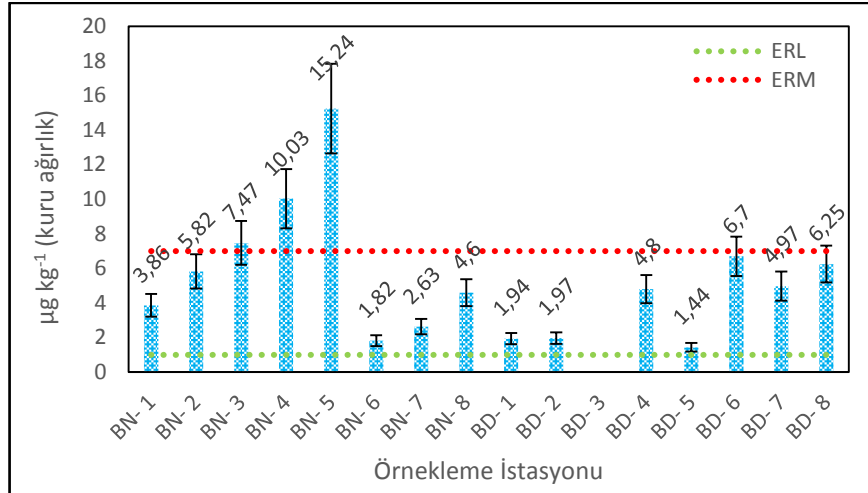
Şekil 6.81. Γ- HCH analiz sonuçları grafiği



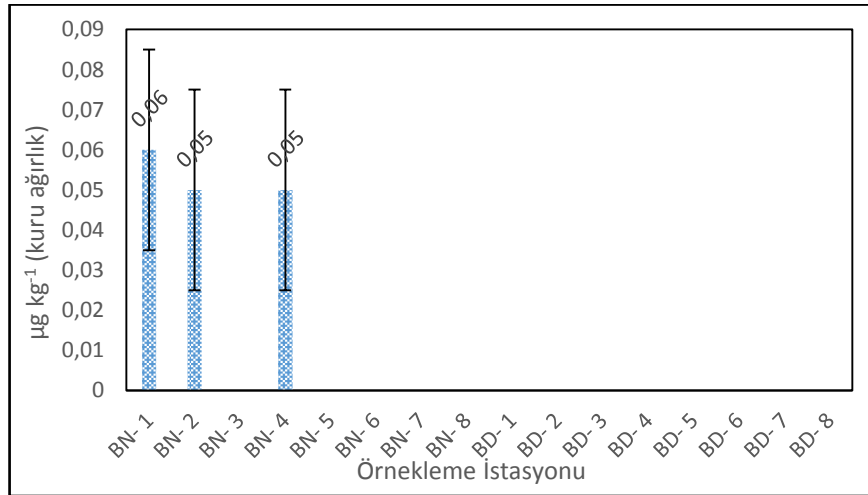
Şekil 6.82. 4,4'-DDD analiz sonuçları grafiği



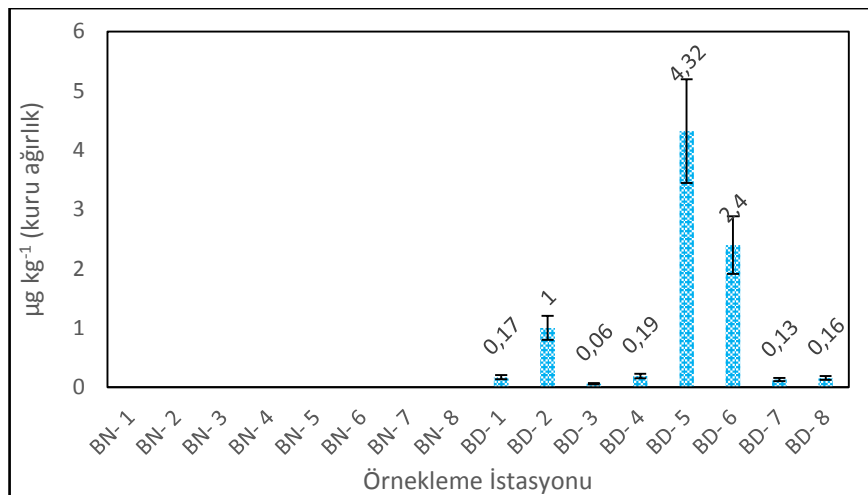
Şekil 6.83. 4,4'-DDE analiz sonuçları grafiği



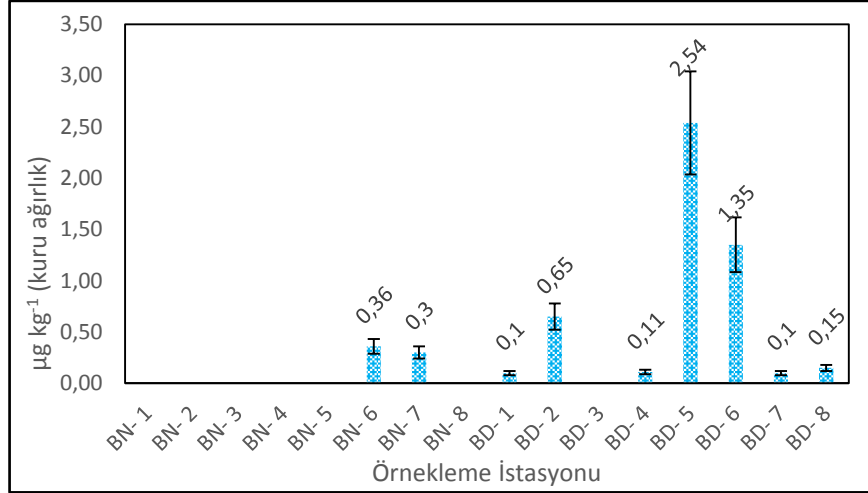
Şekil 6.84. 4,4'-DDT analiz sonuçları grafiği



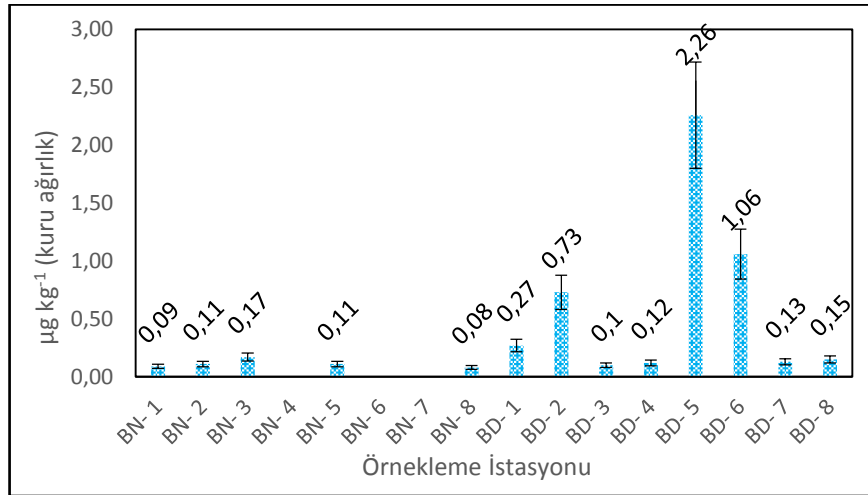
Şekil 6.85. Heptachlor analiz sonuçları grafiği



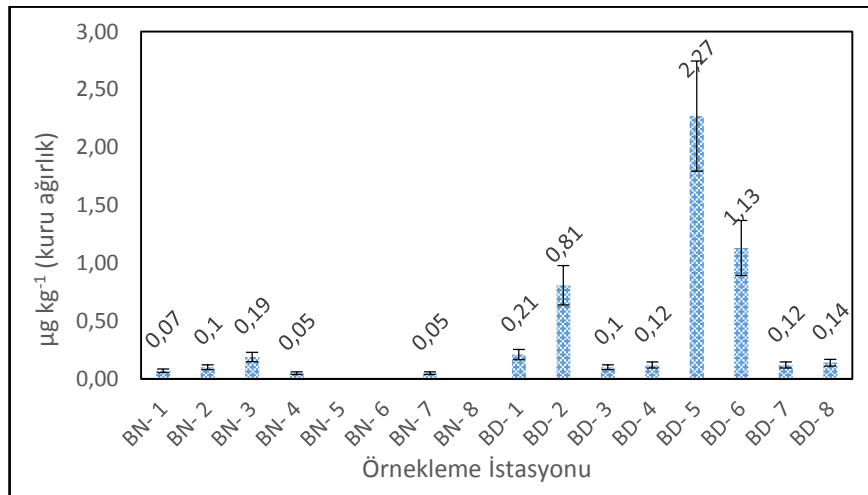
Şekil 6.86. PCB 28 analiz sonuçları grafiği



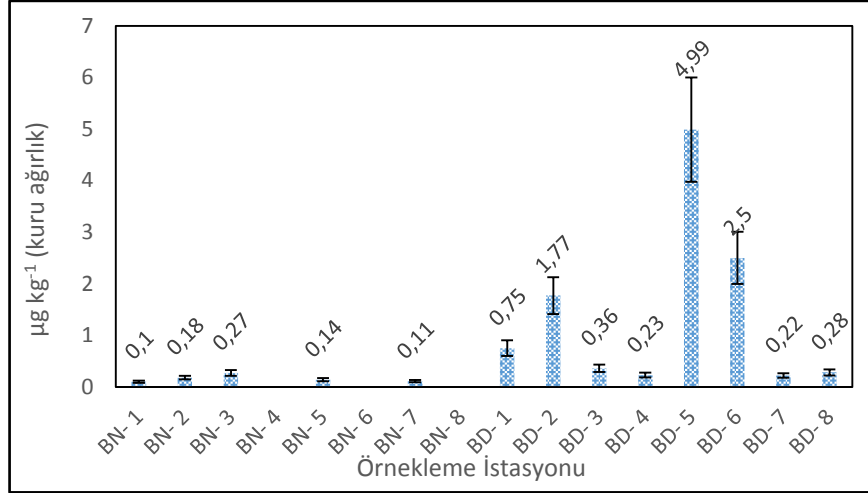
Şekil 6.87. PCB 52 analiz sonuçları grafiği



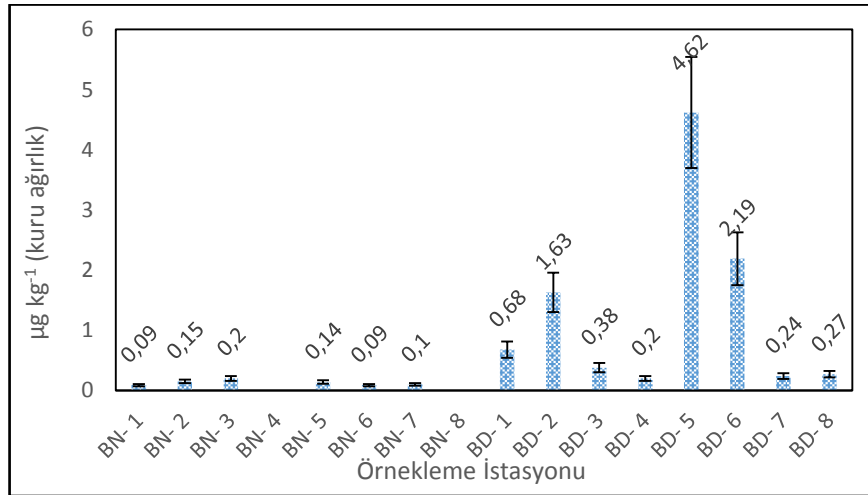
Şekil 6.88. PCB 101 analiz sonuçları grafiği



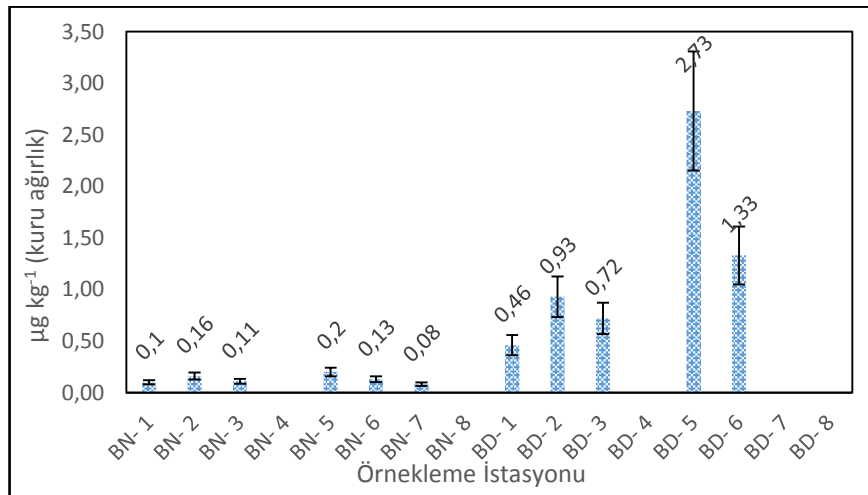
Şekil 6.89. PCB 118 analiz sonuçları grafiği



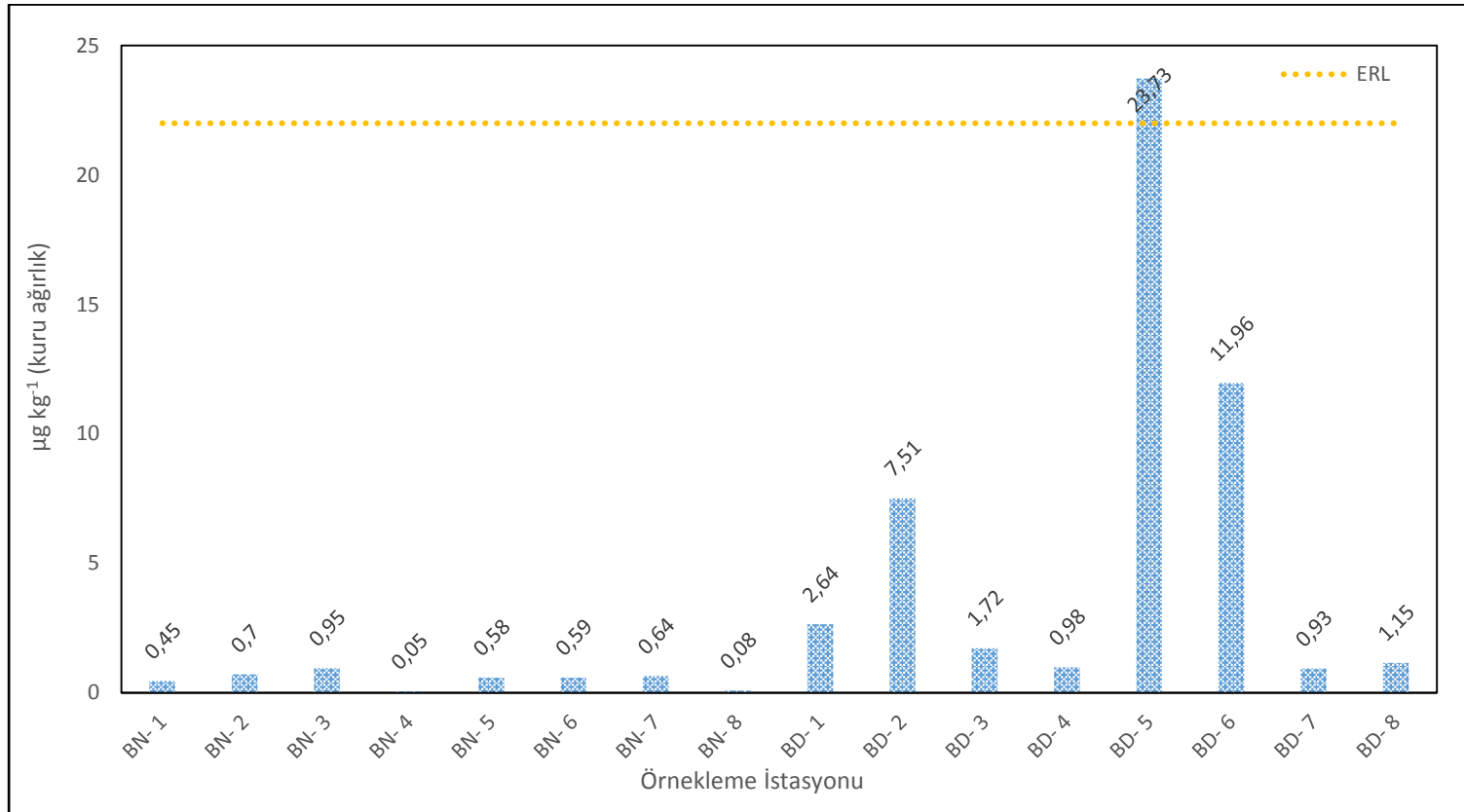
Şekil 6.90. PCB 138 analiz sonuçları grafiği



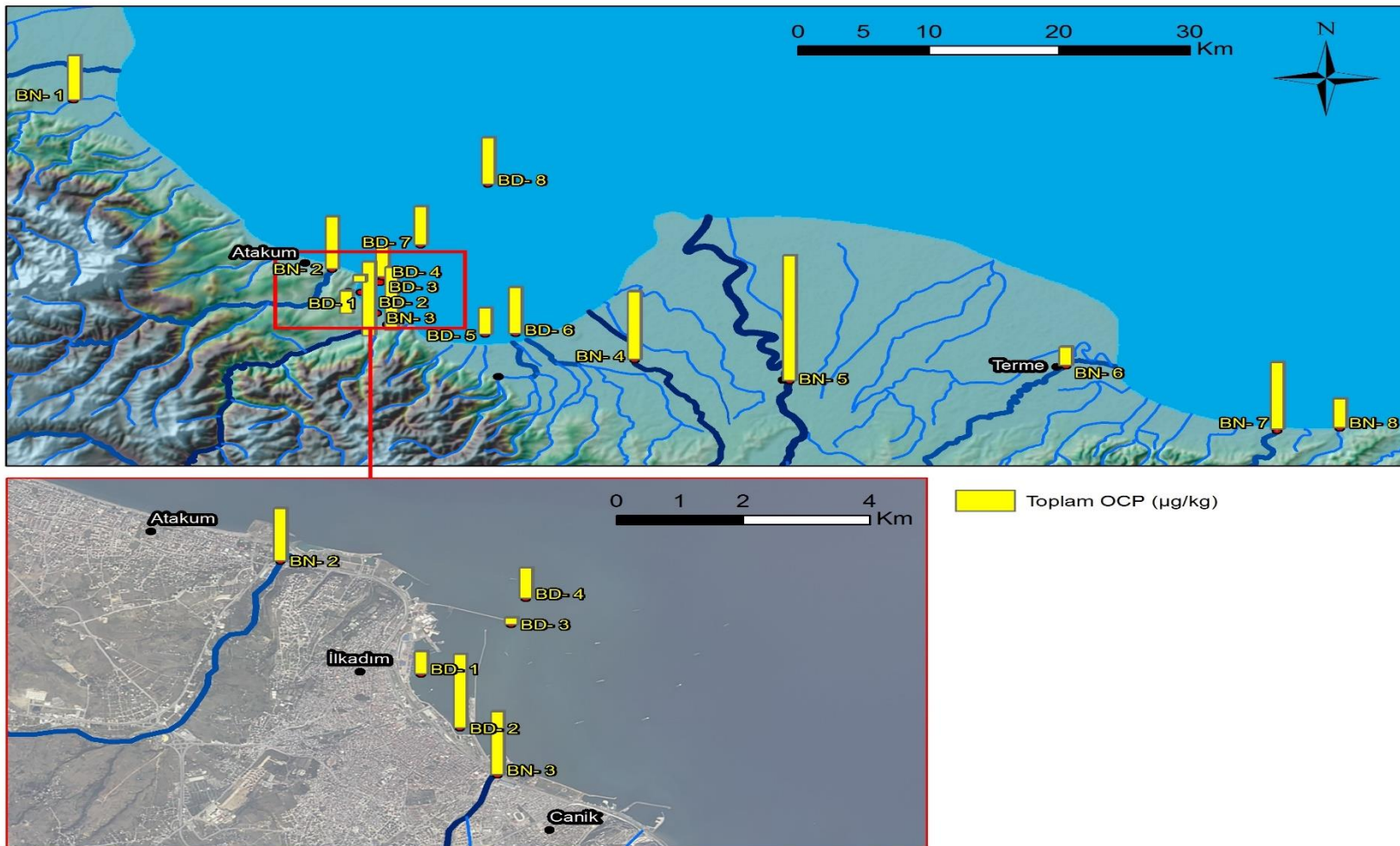
Şekil 6.91. PCB 153 analiz sonuçları grafiği



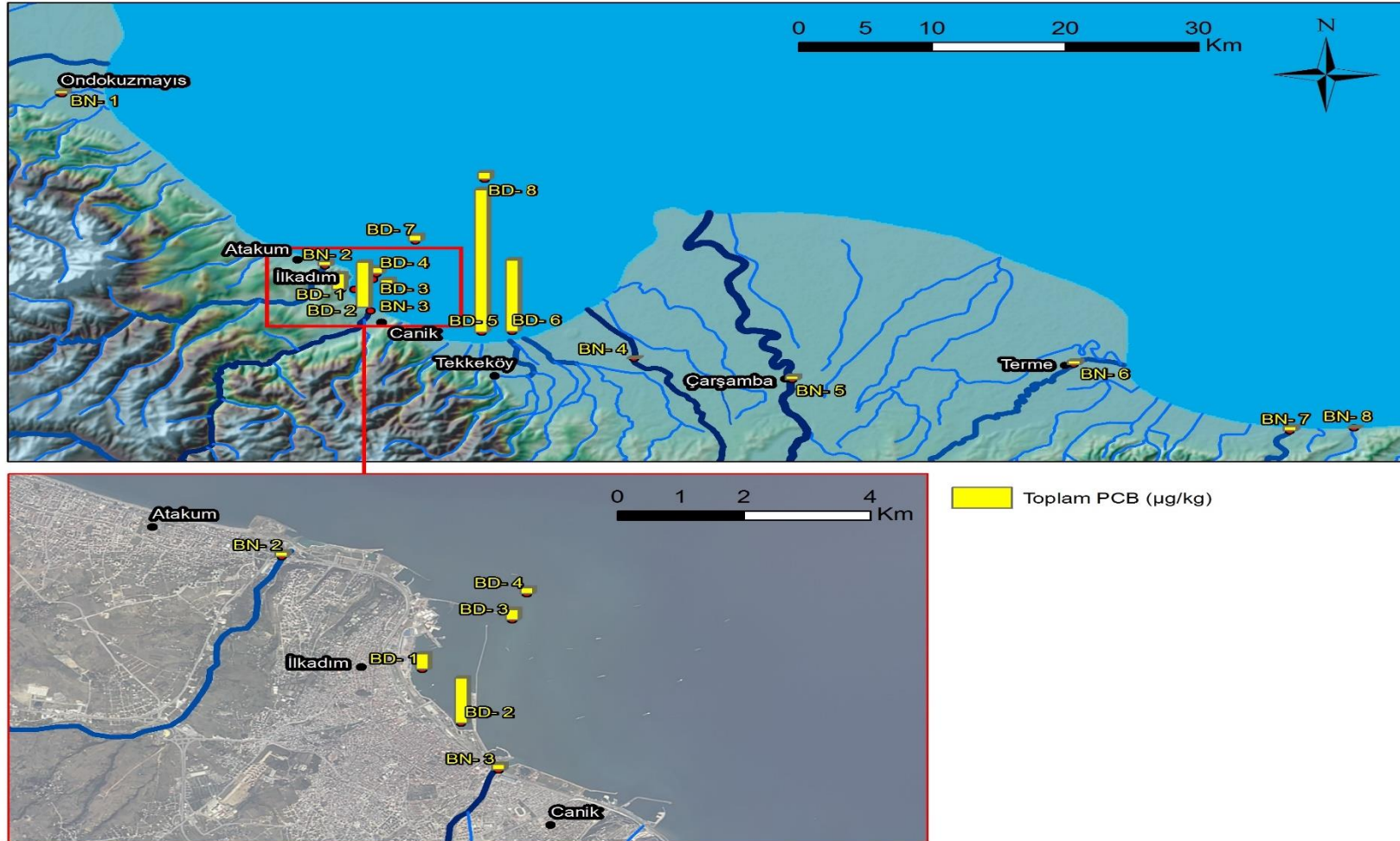
Şekil 6.92. PCB 180 analiz sonuçları grafiği



Şekil 6.93. Öncelikli Σ_7 PCB analiz sonuçları grafiği



Şekil 6.94. OCP analiz sonuçları için oluşturulan kirlilik haritası



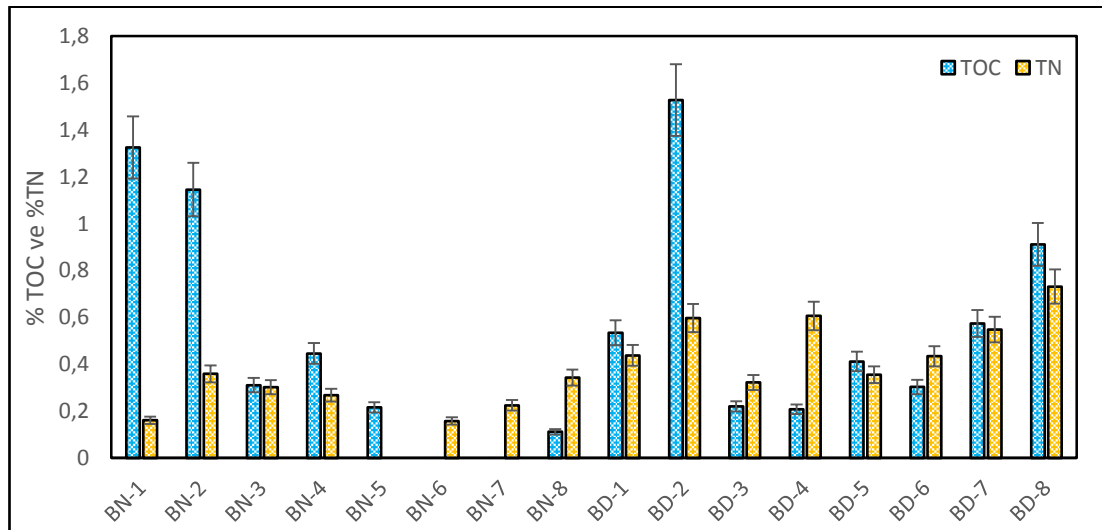
Şekil 6.95. PCB analiz sonuçları için oluşturulan kirlilik haritası

6.4. Toplam Organik Karbon (TOC) ve Toplam Azot (TN) Sonuçları

Çalışma alanından alınan sediman örneklerinde tespit edilen organik kirletici yükünün yorumlanabilmesi için yapılan, TOC analiz sonuçları Tablo 6.15. ve Şekil 6.96.'da verilmiştir.

Tablo 6.15. Sediman örnekleri TOC ve TN analiz sonuçları

Örnekleme İstasyonu	Ölçüm Limiti (LOD)	% TOC	% TN	TOC/TN
BN-1	0,01	1,325	0,161	8,230
BN-2	0,01	1,145	0,359	3,189
BN-3	0,01	0,311	0,302	1,030
BN-4	0,01	0,446	0,268	1,664
BN-5	0,01	0,216	<LOD	-
BN-6	0,01	<LOD	0,158	-
BN-7	0,01	<LOD	0,225	-
BN-8	0,01	0,112	0,343	0,327
BD-1	0,01	0,534	0,438	1,219
BD-2	0,01	1,527	0,597	2,558
BD-3	0,01	0,220	0,322	0,683
BD-4	0,01	0,208	0,606	0,343
BD-5	0,01	0,412	0,355	1,161
BD-6	0,01	0,303	0,434	0,698
BD-7	0,01	0,574	0,548	1,047
BD-8	0,01	0,911	0,731	1,246



Şekil 6.96. % TOC ve % TN analiz sonuçları grafiği

6.5. Sediman Örnekleri Karakteristik Özellikleri

Bu bölümde, örnekleme istasyonlarından alınan sediman örneklerine ait tane boyu ve nem gibi bazı fiziksel özellikler verilecektir. Sedimanı oluşturan bileşenlerin tane boyu kirletici birikiminin yorumlanması açısından önemli bir parametredir. Normal şartlar altında, daha küçük tane boyuna sahip sedimanlarda kirletici birikiminin daha hızlı bir şekilde gerçekleşmesi ve kirletici konsantrasyonlarının daha yüksek seviyelerde olması beklenir (Mitra ve ark., 2019). Tablo 6.16'da Sediman örneklerine ait nem ve tane boyu analiz sonuçları verilmiştir.

Tablo 6.16. Sediman örneklerinin karakteristik özellikleri

İstasyon Adı	Derinlik (m)	pH	Nem (%)	% Kil-Silt (<63µm)	% İnce Kum (63-200 µm)	% Kaba Kum (200-2000 µm)	% Granül-Çakıl (>2000 µm)
BN-1	1,5	8,1	30,8	82,4	12,5	5,1	0,0
BN-2	1	8,3	49,4	75,3	12,3	12,4	0,0
BN-3	1,5	7,6	28,5	78,2	9,3	12,5	0,0
BN-4	3	8,3	32,3	88,5	7,2	4,3	0,0
BN-5	3,5	8,2	54,1	71,2	18,4	10,4	0,0
BN-6	1,5	7,9	48,9	64,3	21,2	14,5	0,0
BN-7	1	8,6	23,9	58,5	23,6	17,9	0,0
BN-8	1	8,1	43,9	61,5	26,2	12,3	0,0
BD-1	10	7,9	45,5	91,3	5,2	3,5	0,0
BD-2	6	8,2	56,1	93,6	4,2	2,2	0,0
BD-3	12	8,2	34,4	91,8	5,4	2,8	0,0
BD-4	14	8,3	46,4	93,2	6,6	0,2	0,0
BD-5	11	8,1	47,2	68,3	30,0	1,7	0,0
BD-6	13	7,9	49,3	54,2	34,7	11,1	0,0
BD-7	42	7,8	51,0	97,2	2,1	0,7	0,0
BD-8	58	8,3	59,3	93,8	6,0	0,2	0,0

6.6. Analiz Sonuçlarının Literatürdeki Veriler ile Karşılaştırılması

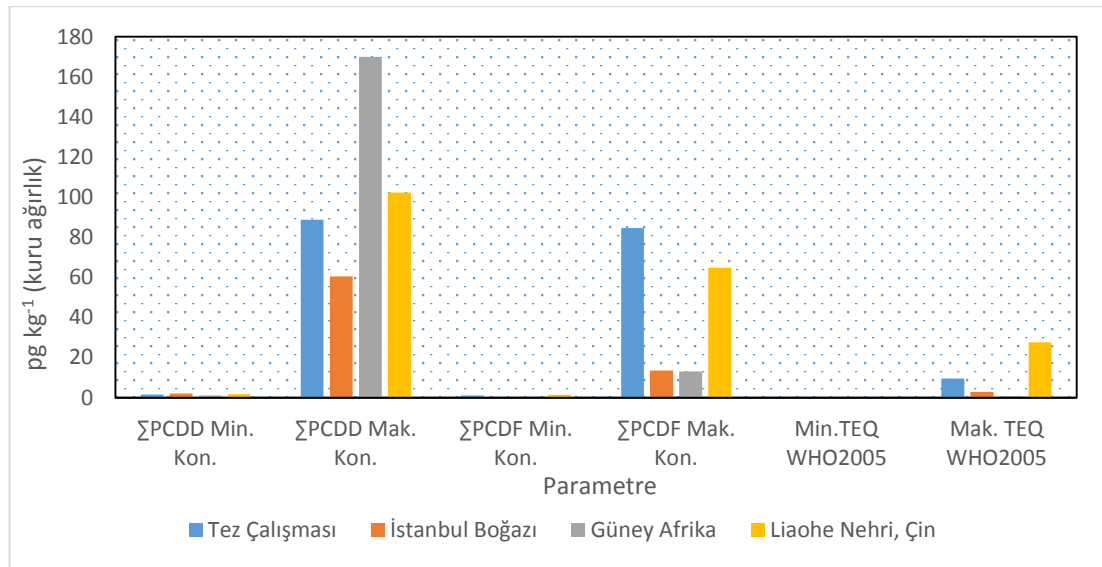
Bu bölümde, örnekleme alanından toplanan sedimanlarda analiz edilen ve öncelikli olarak belirlenen PCDD/F, PAH, PCB, OCP bileşiklerine ait konsantrasyonların literatürde yapılan diğer çalışmalar ile karşılaştırmaları tablo ve grafikler halinde verilecektir.

Literatürde sediman örneklerinde yapılan PCDD/F çalışmaları incelenerek hem kullanılan metot hem de elde edilen sonuçlar açısından tez çalışması ile uyumlu olan çalışmalar belirlenmiştir. Belirlenen çalışmalar sonucunda elde edilen veriler Σ PCDD, Σ PCDF ve Σ WHO-TEQ_{PCDD/F} açısından incelenerek Tablo 6.17. ve Şekil 6.97.'de verilmiştir.

Tablo 6.17. PCDD/F sonuçlarının literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırılması

Çalışma Alanı	Örnek Sayısı	Σ PCDD (pg g ⁻¹ ka)	Σ PCDF (pg g ⁻¹ ka)	Σ WHO-TEQ _{PCDD/F} (pg g ⁻¹ ka)
Tez Çalışması	16	1,61 – 88,71	1,05 – 84,60	0,12 – 9,48
İstanbul Boğazı ¹	8	2,04 – 60,50	0,08 – 13,5	0,01 – 2,85
Güney Afrika ²	7	0,99 – 170	0,41 – 13	0,08 – 0,79
Liaohe Nehri, Çin ³	15	1,75 – 102,32	1,44 – 64,76	0,24 – 27,49

¹(Okay, ve ark., 2009), ²(Nieuwoudt, ve ark., 2009), ³(Zhang, ve ark., 2010).



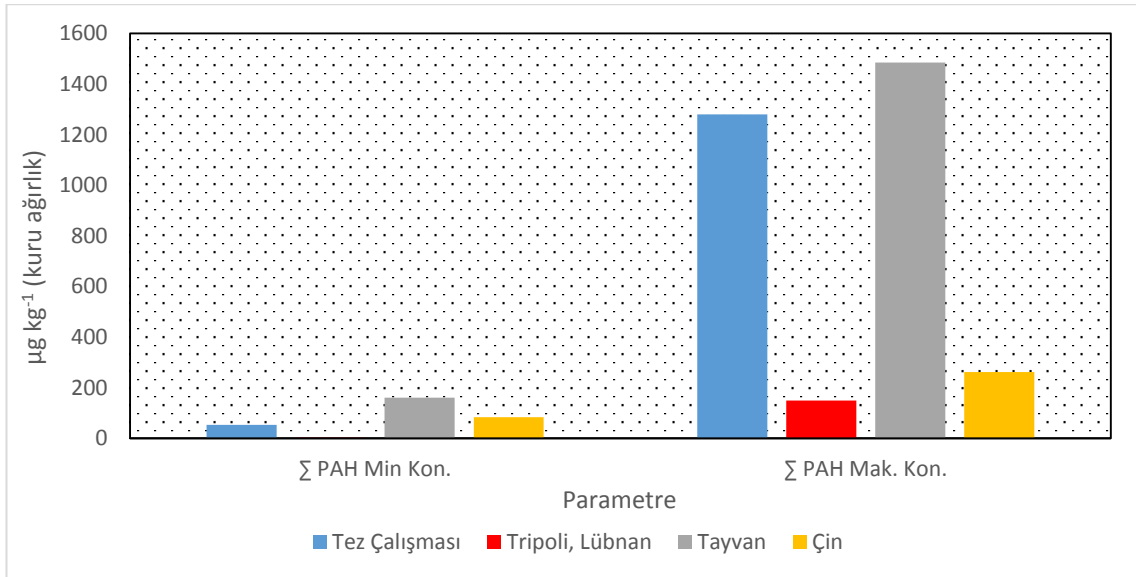
Şekil 6.97. PCDD/F analiz sonuçlarının literatürdeki diğer çalışmalar ile karşılaştırılması

Literatürde sediman örneklerinde yapılan PAH çalışmaları incelenerek hem kullanılan metot hem de elde edilen sonuçlar açısından tez çalışması ile uyumlu olan çalışmalar belirlenmiştir. Belirlenen çalışmalar sonucunda elde edilen veriler Σ PAH açısından incelenerek Tablo 6.18. ve Şekil 6.98.'de verilmiştir.

Tablo 6.18. PAH sonuçlarının literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırılması

Çalışma Alanı	Örnek Sayısı	Σ PAH ($\mu\text{g kg}^{-1}$ ka)
Tez Çalışması	16	53,33 – 1280
Tripoli, Lübnan ¹	11	2,58 – 149,32
Tayvan ²	5	160,3 – 1486
Çin ³	8	83,20 – 261,7

¹(Manneh, ve ark., 2016), ²(Tu, ve ark., 2018), ³(Gua, ve ark., 2017)



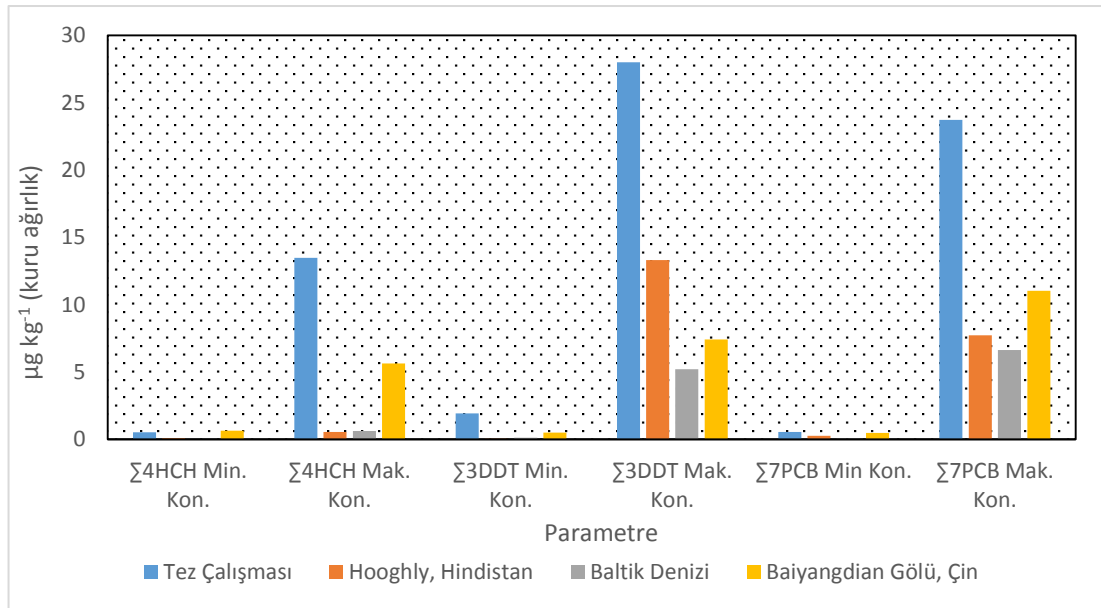
Şekil 6.98. PAH analiz sonuçlarının literatürdeki diğer çalışmalar ile karşılaştırılması

Literatürde sediman örneklerinde yapılan PCB ve OCP çalışmaları incelenerek hem kullanılan metot hem de elde edilen sonuçlar açısından tez çalışması ile uyumlu olan çalışmalar belirlenmiştir. Belirlenen çalışmalar sonucunda elde edilen veriler Σ PCB, Σ HCH, Σ DDT açısından incelenerek Tablo 6.19. ve Şekil 6.99.'de verilmiştir.

Tablo 6.19. PCB ve OCP sonuçlarının literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırılması

Çalışma Alanı	Analiz Sonuçları ($\mu\text{g kg}^{-1}$)			
	Tez Çalışması	Hooghly, Hindistan ¹	Baltık Denizi ²	Baiyangdian Gölü, Çin ³
Örnek Sayısı	16	11	6	15
α - HCH	0,05 – 3,72	0,03 – 0,17	0,0065 – 0,39	0,13 – 2,94
β - HCH	0,29 – 0,82	0,01 – 0,02	-	0,39 – 2,29
Δ - HCH	0,13 – 7,60	0,03 – 0,18	-	-
Γ - HCH	0,05 – 1,34	0,03 – 0,19	0,0025 – 0,24	0,13 – 0,42
4,4'-DDD	0,43 – 3,08	0,01 – 0,38	0,0630 – 2,10	0,26 – 5,11
4,4'-DDE	0,05 – 9,67	0,04 – 12,10	0,0450 – 2,50	0,00 – 0,77
4,4'-DDT	1,44 – 15,24	0,01 – 0,83	0,0120 – 0,62	0,24 – 1,54
PCB 28	0,06 – 4,32	0,05 – 1,73	0,0035 – 0,26	0,13 – 2,63
PCB 52	0,10 – 2,54	0,03 – 1,30	0,0004 – 0,63	0,00 – 1,15
PCB 101	0,08 – 2,26	0,04 – 1,24	0,0018 – 0,83	0,36 – 1,21
PCB 118	0,05 – 2,27	0,05 – 0,95	0,0020 – 1,10	0,00 – 2,95
PCB 138	0,10 – 4,99	0,04 – 0,95	0,0067 – 1,70	0,00 – 0,75
PCB 153	0,09 – 4,62	0,03 – 1,03	0,0130 – 1,50	0,00 – 1,03
PCB 180	0,08 – 2,73	0,02 – 0,52	0,0004 – 0,62	0,00 – 1,32
Σ 7PCB	0,05 – 23,73	0,28 – 7,72	0,01 – 6,2	0,49 – 11,04

¹(Mitra, ve ark., 2019), ²(Pikkarainen, 2007), ³(Dai, ve ark., 2011)



Şekil 6.99. PCB ve OCP analiz sonuçlarının literatürdeki diğer çalışmalar ile karşılaştırılması

BÖLÜM 7. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışma, Yeşilirmak Havzası'nın Karadeniz kıyısında yer alan bölümünde bulunan, 120 km²'lik bir alandan nehir, dere, çay gibi tatlı su ve denizden alınan toplam 16 adet sediman örneğinde ulusal ve uluslararası mevzuatlarda belirlenmiş olan öncelikli KOK (PCDD/F, PAH, PCB ve OCP) konsantrasyonlarının, literatürde bulunan sınır değerler ile karşılaştırılarak sucul yaşam açısından etkilerinin değerlendirilebilmesi amacı ile yapılmıştır.

Literatürde sediman örnekleri üzerinde yapılan PCDD/F analizleri incelendiğinde, geri kazanım oranının genel olarak %30 - %70 aralığında olduğu görülmektedir. Bu çalışma için, sediman örneklerinde GC-HRMS sistemi kullanılarak yapılan PCDD/F analizleri gerek geri kazanım gerek validasyon parametreleri bakımından literatürdeki çalışmalar ile örtüşmektedir.

Tespit edilen PCDD/F konsantrasyonları klor içeriği bazında değerlendirildiğinde, 7 ve 8 klorlu bileşiklerin 4, 5 ve 6 klorlu bileşiklere ve toplam dioksin miktarının toplam furan miktarına nispeten daha yüksek konsantrasyonlarda olduğu görülmektedir. Bu durum yüksek klorlu bileşiklerin daha yüksek Log_{Kow} değerine sahip olması ve dolayısıyla su kolonundan dip sedimanına geçişinin daha kolay olması ile açıklanabilir. Literatürde sediman örnekleri üzerinde yapılan çalışmalar ile karşılaştırma yapıldığında, elde edilen sonuçların hem klor içeriği hem dioksin/furan oranı bakımından örtüştüğü görülmektedir.

PCDD/F'ler endüstriyel üretim sonucu istenmeyen yan ürün olarak oluşan ve çevresel kirliliğe yol açan bileşiklerdir. Her ne kadar bu bileşikler endüstriyel üretim esnasında üretim proseslerinin herhangi birinde kullanılsa dahi, endüstriyel üretimde kullanılan PCB ve PCP (Pentachlorophenol) bileşikleri termal prosesler sonucu PCDD/F bileşiklerine dönüşebilir (Schramm ve ark., 1997). Örnekleme alanında tespit

edilen PCDD/F kaynaklarının, özellikle karışık sanayinin bulunduğu organize sanayi bölgesi emisyonları sonucu oluştuğu düşünülmektedir.

Sediman örneklerinde tespit edilen PCDD/F konsantrasyonları literatürde yapılan diğer çalışmalar ile karşılaştırıldığında, Okay ve ark. (2009), Nieuwoudt ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışmalardan daha yüksek, Zhang ve ark. (2010) tarafından yapılan çalışmadan daha düşük konsantrasyonlar tespit edilmiştir.

Yapılan laboratuvar çalışmaları sonucu, tespit edilen PCDD/F konsantrasyonları ile her bileşiğin toksik eşdeğer katsayısı olan I-TEF değerleri kullanılarak yapılan toksik eşdeğerlik hesaplamaları sonucu sediman örneklerinin PCDD/F bileşikleri açısından toksik eşdeğerliği $0,20-9,78 \text{ pgTEQ g}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Sediman örneklerinde tespit edilen PCDD/F konsantrasyonları 17 öncelikli konjener bazında değerlendirildiğinde neredeyse örnekleme noktalarının tamamında düşük konsantrasyonlarda dahi olsa PCDD/F bileşikleri tespit edilmiştir. Tespit edilen konsantrasyonlar içerisinde diğerlerine nispeten toksik eşdeğerlik katsayısı daha düşük olan bileşikler daha yüksek konsantrasyonlarda olduğu görülmüştür. Özellikle, 17 öncelikli konjener konsantrasyonunun büyük bir çoğunluğunun, endüstriyel faaliyetler sonucu emisyonların alıcı ortama verildiği orta nokta olarak düşünebileceğimiz BD-2 kodlu istasyonda en yüksek değerlere ulaştığı göze çarpmaktadır. Tespit edilen PCDD/F konsantrasyonları nehir ve deniz istasyonları şeklinde karşılaştırmalı olarak değerlendirildiğinde, kirleticilerin birikimindeki asıl kaynağın tatlı su kaynakları ile taşınım değil, kıyı şeridinde bulunup, doğrudan kirletici emisyonu oluşturan endüstriyel faaliyetler olduğunu söylenebilir.

WHO tarafından 1998 yılında oluşturulan TEF değerleri kullanılarak, öncelikli kirletici olarak belirlenmiş 17 adet PCDD/F bileşiğinin, sediman örneklerindeki toplam toksik eşdeğerliği hesaplamaları yapılmış ve Kanada Çevre Bakanlığı'nın oluşturduğu sınır değerler ile karşılaştırılmıştır. Sediman örneklerinin toksik etkilerinin değerlendirilmesi sonucu 4 örnekleme noktasında (BN-3, BD-2, BD-5, BD-6) sediman kalitesinin bozulmaya başladığı seviye olan TEL (threshold effect

level) ($0,85 \text{ pgTEQ g}^{-1}$) değerinin üzerinde kaldığı görülmüştür. Örnekleme istasyonlarında tespit edilen PCDD/F konjenerleri toplam PCDD ve toplam PCDF bileşikleri açısından düşünülürse TEL değerinin üzerinde kalan istasyonlar ile örtüşmektedir. Bunun yanısıra örnekleme istasyonlarının hiç birinde muhtemel toksik etki seviyesi olan PEL (probable effect level) değerinin üzerinde bir TEQ değeri görülmemiştir.

Sediman örnekleri üzerinde yapılan PAH analizleri sonucu toplam PAH konsantrasyonu $53,33\text{--}1280,51 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ aralığında tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar nehir ve deniz istasyonları olarak ayrı ayrı değerlendirildiğinde, nehir istasyonları için en yüksek konsantrasyonun $594,49 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ile Engiz Çayı'nı temsil eden BN-1 kodlu istasyonda, deniz istasyonları için, $1280,51 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ile BD-2 kodlu istasyonda olduğu görülmüştür. Tespit edilen en yüksek bireysel PAH bileşiğinin söz konusu her iki istasyon için Pyrene bileşiği olduğu görülmektedir.

Yapılan PAH analizleri geri kazanım oranları incelendiğinde, bu oranının %40 - %85 aralığında, GC-MSMS sisteminde yapılan kalibrasyon çalışmalarında r^2 değerinin 9 farklı konsantrasyonda ($1\text{-}2\text{-}5\text{-}10\text{-}25\text{-}50\text{-}100\text{-}250\text{-}1000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) $0,9993\text{--}0,9999$ aralığında olduğu görülmüştür. Literatürde sediman örneklerinde yapılan PAH çalışmalarını incelendiğinde, elde edilen değerlerin tez çalışması ile örtüştüğü görülmektedir. Ayrıca, PAH analizleri için kullanılan ön işlem metodunun uygunluğunun tespiti amacı ile çalışılan IAEA-459 kodlu sediman SRM örneği sonuçları da 16 bireysel PAH bileşiği için güvenilir aralıkta tespit edilmiştir.

Sediman örneklerinde tespit edilen PAH bileşiği konsantrasyonları, örnekleme istasyonları ve bileşikleri oluşturan toplam halka yapısı bazında incelendiğinde, bazı istasyonlarda 2-3-4 halkalı bileşiklerin oranı daha yüksek iken, bazı istasyonlarda 5-6 halkalı bileşiklerin oranının daha yüksek olduğu görülmektedir. Isınma ve endüstriyel işlemler için fosil yakıt kullanımı, egzoz emisyonları, liman faaliyetleri gibi petrol türevi materyallerin kullanımı sonucu oluşan PAH bileşikleri 2-3-4 halkalı yapıya sahip olurken, diğer ısı işlemler sonucu oluşan PAH bileşikleri 4-5-6 halkalı yapıya sahiptir (Baumard ve ark., 1998). Örnekleme istasyonları çevresinde PAH

oluşturabilecek faaliyetler göz önünde bulundurulduğunda, literatürdeki bu bilgi, tespit edilen PAH bileşiklerinin kaynaklarını tanımlayıcı niteliktedir.

Sediman örneklerinde tespit edilen PAH konsantrasyonları literatürde yapılan diğer çalışmalar ile karşılaştırıldığında ise Manneh ve ark. (2016) ve Gua Li ve ark. (2017) tarafından yapılan çalışmalardan daha yüksek, Tu ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmadan daha düşük konsantrasyonlar tespit edilmiştir.

Tespit edilen 16 öncelikli PAH bileşiği konsantrasyonları ile her bileşiğe ait TEF değerleri kullanılarak hesaplanan PAH bileşikleri açısından TEQ değerleri 0,06-306,15 $\mu\text{gTEQ kg}^{-1}$ aralığında bulunmuştur.

Örnekleme istasyonlarından alınan sediman örnekleri üzerinde yapılan PAH analizi sonuçları analiz edilen 16 PAH bileşiği bazında değerlendirildiğinde, Acenaphthene bileşiği dışında diğer tüm bileşiklerin eser miktarda dahi olsa var olduğu görülmüştür. Tüm örnekleme istasyonları için, PAH oluşturabilecek faaliyetlerin yürütüldüğü bölgeden uzaklaştıkça toplam PAH bileşiği konsantrasyonlarının da azaldığı görülmektedir.

Örnekleme yapılan bölgede bulunan gübre üretimi, organize sanayi bölgesi, liman faaliyetleri ve kentsel atıksu arıtma tesisi deşarjı gibi KOK oluşturabilecek faaliyetler dikkate alındığında, bölgede PAH konsantrasyonlarının varlığı beklenen sonuçlardan birisidir.

Örnekleme yapılan 16 istasyon ve analiz edilen 16 bireysel ve toplam PAH bileşiği konsantrasyonları dikkate alındığında, tespit edilen tüm konsantrasyonların, sucul yaşam açısından düşük etki seviyesi (ERL) değerinin altında kaldığı gözlemlenmiştir.

Sediman örnekleri üzerinde yapılan OCP analizleri sonuçları incelendiğinde, 4,4'-DDT bileşiği ve türevlerinin yüksek konsantrasyonlardaki varlığı dikkat çekmektedir. Analiz edilen sediman örneklerinin neredeyse tamamında söz konusu bileşiklerin

konsantrasyonları ERL değerinin üzerinde, bazı istasyonlarda ise ERM değerinin üzerinde kaldığı görülmüştür.

Yapılan OCP analizlerinde geri kazanım oranları incelendiğinde, bu oranın %75 - %95, GC-MSMS sisteminde yapılan kalibrasyon çalışmalarında r^2 değerinin 8 farklı konsantrasyonda (1-2-5-10-25-50-100-250 $\mu\text{g L}^{-1}$) 0,9945–0,9999 aralığında olduğu görülmüştür. Literatürde sediman örneklerinde yapılan OCP çalışmaları incelendiğinde, elde edilen değerlerin tez çalışması ile örtüştüğü görülmektedir. Ayrıca, OCP analizleri için kullanılan ön işlem metodunun uygunluğunun tespiti amacı ile çalışılan IAEA–459 kodlu SRM örneği sonuçlarında OCP bileşikleri için güvenilir aralıkta tespit edildiği görülmüştür.

OCP bileşikleri arasında bulunan 4.4'-DDT bileşiği ve türevleri tarımda insektisit (böcek öldürücü) olarak kullanılıyordu. Fakat, bu bileşiklerin yüksek toksik etkileri nedeniyle 1980'li yıllarda üretimine ve kullanımına ulusal ve uluslararası yasal mevzuatlar ile yasaklama getirilmişti (Munoz-Arnanz ve Jimenez, 2011). Söz konusu bileşiklerin üretiminin ve kullanımının yasaklanmasına rağmen konsantrasyonlarının bazı örnekleme noktalarında ERL, bazılarında ise ERM değerinin üzerinde olması bu bileşiklerin uzun yarı ömüre sahip olması veya yasadışı kullanımının halen daha devam ettiği ile açıklanabilir. Özellikle 4.4'-DDT bileşiği konsantrasyonlarının örnekleme yapılan deniz istasyonlarına nispeten nehir istasyonlarında daha yüksek seviyelerde olması, bu bileşiklerin tarımsal faaliyetler sonucu yağış ve yüzeysel akış ile birlikte su kaynaklarına girişini ve düşük su çözünürlükleri nedeniyle sedimanlarda birikim yaptığını doğrulamaktadır.

Sediman örneklerinde tespit edilen OCP konsantrasyonları literatürde yapılan diğer çalışmalar ile karşılaştırıldığında, Mitra ve ark. (2019), Pikkarainen ve ark. (2007) ve Dai ve ark. (2011) tarafından yapılan çalışmaların tamamından daha yüksek konsantrasyonlar tespit edilmiştir.

Sediman örneklerinde tespit edilen 4.4'-DDT ve türevleri dışındaki diğer OCP bileşikleri konsantrasyonları değerlendirilecek olursa, Aldrin, Dieldrin ve Endrin

bileşikleri için değerler dedeksiyon limiti altında kaldığından konsantrasyon hesaplaması yapılamamıştır. HCH bileşikleri konsantrasyonları $0,05 - 7,60 \mu\text{g kg}^{-1}$ aralığında olduğu görülmüş, tıpkı diğer OCP bileşikleri gibi, özellikle örnekleme yapılan deniz istasyonlarına nispeten nehir istasyonlarında daha yüksek konsantrasyonlar tespit edilmiştir.

Sediman örnekleri üzerinde yapılan PCB analiz sonuçları, öncelikli kirletici olan toplam 7 adet PCB bileşiği bireysel olarak incelendiğinde, özellikle izabe ve elektroliz prosesleri ile elektrik sanayisi için katot üretimi yapan tesise yakın istasyonlarda daha yüksek konsantrasyonlar tespit edilmiştir. PCB'lerin elektrik sanayisinde yalıtkan malzeme olarak kullanıldığı düşünülürse, üretim yapılan tesise yakın örnekleme istasyonlarında daha yüksek konsantrasyonların elde edilmesi beklenen sonuçlardan birisidir. Öncelikli kirletici olarak belirlenen söz konusu 7 adet PCB bileşiğinin su kolonundan sedimanlardaki birikimini yorumlamaya yardımcı olan Log_{Kow} değerleri dikkate alındığında, analizi yapılan PCB bileşikleri arasında bu değerlerin yüksek olduğu bileşikler daha yüksek konsantrasyonda tespit edilmiştir.

Yapılan PCB analizlerinde geri kazanım oranları incelendiğinde, bu oranın %80 - %95 ve GC-MSMS sisteminde yapılan kalibrasyon çalışmalarında r^2 değerinin 8 farklı konsantrasyonda (1-2-5-10-25-50-100-250 $\mu\text{g L}^{-1}$) 0,9968–0,9994 aralığında olduğu görülmüştür. Literatürde sediman örneklerinde yapılan PCB çalışmaları incelendiğinde, elde edilen değerlerin tez çalışması ile örtüştüğü görülmektedir. Ayrıca, PCB analizleri için kullanılan ön işlem metodunun uygunluğunun tespiti amacı ile çalışılan IAEA–459 kodlu sediman SRM örneği sonuçlarının da PCB bileşikleri için güvenilir aralıkta tespit edildiği görülmüştür.

Sediman örneklerinde tespit edilen PCB konsantrasyonları literatürde yapılan diğer çalışmalar ile karşılaştırıldığında ise Mitra ve ark. (2019), Pikkarainen (2007) ve ark. Dai ve ark. (2011) tarafından yapılan çalışmaların tamamından daha yüksek konsantrasyonlar tespit edilmiştir.

Sediman örneklerinde analiz edilen öncelikli 7 adet PCB bileşiği toplam konsantrasyonları sınır değerler ile karşılaştırıldığında en yüksek konsantrasyonların, tıpkı bireysel PCB bileşiği değerlendirmesindeki örnekleme noktalarında olduğu görülmektedir. Örnekleme koordinatlarında tespit edilen toplam PCB konsantrasyonları yalnızca BD-5 kodlu istasyonda sucul hayat açısından düşük etki seviyesi olan ERL değerinin üzerinde kaldığı görülmüştür.

KOK bileşiklerinin hidrofobik özellikleri, dolayısıyla düşük su çözünürlükleri dikkate alındığında, söz konusu bileşikler organik katı maddeye karşı yüksek afiniteye sahiptir (Dahle ve ark., 2003). Bu özellikleri, organik kirleticilerin su ortamında sedimanda birikmelerine neden olur. TOC içeriği ve sedimandaki organik kirlilik yükleri arasında doğrusal bir ilişki vardır. Bu bakımdan, sediman örneklerinde tespit edilen KOK konsantrasyonları ve örneklerin % TOC oranı karşılaştırıldığında elde edilen analiz sonuçları daha anlamlı hale gelmektedir.

Sediman örneklerinde tespit edilen organik kirletici kaynaklarının yorumlanabilmesi için, TOC/TN oranı önemli bir yere sahiptir (Hu ve ark., 2009). Bu oran sayesinde mevcut kirliliğin, doğal veya antropojenik şartlar etkisi altında oluştuğunu yorumlayabilmek mümkündür. Fakat, bu çalışma için analiz edilen sediman örneklerinde hem TOC hem de TN sonuçlarının genel olarak çok düşük seviyelerde olması, bu konuda yapılacak olan yorumların güvenilirliğini olumsuz yönde etkileyeceğinden, TOC ve TN analiz sonuçları kullanılarak herhangi bir yorumlama yapılmamıştır.

Sediman örneklerinde tespit edilen kirletici konsantrasyonları, sedimanı oluşturan tane boyu ve literatürdeki bilgiler ile karşılaştırılarak değerlendirildiğinde, tane boyu daha küçük olan örneklerde kirletici birikiminin daha yüksek seviyelerde olması gerekirdi. Fakat, elde edilen sonuçlar bu açıdan değerlendirildiğinde kirletici konsantrasyonlarının sedimanda birikimini belirleyen faktörün tane boyu değil, örnekleme alanında doğal veya antropojenik şartlar etkisi altında oluşan KOK kirletici emisyonları olduğu görülmektedir.

Yeşilirmak Havzası'nın Samsun ili sınırları içerisinde yer alan bölümde, 8 tatlı su ve 8 deniz suyu örnekleme noktası olmak üzere toplam 16 örnekleme noktasında, sediman örnekleri üzerinde yapılan PCDD/F, PAH, PCB ve OCP analizleri sonucunda tespit edilen konsantrasyonlar her kirletici grubu için ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Doğal ve/veya antropojenik olaylar sonucu oluşan PCDD/F ve PAH bileşikleri toplam konsantrasyonlarının, karışık endüstriyel tesislerin bulunduğu organize sanayi ve liman faaliyetlerinin yürütüldüğü bölgeye yakın olan BD-2 kodlu istasyonda en yüksek konsantrasyonlarda olduğu, tarımda verimi arttırmak ve zararlılarla mücadele için kullanılan, OCP bileşikleri için genel olarak nehir örnekleme istasyonlarında daha yüksek konsantrasyonlar da olduğu ve hem endüstriyel üretim sonucunda oluşan hem de üretimi yapılarak endüstriyel proseslerde kullanılan PCB bileşiklerinin izabe ve elektroliz tesisi açıklarında bulunan BD-5 ve BD-6 kodlu örnekleme istasyonlarında en yüksek konsantrasyonlara olduğu görülmektedir. Özellikle, 4.4'-DDT bileşiğinin bazı tatlı su örnekleme noktalarında sucul yaşam açısından yüksek toksik etkilere sebep olabilecek ERM değerinin üzerinde olması söz konusu bileşik için önlem alınması gerektiğini göstermektedir. Analizler sonucu elde edilen konsantrasyonlar ile, analizler öncesi yapılan örnekleme noktası bazında kirlilik tahmini çalışmalarının büyük oranda birbiri ile örtüştüğü görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Adedigba, B. M., Semple, K. T., 2015. Persistent Organic Pollutants (POPs): Analytical Techniques, Environmental Fate and Biological Effects; Guangzhou, China, Elsevier.
- Aslan Kılavuz, S., 2010. Kocaeli'de Tüketilen Gıdalarda PCDD/F Konsantrasyonlarının Belirlenmesi ve Risk Değerlendirmesi. Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi
- ATSDR, 2005. Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons, U.S. Department of Health and Human Services.
- ATSDR, 2000. Toxicological Profile for Polychlorinated Biphenyls (PCBs), US Department of Health and Human Resources.
- B.Yunker M., W.Macdonald Ri, Vingarzan R., H.Mitchell R., Goyette D., Sylvestre S., 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33(4), 489-515.
- Baumard, P., Budzinski, H. & Garrigues, P., 1998. Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean sea from mussel and sediment records. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 47(1), 77-90.
- Bawden K., 2004. Inventory of Dioxin Emissions in Australia, Australia: Department of the Environment and Heritage.
- Berg M.V., Birnbaum L, Bosveld A. T., Brunström B, Cook P, Feeley M, Giesy J P, Hanberg A, Hasegawa R, Kennedy S W, Kubiak T, Larsen J C, Leeuwen F X van, Liem A K, Nolt C, Peterson R E, Poellinger L, Safe S, Schrenk D, Tillitt D, Tysklind M, Younes M, Waern F, Zachar T, 1998. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environmental Health Perspectives*, 106(12), 775-792.
- Brown, K. L., Tautfest, G. W., 2004. Faraday- Cup Monitors for High- Energy Electron Beams. *Review of Scientific Instruments*, 27(9).
- Buccini, J., 2003. The Development of a Global Treaty on Persistent Organic Pollutants (POPs), *Persistent Organic Pollutants*, Springer, 13-30.
- Burton, G. (2002). Sediment quality criteria in use around the world. *Limnology*, 3(2), 65-75.
- C.Grabowski R., G.Droppo I., Wharton G., 2011. Erodibility of cohesive sediment: The importance of sediment properties. *Earth-Science Reviews*, 105(3-4), 101-120.

- CCME, 2001. Canadian Council of Ministers of the Environment. Environment Canada Guidelines and Standards Division:
st-ts.ccme.ca/en/index.html?chems=175&chapters=all
Erişim Tarihi: 10.12.2018
- CSB, 2018. T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı.
<http://onceliklikimyasallar.csb.gov.tr/kalici-organik-kirleticiler-i-5173>
Erişim Tarihi: 29.07.2018
- Dabestani R., Ivanov I. N, 1999. A Compilation of Physical, Spectroscopic and Photophysical Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Photochemistry and Photobiology*, 70(1), 10-34.
- Dai G., Liu X., Liang G., Han X., Shi L., Cheng D., Gong W., 2011. Distribution of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in surface water and sediments from Baiyangdian Lake in North China, *Journal of Environmental Sciences*, 23(10), 1640-1649.
- Dahle, S. Savinov V.M., Matishov G.G., Evenset A., Naes K. 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bottom sediments of the Kara Sea shelf, Gulf of Ob and Yenisei Bay. *The Science of the Total Environment*, 306, 57-71.
- Dass C., 2006. *Fundamentals of Contemporary Mass Spectrometry*. John Wiley & Sons Inc.
- Dawson, P. H., 1976. *Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications*, Elsevier.
- EPA, 2010. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Factsheet, Environmental Protection Agency.
- EPA, 2003. Learn about Polychlorinated Biphenyls (PCBs).
- Erickson M. D., 2001. *Pcb Properties, Uses, Occurrence, and Regulatory History* New York, Environmental Measurements Laboratory, U.S. Department of Energy.
- Ettre, L. S., Sakodynskii, K. I., 1993. M. S. Tswett and the discovery of chromatography II: Completion of the development of chromatography (1903–1910). *Chromatographia*, 35(5-6), 329-338.
- Fiedler H., 2002. *Dioxins and Furans (PCDD/PCDF), Persistent Organic Pollutants*, Springer, 123-201.
- Gad, S. C., Gad, S. E., 2014. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). *Encyclopedia of Toxicology*, 1040-1042.
- Goerlitz DF., Law LM., 1971. Note on removal of sulfur interferences from sediment extracts for pesticide analysis, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 9-10.
- Gua Y-G., Li H-B., Lub H-B., 2017. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from the largest deep plateau lake in China: Occurrence, sources and biological risk. *Ecological Engineering*, 101, 179-184.
- Güngörmüş E., 2015. *Ambient Air Persistent Organic Pollutant Monitoring Backtrajectory Modelling and Health Risk Assessment*, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi.

- Gürsoy O., 2001. Poliklorlanmış Dibenzodioksin (PCDDs) ve Furan (PCDFs) Bileşikleri ve Bunların Süt ve Ürünlerindeki Önemi. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 7(2), 235-241.
- Hu J., Xiao X., Peng P., Huang W., Chen D., Y. Cai, 2013. Spatial distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzo-furans (PCDD/Fs) in dust, soil, sediment and health risk assessment from an intensive electronic waste recycling site in Southern China, *Environmental Sciences: Processes and Impacts*, 15(10), 1889-1896.
- Hu, L., Guo Z., Feng J., Yang Z., Yang M., 2009. Distributions and sources of bulk organic matter and aliphatic hydrocarbons in surface sediments of the Bohai Sea, China. *Marine Chemistry*, 113, 197-211.
- IARC, 2012. IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, IARC Monographs.
- Ian C. T. Nisbet, Peter K. L., 1992. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology Pharmacology*, 16(3), 290-300.
- IPCS, 2003. Concise International Chemical Assessment Document 55. Polychlorinated Biphenyls, Geneva Switzerland: World Health Organization.
- İstanbuluoğlu H., Tekbaş Ö. F., 2013. Kalıcı Organik Kirleticiler. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 163-174.
- Jennings K. R., Dolnikowski G. G, 1990. Mass analyzers. *Methods in Enzymology*.
- Kirhensteine I., İmamoğlu İ., Erdoğan S., 2015. Türkiye'de Kalıcı Organik Kirleticiler Tüzüğü'nün Uygulanmasının Düzenleyici Etki Analizi (DEA), Ankara: T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı.
- Liber Y., Mourier B., Marchand P., Bichon E., Perrodin Y., Bedell J-P., 2019. Past and recent state of sediment contamination by persistent organic pollutants (POPs) in the Rhône River: Overview of ecotoxicological implications. *Science of The Total Environment*, 646, 1037-1046.
- M.Hays Sean, L.Aylward Lesa, 2003. Dioxin risks in perspective: past, present, and future. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 37(2), 202-217.
- Manneh R., Ghanem C. A., Khalaf G., Najjar E., Khoury B. E., Iaaly A., Zakhem H. E., 2016. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Lebanese surficial sediments: A focus on the regions of Tripoli, Jounieh, Dora, and Tyre. *Marine Pollution Bulletin*, 110, 578-583.
- March R. E., 2010. Ion Trap Mass Spectrometers, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. ELSEVIER, 1165-1173.
- McKay G., 2002. Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: review. *Chemical Engineering Journal*, 86(3), 343-368.

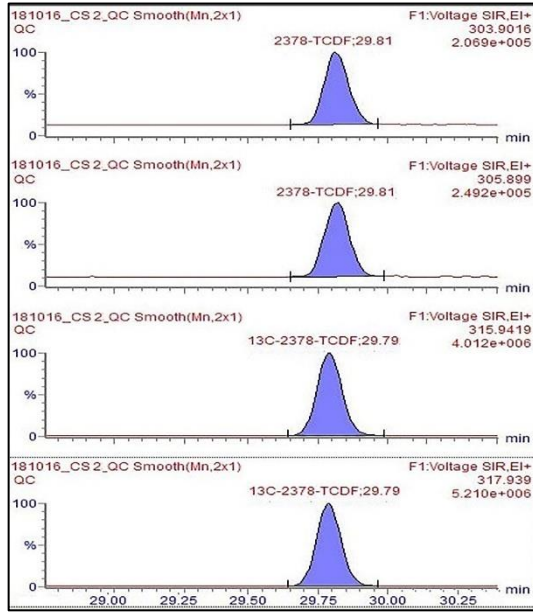
- MGM, 2018. TR83 İleri Meteorolojik Verileri.
www.mgm.gov.tr/veridegerlendirme/il-ve-ilceler-istatistik.aspx?k=H&m
Erişim Tarihi: 28 07 2018.
- Mitra S., Corsolini S., Pozo K., Audy O., Sarkar S. K., Biswas J. K., 2019. Characterization, source identification and risk associated with polyaromatic and chlorinated organic contaminants (PAHs, PCBs, PCBzs and OCPs) in the surface sediments of Hooghly estuary, India. *Chemosphere*, 221, 154-165.
- Mochida Y., Fukata H., Matsuno Y., Mori C., 2007. Reduction of dioxins and polychlorinated biphenyls (PCBs) in human body. *Fukuoka Igaku Zasshi*, 98(4), 106-115.
- Mrema EJ., Rubino FM., Brambilla G., Moretto A., Tsatsakis AM., Colosio C., 2013. Persistent organochlorinated pesticides and mechanisms of their toxicity.. *Toxicology*, 307, 74-88.
- Munoz-Arnanz, J., Jimenez, B., 2011. New DDT inputs after 30 years of prohibition in Spain. A case study in agricultural soils from south-western Spain. *Environmental Pollution*, 159, 3640-3646.
- N.McEwen C., G.McKay R., 2005. A Combination Atmospheric Pressure LC/MS: GC/MS Ion Source: Advantages of Dual AP-LC/MS: GC/MS Instrumentation. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 16(11), 1730-1738.
- Nieuwoudt C., Quinn L. P., Pieters R., Jordaan I., Visser M., Kylin H., Borgen A. R., Giesy J. P., Bouwman H., 2009. Dioxin-like chemicals in soil and sediment from residential and industrial areas in central South Africa. *Chemosphere*, 76, 774-783.
- Okay O.S., Karacık B., Serden B., B.Henkemann, Bernhöft S., Schramm K.-W., 2009. PCB and PCDD/F in sediment and mussels of the Istanbul strait (Turkey). *Chemosphere*, 76, 159-166.
- Ottenstein, D.M, 1984. The chromatographic support and column, *Journal of Chromatography*, ELSEVIER, pp. 23-55.
- Pan W., Zhang D., Han Z., Zhan J., Liu C., 2013. New Insight into the Formation Mechanism of PCDD/Fs from 2-Chlorophenol Precursor. *Environmental Science Technology*, 47(15), 8489-8498.
- Pereira M. S., 2004. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD), dibenzofurans (PCDF) and polychlorinated biphenyls (PCB): main sources, environmental behaviour and risk to man and biota. *Quimica Nova*, 27(6), 934-943.
- Pikkarainen A-L., 2007. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in Baltic Sea sediments and bivalves. *Chemosphere*, 68, 17-24.
- Poole, C. F., Klee M. S, 2012. Detectors In Gas Chromatography.
- Porpora M. G., Resta S., Fuggetta E., 2016. Organochlorine pesticides exposure & preterm birth. *Indian Journal of Medical Research*, 143(6), 685-687.

- Rahman Md. M., El- Aty A.M., Choi J- H., Shin H- C., Shin S. C., Shim J- H., 2015. Basic Overview on Gas Chromatography Columns. Analytical Separation Science. Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Rose M. D., 2013. Environmental contaminants: Dioxins, furans and dioxin-like PCBs.. Encyclopedia of Food Safety, 2, 315-322.
- Ryu J-Y., A.Mulholland J., Takeuchi M., Kim D-H., Hatanaka T., 2005. CuCl₂-catalyzed PCDD/F formation and congener patterns from phenols. Chemosphere, 61(9), 1312-1326.
- Sakan S., Ostojic B., Dordevic D., 2017. Persistent organic pollutants (POPs) in sediments from river and artificial lakes in Serbia. Journal of Geochemical Exploration, Issue 180, 91-100.
- Santodonato J. Howard, P. Basu D., 1981. Health and ecological assessment of polynuclear aromatic hydrocarbons.. Journal Environmental Pathology and Toxicology, 5(1), 1-364.
- Santos I. F., L.C. Ferreira Sérgio, Domínguez C., M.Bayona J., 2018. Analytical strategies for determining the sources and ecotoxicological risk of PAHs in river sediment. Microchemical Journal, 137, 90-97.
- Schechter A., Furst P., Furst C., Papke O., Ball M., Ryan J. J., Seng Y. K., 1994. Chlorinated dioxins and dibenzofurans in human tissue from general populations: A selective review. Environmental Health Perspective, 102, 159-171.
- Schechter A. J., Colacino J. A., L.S. Birnbaum, 2011. Dioxins Health Effects. Encyclopedia of Environmental Health, 93-101.
- Schramm K-W., Winkler R., Casper P., Kettrup A., 1997. PCDD/F In Recent and Historical Sediment Layers of Lake Stechlin, Germany. Pergamon, 31(6), 1525-1531.
- Shen L., Wania F., 2005. Compilation, Evaluation, and Selection of Physical–Chemical Property Data for Organochlorine Pesticides. Journal Chemical Engineering Data, 50(3), 742-768.
- Siegmann, K., 2000. Formation mechanism for polycyclic aromatic hydrocarbons in methane flames. The Journal of Chemical Physics, 112(2), 698-709.
- Soumita M., Simonetta C., Karla P., Ondrej A., Kumar S., S., Jayanta K. B., 2019. Characterization, source identification and risk associated with polyaromatic and chlorinated organic contaminants (PAHs, PCBs, PCBzs and OCPs) in the surface sediments of Hooghly estuary, India. Chemosphere, 221, 154-165.
- Sparkman O. D., Penton Z. E., Kitson F. G., 2011. Mass Spectrometry Instrumentation. In Gas Chromatography and Mass Spectrometry: A Practical Guide.
- Srogi K., 2008. Levels and congener distributions of PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs in environmental and human samples: a review. Environmental Chemistry Letters. Springer, 1-28.
- Standing, K.G., Ens W., 2010. Time of Flight Mass Spectrometers of Spectroscopy and Spectrometry. Elsevier, 2851-2856.

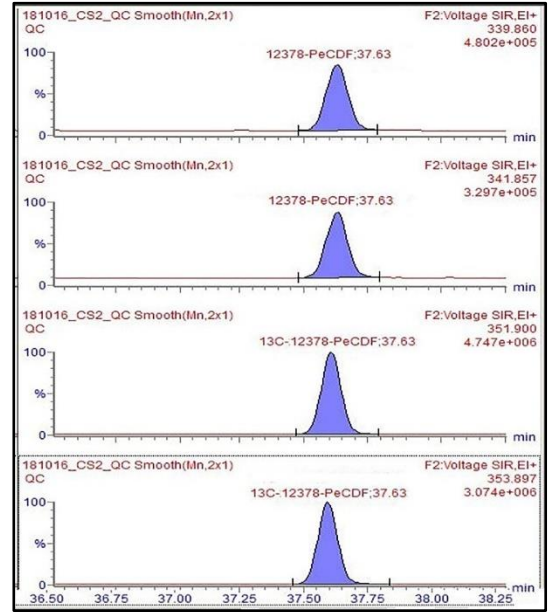
- Thompson, J. M., 2017. Mass Spectrometry, Pan Stanford Publishing.
- TÜBİTAK MAM, 2010. T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı Havza Koruma Eylem Planlarının Hazırlanması, Yeşilirmak Havzası, Gebze Kocaeli.
- TÜİK, 2008. Tarım ve Hayvancılık İstatistikleri, Türkiye İstatistik Kurumu.
- TÜİK, 2018. www.biruni.tuik.gov.tr/bolgeselistatistik/anaSayfa.do
Erişim Tarihi: 28.07.2018
- Tu Y.T., Ou J.H., Tsang D.C.W., Dong C.D., Chen C.W., Kao C.M., 2018. Source identification and ecological impact evaluation of PAHs in urban river sediments: A case study in Taiwan. *Chemosphere*, 194, 666-674.
- Zhang H., Zhao X., Ni Y., Lu X., Chen J., Su F., Zhao L., Zhang N., Zhang X., 2010. PCDD/Fs and PCBs in sediments of the Liaohe River, China: Levels, distribution, and possible sources. *Chemosphere*, 79, 754-762.
- Zhang M., Buekens A., 2016. De novo synthesis of dioxins: a review. *International Journal and Pollution*, 60(1/2/3/4), 63-110.
- Zhonghua, Z., Yu, J., Qianyu, L., Yongjiu, C., Hongbin, Y., Lu, Z., Jin, Z., 2017. Spatial correlation analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides (OCPs) in sediments between Taihu Lake and its tributary rivers. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 142, 117-128.
- Wei, W., Junhong, B., Guangliang, Z., Jia, J., Xin, W., Xinhui, L., Baoshan, C. 2019. Occurrence, sources and ecotoxicological risks of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediment cores from urban, rural and reclamation-affected rivers of the Pearl River Delta, China. *Chemosphere*, 359-367.

EKLER

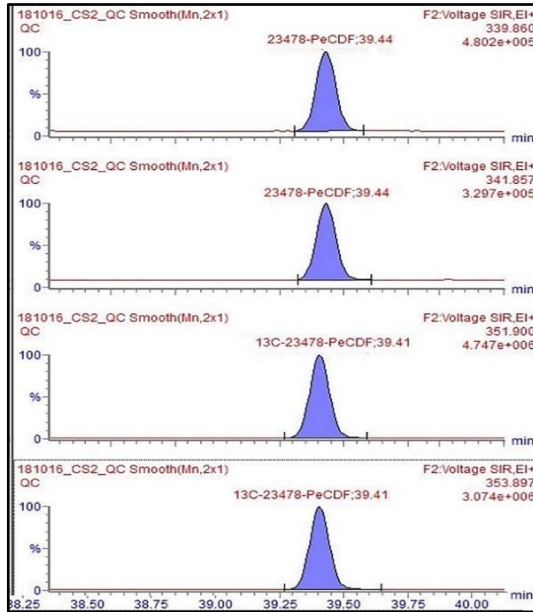
EK A: 17 adet PCDD/F bileşiği için EN-1948CS2 kromatogramları



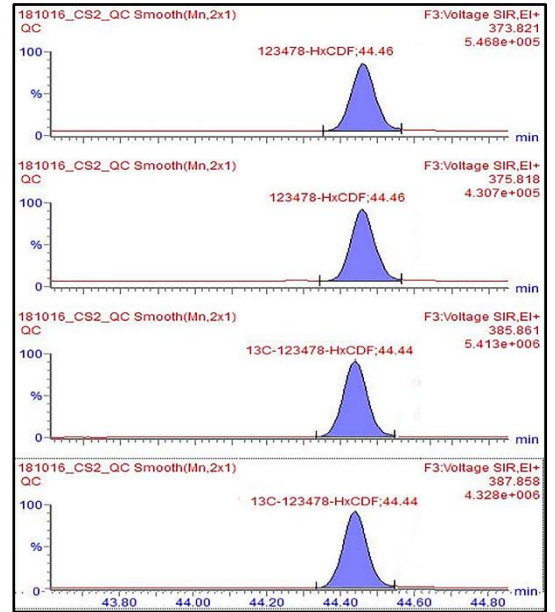
Şekil 1. EN-1948CS2 2,3,7,8 TCDF kromatogramı



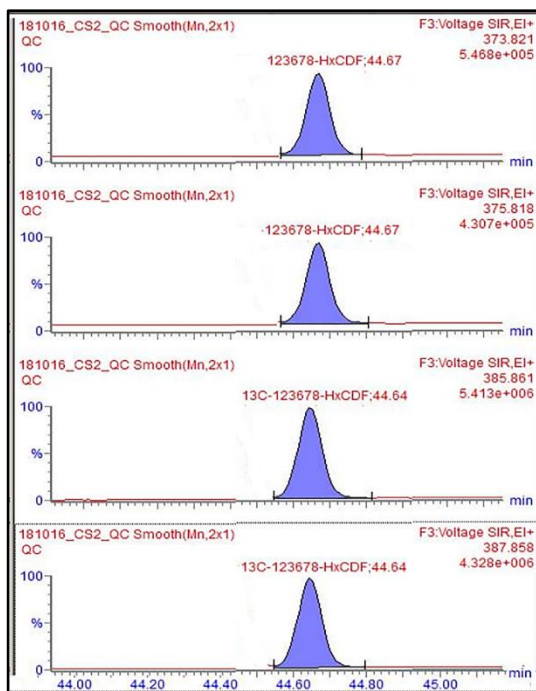
Şekil 2. EN-1948CS2 1,2,3,7,8 PCDF kromatogramı



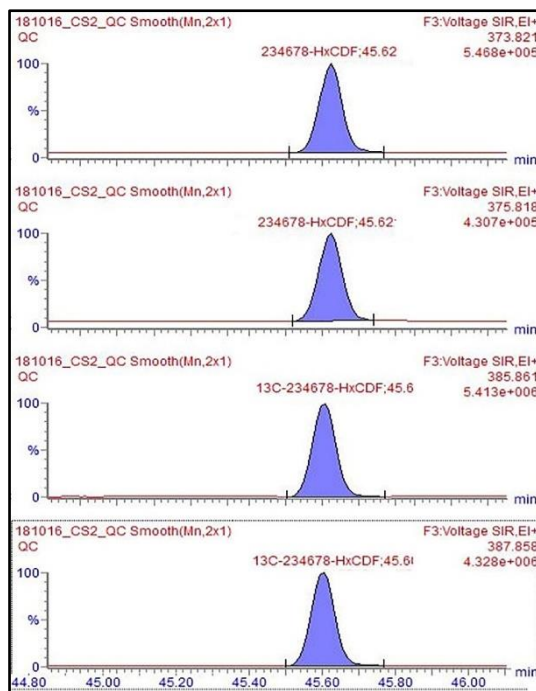
Şekil 3. EN-1948CS2 2,3,4,7,8 PCDF kromatogramı



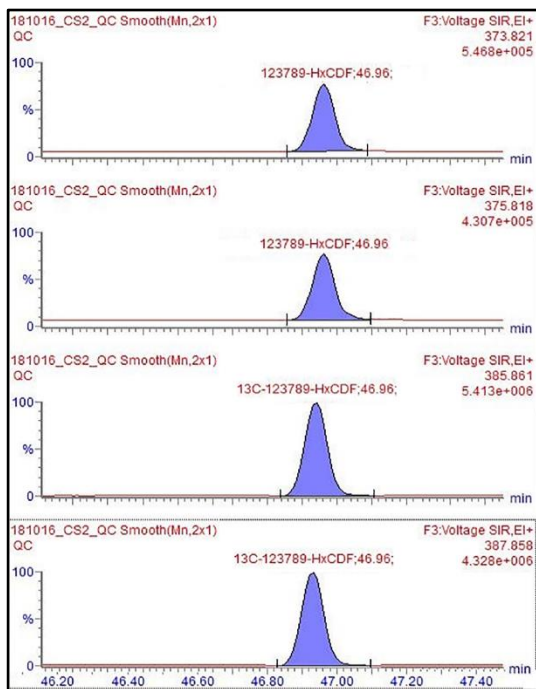
Şekil 4. EN-1948CS2 1,2,3,4,7,8 HxCDF kromatogramı



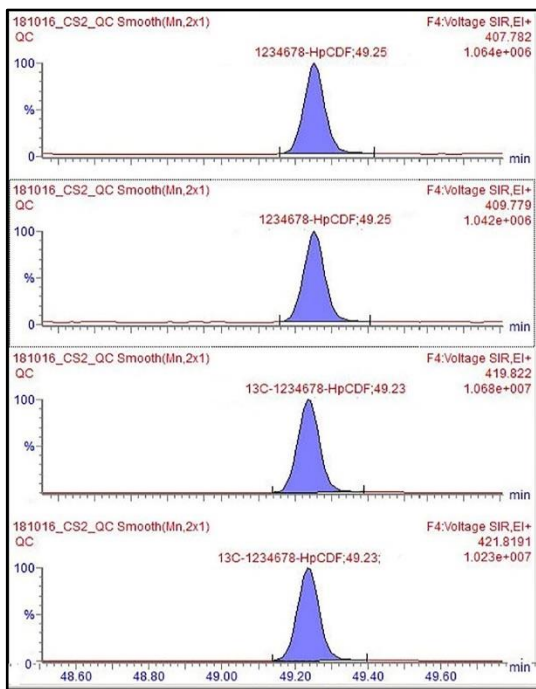
Şekil 5. EN-1948CS2 1,2,3,6,7,8 HxCDF kromatogramı



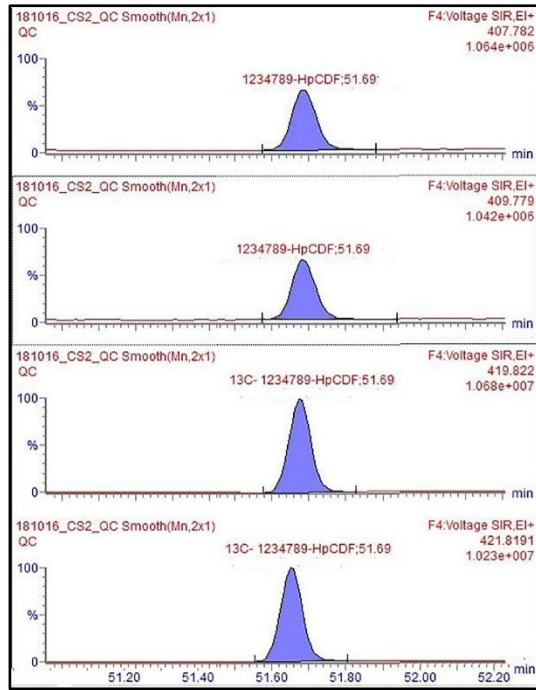
Şekil 6. EN-1948CS2 2,3,4,6,7,8 HxCDF kromatogramı



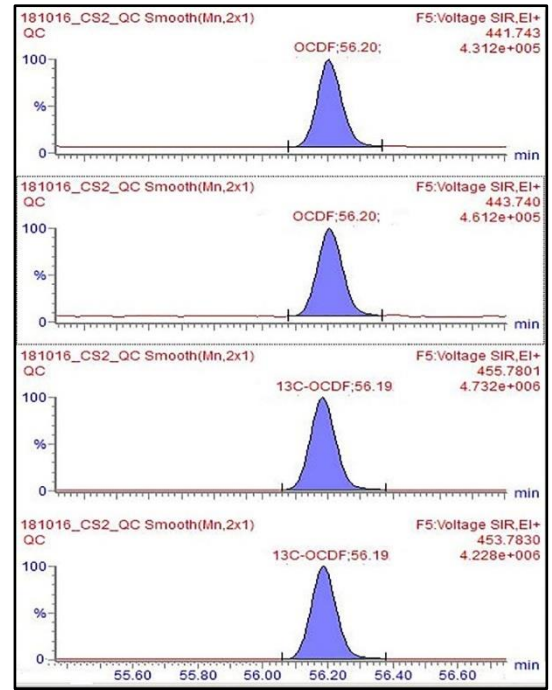
Şekil 7. EN-1948CS2 1,2,3,7,8,9 HxCDF kromatogramı



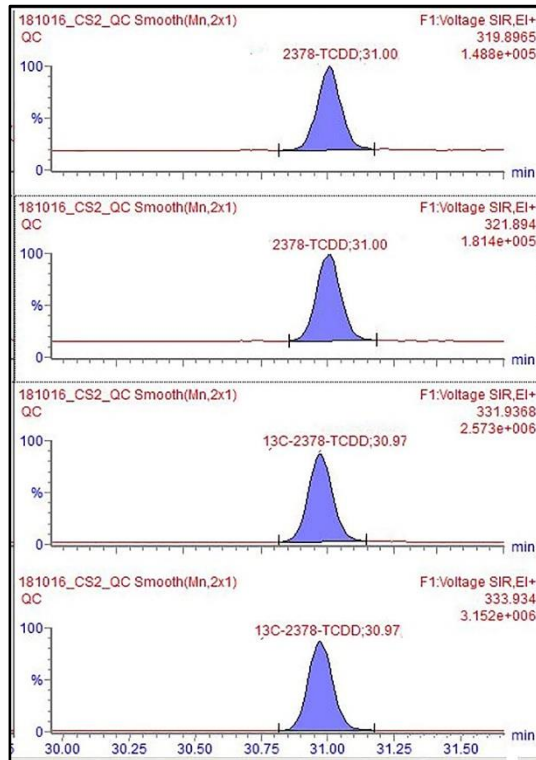
Şekil 8. EN-1948CS2 1,2,3,4,6,7,8 HpCDF kromatogramı



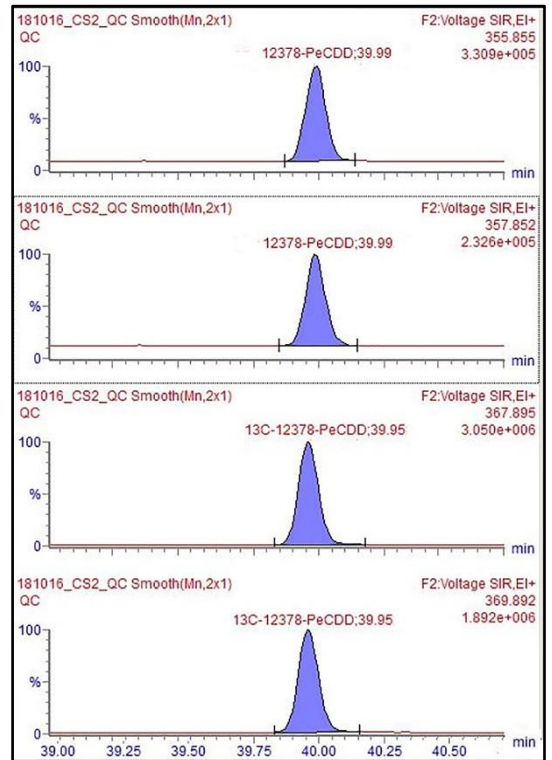
Şekil 9. EN-1948CS2 1,2,3,4,7,8,9 HpCDF kromatogramı



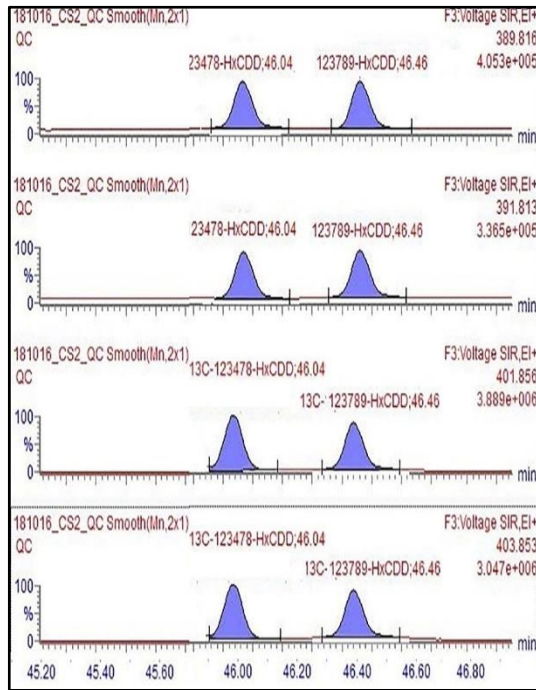
Şekil 10. EN-1948CS2 OCDF kromatogramı



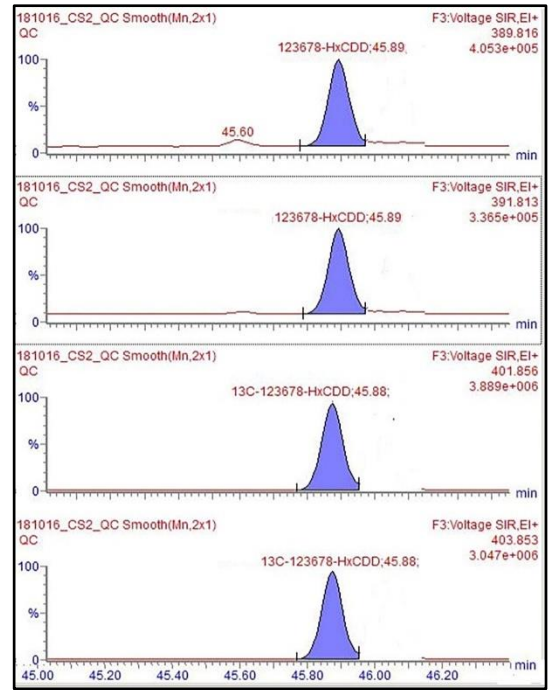
Şekil 11. EN-1948CS2 2,3,7,8 kromatogramı



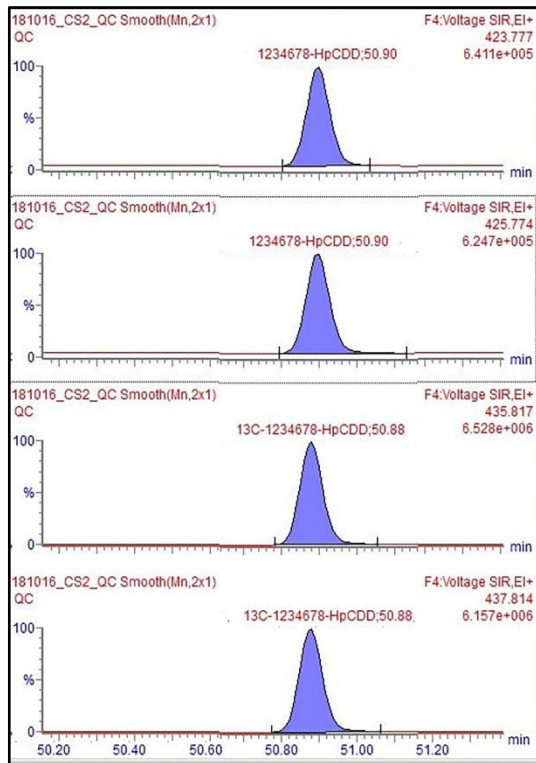
Şekil 12. EN-1948CS2 1,2,3,7,8 PCDD kromatogramı



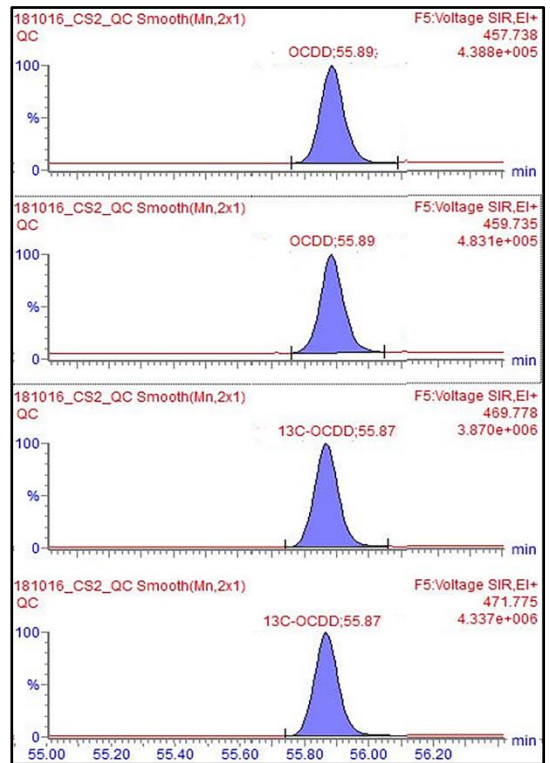
Şekil 13. EN-1948CS2 1,2,3,7,8,9 HxCDD ve
1,2,3,4,7,8 HxCDD kromatogramları



Şekil 14. EN-1948CS2 1,2,3,6,7,8 HxCDD
kromatogramı

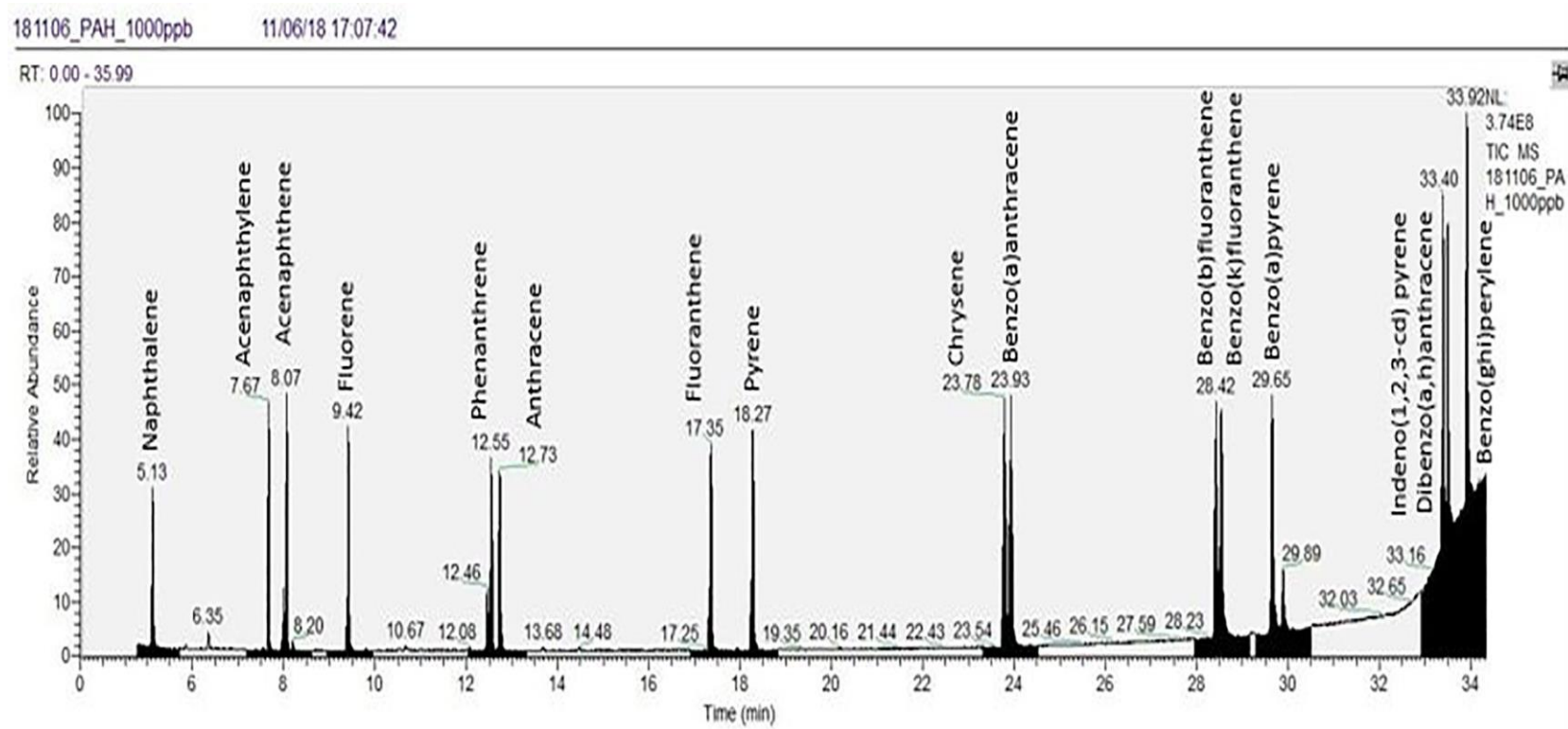


Şekil 15. EN-1948CS2 1,2,3,4,6,7,8 HpCDD
kromatogramı



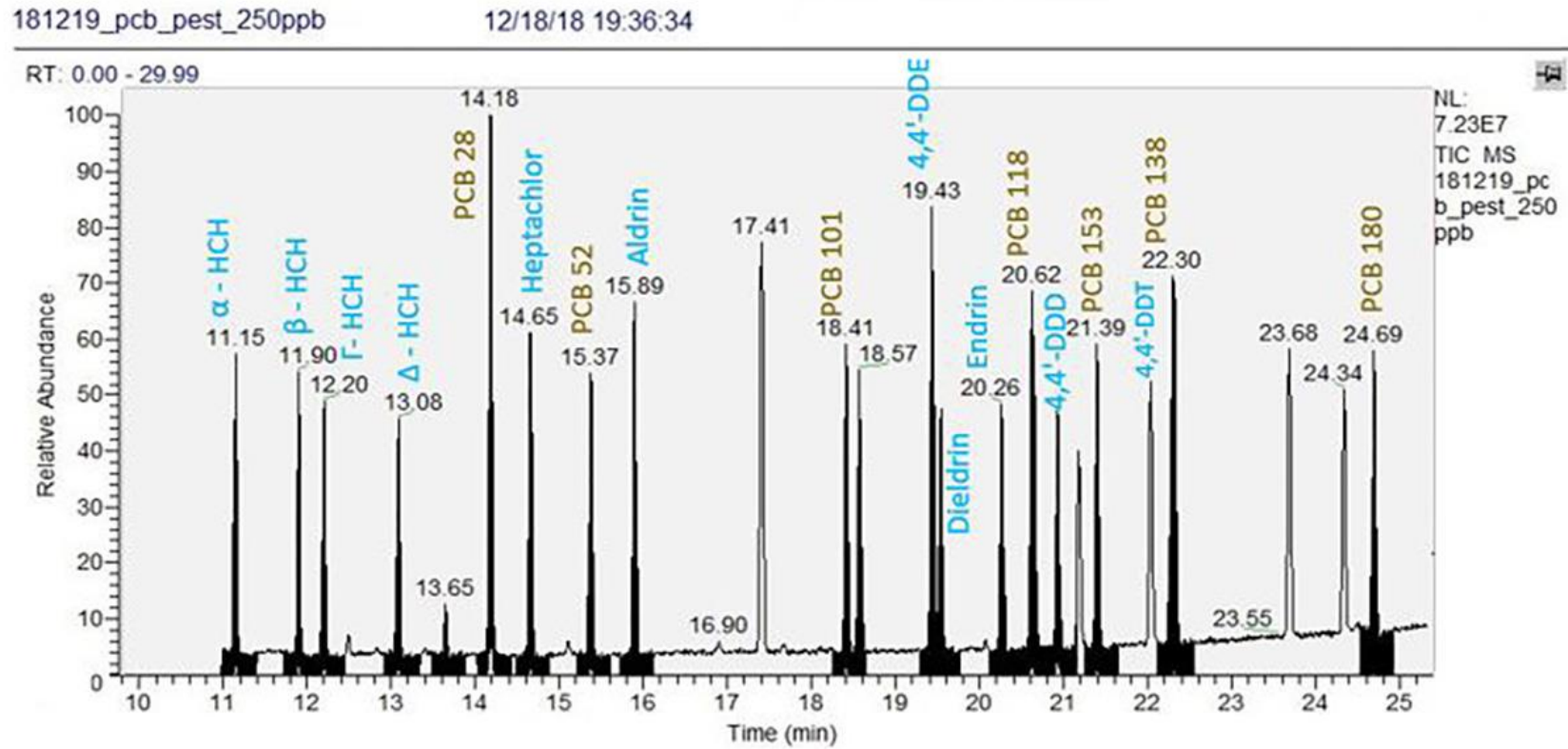
Şekil 16. EN-1948CS2 OCDD kromatogramı

EK B: 16 adet PAH bileşiği için 1000 µg L⁻¹ kromatogramları



Şekil 17. PAH 1000 µg L⁻¹ kromatogramları

EK C: 7 PCB ve 11 OCP bileşiği için 250 µg L⁻¹ kromatogramları



Şekil 18. PCB ve OCP 250 µg L⁻¹ kromatogramları

ÖZGEÇMİŞ

Burak Dinç, 26.03.1993 tarihinde İstanbul'da doğdu. İlk ve ortaokul eğitimini İstanbul'da, lise eğitimini ise Kocaeli'nde tamamladı. 2007 yılında Körfez Atatürk Anadolu Lisesi'ne başladı ve 2011 yılında mezun oldu. 2011 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünü 2015 yılında tamamladı. 2016 yılında Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı. 2017-2019 yılları arasında Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu Marmara Araştırma Merkezi (TÜBİTAK-MAM), Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü'nde bursiyer olarak göreve aldı.