



TÜRKİYE CUMHURİYETİ
ANKARA ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**KIZILIRMAK NEHRİ KIRIKKALE HAVZASI SU VE
SEDİMENT ÖRNEKLERİNDE POLİSİKLIK AROMATİK
HİDROKARBON KALINTILARININ İNCELENMESİ**

İlker ŞİMŞEK

**FARMAKOLOJİ VE TOKSİKOLOJİ ANABİLİM DALI
DOKTORA TEZİ**

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Ali BİLGİLİ**

**ANKARA
2018**

**TÜRKİYE CUMHURİYETİ
ANKARA ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KIZILIRMAK NEHRİ KIRIKKALE HAVZASI SU VE
SEDİMENT ÖRNEKLERİNDE POLİSİKLIK AROMATİK
HİDROKARBON KALINTILARININ İNCELENMESİ**

İlker ŞİMŞEK

**FARMAKOLOJİ VE TOKSİKOLOJİ ANABİLİM DALI
DOKTORA TEZİ**

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Ali BİLGİLİ**

**Bu araştırma Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Müdürlüğü'nün
16L0239001 proje numarası ile desteklenmiştir**

**ANKARA
2018**

Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Doktora tezi olarak hazırlayıp sunduğum "Kızılırmak Nehri Kırıkkale Havzası Su ve Sediment Örneklerinde Polisiklik Aromatik Hidrokarbon Kalıntılarının İncelenmesi" başlıklı tez; bilimsel ahlak ve değerlere uygun olarak tarafımdan yazılmıştır. Tezimin fikir/hipotezi tümüyle tez danışmanım ve bana aittir. Tezde yer alan deneysel çalışma/araştırmatarafımdan yapılmış olup, tüm cümleler, yorumlar bana aittir. Yukarıda belirtilen hususların doğruluğunu beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: İlker ŞİMŞEK

Tarih: 21/12/2018

İmza:



KABUL VE ONAY

Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Farmakoloji ve Toksikoloji Anabilim Dalında İlker ŞİMŞEK tarafından hazırlanan “Kızılırmak Nehri Kırıkkale Havzası Su ve Sediment Örneklerinde Polisiklik Aromatik Hidrokarbon Kalıntılarının İncelenmesi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından DOKTORA TEZİ olarak OY BİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.

Tez Savunma Tarihi: 18.12.2018



İmza

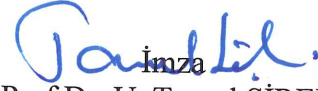
Prof.Dr. Ali BİLGİLİ

Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi
Farmakoloji ve Toksikoloji Anabilim Dalı
Jüri Başkanı
(Danışman)



İmza

Prof.Dr. Ayhan FİLAZİ
Ankara Üniversitesi
Veteriner Fakültesi
Farmakoloji ve Toksikoloji Anabilim
Dalı



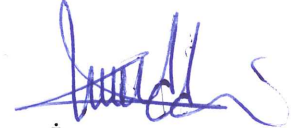
İmza

Prof.Dr. U. Tansel ŞİRELİ
Ankara Üniversitesi
Veteriner Fakültesi
Gıda Hijyeni ve Teknolojisi Anabilim
Dalı



İmza

Prof.Dr. Murat KANBUR
Erciyes Üniversitesi
Veteriner Fakültesi
Farmakoloji ve Toksikoloji Anabilim
Dalı



İmza

Doç.Dr. Hüsamettin EKİCİ
Kırıkkale Üniversitesi
Veteriner Fakültesi
Farmakoloji ve Toksikoloji Anabilim
Dalı
(Raportör)

Tez hakkında alınan jüri kararı, Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu tarafından onaylanmıştır.

İmza

Prof.Dr. Mehmet AKAN
Sağlık Bilimleri Enstitüsü Müdürü

İÇİNDEKİLER

Etik Beyan	ii
Kabul ve Onay	iii
İçindekiler	iv
Önsöz	v
Simgeler ve Kısaltmalar	vi
Şekiller	vii
Çizelgeler	viii
1.GİRİŞ	1
1.1. Genel Bilgiler	1
1.2. PAH'ların Fiziksel ve Kimyasal özellikleri	2
1.3. PAH'ların Oluşum Mekanizmaları	3
1.4. PAH'ların Çevresel Döngüleri	4
1.5. PAH'ların Parçalanmaları	6
1.6. PAH'ların Sağlık Üzerine Olumsuz Etkileri	7
1.7. Çalışmanın Amacı	9
2. GEREÇ ve YÖNTEM	10
2.1. Standart Maddeler ve Diğer Kimyasal Maddeler	10
2.2. Standart Stok Çözelti ve Çalışma Çözeltileri	10
2.3. Araç ve Cihazlar	11
2.4. Materyal	11
2.5.Yöntem	14
2.6. YöntemValidasyonu	15
2.7.HPLC Çalışma Programı	17
2.8. İstatistik Analizi	17
3. BULGULAR	20
3.1. Su ve Sediment Örneklerinde Elde Edilen Sonuçlar	22
4. TARTIŞMA	31
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	39
ÖZET	40
SUMMARY	41
KAYNAKLAR	42
EKLER	47
ÖZGEÇMİŞ	48

ÖNSÖZ

İki ya da daha fazla aromatik halkanın birleşmesi ile meydana gelen Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH), organik kirleticilerin önemli bir kısmıdır. Doğada 100'den fazla PAH bileşiği mevcuttur. Ancak 16 tanesi US EPA tarafından öncelikli kirletici olarak belirtilmiştir. Bunların kanserojenik, mutajenik ve teratojenik özellikleri vardır. PAH bileşikleri; sucul ortama fosil yakıtların dökülmesi ve sızıntısı, evsel-endüstriyel atıkların ve kanalizasyon sularının deşarjı, atmosferik partiküllerin çökmesi, araç egzozlarının yoğunlaşması, asfalt yol yüzeyinin aşınımı ve süzülmesi gibi nedenlerle girebilmektedir. Su ve sedimentteki PAH'lar besin zincirine geçerek hayvan ve insanlar için sağlık problemlerine neden olabilmektedir. Yapılan bu çalışma ile Kırıkkale İli Kızılırmak Nehri'ndeki su ve sediment örneklerinde PAH kalıntı düzeyleri ve mevsimsel değişimlerinin ölçülerek mevcut durumun ortaya konması amaçlandı. PAH kalıntılarının araştırıldığı bu çalışmada destek ve yardımların esirgemeyen Danışman Hocam Prof. Dr. Ali BİLGİLİ'ye teşekkürü bir borç bilirim. Tüm eğitim öğretim hayatım boyunca maddi, manevi her türlü katkıyı sağlayan Aileme teşekkürlerimi sunarım. Laboratuvarlardan faydalanabilmem için desteğini esirgemeyen başta Anabilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Ender YARSAN olmak üzere Farmakoloji ve Toksikoloji Anabilim Dalı Üyeleri Prof. Dr. Sezai KAYA, Prof. Dr. Emine BAYDAN, Doç. Dr. Levent ALTINTAŞ, Doç. Dr. Begüm YURDAKÖK-DİKMEN, Araş. Gör. Dr. Farah Gönül AYDIN ve Araş. Gör. Sedat SEVİN'e teşekkürlerimi sunarım. Çalışma konumu detaylandırmada bilgisi ve tecrübesini esirgemeyen tez izleme komitesi Farmakoloji ve Toksikoloji Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Prof. Dr. Ayhan FİLAZİ ve tez izleme komitesi üyesi Prof. Dr. U. Tansel ŞİRELİ'ye, teşekkürlerimi sunarım. Çalışma boyunca desteklerin esirgemeyen Vet. Hek. Dr. Özgür KUZUKIRAN'a ve Prof. Dr. Oğuz KUL'a, Laboratuvar çalışmalarında yardımcı olan Pınar ARSLAN'a teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Müdürlüğü'ne 16L0239001No'lu proje desteğinden dolayı teşekkür ederim.

SİMGELER VE KISALTMALAR

°C	Santigrat Derece
µg	Mikrogram
AB	Avrupa Birliği
An	Antrasen
Ane	Asenaften
Anp	Asenaftelen
BaA	Benzo[a]antrasen
BaP	Benzo[a]piren
BbF	Benzo[b]floranten
BghiPy	Benzo[g,h,i]perilen
BkF	Benzo[k]floranten
Chr	Krisen
cm	Santimetre
DAD	DiodarrayDedektör
DahA	Dibenzo[a,h]antrasen
dk	Dakika
EPA	Amerika Çevre Koruma Ajansı
FD	Floresan Dedektör
Flu	Floranten
Flr	Floren
g	Gram
HPLC	Yüksek Basınçlı Sıvı Kromotografi
IARC	Uluslararası Kanser Araştırma Merkezi
IcdP	Indeno[1,2,3-cd]piren
kHz	Kilohertz
LAT	Latitude
LNG	Longitude
LOD	Limit of Detection (Tespit Limiti)
LOQ	Limit of Quantification (Ölçüm Limiti)
mL	Mililitre
Np	Naftalin
nm	Nanometre
PAH	Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
Phe	Fenantren
PSA	PrimerSekonderAmin
Py	Piren
SD	Standard Deviation (Standart Sapma)
SPE	Solid PhaseExtraction
TLA	Tespit Limitinin Altında
UNEP	Birleşmiş Milletler Çevre Programı
UV	Ultraviyole

ŞEKİLLER

	Sayfa
Şekil 1.1. PAH'ların Molekül Yapısı	2
Şekil 1.2. PAH'ların Döngüsü	6
Şekil 2.1. Kızılırmak Nehri Örnek Alım Noktaları	12
Şekil 2.2. Su örneklerinde toplam PAH miktarının istasyonlar arası istatistik analizi	19
Şekil 2.3. Sediment örneklerinde toplam PAH miktarının istasyonlar arası istatistik analizi	19
Şekil 3.1. HPLC'ye Uygulanan Standartlarının Çıkış Zamanları	20
Şekil 3.2. Aylara Göre Su Örneklerindeki Toplam PAH Miktarı	25
Şekil 3.3. Aylara Göre Sediment Örneklerindeki Toplam PAH Miktarı	25
Şekil 3.4. I. İstasyon Su Örnekleri Sonuçları	26
Şekil 3.5. II. İstasyon Su Örnekleri Sonuçları	26
Şekil 3.6. III. İstasyon Su Örnekleri Sonuçları	27
Şekil 3.7. IV. İstasyon Su Örnekleri Sonuçları	27
Şekil 3.8. V. İstasyon Su Örnekleri Sonuçları	28
Şekil 3.9. I. İstasyonSediment Örnekleri Sonuçları	28
Şekil 3.10. II. İstasyonSediment Örnekleri Sonuçları	29
Şekil 3.11. III. İstasyonSediment Örnekleri Sonuçları	29
Şekil 3.12. IV. İstasyonSediment Örnekleri Sonuçları	30
Şekil 3.13. V. İstasyonSediment Örnekleri Sonuçları	30

ÇİZELGELER

	Sayfa
Çizelge 1.1. PAH'ların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	3
Çizelge 1.2. EPA Listesinde Yer Alan 16 PAH'ın Kanserojen Etkileri	9
Çizelge 2.1. Kızılırmak Nehri Örnek Alım Koordinatları	13
Çizelge 2.2. Kızılırmak Nehri'nden Alınan Su Örneklerinin Sıcaklıkları	13
Çizelge 2.3. Kızılırmak Nehri'nden Alınan Su Örneklerinin pH'ları	14
Çizelge 2.4. HPLC Cihaz Metodu	17
Çizelge 3.1. HPLC'ye Uygulanan PAH'ların Çıkış Zamanları	21
Çizelge 3.2. Su Validasyon Sonuçları	21
Çizelge 3.3. Sediment Validasyon Sonuçları	22
Çizelge 3.4. Aylara Göre Su Örneklerinde Toplam PAH Miktarları	23
Çizelge 3.5. Aylara Göre Sediment Örneklerinde Toplam PAH Miktarları	24

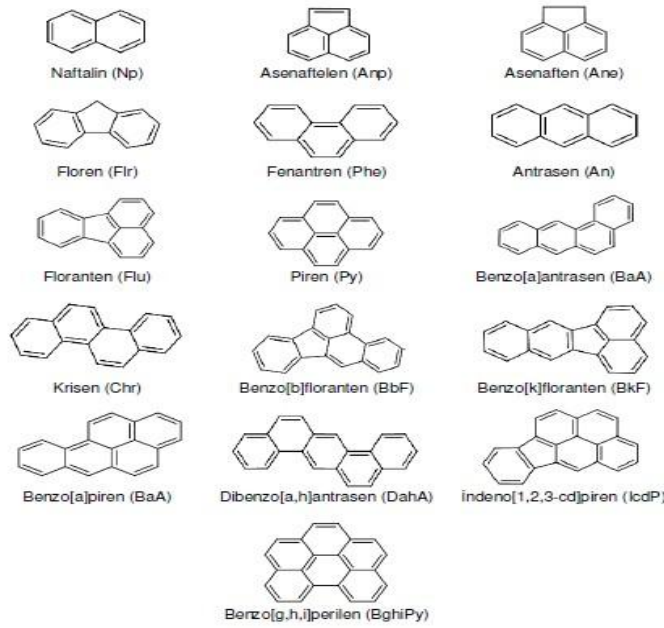
1. GİRİŞ

1.1. Genel Bilgiler

Kalıcı organik kirleticilerin önemli bir sınıfı olan Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH)'lar, 2 veya daha fazla benzen halkası içerirler (Wang ve ark., 2015a). Bunlardan 2 halkalı olanı naftalin, 3 halkalı olanı antrasen ile fenantren ve halka sayısı fazla olan PAH'larda kendine özgü isimlerle ifade edilirler (Battaloğlu, 2009). Yapılarındaki aromatik halkaların sayısına bağlı olarak farklı fiziksel ve kimyasal özellik kazanan bileşiklerdir (Çetindamar ve ark., 2014). Doğada 100'ün üzerinde PAH bileşiği tespit edilmiştir (Ergönül ve Kaya, 2015) ve Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) bazı PAH'ları kalıcı toksik maddeler olarak tanımlamıştır (Zhao ve ark., 2014). Amerika Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından ise aşağıda belirtilen 16 PAH (Asenaften (Ane), Asenaftelen (Anp), Antrasen (An), Benzo[a]antrasen (BaA), Benzo[a]piren (BaP), Benzo[b]floranten (BbF), Benzo[k]floranten (BkF), Benzo[g,h,i]perilen (BghiPy), Krisen (Chr), Dibenzo[a,h]antrasen (DahA), Floranten (Flu), Floren (Flr), Indeno[1,2,3-cd]piren (IcdP), Naftalin (Np), Fenantren (Phe) ve Piren (Py))'ı öncelikli kirleticiler olarak ilan edilmiştir (Blahova ve ark., 2014; Eker, 2017). Uluslararası Kanser Araştırma Merkezi (IARC) su, sediment vb. ortamlardaki PAH'ların besin yoluyla canlı vücuduna alındıklarında mutajenik ve kanserojenik etkiler oluşturduğunu bildirmiştir (Eker ve Taşdemir, 2016). PAH'ların kanserle olan ilişkisi ilk kez Dr. Percivall Pott'un, 1775 yılında baca temizliğinde çalışan işçilerin skrotum derilerindeki isten dolayı testis kanserine yakalandıklarının gözlemlenmesiyle ortaya konmuştur. Daha sonraları laboratuvar hayvanları ve insanlar üzerinde yapılan çalışmalar ile yağ, katran, is, duman gibi kimyasalların özellikle BaP'ı içeren zengin PAH kaynakları olduğu ortaya çıkarılmıştır (Ergönül ve Kaya, 2015). Belirtilen olumsuz sağlık etkilerinden dolayı PAH'ların hava, su, toprak gibi tüm ortamlara girişinin kontrol altına alınması büyük önem arz etmektedir (Eker ve Taşdemir, 2016).

1.2. PAH'ların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Saf bileşik halinde PAH'lar renksiz, beyaz, açık sarı-yeşil renkli, katı halde ve hafif hoş kokuya sahiptirler (Alver ve ark., 2012; Ergönül ve Kaya, 2015). PAH'ların erime ve kaynama noktaları yüksek, buhar basınçları düşüktür ve suda çok az çözünürler. PAH'ların düşük buhar basıncı ve suda çözünmeleri, PAH'ların molekül ağırlığı arttıkça azalma eğilimindedir. Ancak oksidasyon ve redüksiyona karşı direnç oranı, ilgili PAH molekül ağırlığı arttıkça yükselir (Rengarajan ve ark., 2015). Hidrofobik olan PAH'lar suda sadece dağılır ve süspanse olmuş partikülleri su tarafından sarılır. Bu özelliklerinden dolayı suda bulunan PAH'ların büyük bir çoğunluğu sedimentte birikme eğilimi göstermektedir (Ergönül ve Kaya, 2015). Yapılarındaki halka sayısı arttıkça suda çözünürlükleri azalır (Rengarajan ve ark., 2015). Benzen halkalarının sayısına dayanarak düşük molekül ağırlıklı ve yüksek molekül ağırlıklı PAH'lar olarak 2 ana gruba ayrılırlar (Keshavarzifard ve ark., 2014). Düşük molekül ağırlıklı PAH'ların, örneğin Phe, 2-3 kaynaşık benzen halkası vardır. Oysa Py, BaP gibi yüksek moleküllu PAH'ların 3'ten fazla benzen halkası vardır (Kuppusamy ve ark., 2016).



Şekil 1.1. PAH'ların moleküleryapısı (Alver ve ark., 2012).

Çizelge1.1. PAH'ların fiziksel ve kimyasal özellikleri (Karaca, 2013).

Bileşik	Molekül Ağırlığı	Renk	Erime Noktası °C	Buharlaştırma Noktası °C	Buhar Basıncı Pa (25 °C)	Yoğunluk (g/cm ³)	Çözünürlük 25 °C µg/litre	Henry Sabiti 25 °C (kPa)
Np	202,3	Mat sarı	108,8	375	1,2x10 ⁻³	1,252	260	6,5x10 ⁻⁴ (20 °C)
Ane	152,2	92-93	265-275	2,9x10 ⁻² mm-Hg (20°C)	3,93x10 ³	1,45x10 ⁻³ (*)
Anp	154,2	Beyaz	95	279	2,9x10 ⁻¹	1,024	3,93x10 ³	1,48x10 ⁻²
Flu	166,2	Beyaz	115-116	295	8x10 ⁻²	1,203	1,98x10 ³	1,01x10 ⁻²
Phe	178,2	Renksiz	100,5	340	1,6x10 ⁻²	0,98	1,29x10 ³	3,98x10 ⁻³
An	178,2	Renksiz	216,4	342	8x10 ⁻⁴	1,283	73	7,3x10 ⁻²
Flr	202,3	Mat sarı	108,8	375	1,2x10 ⁻³	1,252	260	6,5x10 ⁻⁴ (20 °C)
Py	202,3	Renksiz	150,4	393	6x10 ⁻⁴	1,271	135	1,1x10 ⁻³
Chr	228,3	Renksiz	253,8	448	8,4x10 ⁻⁵ (20 °C) ²	1,274	2,00	1,05x10 ⁻⁶ (*)
BaA	228,3	Renksiz	160,7	400	2,8x10 ⁻⁵	1,226	14,00	1x10 ⁻⁶ (*)
BbF	252,3	Renksiz	168	481	6,7x10 ⁻⁵ (20 °C) ²	1,2 (20 °C)	5,1x10 ⁻⁵
BkF	252,3	Mat sarı	215,7	480	1,3x10 ⁻⁸ (20 °C) ²	0,76	4,4x10 ⁻⁵ (20 °C)
BaP	252,3	Sarımtırak	178,1	496	7,3x10 ⁻⁷	1,351	3,8	3,4x10 ⁻⁵
IcdP	276,3	Mat sarı-yeşil	278,3	545	1,4x10 ⁻⁸	1,329	0,26	2,7x10 ⁻⁵ (20 °C)
DahA	278,4	Renksiz	262	1x10 ⁻¹⁰ mm-Hg (20 °C)	1,282	0,5	7,3x10 ⁻⁸
BghiPy	276,3	Sarı	163,6	536	1,3x10 ⁻⁸	62	2,9x10 ⁻⁵

*:(atm-m³/mol)

PAH'lar daha çok lipofilik özellikte olduğundan organik çözücülerde fazla çözünürler. Işık hassasiyeti, ısı direnci, iletkenlik, salınım ve korozyona direnç gibi çeşitli özellikler gösterebilirler. PAH'ların her bir halka yapısının kendine karakteristik ultraviyole (UV) soğurma spektrumu vardır. Bu durum özellikle PAH'ların tanımlanmasında yararlıdır. Çoğu PAH'lar otofloresan özelliktedir ve uyarıldıkları zaman karakteristik dalga boyunda ışık yayarlar(Keshavarzifard ve ark., 2014).

1.3. PAH'ların Oluşum Mekanizmaları

PAH'lar çeşitli yanma ve piroliz işlemleri, farklı çevresel ve antropojenik faaliyetler sonucunda oluşmakta ve çevreye salınmaktadır. PAH bileşikleri kömür,

petrol ve doğalgaz işlenmesi esnasında, alüminyum, demir ve çelik üretiminde, petrol, gaz, kömür ve odun kullanılarak yapılan ısıtmalarda ortaya çıkmaktadır. Ayrıca orman yangınları, çöplerin yakılması ve motorlu taşıt egzozları yoluyla da çevreye yayılmaktadır (Palamutoğlu ve ark., 2014). Oluşum mekanizmalarına göre PAH'lar pirojenik ve petrojenik PAH olarak iki alt grupta sınıflandırılabilir. Pirojenik PAH'lar eksik yanma sonucu oluşmaktadır (Zhao ve ark., 2014). Piro sentez ile PAH'lardan düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonlar elde edilmektedir. Sıcaklık 500 °C'yi aştığı zaman, karbonhidrojen ve karbon-karbon bağları kırılmakta ve serbest radikaller açığa çıkmaktadır. Bu radikaller asetilen ile birleşmekte daha yoğun aromatik halkalar oluşturarak ısıl bozunmaya karşı daha dayanıklı olan yapılar haline gelmektedirler (Birgül, 2013). Petrojenik PAH'lar ise ağırlıklı olarak ham petrol ve onun rafine ürünlerinden elde edilir (Zhao ve ark., 2014). Bu bileşikler, sudaki çözünürlükleri oldukça düşük olduğundan partiküllere ve sedimentlere oldukça kuvvetli bir şekilde adsorbe olmaktadır (Kurnaz ve Büyükgüngör, 2007).

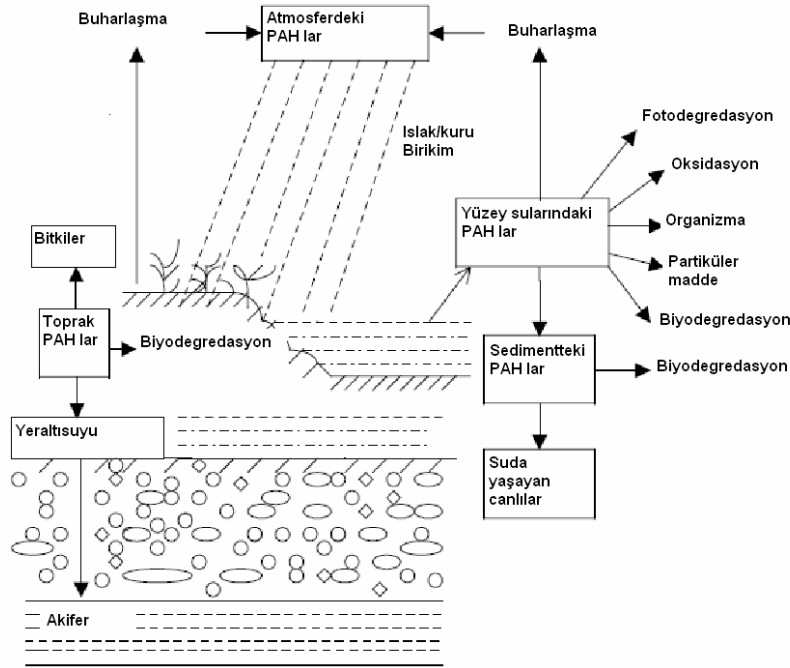
1.4. PAH'ların Çevresel Döngüleri

PAH bileşikleri; sucul ortama fosil yakıtların dökülmesi ve sızıntısı, evsel-endüstriyel atıkların ve kanalizasyon sularının deşarjı, atmosferik partiküllerin çökmesi, araç egzozlarının yoğunlaşması, asfalt yol yüzeyinin aşınımı ve süzülmesi gibi nedenlerle girebilmektedir (Blahova ve ark., 2014). Böylelikle PAH bileşikleri kirlenmiş nehir sularında yüksek yoğunlukta bulunabilmektedirler (Ceylan ve Şengör, 2015). Su yüzeyine taşınan PAH'ların bir kısmı buharlaşarak atmosfere dönmekte, bir kısmı fotodegradasyon, oksidasyon ve biyodegradasyona uğramakta, bir kısmı canlı bünyesine alınmakta, bir kısmı suda askıda kalmakta, geri kalan kısmı ise sedimentte birikmektedir. Sedimentte biriken PAH'ların bir kısmı biyolojik olarak bozunmakta, kalan kısmı da suda yaşayan canlıların bünyesine alınmaktadır (Ergönül ve Kaya, 2015). Suyun, yüzey akışı ve yer altı sularıyla nehir ve göllere kirleticileri taşınması, kirletici maddelerin bitki, hayvan ve sonunda da insanlara ulaşmasına neden olmaktadır. Nehir ekosisteminde aynı

analitler fiziksel olarak çözülmüş veya emilmiş formda olabilirler. Asılı madde, su, dip sedimenti, bitki ve hayvanlarda bulunan aynı analitler arasında belirli bir dengenin olduğu belirtilmektedir (Wolska ve ark., 2003). Su ortamına giren PAH'lar ayrışarak, parçacıklı maddelere yapışır. Bu durum sedimentteki karbon içeriği ve PAH'ların hidrofobik özellikleriyle ilişkilendirilmektedir. Partiküllerin çökmesi ve PAH'ların bunlarla kalıcı birleşmesi, sedimentte PAH'ların birikimine yol açmaktadır (Boll ve ark., 2007).

Sediment, PAH'ların sucul ortamdaki ana çökme yerlerinden biridir (Chen ve ark., 2014). PAH'ların adsorbsiyonunu, sedimentin bileşimi, pH, çözülmüş oksijen miktarı, sıcaklık ve tuz miktarı gibi birçok faktör etkilemektedir. Sediment parçacıklarının boyutu da sedimentte PAH'ların adsorbsiyon kabiliyetini önemli ölçüde etkileyebilmektedir. Sedimentteki Phe adsorbsiyon kapasitesi partikül büyüklüğü azaldıkça artmaktadır. Tuzluluk ise sedimentin hidrofobik bileşenlerinin suda çözümlülüğünü ve sedimentteki hidrofobik bileşenlerin adsorbsiyon kabiliyetini etkileyerek fizikokimyasal özelliklerini değiştirebilmektedir (Wang ve ark., 2015b). PAH kitlesinin sedimente taşınma oranı ve miktarı, PAH'ların bireysel yapı-aktivite özellikleri, sediment özellikleri (örneğin sediment parçacık büyüklüğü, yapısı, organik madde yoğunluğu ve özellikleri) sıcaklık, suyun kimyası (örneğin çözülmüş organik karbon yoğunluğu ve özellikleri) ve zaman dahil olmak üzere pek çok faktöre bağlıdır (Shor ve ark., 2004). Su ekosisteminde PAH'ların genellikle en yüksek oranda sedimentte, orta miktarda su canlılarında ve en düşük oranda da suda bulunduğu bildirilmiştir (Kurnaz ve Büyükgüngör, 2007). Sediment ve topraktaki PAH kirliliğinin uzun ve karmaşık bir süreç olduğu belirtilmiştir. Buralarda ölçülen miktarlar mevcut kirliliği ve kaynaklarını yansıtmamakta fakat uzun vadedeki çevre kirliliğinin derecesini göstermektedir (Zhang ve ark., 2013). Nehir sedimenti sucul ortamdaki toksik maddeler için sürekli bir kaynak oluşturarak yaban hayatını ve insanları besin zinciri yoluyla etkileyebilmektedir (Xue ve ark., 2013). Çevre koşulları değiştiğinde emilmiş PAH'lar biyolojik ve kimyasal işlemler sonucunda suyun içinde yeniden askıda kalabilmektedirler. Bu da çevrede ikincil kirliliğe yol açmaktadır. Bu nedenle sedimentler PAH kirliliğine ikincil kaynak olarak önemli bir rezervuardır (He ve

ark., 2014). Ayrıca yüzey sularındaki çözünbilir PAH'lar organizmalar için doğrudan toksiktir. Bu nedenlerden dolayı yüzey sularındaki PAH'ların yoğunluğunun mevsimsel değişimlerini, özellikle içme suyu için kullanılan nehrin üst akıntısını incelemek önemlidir (Zhang ve ark., 2013).



Şekil 1.2. PAH'ların Döngüsü (Köseler, 2008).

1.5. PAH'ların Parçalanmaları

Çevrede bulunan PAH'lar buharlaşma, fotooksidasyon, kimyasal oksidasyon, toprak parçacıklarının yüzeyine tutunma ve süzölmeye maruz kalmaktadırlar (Kadri ve ark., 2017). Ancak, biyolojik transformasyon PAH'ların çevreden temizlenmesinde hakim duruma gelmektedir. PAH'ların doğal mikroorganizma popülasyonları tarafından biyolojik olarak parçalanmalarının, çevrenin petrol ve diğer hidrokarbon kirliliklerinden temizlenmesinde birincil mekanizma olduğu bildirilmiştir (Demir ve Demirbağ, 1999). PAH'ların biyolojik transformasyonla çevreden temizlenmesinde doğal olarak doğada bulunan mikroorganizmaların kullanılması ekonomik ve oldukça etkili bir yöntemdir. *Mycobacterium*,

Pseudomonas, *Rhodococcus*, *Burkholderia*, *Sphingomonas* ve *Acinetobacter* cinsi bakteriler, iyi bilinen düşük molekül ağırlıklı ve yüksek molekül ağırlıklı PAH yıkımlayıcılarıdır (Kuppusamy ve ark., 2016). Fotodegradasyon reaksiyonları büyük oranda parçalanmış PAH'nın yapısına bağlıdır. Genel olarak doğrusal 2 halkalı ve kümelenmiş bazı PAH'lar doğrudan ışık altında hızla parçalanırlar. Açısal PAH'lar (örneğin Phe ve DahA) bu yolla en yavaş parçalanırlar. Bunun sebebi yapısal olarak kararlı olmalarıdır (Abdel-Shafy ve Mansour, 2016). Suda bulunan PAH'ların sadece %33'ü çözülmüş halde bulunmaktadır. Suda çözülmüş halde bulunan PAH'lar fotooksidasyonla hızlı bozunur; yüksek sıcaklık, oksijen miktarı ve solar radyasyon bu sürecin hızını arttırmaktadır (Köseler, 2008).

1.6. PAH'ların Sağlık Üzerine Olumsuz Etkileri

PAH'lar ve halojenlenmiş formları kimyasal olarak karardır ve lipofilik doğaları nedeniyle kolaylıkla biyolojik zarlardan geçerek organizmalarda birikebilmektedirler (Khoshbavar-Rostami ve ark., 2012). PAH'ların molekül yapılarının toksisiteleri üzerine büyük bir etkisi olduğu belirtilmiştir (Keshavarzifard ve ark., 2014). Fazla sayıda halkaya sahip PAH'lar, genetik mutasyonlar ve kanser gibi olumsuz sağlık etkilerine neden olabilmektedir (Chen ve ark., 2014). Kanserojenik, mutajenik ve teratojenik özellikleri olduğu gösterilmiştir (Naggy ve ark., 2008; Pohl ve ark., 2018). EPA, 16 PAH'dan 7 tanesini yani; BaA, Chr, BaP, BbF, BkF, DahA ve IcdP'i olası insan karsinojenleri olarak görmektedir (Bojes ve Pope, 2007). Yine 9 PAH; Phe, Py, BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, BghiPy, DahA, TA98 geni mutajeni olarak tanımlanmıştır (Kang ve ark., 2011). Yüksek lipit çözünürlükleri nedeniyle maruziyet sonucu PAH'lar kolaylıkla akciğer, bağırsak ve deriden emilirler. Mutajenik ve kanserojenik etkinliklerini, biyotransformasyon yoluyla kimyasal olarak ara ürünlere çevrilerek DNA gibi makro moleküllere kovalent olarak bağlanma yoluyla göstermektedirler (Ardağ ve ark., 2011).

PAH'lara kronik olarak uzun süreli maruz kalmanın; bağışıklık

fonksiyonlarında azalma, katarakt, böbrek ve karaciğer hasarı, solunum problemleri, astım benzeri semptomlar, akciğer fonksiyon bozuklukları ve deri ile temasta tekrarlanan kızarıklık ve cilt iltihabı gibi sağlık problemlerine neden olduğu bildirilmiştir (Rengarajan ve ark., 2015). PAH'lara hem uzun hemde kısa vadede maruz kalmanın deri, karaciğer, mesane, akciğer ve mide bağırsak kanseri oranını arttırdığına dair çeşitli çalışmalar bulunmaktadır (Sany ve ark., 2014). Kanserojen özelliklerine ek olarak PAH'lar doku ve hücrelere karşı çeşitli zararlı etkiler göstermektedirler. PAH'lar lenfositlerin fonksiyonel aktivasyonunu bozan ve makrofaj farklılaşmasını önleyen güçlü immünotoksik maddelerdir. Bunlar oositlerin yaşam kabiliyetlerini bozarak doğurganlığı azaltmakta, kalp damar sistemi hastalıklarının gelişmesine yol açmakta ve çeşitli hücre soylarında programlanmış hücre ölümünü tetikleyebilmektedirler. Kemik iliği de PAH'lardan etkilenmektedir (Grevenynghe ve ark., 2005).

Yapılan hayvan karsinogenite deneyleri sonucunda, BaP'ın hayvanlarda oral yolla sistemik, deri ve soluk borusuna topikal uygulanması sonucu tümörlere neden olduğu bildirilmiştir. BaP'ın soluk borusu içine uygulanması ile akciğer karsinomları, deri altı enjeksiyon sonucu lokal sarkomlar, sindirim yolu ile alındığında ise üst mide bağırsak sistemi tümörlerine neden olduğu bildirilmiştir (Terzi ve Çelik, 2006). Birçok çalışma PAH'ların balık ve diğer sucul organizmalar için toksik olduklarını göstermekte, balıklarda birikerek insan sağlığını tehdit edebilmektedirler (Khoshbavar-Rostami ve ark., 2012). PAH'ların vajina, serviks karsinomu ve rahim miyomları ile meme adenokarsinomlarını da içeren endokrin sistem kanserleriyle ilişkili oldukları bildirilmiştir (Annamalai ve Namasivayam, 2015).

Çizelge1.2. EPA Listesinde yer alan 16 PAH'ın Kanserojen Etkileri (Köseler, 2008).

PAH Bileşigi	Kısaltması	Kanserojen Sınıfı
Naftalin	Nap	D
Asenaftalen	Anp	D
Asenaften	Ane	D
Floren	Flr	D
Fenantren	Phe	D
Antrasen	An	D
Floranten	Flu	B2
Piren	Py	D
Benzo(a)antrasen	BaA	B2
Krisen	Chr	B2
Benzo(b)loranten	BbF	B2
Benzo(k)loranten	BkF	B2
Benzo(a)piren	BaP	B2
Dibenzo(a,h)antrasen	DahA	D
Benzo(g,h,i)perilen	BghiPy	B2
Indeno(1,2,3-cd)piren	IcdP	B2

B2: İnsanlarda muhtemel kanserojen.

D: İnsanlarda kanserojen olduklarına dair yeterli veri bulunmamaktadır.

1.7. Çalışmanın Amacı

Organik kirleticiler sınıfından olan PAH'lar,toksik, mutajen ve kanserojen olmaları nedeniyle suda bulunmaları vesedimentte birikimleri çevre toksikoloji açısından önemlidir.Bu nedenle Kırıkkale İli'nden geçen Kızılırmak Nehri'nden 5 farklı istasyondan alınan su ve sediment örneklerinde PAH kalıntı düzeyleri incelenerek bölgedeki PAH kirliliği hakkında bilgi sahibi olunması için PAH kalıntı düzeylerinin ve mevsimsel değişiminin incelenmesi amaçlandı.

2. GEREÇ VE YÖNTEM

2.1. Standart Maddeler ve Diğer Kimyasal Maddeler

Çalışmada kullanılan ve numunelerde kalıntısı araştırılan Naftalin (Lot No: 111626AL), Asenaftelen (Lot No: 50217AL), Asenaften (Lot No: 102322AL), Floren (Lot No: 40909AL), Fenantren (Lot No: 40820AL), Antrasen (Lot No: 40916AL), Floranten (Lot No: 105226AL), Piren (Lot No: 40610AL), Benzo[a]antrasen (Lot No: 40716AL), Krisen (Lot No: 108084CY), Benzo[b]floranten (Lot No: 40507AL), Benzo[k]floranten (Lot No: 41127AL), Benzo[a]piren (Lot No: 99848AL), Dibenzo[a,h]antrasen (Lot No: 50727AL), Benzo[g,h,i]perilen (Lot No: 102435AL), Indeno[g,h,i]perilen (Lot No: 113131AL) analitik standartlarının her biri Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Almanya)'dan satın alınarak %99.5 saflıkta ve 10 µg/ml konsantrasyonda hazırlandı. HPLC saflığında asetonitril ve toluen ile diğer solventler Merck (Darmstadt, Almanya)'den temin edildi. Susuz magnezyum sülfat Panreac Kimya (Panreac Quimica S.A.U., Barselona, İspanya), C18 ve Primer-sekonder amin (PSA) Agilent Technologies (CA, USA)'dan alındı. Distile su laboratuvarında bulunan Milli-Q cihazıyla (Millipore, Molsheim, Fransa) elde edildi.

2.2. Standart Stok Çözelti ve Çalışma Çözeltileri

Örneklere analizi yapılacak olan 16 PAH'ın stok çözeltisinin her biri 100 µg/mL derişimde olacak şekilde asetonitrilde hazırlandı. Çalışma çözeltileri ise ihtiyaca göre her seferinde bu stoklardan alınarak hazırlandı. Tüm stok çözeltiler derin dondurucuda -20 °C'de saklandı.

2.3. Araç ve Cihazlar

Numune hazırlanmasında azot evaporatörü (VLM Evra marka, Bielefeld, Almanya), hassas terazi (Sartorius, Goettingen, Almanya), mikser (Velp Scientifica, Usmate, İtalya), Hettich Universal 320R santrifüj, ultrasonik banyo (frekans 35 kHz, 0.32 kW, Super RK 510, Sonorex, Bandelin, Almanya) ve ultra saf su cihazı (Millipore, Molsheim, Fransa) kullanıldı.

Kromatografi için DAD ve FLD bağlı HPLC (TSP, Thermo Finnigan) cihazı kullanıldı. Kolon ısı 30 °C'ye ayarlandı. Çalışmada 1 ml/dk sabit akış hızında 20 µl numune injekte edildi. Ayırma işlemi ZORBAX Eclipse PAH kolonla (4.6×250 mm, 5 µm) (Agilent Technologies, USA) yapıldı.

2.4. Materyal

Materyal olarak Kırıkkale İli'nden geçen Kızılırmak Nehri üzerindeki 5 farklı istasyondan 2016 yılı boyunca 15 gün arayla su ve sediment örnekleri toplandı. Bu amaçla T.C. Orman ve Su İşleri Bakanlığı Su Yönetimi Genel Müdürlüğü'nden ekler kısmında bulunan 06/08/2015 tarih ve 164195 sayılı yazı ile izin alındı. Örnekler her istasyon için 3 metre aralıkla 3 noktadan olacak şekilde alındı. Su örnekleri 500 ml'lik koyu renkli cam şişelerle nehir yüzeyinin 50 santimetre (cm) altından, sediment örnekleri nehir kıyısından çelik spatül ile alındı. Örneklerin toplandığı yerlerin uydu görüntüsü Şekil 2.1.'de ve koordinatları Çizelge 2.1.'de verildi. Her istasyondan bir seferde alınan 3 su ve 3 sediment örneği kendi arasında homojen olarak karıştırıldı. Alınan örnekler soğuk zincirde laboratuvara getirildi. Analizler yapılana kadar -20 °C'de bekletildi. Toplamda bir yıl boyunca 120 su ve 120 sediment örneği olmak üzere 240 örnekte 16 PAH (Ane, Anp, An, BaA, BaP, BbF, BkF, BghiPy, Chr, DahA, Flu, Flr, IcdP, Np, Phe ve Py) kalıntısının düzeyleri ve mevsimsel değişimleri incelendi. Örnek alınan yerlerdeki su sıcaklıkları ve pH'ları ise sırasıyla Çizelge 2.1. ve 2.3.'te verildi.

Örnek alma yerleri (istasyon), nehrin fiziki özellikleri de dikkate alınarak, ilk istasyon Kapulukaya Barajı'nın çıkış noktası olarak seçilmiş ve sonrasında da muhtemel kirliliğin en yoğun olabileceği coğrafi koordinatlar belirlenmiştir. 1. İstasyonun olası kirlilik kaynakları rafineri ve rafineri çevresindeki fabrika ve işletmelerdir, 2. İstasyon Hasandede Beldesi yakınında Kızılırmak Köprüsü civarındadır. 1. İstasyondaki olası kirlilik kaynaklarına ek olarak Kırıkkale-Kırşehir karayolu bulunmaktadır. 3. İstasyon Bahşili İlçesinde kamuya ait savunma sanayi fabrikalarına gelmeden çok az akıntısı olan bir bölgedir. 4. İstasyon Yahşihan İlçesi'nde tren yolu köprüsü civarı seçilmiştir. Olası kirlilik kaynakları savunma sanayi fabrikaları ve Kırıkkale İli kanalizasyonudur. 5. İstasyon ise Irmak Kasabası'na gelmeden köprü civarı seçilmiştir. Olası kirlilik kaynakları Organize Sanayi Bölgesi'ndeki fabrikalar ve karayoludur.



Şekil 2.1. Kızılırmak Nehri örnek alım (istasyon) noktaları (2016 yılı).

Çizelge 2.1. Kızılırmak Nehri Örnek Alım Koordinatları (2016 Yılı).

İSTASYONLAR	KOORDİNATLAR
1. İstasyon	LAT:39,44,32LNG:33,28,57
2. İstasyon	LAT:39,46,22LNG:33,28,58
3. İstasyon	LAT:39,47,29LNG:33,27,39
4. İstasyon	LAT:39,50,23LNG:33,27,20
5. İstasyon	LAT:39,56,21LNG:33,24,49

Çizelge 2.2. Kızılırmak Nehri'nden alınan su örneklerinin sıcaklıkları (2016 yılı).

Su Örnekleri Sıcaklıkları (°C).						
Aylar	Örnek Dönemi	1. İstasyon	2. İstasyon	3. İstasyon	4. İstasyon	5. İstasyon
Ocak	1	0,5	1	1	0,5	1
	2	0,5	1	1	0,5	1
Şubat	1	1	2	2	1	3
	2	2	2	2,5	2	3
Mart	1	4	4	6	4	5
	2	5	5	6	5	5,6
Nisan	1	9	9	11	9	10
	2	9	10	12	11	11
Mayıs	1	14,2	14,3	15,4	14,5	14,7
	2	15,6	16	16	15,8	16,3
Haziran	1	17,7	18,8	18,2	18	18,7
	2	18	18,6	19	19	19
Temmuz	1	19,8	19,6	20,3	19,7	20,1
	2	20	20,4	20	20	20,2
Ağustos	1	19	19	19	18	18
	2	18,8	19	19	18,2	18,5
Eylül	1	17,2	19,1	18,5	18,6	19,2
	2	17,2	17,5	16	16,4	16
Ekim	1	17,1	16,7	13,7	13,1	13
	2	15	13	11,6	12,5	11,2
Kasım	1	9	8	11	12	8
	2	7,2	6	7	7	6,4
Aralık	1	0	0	0	0	0
	2	0	0,4	0,4	0	0,5

Çizelge 2.3. Kızılırmak Nehri'nden alınan su örneklerinin Ph'ları (2016 yılı).

Su Örneklerinin pH Değerleri						
Aylar	Örnek Dönemi	1. İstasyon	2. İstasyon	3. İstasyon	4. İstasyon	5. İstasyon
Ocak	1	6,6	6,8	6,72	7,09	6,64
	2	6,8	6,88	7,2	7,21	7,32
Şubat	1	7,54	7,28	7,73	7,38	7,61
	2	7,5	7,55	7,7	7,6	7,6
Mart	1	7,57	7,55	7,74	7,98	8,04
	2	7,3	7,32	7,42	6,9	7,3
Nisan	1	6,55	6,6	6,66	6,55	6,43
	2	7,44	7,56	7,32	7,12	7,25
Mayıs	1	7,85	7,85	7,69	8,23	7,69
	2	7,6	7,65	7,56	7,76	7,46
Haziran	1	7,94	7,72	7,71	7,69	7,89
	2	7,82	7,72	7,68	7,55	7,8
Temmuz	1	7,98	7,67	7,77	7,59	7,82
	2	7,69	7,46	7,4	7,35	7,65
Ağustos	1	7,09	7,07	6,94	7,12	7,02
	2	7,12	7,14	7,12	7,14	7,08
Eylül	1	7,13	7,14	7,15	7,05	6,98
	2	7,26	7,3	7,25	7,3	7,12
Ekim	1	7,57	7,75	8,27	7,74	7,7
	2	7,6	7,72	8,06	7,7	7,82
Kasım	1	7,97	8,09	7,58	7,84	8,06
	2	8,02	7,98	7,6	7,74	7,8
Aralık	1	7,82	7,79	7,74	7,71	7,59
	2	7,2	7,12	7,3	7,34	7,21

2.5. Yöntem

Çalışma, Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi Farmakoloji ve Toksikoloji Anabilim Dalı Laboratuvarları'nda yapıldı. Su ve sediment numunelerinin ekstraksiyonu için Kuzukıran ve ark. (2016) tarafından modifiye edilen yöntem

kullanıldı. Su örneklerinin analizinde herbir örnek için 0,5 g C18 ile hazırlanan SPE kartuşlar çeker-ocak altında vakum manifolduna yerleştirilerek sırasıyla 5 ml diklorometan, 5 ml asetonytril, 5 ml distile su, dk.'da 5 ml akış hızı ile geçirilerek şartlandırıldı. Ardından 50 ml su numunesi geçirildi. Vakum altında 30 dk hava geçirilerek kurutulmuş kartuşlardan 5 ml asetonytril geçirilerek toplanan özüt 35 °C'de azot altında dikkatlice uçurulup 1 ml asetonytril ile viale toplanarak HPLC cihazında okutuldu.

Sediment numunelerinin analizi için toplanan örnekler oda sıcaklığında 48 saat karanlıkta kurutulduktan sonra porselen havanda ezilerek homojenize edildi. 5 g sediment 15 ml'lik cam santrifuj tüpüne alınıp üzerine 10 ml aseton konuldu. Karışım 10 dk 25 °C'de 35 kHz frekans değerinde ultrasonik banyoda bekletildi. İçinde örnek bulunan cam tüpler oda sıcaklığında 10 dk 4000 rpm'de santrifuj edildikten sonra üstteki sıvı kısım alınarak 35°C'de azot altında uçuruldu. Boş kartuş içine sırasıyla 0,5 mg C18, 0,5 mg PSA, 0,2 mg magnezyum sülfat konularak hazırlanan SPE kartuş vakum manifolduna yerleştirilerek 3 ml asetonytril ile şartlandırıldıktan sonra altına cam tüp konuldu. Bir mL asetonytril ile yeniden çözülen kurutulmuş özüt kartuştan geçirildi. 4×1 ml asetonytril ile yıkama yapıldı. Süzüntü 35 °C'de azot altında uçuruldu. 1 ml asetonytrille çözülen örnek viale alınıp, yüksek basınçlı sıvı kromatografisi – diodarraydedektör (HPLC-DAD) ve floresan detektörlerle (FD) değerlendirildi.

2.6. Yöntem Validasyonu

Yöntem validasyonu Sanko 12571/2013'de belirtilen validasyon kriterleri göz önüne alınarak, değerlendirmeler ise AB'nin 2008/105 sayılı yönergesindeki limitler göz önüne alınarak yapıldı.

Validasyon için doğrusallık (linearity), tayin limiti (LOD, Limit of Detection), ölçüm limiti (LOQ, Limit of Quantification), spesifiklik/seçicilik

(specificity/selectivity), kesinlik (precision) ve geri kazanım (recovery) parametreleri değerlendirildi.

Lineer kalibrasyon eğrileri su numunelerinde her bir PAH için 8 farklı konsantrasyonda (0.5, 1, 2, 3, 10, 20, 50 ve 100 µg/L), sediment için ise zenginleştirilmiş sediment numunelerinde her bir PAH için 8 farklı konsantrasyonda (1, 4, 8, 20, 40, 100, 200 ve 500 µg/kg) hazırlanarak bunların 3'er kez enjeksiyonuyla yapıldı.

LOD ve LOQ değerleri, lineer ölçüm aralığında en düşük konsantrasyonda 20 tekrar yapılarak elde edilen standart sapma (standard deviation, SD) kullanılarak aşağıdaki formüle göre hesaplandı.

$$\text{Tayin Limiti(LOD)} = 3,3 \times \text{SD}$$

$$\text{Ölçüm Limiti (LOQ)} = 10 \times \text{SD}$$

$$\text{SD} = \text{Kalibrasyon eğrisinin en düşük seviyesindeki standart sapma}$$

Bir yöntemin özgüllüğü, örnek içerisindeki analitin, diğer analitlerle karışmaksızın ayırt edilebilmesi, seçicilik ise analitin, analiz edileceği matrikste doğru olarak tespit edilmesidir. Seçicilik için PAH içermediği bilinen su ve sediment örnekleri analiz edilerek, PAH piklerinin çıkış zamanlarında herhangi bir sapma ve etkileşim olup olmadığına bakıldı.

Kesinlik, tekrarlanabilirlik (repeatability) ve tekrar üretilebilirliğe (reproducibility) göre yapıldı. Tekrarlanabilirlik 3 farklı konsantrasyonda zenginleştirilmiş 6'şar örneğin, yeniden üretilebilirlik ise 3 farklı günde, 3 farklı konsantrasyonda zenginleştirilmiş 6'şar örneğin uygulanmasıyla belirlendi.

Geri kazanım çalışması 3 farklı konsantrasyonda zenginleştirilmiş su (1, 10 ve 50 µg/L) ve sediment (4, 40 ve 200 µg/kg) kullanılarak 6'şar örnekle gerçekleştirildi. Ölçülen değerler standart kalibrasyon eğrisi kullanılarak yüzde (%) olarak

hesaplandı. Doğruluk (accuracy) ise geri kazanım çalışmalarıyla belirlendi ve % RSD (nisbi standart sapma) olarak verildi.

2.7. HPLC çalışma programı

Mobil faz olarak asetonitril ve su kullanıldı. % 40 asetonitril % 60 su olacak şekilde program başlatıldı. Akış hızı 1ml/dk olarak ayarlandı. 30 ve 35. dk.'da % 100 asetonitril mobil faz olarak kullanıldı (Çizelge 2.4). Sonrasında 36. dk.'da yeniden mobil faz % 40 asetonitril, % 60 su olarak ayarlandı. Toplam program uzunluğu 33,468 dk olarak hesaplandı. Ayırma işlemi ZORBAX Eclipse PAH kolonla (4.6×250 mm, 5 µm çap) (Agilent Technologies, USA) yapıldı.

Çizelge 2.4. HPLC cihaz metodu (Dalgaboyu: 222-300 nm arasında ayarlandı).

HPLC Mobil Faz Akış			
Zaman	Su(%)	Asetonitril(%)	Akış Hızı(mL/dk)
0,01	60	40	1
30	0	100	1
35	0	100	1
40	60	40	1

2.8. İstatistik Analizi

Su ve sediment örneklerinde istasyonlar arası toplam PAH miktarları arasında fark olup olmadığının belirlenmesi amacıyla parametrik olmayan Kruskal-Wallis

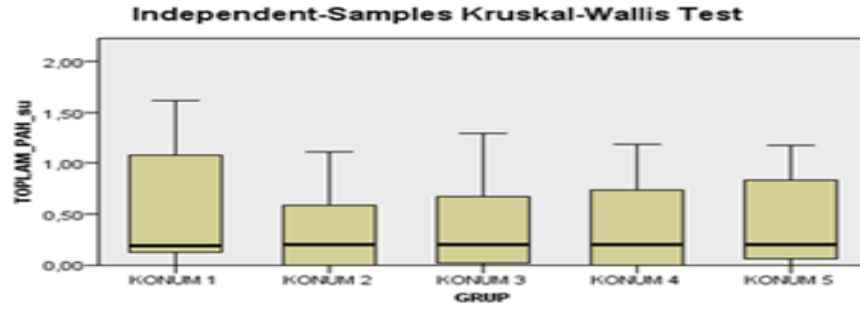
Testi; Mevsimler arasında toplam PAH miktarı arasında fark olup olmadığının belirlenmesi amacıyla da Friedman iki yönlü varyans analizi testi yapıldı.

Su örneklerinde yapılan test sonucu istasyonlar arası fark 0,05'den küçük ise anlamlı olarak kabul edildi. Sonuçlar 0,548 çıkması nedeniyle istasyonlar arasında önemli farklılıklar olmadığı anlaşıldı ve gruplar arası karşılaştırma yapılmadı.

Sediment örneklerinde ise test sonucu 0.05'den küçük çıkmasından dolayı gruplar arası karşılaştırma yapıldı. Bunun sonucunda istasyon 2 ile 4, 5 ile 4, 1 ile 4 arasındaki farkların anlamlı olduğu bulundu.

Su örneklerinde mevsimler arası toplam PAH miktarları arasında fark olup olmadığını öğrenmek amacıyla Friedman iki yönlü varyans analizi testi yapıldı. Mevsimler arası fark 0,05'den küçük ise anlamlı kabul edildi. Sonuçlar 0,533 çıkması nedeniyle mevsimler arasında önemli bir fark olmadığı anlaşıldı ve mevsimler arası karşılaştırma yapılmadı.

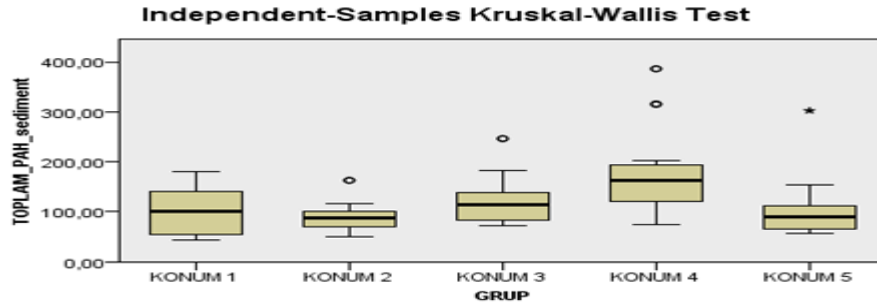
Sediment örneklerinde ise Friedman iki yönlü varyans analizi testi sonucu 0.05'den küçük çıkmasından dolayı mevsimler arası karşılaştırma yapıldı. Bunun sonucunda sonbahar ve kış arasındaki farkın anlamlı olduğu bulundu. Ancak sonbahar ile yaz ve ilkbahar mevsimleri arasındaki ve kış ile ilkbahar ve yaz mevsimleri arasındaki farkın anlamlı olmadığı görüldü.



Total N	120
Test Statistic	3,059
Degrees of Freedom	4
Asymptotic Sig. (2-sided test)	,548

1. The test statistic is adjusted for ties.
2. Multiple comparisons are not performed because the overall test does not show significant differences across samples.

Şekil 2.2. Su örneklerinde toplam PAH miktarının istasyonlar arası istatistik analizi.



Total N	120
Test Statistic	27,622
Degrees of Freedom	4
Asymptotic Sig. (2-sided test)	,000

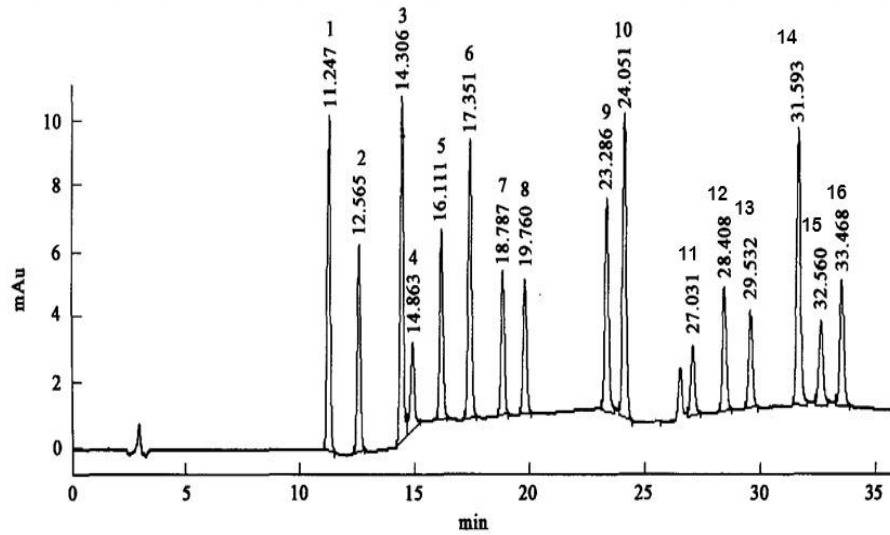
1. The test statistic is adjusted for ties.

Şekil 2.3. Sediment örneklerinde toplam PAH miktarının istasyonlar arası istatistik analizi.

3. BULGULAR

Yöntemin spesifiklik/seçiciliğini gösteren kromatogram Şekil 3.1’de gösterildi. Buna göre ölçüm cihazındaki dedektörlerin PAH’lar için spesifik olduğu belirlendi. PAH’ların çıkış zamanları ayrıca Çizelge 3.1’de verildi.

Sırasıyla su ve sedimentte ölçülen ve yöntemin lineer ölçüm aralıklarına göre hesaplanan korelasyon katsayıları, LOD ve LOQ değerleri, tekrarlanabilirlik, tekrar üretilebilirlik, geri kazanım ve RSD değerleri Çizelge 3.2 ve 3.3’de verildi. Analizi yapılan tüm bileşiklerin korelasyon katsayıları (r^2) >0.99’dan büyük bulundu. LOD ve LOQ değerleri su için sırasıyla 0,19-0,67 $\mu\text{g/L}$ ve 0,54-2,01 $\mu\text{g/L}$ arasında, sediment için LOD ve LOQ değerleri ise sırasıyla 0,58-1,2 $\mu\text{g/kg}$ ve 1,74-3,6 $\mu\text{g/kg}$ arasında bulundu.



Şekil 3.1. HPLC’ye uygulanan standartlarının çıkış zamanları.

1.Naftalin 2. Asenaftalen 3.Asenaften 4.Floren 5.Fenantren 6.Antrasen 7.Floranten 8. Piren 9. Benzo(a)antrasen 10.Krisen 11.Benzo(b)floranten 12.Benzo(k)floranten 13.Benzo(a)piren 14.Dibenzo(a,h)antrasen 15.Benzo(g,h,i)perilen 16.Indeno(1,2,3-cd)piren.

Çizelge 3.1.HPLC'ye uygulanan PAH'ların çıkış zamanları.

PAH Bileşiği	PAH Çıkış Zamanları (dk)	Dalgaboyu (nm)
Naftalin	11,247	222
Asenaftelen	12,565	225
Asenaften	14,306	225
Floren	14,863	265
Fenantren	16,111	243
Antrasen	17,351	243
Floranten	18,787	234
Piren	19,760	231
Benzo(a)antrasen	23,286	285
Krrisen	24,051	265
Benzo(b)loranten	27,031	297
Benzo(k)loranten	28,408	232
Benzo(a)piren	29,532	292
Dibenzo(a,h)antrasen	31,593	295
Benzo(g,h,i)perilen	32,560	300
Indeno(1,2,3-cd)piren	33,468	250

Çizelge 3.2. Su validasyon sonuçları.

Su										
Analit	Linearite	r ²	LOD	LOQ	Geri Kazanım (%)			Tekrarlanabilirlik (% RSD)		
					1 µg/L	10 µg/L	50 µg/L	1 µg/L	10 µg/L	50 µg/L
1-Naftalin	0,5-100	0,996	0,19	0,57	89	93	94	14,21	12,33	9,75
2-Asenaftelen	0,5-100	0,997	0,24	0,72	92	93	94	9,78	8,72	7,65
3-Asenaften	0,5-100	0,997	0,25	0,75	93	93	94	9,39	9,55	8,79
4-Floren	0,5-100	0,998	0,52	1,56	94	95	95	8,54	7,85	8,02
5-Fenantren	0,5-100	0,997	0,19	0,57	94	94	95	8,32	6,25	7,45
6-Antrasen	0,5-100	0,998	0,21	0,63	92	95	96	9,88	8,36	8,54
7-Floranten	0,5-100	0,996	0,27	0,81	96	96	97	9,45	7,94	8,28
8-Perilen	0,5-100	0,998	0,23	0,69	95	95	97	5,23	5,04	4,87
9-Benzo(a)antrasen	0,5-100	0,996	0,18	0,54	95	95	96	6,78	5,59	6,27
10-Krisen	0,5-100	0,996	0,19	0,57	92	93	94	8,87	8,83	7,67
11-Benzo(b)loranten	0,5-100	0,998	0,67	2,01	95	96	97	7,34	6,35	6,38
12-Benzo(k)loranten	0,5-100	0,998	0,35	1,05	95	96	97	5,66	5,42	4,87
13-Benzo(a)piren	0,5-100	0,998	0,29	0,87	96	96	97	8,32	7,85	8,25
14-Indeno(1,2,3,c,d)piren	0,5-100	0,997	0,28	0,84	93	94	95	6,47	6,25	6,82
15-Dibenzo(a,h)antrasen	0,5-100	0,997	0,41	1,23	96	97	97	4,98	4,62	3,49
16-Benzo(g,h,i)perilen	0,5-100	0,998	0,24	0,72	95	96	96	5,44	4,69	4,84

Çizelge 3.3. Sediment validasyon sonuçları.

SEDİMENT										
Analit	Linearite	r2	LOD	LOQ	Geri Kazanım (%)			Tekrarlanabilirlik (% RSD)		
					4µg/kg	40 µg/kg	200 µg/kg	4µg/kg	40 µg/kg	200 µg/kg
1-Naftalin	1-500	0,994	1,1	3,3	82	84	84	16,34	15,38	14,22
2-Asenaftelen	1-500	0,997	0,98	2,94	84	84	85	10,76	9,74	9,54
3-Asenaften	1-500	0,996	0,74	2,22	90	91	91	9,68	8,37	8,22
4-Floren	1-500	0,997	0,65	1,95	92	93	93	8,67	7,83	7,91
5-Fenantren	1-500	0,996	0,73	2,19	94	93	92	9,45	7,33	6,29
6-Antrasen	1-500	0,996	0,83	2,49	92	93	93	10,02	8,25	7,63
7-Floranten	1-500	0,995	0,66	1,98	93	94	95	8,67	8,86	8,47
8-Piren	1-500	0,998	0,72	2,16	94	95	96	7,53	7,49	6,63
9-Benzo(a)antrasen	1-500	0,996	0,84	2,52	93	93	94	6,15	6,88	5,83
10-Krisen	1-500	0,995	0,90	2,7	86	87	87	9,27	8,78	8,82
11-Benzo(b)floranten	1-500	0,994	0,71	2,13	94	94	95	8,57	7,36	7,92
12-Benzo(k)floranten	1-500	0,996	0,58	1,74	93	92	94	6,42	6,89	7,14
13-Benzo(a)piren	1-500	0,995	0,87	2,61	94	95	95	9,31	8,27	7,83
14-Indeno(1,2,3,c,d)piren	1-500	0,997	1,2	3,6	91	92	92	7,82	6,84	6,81
15-Dibenzo(a,h)antrasen	1-500	0,996	0,76	2,28	90	92	92	9,77	8,59	8,28
16-Benzo(g,h,i)perilen	1-500	0,995	0,85	2,55	89	91	92	8,6	8,27	7,64

3.1. Su ve Sediment Örneklerinde Elde Edilen Sonuçlar

Yapılan çalışmada toplam 120 su örneğinde US EPA tarafından öncelikli kirletici olarak belirtilen 16 PAH'tan; Anp, Ane, BbF, BaP, IcdP, DahA'a rastlanılmadı. 34 su örneğinde toplam PAH miktarı ölçüm limitinin altında tespit edilirken, 86 su örneğinde 16 PAH'ın toplam miktarları 0.04 ile 1.62 µg/L aralığında tespit edilmişti. Tüm su örnekleri içinde en yüksek Toplam PAH değerleri sırasıyla 1 No'lu istasyonda Ocak ayı (1,62µg/L), 3 No'lu istasyonda Ocak ayında (1,29 µg/L), 1 No'lu istasyonda Mayıs ayı (1,26 µg/L) tespit edilmişti. Su numulerinden en sık

tespit edilen PAH 24 örnekle Phe (0,04-0,58 µg/L) olmuştur. Bunu sırasıyla 11 örnekle BkF (0,10-0,22 µg/L), 11 örnekle Flr (0,07-0,19 µg/L), 9 örnekle Np (0,10-0,18 µg/L) izlemiştir. Sonuçlar Çizelge 3.4’de verildi.

Toplam 120 sediment örneğinde 16 PAH’ın toplam değerleri 43.13 ile 386.34 µg/kg aralığında tespit edilmiştir. Tüm sediment örnekleri içinde en yüksek toplam PAH değerleri sırasıyla 4 No’lu istasyonda Nisan ayı (386,34 µg/kg), Ekim ayında (316,10 µg/kg), 5 No’lu istasyonda Mart ayı (302,90 µg/kg) tespit edildi. Sediment numulerinden en sık tespit edilen PAH 120 örnekle Chr (7,08-85,35 µg/kg) oldu. Bunu sırasıyla 120 örnekle Py (4,74-61,14 µg/kg), 120 örnekle Phe (2,52-31,18 µg/kg), 120 örnekle IcdP (4,83-22,62 µg/kg) izledi. Sonuçlar Çizelge 3.5’de verildi.

Çizelge 3.4. Aylara göre su örneklerinde toplam PAH miktarları.

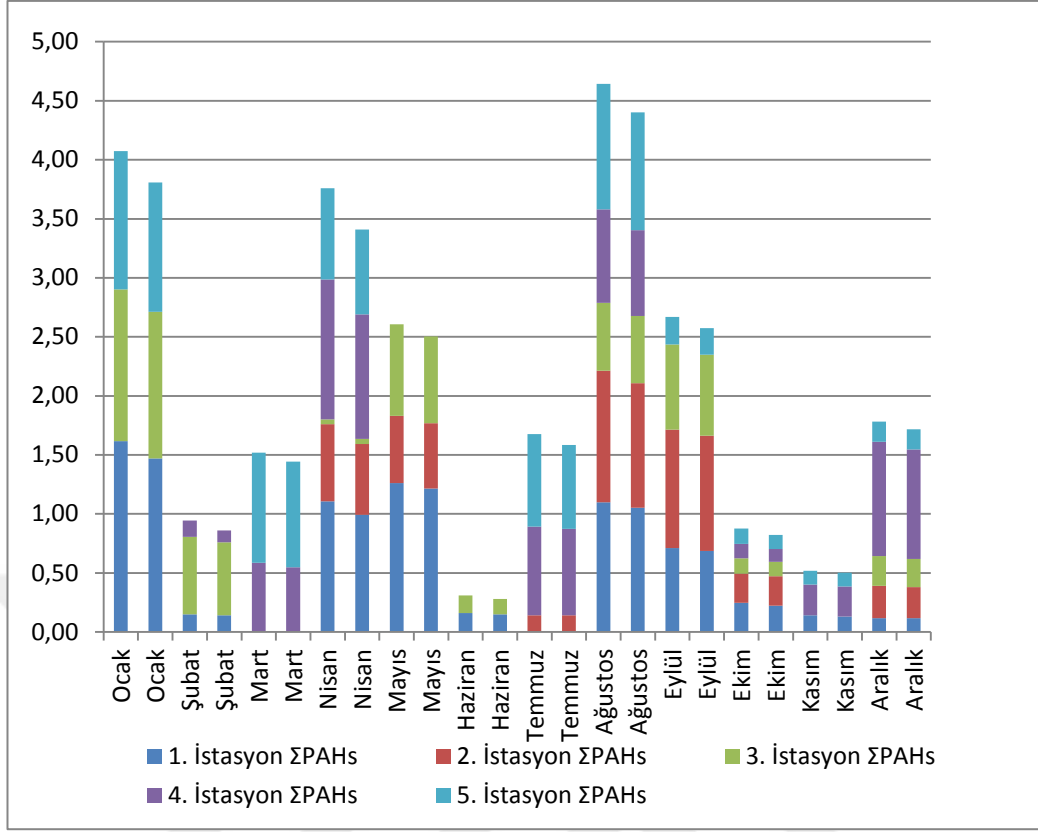
Aylara Göre Su Örneklerinde Toplam PAH Miktarları (µg/L)					
Aylar	1. İstasyon	2. İstasyon	3. İstasyon	4. İstasyon	5. İstasyon
	ΣPAH	ΣPAH	ΣPAH	ΣPAH	ΣPAH
Ocak-1	1,62	TLA	1,29	TLA	1,17
Ocak-2	1,47	TLA	1,24	TLA	1,10
Şubat-1	0,15	TLA	0,66	0,14	TLA
Şubat-2	0,14	TLA	0,62	0,10	TLA
Mart-1	TLA	TLA	TLA	0,59	0,93
Mart-2	TLA	TLA	TLA	0,55	0,89
Nisan-1	1,11	0,65	0,04	1,19	0,77
Nisan-2	0,99	0,60	0,04	1,05	0,72
Mayıs-1	1,26	0,57	0,77	TLA	TLA
Mayıs-2	1,21	0,55	0,74	TLA	TLA
Haziran-1	0,16	TLA	0,15	TLA	TLA
Haziran-2	0,15	TLA	0,13	TLA	TLA
Temmuz-1	TLA	0,14	TLA	0,75	0,78
Temmuz-2	TLA	0,14	TLA	0,73	0,71
Ağustos-1	1,10	1,11	0,58	0,79	1,06
Ağustos-2	1,05	1,05	0,57	0,73	1,00
Eylül-1	0,71	1,00	0,72	TLA	0,23
Eylül-2	0,69	0,98	0,69	TLA	0,23
Ekim-1	0,25	0,25	0,13	0,12	0,13

Ekim-2	0,22	0,25	0,12	0,11	0,12
Kasım-1	0,14	TLA	TLA	0,26	0,12
Kasım-2	0,13	TLA	TLA	0,26	0,12
Aralık-1	0,12	0,28	0,25	0,97	0,17
Aralık-2	0,12	0,26	0,24	0,93	0,17

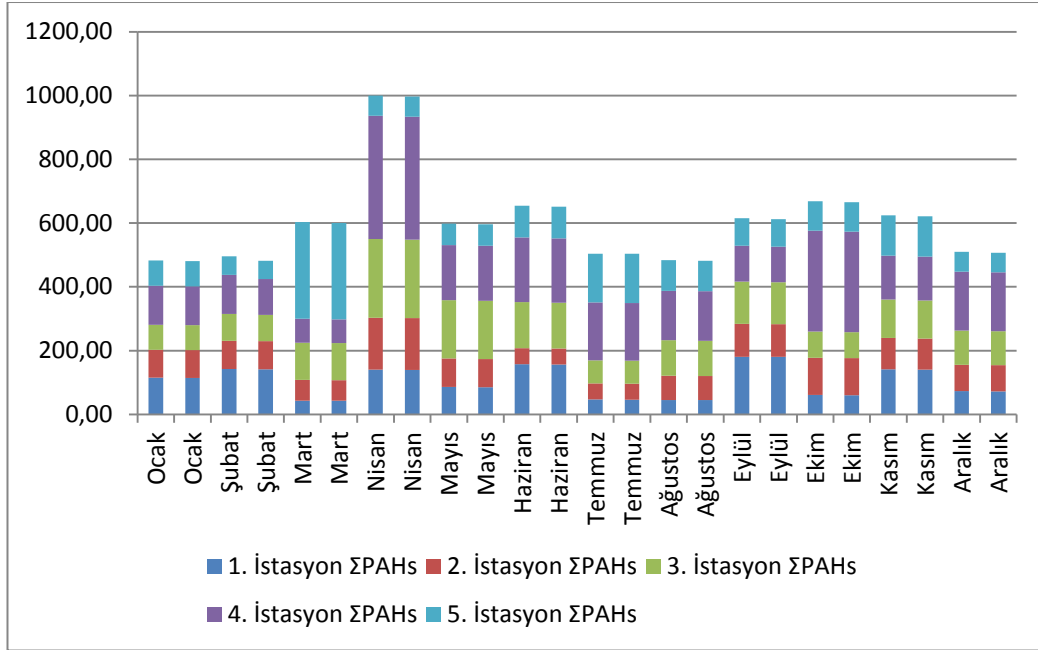
TLA: Tespit Limitinin Altında

Çizelge 3.5. Aylara göre sediment örneklerinde toplam PAH miktarları.

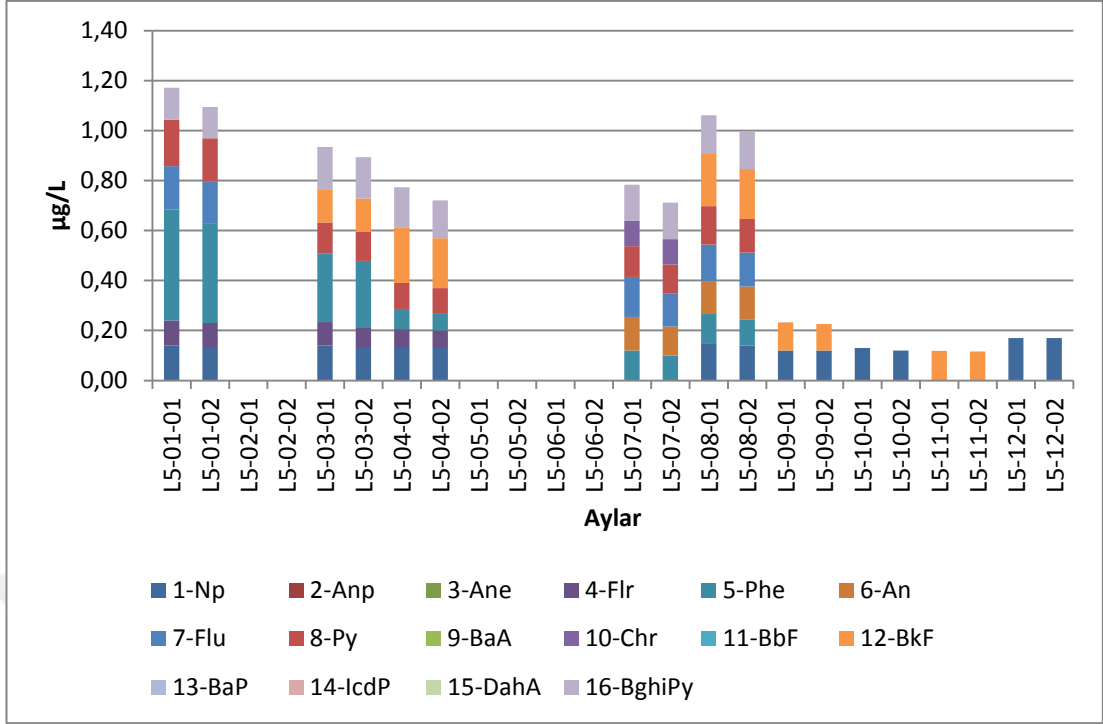
Aylara Göre Sediment Örneklerinde Toplam PAH Miktarları (µg/kg)					
Aylar	1. İstasyon	2. İstasyon	3. İstasyon	4. İstasyon	5. İstasyon
	ΣPAH	ΣPAH	ΣPAH	ΣPAH	ΣPAH
Ocak-1	115,29	86,95	79,17	121,95	79,43
Ocak-2	114,67	87,08	78,70	121,32	78,55
Şubat-1	142,11	88,92	83,74	123,14	57,46
Şubat-2	141,63	87,78	83,06	112,22	56,91
Mart-1	43,13	64,97	117,07	75,15	302,90
Mart-2	43,17	64,11	116,42	74,70	302,08
Nisan-1	140,41	163,05	246,50	386,34	62,99
Nisan-2	139,28	162,62	246,05	385,89	62,59
Mayıs-1	86,31	88,81	183,12	172,54	67,89
Mayıs-2	85,67	87,91	182,92	172,25	67,43
Haziran-1	157,64	49,88	145,04	202,10	99,64
Haziran-2	156,92	49,49	144,24	201,73	99,16
Temmuz-1	46,98	50,60	72,31	181,70	152,05
Temmuz-2	46,22	50,16	71,96	180,76	154,41
Ağustos-1	45,46	76,17	111,01	154,84	96,37
Ağustos-2	44,96	75,89	110,41	154,66	95,40
Eylül-1	180,92	103,44	132,34	111,82	86,50
Eylül-2	180,66	102,63	131,58	111,42	86,15
Ekim-1	61,00	116,81	82,41	316,10	92,35
Ekim-2	60,60	115,88	81,91	314,51	92,12
Kasım-1	141,58	98,23	120,21	137,56	126,95
Kasım-2	140,94	97,32	119,42	136,87	126,38
Aralık-1	73,10	82,75	106,96	184,64	62,34
Aralık-2	72,48	82,14	106,74	183,85	61,73



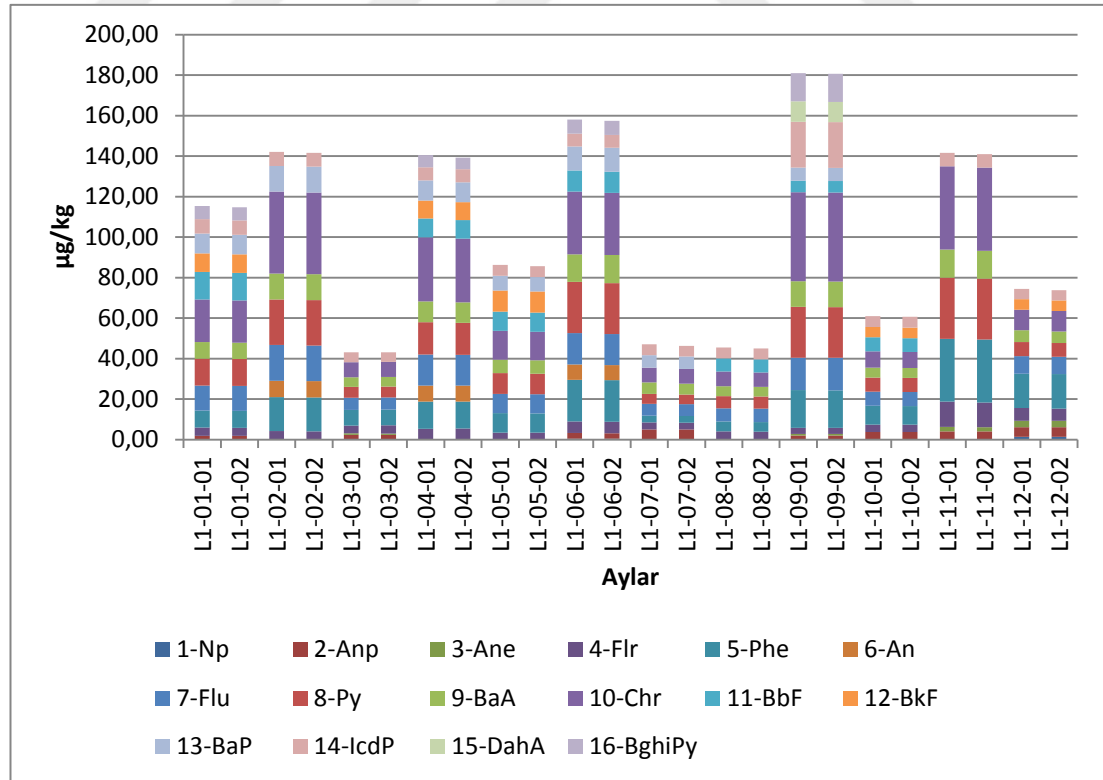
Şekil 3.2. Aylara göre su örneklerindeki toplam PAH miktarı.



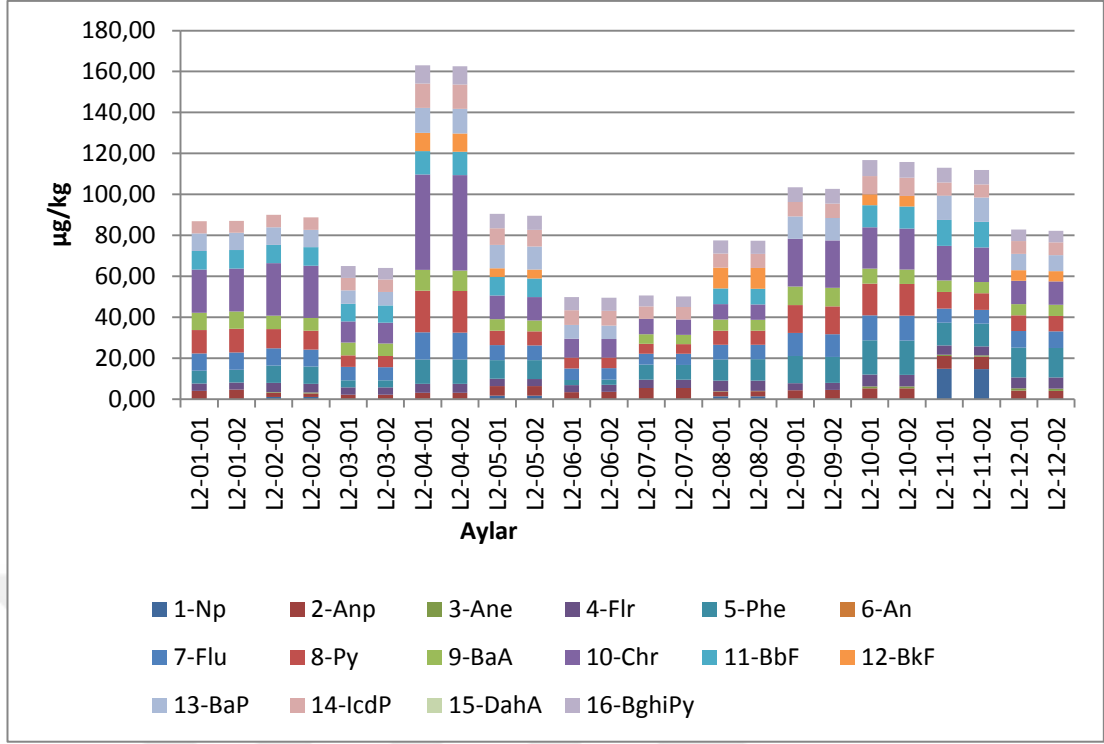
Şekil 3.3. Aylara göre sediment örneklerindeki toplam PAH miktarı.



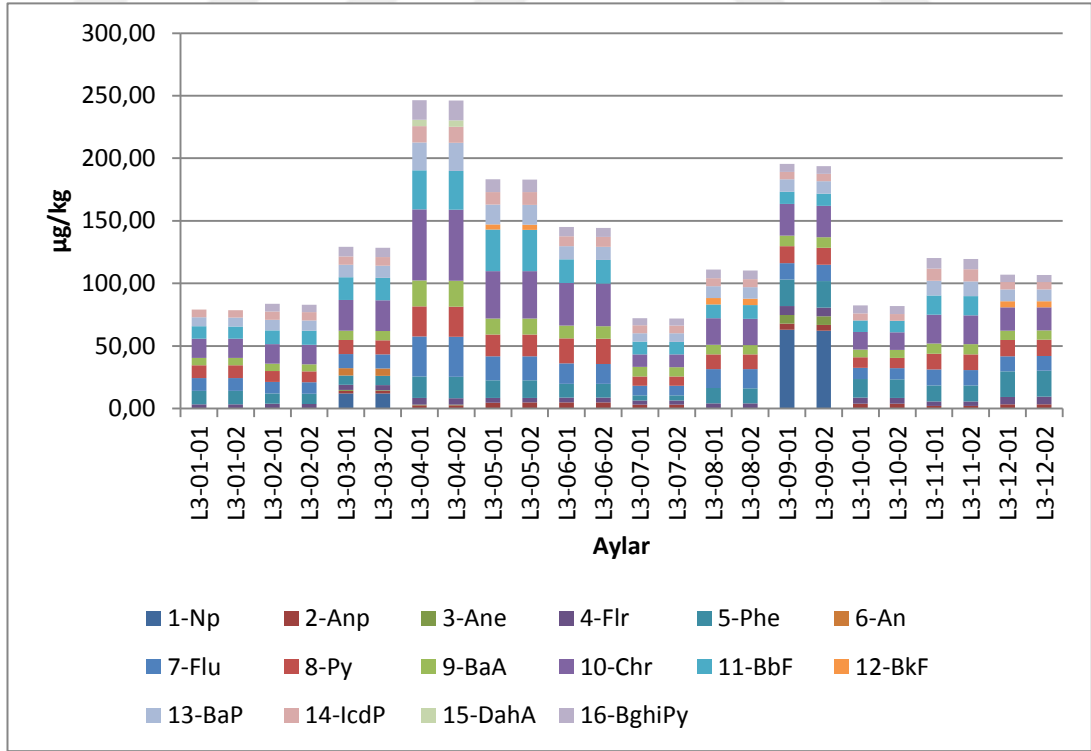
Şekil 3.8. V. istasyon su örnekleri sonuçları.



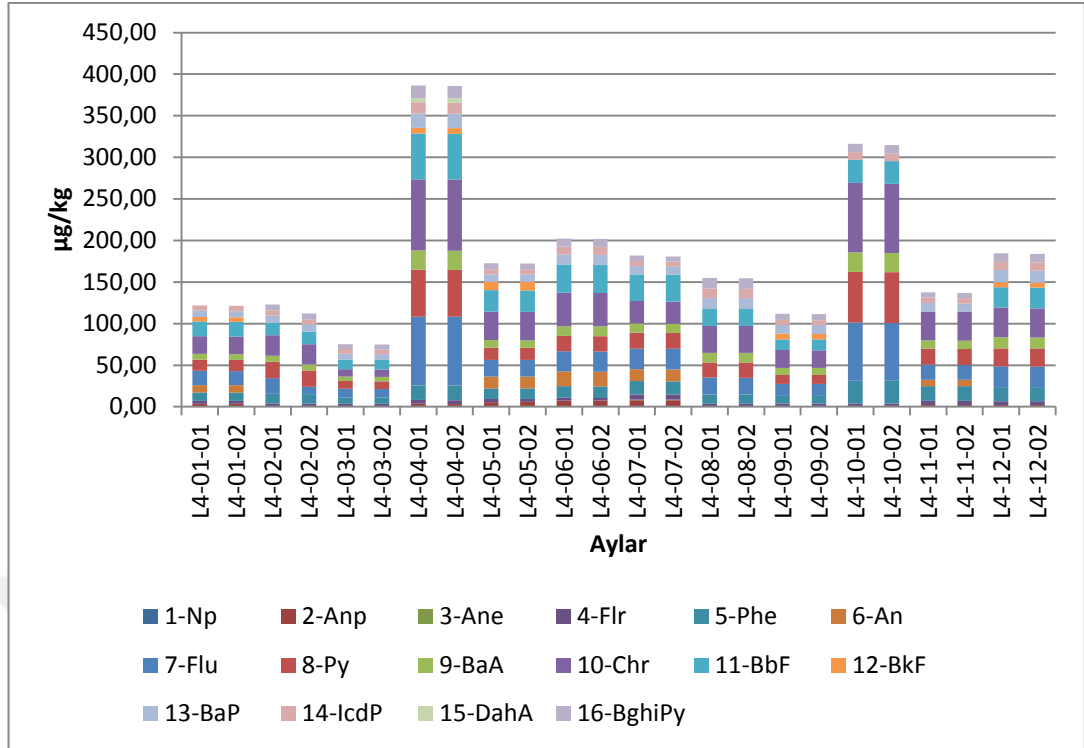
Şekil 3.9. I. istasyon sediment örnekleri sonuçları.



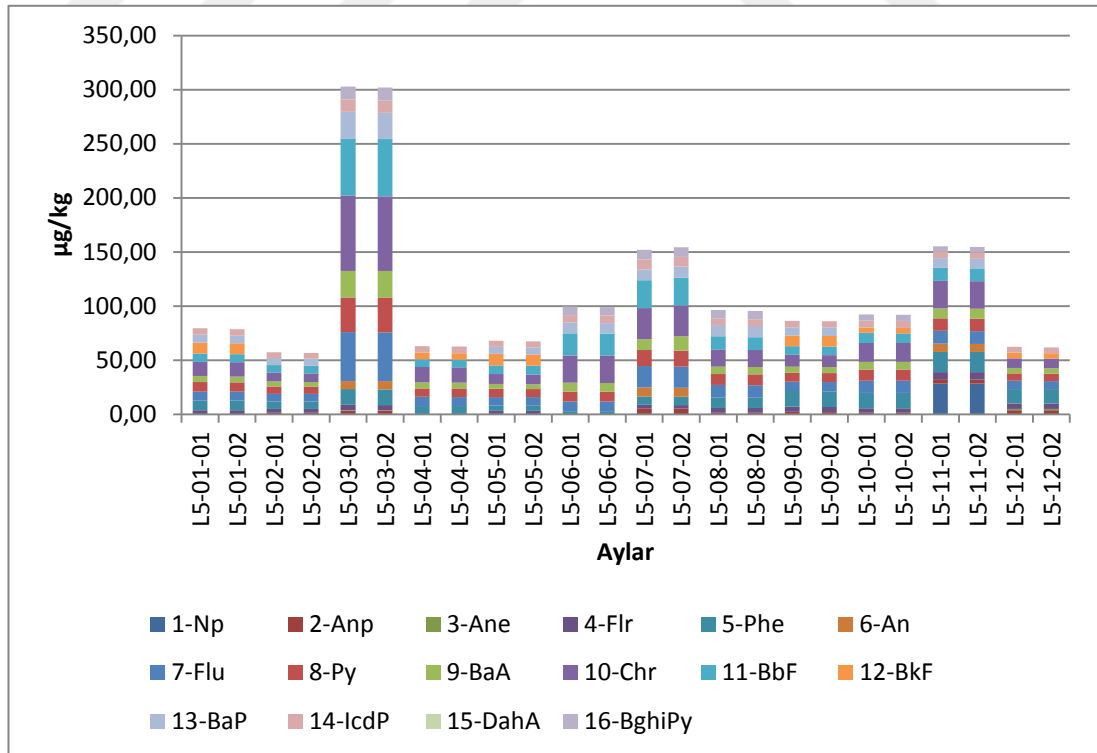
Şekil 3.10. II. istasyon sediment örnekleri sonuçları.



Şekil 3.11. III.istasyon sediment örnekleri sonuçları.



Şekil 3.12. IV. istasyon sediment örnekleri sonuçları.



Şekil 3.13. V. istasyon sediment örnekleri sonuçları.

4. TARTIŞMA

Kırıkkale ilidenizden 747 metre yükseklikte ılıman iklim kuşağında yer almaktadır. Ancak bulunduğu alanın denize uzak oluşu, günlük sıcaklık farkının bozkır olmasından dolayı değişmelere uğraması gibi nedenlerle iklim karasallaşmaktadır. Bu yarı-kurak iklim özelliğinden dolayı Kırıkkale’de yazları sıcak ve kurak, kışları ise soğuk geçer. Yağışlar genellikle yağmur ve kar şeklindedir. İl merkezi sanayi şehri olan Kırıkkale’nin diğer ilçe ve kırsal kesimin ekonomik yapısı tarıma dayalıdır. Kırıkkale’de imalat ve makine sanayinde yoğunlaşma bulunmaktadır. Sanayisi kamuya ait büyük savunma sanayi işletmeleri ile son dönemde özelleşen büyük ölçekli bir petrol rafinerisi ve yine özel sektöre ait küçük ve orta ölçekli işletmelerden oluşmaktadır (Kırıkkale İl Çevre Durum Raporu, 2016).

Kızılırmak Nehri Türkiye’nin en uzun akarsuyu olduğundan ülkemiz açısından çok önemli bir su kaynağıdır. Özellikle nehrin geçtiği ve yakınında bulunan illerde hem içme suyu, hem sulama hem de enerji üretimi açısından hayati öneme sahiptir (Önal, 2009). Sivas’ın Zara ilçesinin doğusundaki dağlardan doğan Kızılırmak, Kırıkkale İl topraklarına güneyde Çelebi ilçesinden girer; kuzey yönünde akarak Merkez İlçe’de kuzeybatıya yönelir, il topraklarından çıkıp kuzeyde Çankırı-Kırıkkale il sınırını oluşturur. Kızılırmak’ın Hasandede-Hacılar arazileri üzerinde Kapulukaya Barajı kuruludur. Kızılırmak Nehri’nin potansiyel kirlilik kaynakları; kanalizasyon sularının arıtılmadan nehre deşarjı, fabrika atıklarının deşarjı, havayı kirleten etkenlerin ve tarımsal faaliyetler sonucu pestisit ve gübre gibi kimyasal atıkların yağmur suları ile nehre karışması olarak sıralanabilir.

PAH kirliliğinin kaynaklarını; petrol veya yanma kaynaklı mı olduğunu belirlemek amacıyla belirli formüller kullanılmaktadır. $An / (An + Phe)$ oranı genellikle petrol ve yanma kaynakları arasında ayırım yapmak için kullanılmaktadır. 0.1’in üzerindeki oran, baskın bir yanma kaynağı olarak kabul edilirken, 0.1’in altındaki oran, petrolün baskın bir kaynağı olarak kabul edilir. $Flu / (Flu + Py)$ oranı ise genellikle PAH kaynaklarında net bir model sağlamak için uygulanır. 0.4’ün

altındaki oran petrol girdisi olarak kabul edilir; 0.4 ve 0.5 arasındaki oran sıvı fosil yakıt yanması olarak kabul edilir (taşıt ve ham petrol), 0.5'in üzerindeki oran çimen, odun ve kömürün yanması olarak belirtilmiştir (Chen ve ark., 2018; Sun ve ark., 2017).

Kırıkkale Havzasında yaptığımız çalışmanın sonuçlarına baktığımızda su örneklerinde $An / (An + Phe)$ ve $Flu / (Flu + Py)$ oranı incelendiğinde girdiler ve PAH kaynaklarının 1. İstasyonda tespit edilen kirlilik düzeyi incelendiğinde; ilkbahar mevsiminde petrojenik kaynaklı, yaz ve sonbahar mevsiminde pirojenik kaynaklı, kış mevsiminde ise hem pirojenik ve hem de petrojenik kaynakların birleşimi olduğu tespit edildi. 2. İstasyonda tespit edilenler incelendiğinde; ilkbahar mevsiminde petrojenik kaynaklı, yaz ve sonbahar mevsiminde pirojenik kaynaklı iken kış mevsiminde ise PAH kirliliği kaynakları belirtilen formülle tespit edilemedi. 3. İstasyonda tespit edilenler incelendiğinde ilkbahar mevsiminde petrojenik kaynaklı, yaz ve sonbahar mevsiminde pirojenik kaynaklı, kış mevsiminde ise pirojenik ve petrojenik kaynakların birleşimi olduğu tespit edildi. 4. İstasyonda tespit edilenler incelendiğinde; ilkbahar mevsiminde petrojenik kaynaklı ağırlıklı olmak üzere pirojenik ve petrojenik kaynakların birleşimi, yaz mevsiminde pirojenik kaynaklı ağırlıklı olmak üzere pirojenik ve petrojenik kaynakların birleşimi, sonbahar mevsiminde PAH kirliliği kaynakları belirtilen formülle tespit edilemedi. Kış mevsiminde ise pirojenik kaynaklı olduğu tespit edildi. 5. İstasyonda tespit edilenler incelendiğinde ilkbahar mevsiminde petrojenik kaynaklı, yaz mevsimi pirojenik kaynaklı, sonbahar ve kış mevsiminde PAH kirliliği kaynakları belirtilen formülle tespit edilemedi. Su örneklerinde PAH'ların ilbaharda petrojenik ağırlıklı olması, yaz ve sonbaharda ise pirojenik ağırlıklı olması ilbaharda petrojenik kaynaklı PAH'ların salınımının daha fazla olması ve petrojenik PAH'ların sudaki çözünürlükleri oldukça düşük olması nedeniyle partiküllere ve sedimentlere oldukça kuvvetli bir şekilde adsorbe olmaları sonucu olabileceği düşünülmektedir. Yaz ve sonbahar mevsiminde pirolitik PAH'ların baskın olması ise nehre sürekli PAH girişi olmasından kaynaklanabileceği düşünüldü.

Sediment örneklerinde $An / (An + Phe)$ ve $Flu / (Flu + Py)$ oranı incelendiğinde girdiler ve PAH kaynaklarının 1. İstasyonda tespit edilenler

incelendiğinde ilkbahar mevsiminde petrojenik ağırlıklı olmak üzere pirojenik ve petrojenik kaynakların birleşimi, yaz mevsiminde pirojenik ve petrojenik kaynakların birleşimi, sonbahar mevsiminde petrojenik kaynaklı, kış mevsiminde pirojenik ve petrojenik kaynakların birleşimi, 2. İstasyonda tespit edilenler incelendiğinde ilkbahar ve yaz mevsiminde pirojenik ve petrojenik kaynakların birleşimi, sonbahar mevsiminde petrojenik, kış mevsiminde petrojenik ağırlıklı olmak üzere pirojenik ve petrojenik kaynakların birleşimi, 3. İstasyonda tespit edilenler incelendiğinde ilkbahar mevsiminde pirojenik ve petrojenik kaynakların birleşimi, yaz, sonbahar ve kış mevsiminde petrojenik ağırlıklı olmak üzere pirojenik ve petrojenik kaynakların birleşimi olduğu, 4. İstasyonda tespit edilenler incelendiğinde ilkbahar mevsiminde pirojenik ağırlıklı olmak üzere pirojenik ve petrojenik kaynakların birleşimi, yaz mevsiminde pirojenik kaynaklı, sonbahar ve kış mevsiminde pirojenik ve petrojenik kaynakların birleşimi olduğu, 5. İstasyonda tespit edilenler incelendiğinde ilkbahar mevsiminde pirojenik ağırlıklı olmak üzere pirojenik ve petrojenik kaynakların birleşimi, yaz mevsiminde pirojenik ve petrojenik kaynakların birleşimi, sonbahar mevsiminde pirojenik ağırlıklı olmak üzere pirojenik ve petrojenik kaynakların birleşimi, kış mevsiminde pirojenik ve petrojenik kaynakların birleşimi olduğu tespit edildi.

İstasyonlardaki PAH kirliliği miktarları, istasyonların özelliklerine göre farklılık göstermekle birlikte olası kirleticilerle uyumludur. Çoğunlukla pirojenik ve petrojenik kaynakların birleşimi olduğu tespit edildi. Sudaki PAH'lar; buharlaşma, fotodegradasyon, biyodegradasyon, canlı organizmaya veya sedimente geçme yolu ile azalır. Su kirliliğinin sedimente göre çok daha düşük ve bazı örneklerde su PAH oranı ölçüm limitinin altında bulunması çevre kirliliği açısından güzel bir döngü sağlandığını gösterdi. Sedimentte birikimi çalışmamızla gösterildi. Ancak büyüklük, küçüklük, farklı cinsler olması ve istasyonlarda sabit durmamaları gibi düzenli örnekleme garantisi olmaması nedeniyle balıklarda PAH kirliliği açısından bir çalışma yapılmadı.

Su örneklerindeki toplam PAH miktarlarında istasyonlar arası istatistiksel bir fark olmaması; nehirde sürekli bir akıntı olması nedeniyle istasyonlar arası geçiş olması sebebiyle olabileceği değerlendirildi.

Sediment örneklerinde ise istasyon 2 ile 4, 5 ile 4, 1 ile 4 arasındaki farkların istatistiksel olarak anlamlı olması su örneklerinden farklı olarak sediment örneklerinde birikim olması nedeniyle istasyonlar arasında fark olduğu, 4. istasyonun diğerlerinden farklı olmasının sebebinin kanalizasyon deşarjı ile ilgili olabileceği değerlendirildi.

Su örneklerinde mevsimler arası toplam PAH miktarları arasında istatistiksel bir fark olmadığı anlaşıldı ve mevsimler arası karşılaştırma yapılmadı.

Sediment örneklerinde ise sonbahar ve kış mevsimleri arasındaki farkın anlamlı olduğu bulundu. Ancak sonbahar ile yaz ve ilkbahar mevsimleri arasındaki ve kış ile ilkbahar ve yaz mevsimleri arasındaki farkın anlamlı olmadığı görüldü. Bu nedenle mevsimsel bir değişimden söz etmek mümkün olamamaktadır.

Bunun nedenleri; örneklerin PAH kirliliği bakımından en zengin yerlerden alınmış olması, yani sürekli bir kaynağın bulunması, arasıra barajda su tutulması nedeniyle dönem dönem akıntı hızında ve su miktarında azalma ve artmalar olması, yağışların mevsimsel olmaması yani ülkemizde yağışlı ve kuru mevsimlerin olmaması, yağışların kısa süreli ve değişken olması olarak gösterilebilir.

Sonuçlardan tespit edilen PAH'ların Flu/Py ve Phe/An oranına göre su örneklerinde pirojenik ve petrojenik olmak üzere farklı kaynaklardan oldukları bulundu. Sediment örneklerinde de petrojenik ağırlıklı olmak üzere petrojenik ve pirojenik kaynakların birleşimi olduğu görüldü.

Bu çalışmada su örneklerinde düşük molekül ağırlıklı PAH bileşiklerinin (2-3 halkalı), yüksek molekül ağırlıklı PAH bileşiklerinden (4-6 halkalı) çok daha fazla bulunurken, PAH'ların sedimentteki bileşimini çoğunlukla yüksek molekül ağırlıklı PAH'ların oluşturduğu tespit edildi. Su örneklerinde toplam PAH miktarı en yüksek kış mevsiminde, sediment örneklerinde ise ilkbahar mevsiminde bulunurken, su örneklerinde PAH miktarının çoğunlukla havaların ısınmaya başladığı mayıs ayında ve yaz mevsiminde düşük olduğu görüldü. Sediment örneklerinde de yaz

mevsiminde diğerlerine göre daha düşük olduğu tespit edildi. Su örneklerinde ortalama yoğunluğu en yüksek PAH bileşiği Phe, sediment örneklerinde ise Chr bulundu.

Kafilzadeh ve ark. (2011) tarafından, İran Kor Nehri'nde Nisan 2010'dan Mart 2011'e kadar 4 merkezden mevsimsel olarak su ve sediment örneği alınarak yapılan ve 16 adet PAH incelendiği çalışma sonucunda Kırıkkale Havzası Kızılırmak Nehrinde yapılan çalışmamızda olduğu gibi su örneklerinde düşük molekül ağırlıklı PAH bileşiklerinin (2-3 halkalı) yüksek molekül ağırlıklı PAH bileşiklerinden (4-6 halkalı) çok daha fazla olduğu, sedimentteki PAH'ların çoğunluğunu yüksek molekül ağırlıklıların oluşturduğu bildirilmiştir. PAH'ların en yüksek ve en düşük ortalama yoğunlukları Kırıkkale Havzası Kızılırmak Nehrinde yapılan çalışmamızdan farklı olarak hem suda hem de sedimentte sırasıyla sonbahar ve yaz mevsimindedir. Flu/Py ve Phe/An oranına göre tüm sediment örneklerindeki PAH'ların pirojenik kaynaklı, ancak su örneklerindeki PAH'ların Kırıkkale Havzası Kızılırmak Nehrinde yapılan çalışmamızda olduğu gibi pirojenik ve petrojenik olmak üzere farklı kaynaklardan oldukları bildirilmiştir.

Kurnaz ve Büyükgüngör (2007) tarafından yapılan, Samsun İli'nde Kızılırmak Nehri'nin Karadeniz ile birleştiği noktadan mevsimsel olarak Haziran 2001, Ekim 2001, Ocak 2002 ve Mart 2002 tarihlerinde alınan su ve *Mytilus galloprovincialis* türü midye örneklerinde Chr, BaP, Np ve An'in araştırıldığı çalışmada, midye örneklerinde su örneklerine nazaran PAH yoğunluğunun çok daha yüksek olduğu saptanmıştır. Su ve midye örneklerinde saptanan en yüksek toplam PAH yoğunluğu Mart 2002 tarihinde alınan örneklerde olduğu ve çalışma süresi boyunca su ve midye örneklerinde ortalama yoğunluğu en yüksek PAH bileşiğinin Kırıkkale Havzası Kızılırmak Nehrinde yapılan çalışmamızdan farklı olarak Chr olduğu bildirilmiştir.

Sun ve ark. (2017) tarafından yapılan çalışmada Çin Yinma Nehri Havzasında normal kuru ve yağışlı mevsimde su ve sediment örneklerinde 16 PAH'ın dağılımı, parçalanması ve ekolojik riskleri araştırılmıştır. Çalışma alanından 17 çift su ve sediment örneği toplanıp 16 PAH analiz edilmiştir. PAH'ların su ve sedimentteki konsantrasyonları mekansal ve zamansal varyasyonlar göstermiştir. Normal

mevsimde sudaki konsantrasyonları 167.6 ile 373.9 ng/L arasında ortalama 227.9 ng/L değerle, yağışlı mevsimde 186.0 ila 386.9 ng/L arasında ortalama 281,6 ng/L değerle, kuru mevsimde 147.0 ile 315.9 ng/L, ortalama 218,6 ng/L değerle, sediment konsantrasyonları ise normal mevsimde 895,6'dan 2.518 ng/g'ye, ortalama 1.739 ng/g değerine, yağışlı mevsimde 1,233'dan 4,763 ng/g'a kadar olan ortalama değer 2.122 ng/g, kuru mevsimde 914,2'dan 5.678 ng/g'ye ortalama değer 1.943 ng/g arasında değişmiştir. PAH'ların su ve sedimentte parçalanması çalışılmış ve sonucunda PAH'ların sedimentte absorbe olma eğiliminde oldukları gösterilmiştir. Tür duyarlılık modeli ile yürütülen ekolojik risk değerlendirmeleri, suda ve sedimentlerde bulunan tekli PAH'ların ekolojik risklerinin düşük olduğu, ancak bazı örnekleme alanlarından alınan bazı çoklu türdeş PAH'ların ekolojik riske sahip olduğu sonucu ortaya konmuştur. Su ve sedimentte 16 PAH'ın birincil kaynakları izomer oranları ile tanımlanmıştır. Sonuçlar Kırıkkale Havzası Kızılırmak Nehrinde yaptığımız çalışmada olduğu gibi sudaki PAH'ların birincil kaynaklarının petrol ve yanma kaynaklarının karışımı olarak, sedimentte ise petrol, çimen, ağaç kömür yanmasının karışımı olarak tanımlanmıştır.

Zhao ve ark. (2014) tarafından Çin Harbin şehrindeki Songhua Nehrindeki PAH'ların zamansal ve mekânsal dağılımları incelenmiştir. 2007 yılı nisan ve ekim ayı ile 2008 yılı ocak ayında 42 su ve 35 sediment olmak üzere toplam 77 örnek toplanmıştır. Toplam PAH'ların sudaki konsantrasyonları 163.54'ten 2.746 ng/L'ye kadar 934.62 ng/L'lik ortalama değerle değişmiş olup Kırıkkale Havzası Kızılırmak Nehri'nde yaptığımız çalışmada olduğu gibi 2 ve 3 halkalı PAH'ların çoğunlukta olduğu görülmüştür. Sedimentteki toplam 16 PAH'ın konsantrasyonları kuru ağırlıkta 68.25'ten 654.15 ng/g'ye kadar 234.15 ng/g'lik ortalama değerle değişmiş olup 4,5,6 halkalı PAH'ların çoğunlukta olduğu görülmüştür. PAH konsantrasyonlarının istatistiksel analizi, en yüksek toplam PAH yoğunluğunun Kırıkkale Havzası Kızılırmak Nehri'nde yaptığımız çalışmadan farklı olarak yağışlı mevsimde (Ekim 2007), en düşüğünün kar yağışlı mevsimde (Ocak 2008) bulunduğunu göstermiştir. (Flu/(Flu+Py)) ve (An/(An+Phe)) gibi belirli PAH bileşiklerinin oranları olası PAH kirliliği kaynaklarını değerlendirmek için kullanılmıştır. Bu oranlar Songhua Nehri sularındaki PAH'ların pirolitik kaynaklı

Songhua Nehri sedimentlerindeki PAH'ların ise pirolitik ve petrojenik girdilerin karışık bir modelini yansıtmaktadır.

Chen ve ark. (2018)'na göre su kirliliği ve kirletici maddelerin kirlilik arıtımı ve kalite kriterleri için konsantrasyon seviyeleri, parçalanma ve kirletici maddelerin kaynakları ile ilgili bilgilerin oldukça gerekli olduğu ifade edilmiştir. Yaptıkları çalışmada ABD EPA tarafından önerilen 16 öncelikli PAH Yinma Nehri Havzasının su ve sedimentlerinde incelenmiştir. 16 özel PAH arasında naftalin sırasıyla 67.2 ng/L ve 825.06 ng/g olarak su ve sediment örneklerinde en yüksek ortalama konsantrasyona sahip iken BghiPy su ve sediment örneklerinde tespit edilememiştir. PAH bileşim modelinde hafif PAH'lar (2-3 halkalı) sırasıyla % 71.69 ve % 86.98 olarak su ve sedimentte baskın olduğu görülmüştür. Su ve sediment sisteminde PAH parçalanması incelenmiştir. Sonuçlar PAH parçalanmasının kararsız koşulda ve sedimentte birikme eğiliminde olduğunu göstermiştir. Su ve sedimentteki olası PAH kaynaklarının petrol ve yanma kaynaklarının karışımı olarak tanımlanmıştır. Bazı bölgelerdeki su ve sedimentteki PAH'lar içindeki BaP eşdeğerlerinin değerleri nispeten yüksek çıkmış ve bu da çevresel sağlık riskinin varlığına işaret etmiştir.

Kırıkkale Havzası Kızılırmak Nehri'nde yaptığımız çalışma su örneklerinde BaP tespit edilemedi. Sediment örneklerinde ise bazı aylarda tespit edilemezken en yüksek 5. istasyonda 3. ayda 24,49 µg/kg olarak bulundu. Su örneklerinde BaP bulunmaması olumlu olmakla birlikte sedimentte bulunması sedimentten yeniden suya geçme riski olacağından çevre sağlığı açısından risk oluşturma potansiyeli bulunmaktadır.

17/02/2005 tarih ve 25730 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanan İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik ile içme ve kullanma suları için BaP miktarı 0,010 µg/L, PAH'lar, belli bileşiklerin toplamı (BbF, BkF, BghiPy, IcdP) 0,10 µg/L'dir. Analizlerini gerçekleştirdiğimiz su örneklerinde BaP, BbF ve IcdP'ye rastlanılmadı. BkF ve BghiPY toplamı ise en yüksek 0.38 µg/L olarak bulundu. Ancak bu sular doğrudan içme ve kullanma suyu olarak kullanılmadığından fiziksel ve kimyasal arıtma sonrası PAH'lar parçalanarak değerleri normal sınırlar içerisinde

olacağı düşünülmektedir. 30/11/2012 tarih ve 28483 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanan Yüzeysel Su Kalitesi Yönetimi Yönetmeliği ile yüzeysel sular ile kıyı ve geçiş sularının biyolojik, kimyasal, fiziko-kimyasal ve hidromorfolojik kalitelerinin belirlenmesi, sınıflandırılması, su kalitesinin ve miktarının izlenmesi, bu suların kullanım maksatlarının sürdürülebilir kalkınma hedefleriyle uyumlu bir şekilde koruma kullanma dengesi de gözetilerek ortaya konulması, korunması ve iyi su durumuna ulaşılması için alınacak tedbirlere yönelik usul ve esasların belirlenmesi amaçlanmıştır. Yönetmeliğin eklerinde yüzeysel su kalitesi açısından öncelikli maddeler belirtilmiş olup bunlardan An, BaP, BbF, BghiPy, BkF, IcdP öncelikli tehlikeli madde olarak bildirilmiştir.

10/08/2016 tarih ve 29797 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanan Yüzeysel Su Kalitesi Yönetimi Yönetmeliği’nde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmeliğin 5. Maddesi uyarınca değiştirilen Yönetmeliğin 10. Maddesinin 3. Fıkrası’nda; “Yerüstü su kaynaklarında, Ek-5 Tablo 4 ve Tablo 5’teki belirli kirleticiler ve öncelikli maddeler için verilen çevresel kalite standartları 31/12/2019 tarihine kadar sağlanır” ibaresi bulunmaktadır. Çevresel kalite standardı yürürlüğe girmemiş olması nedeniyle bir değerlendirme yapılamamıştır.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Yaptığımız çalışmada toplam 120 su örneğinde US EPA tarafından öncelikli kirletici olarak belirtilen 16 PAH'tan; Anp, Ane, BbF, BaP, IcdP, DahA'a rastlanılmadı. 86 su örneğinde 16 PAH'ın toplam miktarları 0.04 ile 1.62 µg/laralığında, 34 su örneğinde ise ölçüm limitinin altında tespit edildi. 120 sediment örneğinde ise 16 PAH'ın toplam değerleri 43.13 ile 386.34 µg/kg arasında bulundu.17/02/2005 tarih ve 25730 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanan İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik ile içme ve kullanma suları için BaP miktarı 0,010 µg/L, PAH'lar, belli bileşiklerin toplamı (BbF, BkF, BghiPy, IcdP) 0,10 µg/L'dir. Analizlerini gerçekleştirdiğimiz su örneklerinde BaP,BbF ve IcdP'ye rastlanılmadı. BkF ve BghiPY toplamı ise en yüksek 0.38 µg/L olarak bulundu. Ancak bu sular doğrudan içme ve kullanma suyu olarak kullanılmadığından fiziksel ve kimyasal arıtma sonrası PAH'ların parçalanarak değerlerinin normal sınırlar içerisinde olacağı düşünülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde su örneklerinde istasyonlar arasında ve mevsimsel farklılık tespit edilemedi. Sediment örneklerinde ise istasyonlar arasında fark olduğu bulundu. En yüksek kirliliğin kanalizasyon deşarjının olduğu 4. İstasyonda olduğu görüldü. Mevsimsel olarak ise sonbahar ve kış mevsimleri arasındaki farkın anlamlı olduğu bulundu. Ancak sonbahar ile yaz ve ilkbahar mevsimleri arasındaki ve kış ile ilkbahar ve yaz mevsimleri arasındaki farkın anlamlı olmadığı görüldü. Bu nedenle mevsimsel bir değişimden söz etmek mümkün olamamaktadır. Bunun nedenleri; örneklerin PAH kirliliği bakımından en zengin yerlerden alınmış olması, yani sürekli bir kaynağın bulunması, arasıra barajda su tutulması nedeniyle dönem dönem akıntı hızında ve su miktarında azalma ve artmalar olması, yağışların mevsimsel olmaması yani ülkemizde yağışlı ve kuru mevsimlerin olmaması, yağışların kısa süreli ve değişken olması gösterilebilir. Su örneklerinde BaP bulunmaması insan sağlığı açısından olumlu olmakla birlikte sedimentte bulunması ve sedimentten canlılara ve suya geçme riski olması nedeniyle çevre sağlığı açısından risk oluşturabilmektedir. Bu nedenle PAH kirliliğinin tam olarak değerlendirilmesi açısından sudaki canlıların da PAH kirliliği açısından değerlendirilmesi önem arz etmektedir.

ÖZET

Kızılırmak Nehri Kırıkkale Havzası Su ve Sediment Örneklerinde Polisiklik Aromatik Hidrokarbon Kalıntılarının İncelenmesi

Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH)'lar kalıcı organik kirleticilerin önemli bir sınıfı olup, 2 veya daha fazla benzen halkası içerirler. PAH'lar, çeşitli yanma ve piroliz işlemleri sonucunda farklı çevresel ve antropojenik kaynaklardan oluşmakta ve salınmaktadır. PAH bileşikleri sucul ortama; fosil yakıtlarının dökülmesi ve sızıntısı, evsel-endüstriyel atık suların ve kanalizasyon sularının deşarjı, atmosferik partiküllerin çökmesi, araç egzozlarının yoğunlaşması, asfalt yol yüzeyinin aşınımı ve süzülmesi gibi nedenlerle girebilmektedir.

Bu çalışmada Kırıkkale İli'nden geçen Kızılırmak Nehri üzerindeki 5 farklı istasyondan bir yıl boyunca 15 gün arayla su ve sediment örnekleri toplandı. Örnekler her istasyon için 3 metre aralıkla 3 noktadan olacak şekilde alındı. Yıllık 120 su ve 120 sediment örneği olmak üzere toplam 240 örnekte 16 PAH'ın (Asenaften (Ane), Asenaftelen (Anp), Antrasen (An), Benzo[a]antrasen (BaA), Benzo[a]piren (BaP), Benzo[b]floranten (BbF), Benzo[k]floranten (BkF), benzo[g,h,i]perilen (BghiPy), Krisen (Chr), Dibenzo[a,h]antrasen (DahA), Floranten (Flu), Floren (Flr), Indeno[1,2,3-cd]piren (IcdP), Naftalin (Np), Fenantren (Phe) ve Piren (Py) kirlilik düzeyi hakkında bilgi sahibi olunması amacıyla kalıntı düzeylerinin ve mevsimsel değişimlerinin incelenmesi gerçekleştirildi.

Çalışma Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi Farmakoloji ve Toksikoloji Anabilim Dalı Laboratuvarları'nda yapıldı. Su ve sediment numunelerinin analizleri katı faz ekstraksiyonuna dayanan HPLC-DAD ve FD tekniğiyle yapıldı ve yöntem valide edildi. Yapılan çalışmada su örneklerinde 16 PAH'tan; Anp, Ane, BbF, BaP, IcdP, DahA'a rastlanılmadı. 86 su örneğinde 16 PAH'ın toplam miktarları 0.04 ile 1.62 µg/L aralığında, 34 su örneğinde ölçüm limitinin altında belirlendi. 120 sediment örneğinde 16 PAH'ın toplam değerleri 43.13 ile 386.34 µg/kg arasında bulundu. Sonuçların su örneklerinde pirojenik ve petrojenik olmak üzere farklı kaynaklardan oldukları bulundu. Sediment örneklerinde de petrojenik ağırlıklı olmak üzere petrojenik ve pirojenik kaynakların birleşimi olduğu görüldü. Çalışmada Mevsimsel olarak ise sonbahar ve kış mevsimleri arasındaki farkın anlamlı olduğu bulundu. Ancak sonbahar ile yaz ve ilkbahar mevsimleri arasındaki ve kış ile ilkbahar ve yaz mevsimleri arasındaki farkın anlamlı olmadığı görüldü. Bu nedenle mevsimsel bir değişimden söz etmek mümkün olamamaktadır.

Anahtar Sözcükler: Kızılırmak Nehri, Kırıkkale, Polisiklik Aromatik Hidrokarbon, Sediment, Su.

SUMMARY

Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Residues at Water and Sediment Samples in KırıkkaleKızılırmak River Basin.

PAHs are important class of persistent organic pollutants, which have 2 or more benzene rings. PAHs can occur and be released because of various combustion and pyrolysis processes which are composed of different environmental and anthropogenic sources. PAH compounds get into the aquatic environment in such ways like; spills and leaks of fossil fuel, discharging of domestic and industrial waste water and sewage, deposition of atmospheric particles, concentration of vehicle exhaust, erosion and leaching of the asphalt road surface.

In this study, water and sediment samples were collected from 5 different sites on the Kızılırmak River passing through Kırıkkale Province during 15 days. Samples were taken at 3 points with 3 meters apart from each other for each station. In a year including 120 water and 120 sediment samples in total of 240 samples 16 PAHs (Acenaphthylene (Ane), Acenaphthene (Anp), Anthracene (An), Benzo[*a*]anthracene (BaA), Benzo[*a*]pyrene (BaP), Benzo[*b*]fluoranthene (BbF), Benzo[*k*]fluoranthene (BkF), Benzo[*ghi*]perylene (BghiPy), Chrysene (Chr), Dibenzo[*ah*]anthracene (DahA), Fluoranthene (Flu), Fluorene (Flr), Indeno[*1,23-cd*]pyrene (IcdP), Naphthalene (Np), Phenanthrene (Phe), and Pyrene(Py)) in order to be informed about the level of pollution, an examination of the residual levels and seasonal changes were analyzed.

The study was done in Ankara University Veterinary Faculty Pharmacology and Toxicology Department Laboratories. Analyzes of water and sediment samples were made with HPLC-DAD and FD technique based on solid phase extraction and the method was validated. In the study conducted, 16 PAH in water samples; Anp, Ane, BbF, BaP, IcdP, DahA were not found. In the 86 water samples, the total amounts of 16 PAHs ranged from 0.04 to 1.62 µg/L, while 34 water samples 16 PAHs were <LOQ. At 120 sediment samples, the total values of 16 PAHs ranged from 43.13 to 386.34 µg/kg. The results were found to be from pyrogenic and petrogenic sources in water samples. In the sediment samples mostly from petrogenic sources but results were combination of petrogenic and pyrogenic sources. Although the seasonal changes between winter and autumn seasons was statistically significant in the study, the difference between autumn and summer and spring seasons and between winter and spring and summer seasons was not significant. Because of that it was not possible to talk about a seasonal changes.

Keywords: Kızılırmak River, Kırıkkale, Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, Sediment, Water.

KAYNAKLAR

- ABDEL-SHAFY H, MANSUR MSM (2016). A Review on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Source, Environmental Impact, Effect on Human Health and Remediation. *Egyptian Journal Of Petroleum***25**: 107-123.
- ALVER E, DEMİRCİ A, ÖZCİMDER M(2012). Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar ve Sağlığa Etkileri. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* **3(1)**: 45- 52.
- ANNAMALAI J, NAMASIVAYAM V (2015). Endocrine disrupting chemicals in the atmosphere: Their effects on humans and wildlife. *Environment International***76**: 78-97.
- ARDAĞ H, OZEL M Z, SEN A (2011). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water From the Menderes River, Turkey. *Bull Environ Contam Toxicol* **86**: 221-225.
- BATTALOĞLU R, (2009). Niğde İlinden Toplanan Pekmez Toprağı Örneklerinde Pestisit Kalıntıları ve Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) Aranması. 1. Tıbbi Jeoloji Çalışmayı, 30 Ekim-1 Kasım 2009, Ürgüp Bld. Kültür Merkezi, Ürgüp.
- BİRGÜL A (2013). Bursa Atmosferi'ndeki Poliaromatik Hidrokarbonların (PAH'ların) Seviyeleri ve Çökme Mekanizmaları. *Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi*.
- BLAHOVA J, DIVISOVA L, KODES V, LEONTOVYCOVA D, MACH S, OCELKA T, SVOBODOVA Z (2014). Integrated Assessment of PAH Contamination in the Czech Rivers Using a Combination of Chemical and Biological Monitoring. *Hindawi Publishing Corporation The Scientific World Journal* Volume 2014, Article ID 918097, 6 pages.
- BOJES H K, POPE P G (2007). Characterization of EPA's 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tank bottom solids and associated contaminate soils at oil exploration and production sites in Texas. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* **47**: 288-295.
- BOLL E S, CHRISTENSEN J H, HOLM P E (2007). Quantification and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment, soil, and water spinach from Hanoi, Vietnam. *Journal of Environmental Monitoring***10**: 261-269.
- CEYLAN Z, ŞENGÖR G F Ü (2015). Dumanlanmış Su Ürünleri ve Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH's). *Gıda ve Yem Bilimi Teknolojisi Dergisi* **15**: 27-33.
- CHEN Q, LIU J, LIU F, WANG B, CAO Z (2014). Biologic risk and source diagnose of 16 PAHs from Haihe River Basin, China. *Front. Environ. Sci. Eng.* DOI 10.1007/s11783-014-0717-2.

- CHEN Y, SUN C, ZHANG J, ZHANG F (2018). Assessing 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHS) in River Basin Water and Sediment Regarding Spatial-Temporal Distribution, Partitioning, and Ecological Risks. *Pol. J. Environ. Stud. Vol. 27*, No:2 579-589.
- ÇETİNDAMAR D, VELİ S, ÖZTÜRK T, ARSLANBAŞ D, ASLAN KILAVUZ S, ÇETİN DOĞRUPARMAK Ş, CAN DOĞAN E (2014). Topraklarda PCB ve PAH'ların İncelenmesi: Alikahya Bölgesi. *Politeknik Dergisi Cilt: 17 Sayı:3* 127-133.
- DEMİR İ, DEMİRBAĞ Z (1999). Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların Biyolojik Olarak Parçalanması. *Tr. J. of Biology*23: 293:302.
- EKER G (2017). Bursa'nın Zeytinlik Arazilerindeki Topraklarda Poliaromatik Hidrokarbon (PAH) Konsantrasyonlarının Bölgesel Değişimi. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University* 32:2 607-616.
- EKER G, TAŞDEMİR Y (2016). Alıcı Su Ortamlarındaki Çok Halkalı Aromatik Hidrokarbon (PAH'lar) Konsantrasyonlarının Bölgesel Değişimi: Nilüfer Çayı Örneği. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi Cilt 21, Sayı 1*. 189-202.
- ERGÖNÜL P G, KAYA D (2015). Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar ve Gıdalarda Önemi. *CBÜ Fen Bil. Dergisi Cilt 11, Sayı 2*. 143-153.
- GREVENYNGHE J V, BERNARD M, LANGOUET S, LE BERRE C, FEST, FARDEL O (2005). Human CD34-Positive Hematopoietic Stem Cells Constitute Targets for Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *The Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics* 314: 693-702.
- HEX, PANG Y, SONG X, CHEN B, FENG Z, MA Y (2014). Distribution, sources and ecological risk assesment of PAHs in surface sediments from Guan River Estuary, China. *Marine Pollution Bulletin* 80: 52-58.
- KIRIKKALE VALİLİĞİ (2018).Erişim: <http://www.kirikkale.gov.tr/cografı-bilgileri>. Erişim Tarihi:28.10.2018.
- KADRİ T, ROUİSSİ T, BRAR S K, CLEDON M, SARMA S, VERMA M (2017). Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHS) by Fungal Enzymes: A Review. *Journal of Environmental Sciences*51: 52-74
- KAFILZADEH F, SHIVA A H, MALEKPOUR R (2011). Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs) in Water and Sediments of the Kor River, Iran. *Middle-East Journal of Scientific Research* 10 (1):01-07.
- KANG Y, CHEUNG K C, WONG M H (2011). Mutagenicity, genotoxicity and carcinogenic risk assessment of indoor dust from three major cities around the Pearl River Delta. *Environment Internatinal* 37: 637-643.

- KARACA, G (2013). Arıtma Çamurları ve Nilüfer Çayı Sedimentindeki Poliaromatik Hidrokarbon (PAH) Seviyelerinin Belirlenmesi ve Giderimlerinin Araştırılması. *Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi*.
- KESHAVARZIFARD M, ZAKARIA M P, HWAI T Z, YUSUFF F M, MUSTAFA S, VAEZZADEH V, MAGAM S.M, MASOOD N, ALKHADER S A A, ABOOTALEBI-JAHROMI A (2014). Baseline distributions and sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the surface sediments from the Prai and Maalacca Rivers, Peninsular Malaysia. *Marine Pollution Bulletin* **88**: 366-372.
- KHOSHBAVAR-ROSTAMIH A, SOLTANIM, YELGHI S, HASANZATI- ROSTAMI A (2012). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water, sediment and tissues of five sturgeon species in the southern Caspian Sea coastal regions. *Caspian J. Env. Sci. Vol.10 No:2135-144*.
- KIRIKKALE İL ÇEVRE DURUM RAPORU (2016). Erişim: <http://ced.csb.gov.tr/2016-yili-il-cevre-durum-raporlari-i-82529>. Erişim Tarihi: 28.10.2018.
- KÖSELER, M D (2008) Büyükçekmece Gölü'nde Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) Konsantrasyonunun Belirlenmesi. *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi*.
- KUPPUSAMY S, THAVAMANİ P, MEGHARAJ M, NAIDU R (2016). Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHS) by Novel Bacterial Consortia Tolerant to Diverse Physical Settings- Assessments in Liquid – and Slurry –phase Systems. *International Biodeterioration & Biodegradation*. **108**. 149-157
- KURNAZ S Ü, BÜYÜKGÜNGÖR H (2007). Kızılırmak Deltası kıyı şeridinde su ve midye örneklerinde PAH kirliliğinin araştırılması. *İtüdergisi cilt:17 sayı:215-22*.
- KUZUKIRAN Ö, YURDAKÖK DİKMEN B, TOTAN, F E, ÇELİK C, ORHAN E C, BİLİR E K, KARA E, FİLAZİ A (2016). Analytical Method Development and Validation for Some Persistent Organic Pollutants in Water and Sediments by Gas Chromatography and Mass Spectrometry. *Int. J. Environ Res*. 10(3): 401-410.
- NAGY P, FEKETE J, SHARMA V K (2008). Monofluorinated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Surrogate Standards for HPLC Analysis of Surface Water and Sediment Samples. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies.*, **31**: 240-249.
- ÖNAL, S (2009). Yapay sınır ağları metodu ile Kızılırmak Nehri'nin akım tahmini. Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta.
- PALAMUTOĞLU R, SARIÇOBAN C, KASNAK C (2014). Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH) ve Et Ürünlerinde Oluşumu. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi Cilt:9 No:3*: 47-57.
- POHL A, KOSTECKÍ M, JURECZKO I, CZAPLICKA M, LOZOWSKI B (2018). Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and bottom sediments of a shallow,

lowland dammed reservoir (on the example of the reservoir Blachownia, South Poland). *Archives of Environmental Protection* 44(1):10-23.

RENGARAJAN T, RAJENDRAN P, NANDAKUMAR N, LOKESHKUMAR B, RAJENDRAN P, NISHIGAKI I (2015). Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons with special focus on cancer. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine* 5(3): 182-189.

SANY S B T, HASHIM R, REZAYI M, SALLEH A, RAHMAN M A, SAFARI O, SASEKUMAR A (2014). Human Health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons from consumption of blood cockle and exposure to contaminated sediments and water along the Klang Strait, Malaysia. *Marine Pollution Bulletin* 84: 268-279.

SHOR L M, KOSSON D S, ROCKNE K J, YOUNG L Y, TAGHON G L (2004). Combined Effects of Contaminant Desorption and Toxicity on Risk from PAH Contaminated Sediments. *Risk Analysis*, Vol. 24, No. 5.

SUN C, ZHANG J, MA Q, CHEN Y, JU H (2017). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Water and Sediment From a River Basin: Sediment-Water Partitioning, Source Identification and Environmental Health Risk Assessment. *Environ Geochem Health*, 39: 63-74

TERZİ G, ÇELİK T H (2006). Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların Bazı Gıdalarda Bulunuşu ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri. *Gıda* 31(6): 295-301.

WANG Z, LIU M, YANG Y (2015a). Characterization and sources analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Yangtze River Estuary. *Environ Earth Sci*, 73: 2453-2462.

WANG J, WANG C, HUANG Q, DING F, HE W (2015b). Adsorption of PAHs on the Sediments from the Yellow River Delta as a Function of Particle Size and Salinity. *Soil and Sediment Contamination*, 24: 103-115.

WOLSKA L, GALER K, NAİMESNİK J (2003). Transport and Speciation of PAHs and PCBs in a River Ecosystem. *Polish Journal of Environmental Studies Vol. 12* 1: 105-110.

XUE B, WANG Y, ZHANG D, ZHANG J, LENG B, HUANG W, CHEN Z (2013). Concentration, Distribution, and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Sediments from Lijiang River, South China. *Bull Environ Contam Toxicol*, 90: 446-450.

ZHANG H, SUN L, SUN T, LI H, LUO Q (2013). Spatial distribution and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminations in surface water from the Hun River, Northeast China. *Environ Monit Assess*, 185: 1451-1462.

ZHAO X, DING J, YOU H (2014). Spatial distribution and temporal trends of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water and sediment from Songhua River, China. *Environ Geochem Health* **36**: 131-143.



EKLER



T.C.
ORMAN VE SU İŞLERİ BAKANLIĞI
Su Yönetimi Genel Müdürlüğü



Sayı: 58410858-045.01-164195
Konu: İlker ŞİMŞEK Proje İzin Talebi

06.08.2015

İlker ŞİMŞEK
(Birlik Mah. 483.Sokak No:8/7 Çankaya)
Ankara

İlgi : Şahıs'ın 31.07.2015 tarihli ve bila sayılı yazısı

İlgide kayıtlı yazı ile; Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Farmakoloji ve Toksikoloji Anabilim Dalı doktora programı kapsamında "Kızılırmak Nehri Kırıkkale Havzası Su ve Sediment Örneklerinde Polisiklik Aromatik Hidrokarbon Kalıntılarının İncelenmesi" başlıklı tez önerisi olarak sunulan proje kapsamında Kızılırmak Nehri'nde 5 (beş) ayrı noktada su ve sediment örnekleme yapılacağı ifade edilmekte olup, söz konusu arazi çalışmaları için ilgili iznin verilmesi talep edilmektedir.

Bakanlığımız tarafından, zehirlilik, biyobirikim ve kalıcılık özelliği gösteren ve su kaynaklarımızda bulunması muhtemel olan noktasal ve yayılı kaynaklı kirleticilere ilişkin çalışmalar yürütülmekte olup, PAH bileşikleri de söz konusu çalışmalar kapsamında ele alınmıştır. Bu minvalde, ülkemiz kaynaklarının uygun kullanımı, ekonomik kaybın önlenmesi ve yapılacak analizlerde mükerrerlik oluşmasına imkân verilmemesi gibi önemli noktaların proje yürütücüleri tarafından değerlendirilmesi ve söz konusu projenin çıktılarının Bakanlığımız ile paylaşılması kaydıyla, Kızılırmak Nehri'nde belirtilen noktalardan proje süresince meri mevzuat ve standartlara uyularak numune alınmasında herhangi bir sakınca görülmemektedir.

Bilgilerinizi ve gereğini rica ederim.

Dr. Yakup KARAASLAN
Genel Müdür Yardımcısı

Bu evrak 5070 sayılı Elektronik İmza Kanunu'na göre elektronik olarak imzalanmıştır.
Evrak doğrulama adresi: <http://ebys.ormansu.gov.tr/Dogrulama.aspx?d=M66>

Adres : Alparslan Türkeş Cad. No:71 Beştepe 06560 Yenimahalle -
ANKARA
Telefon :
e-posta : cereny@ormansu.gov.tr

Ayrıntılı Bilgi : Ceren YÜCEÇAM Mühendis
Faks :
Elektronik Ağ: www.ormansu.gov.tr

ÖZGEÇMİŞ

I- Bireysel Bilgiler

Adı : İlker
Soyadı : ŞİMŞEK
Doğum yeri ve tarihi : Gemerek / 1976
Uyruğu : T.C.
Medeni durumu : Evi / 2 Çocuk
Askerlik durumu : Muaf
İletişim adresi ve telefonu : Birlik Mah. 483. Sok. No:8 Daire:7
Çankaya/ANKARA
Tel-GSM : 0 (505) 493 30 31
e-posta : ilkersimsek@hotmail.com

II- Eğitimi

Lisans : Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi 1994 – 2002
Lise : TED Ankara Koleji Vakfı Özel Lisesi 1991 – 1994
Ortaokul : TED Ankara Koleji Vakfı Özel Ortaokulu 1988 – 1991
İlkokul : Kırkkonaklar İlkokulu 1983 – 1988
Yabancı dil : 2013-YDS İlkbahar Dönemi: İngilizce Dil Puanı: 66,25

III- Mesleki Deneyimi

İzmir İl Milli Eğitim Müdürlüğü / Memur 06/08/2002 – 16/04/2009
İzmir İl Milli Eğitim Müdürlüğü/ Şef 16/04/2009– 08/08/2011
Milli Eğitim Bakanlığı / Bakanlık Müşavirliği / Şef 08/08/2011– 15/12/2011
Milli Eğitim Bakanlığı / Özel Kalem Müdürlüğü / Şef 15/12/2011– 28/04/2014
Kırıkkale / Yahşihan İlçe Milli Eğitim Müdürlüğü / Şube Müdürü 06/05/2014 - 21/08/2015
Ankara / Pursaklar İlçe Milli Eğitim Müdürlüğü / Şube Müdürü 21/08/2015-08/10/2018
Milli Eğitim Bakanlığı Mesleki ve Teknik Eğitim
Genel Müdürlüğü / Şube Müdürü 08/10/2018 - Halen

IV- Üye Olduğu Bilimsel Kuruluşlar

Veteriner Farmakoloji ve Toksikoloji Derneği

V- Bilimsel Etkinlikleri

Seminerler

Şimşek, İ (2013) Probiyotikler ve Veteriner Hekimliğinde Kullanımı.

Şimşek, İ (2013) Veteriner Hekimliğinde Prebiyotikler ve Sinbiyotikler.

Yayımlar

ŞİMŞEK, İ., BİLGİLİ, A (2014). Prebiyotikler, Sinbiyotikler ve Veteriner Hekimliğinde Kullanımı *Türk Veteriner Hekimleri Birliği Dergisi*,**3-4S**: 97-110

Poster Tebliği

Şimşek, İ: Köpeklerde Metronomik Kemoterapi V. Ulusal Veteriner Farmakolojive Toksikoloji Kongresi . 1-4 Eylül 2016 Yer: Uludağ Üniversitesi Veteriner Fakültesi

VI- Kurs ve Seminerler

Kişisel verilerin Korunması Eğitimi	2018
Soruşturma Teknikleri Kursu	2015
Çalışanların Temel İş Sağlığı ve Güvenliği Eğitimi	2015
Özel Öğretim Kurumları Mevzuat Uygulama Semineri	2014
İleri Düzey Excel Kursu	2010
Resmi Yazışma Kuralları Semineri	2009
İleri Düzey Bilgisayar Kursu	2007
Toplam Kalite Yönetimi Semineri	2005
Türkçe, Dil Bilgisi ve Resmi Yazışma Kuralları Semineri	2003
Bilgisayar Kullanım Kursu	2003

VII- Ödüller

Teşekkür Belgesi (3 adet)

Başarı Belgesi (1 adet)