

T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
DENİZ BİLİMLERİ VE İŞLETMECİLİĞİ ENSTİTÜSÜ

SU ORTAMINDA MİKROKİRLETİCİLERİN
TESPİTİNDE KULLANILACAK YERLİ DOLGU
MALZEMESİ DESTEKLİ PASİF
ÖRNEKLEYİCİLERİN TASARIMI VE
OPTİMİZASYONU

DOKTORA TEZİ

M. Sc. Ertuğrul ASLAN
Kimyasal Oşinografi Ana Bilim Dalı

Danışman
Doç. Dr. Abdullah AKSU

KASIM 2021



“Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası: 31961”.

T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
DENİZ BİLİMLERİ VE İŞLETMECİLİĞİ ENSTİTÜSÜ

ERTUĞRUL ASLAN tarafından hazırlanmış ve sunulmuş “SU ORTAMINDA MİKROKİRLETİCİLERİN TESPİTİNDE KULLANILACAK YERLİ DOLGU MALZEMESİ DESTEKLİ PASİF ÖRNEKLEYİCİLERİN TASARIMI VE OPTİMİZASYONU” başlıklı tez KİMYASAL OŞİNOGRAFI Ana Bilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı
Doç. Dr. Abdullah AKSU

Jüri Üyesi
Prof. Dr. Nuray ÇAĞLAR

Jüri Üyesi
Prof. Dr. Oya OKAY

Jüri Üyesi
Prof. Dr. Levent BAT

Jüri Üyesi
Doç. Dr. Ömer Suat TAŞKIN

Tez Savunma Tarihi: 26.11.2021

ETİK BEYAN

İstanbul Üniversitesi Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü Tez Yazım Kılavuzu kurallarına uygun olarak hazırladığım “SU ORTAMINDA MİKROKİRLETİCİLERİN TESPİTİNDE KULLANILACAK YERLİ DOLGU MALZEMESİ DESTEKLİ PASİF ÖRNEKLEYİCİLERİN TASARIMI VE OPTİMİZASYONU” başlıklı DOKTORA tez çalışmasında bilimsel etik ve akademik kurallara riayet ettiğimi;

- Çalışma konusunun özgün olduğunu,
- Tez içinde sunduğum tüm veri ve belgeleri bilimsel etik ve ahlak kuralları çerçevesinde elde ettiğimi,
- Çalışmanın bulgularında tahrifat yapmadığımı ve yanlış davranmadığımı,
- Tez kapsamında yararlandığım tüm eserlere ve doğrudan veya dolaylı olarak kullandığım her alıntıya atıfta bulunduğumu,
- Yararlandığım tüm eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu,
- Kullandığım veri ve belgelerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Patent ve telif haklarını ihmal etmediğimi

bildirir, aksinin vuku bulması durumunda yasal sonuç/sonuçları ve aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabul ettiğimi beyan ederim.

20.11.2021

Ertuğrul Aslan

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında mikrokirletici grubunda yer alan 16 adet polisiklik aromatik hidrokarbonun su ortamındaki miktarlarını tespit etmeye yarayan yerli dolgu malzemesi ile desteklenmiş pasif örnekleyici sistemin tasarımı ve optimizasyon işlemleri yer almaktadır.

Tez çalışmamı planlayan ve yürütülmesi sürecinde bilgi ve deneyimlerini paylaşan ve her konuda destek olan danışman hocam Sayın Doç. Dr. Abdullah AKSU'ya desteklerinden ötürü teşekkürlerimi sunarım. Araştırmalarım sırasında, laboratuvar çalışmaları ve tez hazırlama sürecinde yardımlarını esirgemeyen Kimyasal Oşinografi Anabilim Dalı Başkanı ve tez izleme komitesi üyesi hocam Sayın Prof. Dr. Nuray ÇAĞLAR'a teşekkürlerimi sunarım. Araştırmalarım ve tez hazırlama sürecinde yardımlarını esirgemeyen tez izleme komitesi üyesi hocam Sayın Prof. Dr. Oya OKAY'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan ve yardımlarını esirgemeyen öğretim üyesi Doç. Dr. Ömer Suat TAŞKIN'a, araştırma görevlisi Dr. Nagihan KORKMAZ'a, öğretim üyesi Dr. Tuba ÜNSAL'a, öğretim üyesi Dr. Esra Billur BALCIOĞLU'na ve araştırma görevlisi Mehmet Emre ÇETİNTAŞOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar altyapısı ve arazi çalışması sırasında bizlere sağlamış oldukları imkânlar ve desteklerinden dolayı TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü Müdürlüğü'ne, araştırmacı Hakan ATABAY'a, başuzman araştırmacı İbrahim TAN'a, başuzman araştırmacı Ömer Faruk ÇİFTBUDAK'a, uzman araştırmacı Dr. Alper EVCEN'e, araştırmacı Gökhan KAMAN'a, başuzman araştırmacı Gamze Leyla TOLUN'a, uzman araştırmacı Barış GÜZEL'e, başuzman araştırmacı Oltan CANLI'ya, teknisyen Hüseyin DEMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

Tüm mutluluk ve sıkıntımı paylaştığım, desteklerini her zaman arkamda hissettiğim, bugünlere gelmemi sağlayan ve her konuda desteklerini esirgemeyen kıymetli ablam Ebru DİLMAÇ, kıymetli abim Öztürk ASLAN, kıymetli annem Şerife ASLAN, kıymetli babam Vahit ASLAN ile tüm aile ve arkadaşlarıma teşekkür ederim. Doktora öğrenimim boyunca manevi desteğini esirgemeyen kıymetli arkadaşım Büşra YAZICI'ya teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ	i
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TABLO LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
SİMGE LİSTESİ	xi
KISALTMA LİSTESİ	xii
EK LİSTESİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	1
1.2. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar	3
1.2.1. Polisiklik aromatik hidrokarbonların oluşumları, kaynakları ve çevreye girişleri	7
1.2.2. Polisiklik aromatik hidrokarbonların ekotoksik etkileri, kanserojenitesi ve insan sağlığına etkileri	8
1.2.3. Öncelikli kirletici olarak değerlendirilen 16 polisiklik aromatik hidrokarbon bileşiği	11
1.2.3.1. Naftalin	12
1.2.3.2. Benzo[a]antrasen	13
1.2.3.3. Asenaftalen	13
1.2.3.4. Krizen	14
1.2.3.5. Asenaften	14
1.2.3.6. Benzo[b]floranten	14
1.2.3.7. Floren	15
1.2.3.8. Benzo[k]floranten	15
1.2.3.9. Fenantren	16
1.2.3.10. Benzo[a]piren	16
1.2.3.11. Antrasen	17
1.2.3.12. Dibenz[a,h]antrasen	17
1.2.3.13. Floranten	18
1.2.3.14. İndeno[1,2,3-cd]piren	18
1.2.3.15. Piren	19
1.2.3.16. Benzo[g,h,i]perilen	19
1.3. Kirlilik İzlemede Alternatif Yöntem “Pasif Örnekleme”	19
1.3.1. Pasif örnekleme ve tarihsel ilerleyişi	21
1.3.2. Sulardaki organik mikrokirleticilerin pasif örnekleme ile izlenmesinin yönetmeliklerdeki yeri	22
1.3.3. Pasif örnekleme çalışma prensibi	24
1.3.4. Pasif örnekleme türleri	26
1.3.5. Pasif örnekleme türleri ile yapılan çalışmalar ve avantajları	32
1.3.6. Denizlerde pasif örnekleme uygulamalarına yönelik Ülkemizde yapılmış olan çalışmalar	33
2. MATERYAL VE METOT	34
2.1. Yerli Pasif Örnekleme Dizaynı	34

2.1.1. Pasif örnekleyicide kullanılacak adsorban malzemenin sentezi ve yapısal özellikleri.....	34
2.1.2. Adsorban malzemenin pasif örnekleyicide kullanımının uygunluğu ve tercih edilmesinin sebebi	35
2.1.3. Adsorban malzeme ile kullanılacak seçici geçirgen membran tercihi ve özellikleri.....	36
2.1.4. Pasif örnekleyici gövde tasarımı ve kullanılan kafes sistemi	37
2.2. Deneme Çalışmaları	40
2.2.1. Şahit (blank) çalışması	41
2.2.1.1. Şahit çalışması için PAH standart karışımı hazırlanması	42
2.2.1.2. Şahit çalışması deney düzeneği ve metodoloji	42
2.2.2. Yerli pasif örnekleyici deneme çalışması.....	44
2.2.2.1. Yerli pasif örnekleyici çalışması için pah standart karışımı hazırlanması.....	44
2.2.2.2. Yerli pasif örnekleyici deney düzeneği ve metodoloji	44
2.2.3. Adsorpsiyon kinetiği izleme çalışması	46
2.2.3.1. Malzeme temizliği ve pasif örnekleyicinin hazırlanması	47
2.2.3.2. Sentetik deniz suyu hazırlanması.....	50
2.2.3.3. Adsorpsiyon kinetiği çalışması deney düzeneği ve metodoloji.....	51
2.2.4. Sularda PAH analizi önişlem metodu.....	53
2.2.5. Saha çalışmaları.....	54
2.2.5.1. Saha alanı ve özellikleri	54
2.2.5.2. Örnekleme noktaları	55
2.2.5.3. Saha çalışması hazırlıkları	58
2.2.5.4. Pasif ve anlık örneklemelemlerin gerçekleştirilmesi	59
2.2.5.5. Sahada pasif örnekleme çalışmaları.....	64
2.2.6. Anlık numuneler ve pasif örnekleyiciler ile yapılan laboratuvar çalışmaları.....	68
2.2.6.1. Anlık deniz suyu numunelerinde pah analizleri önişlem metotları	68
2.2.6.2. Pasif örnekleyicilerde PAH analizleri önişlem metodu.....	69
2.2.7. Enstrümental analizler	73
3. BULGULAR.....	74
3.1. Şahit Çalışması Sonuçları	74
3.2. Yerli Pasif Örnekleyici Deneme Çalışması Sonuçları	75
3.3. Adsorpsiyon Kinetiği İzleme Çalışması Sonuçları	77
3.4. Saha Çalışmaları Sonuçları	92
4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	112
5. KAYNAKLAR	117
6. EKLER.....	129
7. ÖZGEÇMİŞ	134

ÖZET

SU ORTAMINDA MİKRO KİRLETİCİLERİN TESPİTİNDE KULLANILACAK YERLİ DOLGU MALZEMESİ DESTEKLİ PASİF ÖRNEKLEYİCİLERİN TASARIMI VE OPTİMİZASYONU

Ertuğrul ASLAN

Bu çalışmada yerli imkanlar ile üretilen C18-Silika malzemesinin sularda pasif örnekleyici olarak kullanımı sağlanarak yeni bir örnekleme aracı geliştirilmeye çalışılmıştır. Literatürdeki pasif örnekleyici türleri incelenerek yapılan çalışmalar sonucu bu ürünlere alternatif tamamı ile yerli bir ürün geliştirilmiştir. Bu ürün ile sulardaki organik mikrokirletici gruplarından biri olan ve Amerika Çevre Koruma Ajansı (US-EPA) tarafından öncelikli kirleticiler listesinde yer alan 16 adet polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) bileşiğinin yerli pasif örnekleyici ile örneklenmesi ve tespit edilmesi amaçlanmıştır.

Pasif örnekleyicide alıcı faz olarak kullanılacak adsorban malzeme olan C18-silika tamamen yerli kaynaklar ile cam suyundan yola çıkılarak sentezlenmiştir. Elde edilen yerli C18-silika malzemesinin piyasadaki muadilleri ile mukayese edilerek benzer kalitede olduğu belirlenmiştir. Sentez aşaması tamamlanan toz formundaki ürünün pasif örnekleyici olarak kullanılabilmesi için uygun bir tasarım oluşturulmuştur. Alıcı faz olarak kullanılacak yerli adsorbanın yanında bu malzemeyi tutacak ve PAH bileşiklerini bulunduğu su ortamından kısmi geçirgenlik yoluyla adsorbana ulaştıracak düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) membrandan oluşan iki fazlı bir tasarımda karar kılınmıştır. İki fazlı örnekleyicinin 316L paslanmaz çelikten üretilen bir gövde içerisine yerleştirilmesi ile yerli pasif örnekleyici sistemi tamamlanmıştır.

Laboratuvar ortamında belirli ve sabit koşullar altında gerçekleştirilen deneylerde yerli örnekleyicinin analitleri adsorplama verimi tespit edilmiştir. $\log K_{ow}$ değeri 4,5 ila 6,8 arasında olan sudaki çözünmüş PAH bileşikleri %78-89 arasında pasif örnekleyici tarafından toplanmıştır.

Laboratuvar deneme çalışmalarına yerli pasif örnekleyicinin hedef analitler için vermiş olduğu yüksek adsorplama verimi neticesinde adsorpsiyon kinetiği çalışmaları ile

devam edilmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde yerli pasif örnekleyici için örnekleme hızı (R_s) ve örnekleyici-su ayrışım katsayıları (K_{sw}) her bir analit için elde edilmiştir. Buna ek olarak her bir analit için elde edilen $\log K_{sw}$ ve $\log K_{ow}$ değerleri arasında eğri çizdirilmiş ve yüksek korelasyon gösteren bu eğrinin 2. derece polinom denklemi ile $\log K_{ow}$ değeri 4,1 ila 6,5 arasında olan herhangi bir bileşik için yerli pasif örnekleyici özelinde deneysel çalışma yapmaya gerek kalmadan $\log K_{sw}$ değerlerinin elde edilmesi sağlanmıştır.

Örnekleyicinin hangi rejimde (doğrusal, eğrisel veya denge) olduğunu tespit edebilmeye yarayan teorik yarı-zaman değerleri ($t_{1/2}$) yerli pasif örnekleyici için elde edilen R_s ve K_{sw} değerlerinden faydalanarak her bir analit için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Yapılan çalışmalarda yerli pasif örnekleyicinin yaklaşık bir haftada (ortalama 8 günde) denge rejimine ulaştığı belirlenmiştir.

Saha çalışmalarında pasif örnekleyici sonuçlarından sudaki zamana yayılı ortalama konsantrasyon değerlerini hesaplayabilmek adına örneklemede geçen zaman ile teorik yarı-zamanlar mukayese edilmiş ve tespit edilen rejime uygun modeller kullanılarak sonuçlar hesaplanmıştır. Safiport istasyonunda yapılan saha çalışmalarında elde edilen yerli örnekleyici sonuçları, SPMD ve anlık numune sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma ile yerli örnekleyici ve SPMD sonuçları genel olarak benzer eğilimler göstermiş olup, anlık numune sonuçları ile de yakın sonuçlar elde edildiği görülmüştür.

Yapılan tüm laboratuvar ve saha çalışmaları neticesinde yerli pasif örnekleyicinin PAH bileşikleri tespitinde kullanılabilir bir ürün olduğu ispatlanmıştır. Ayrıca pasif örnekleyicilerin belirli zaman dilimlerini kapsayacak şekilde yapılacak kirlilik izleme çalışmalarında kullanılabilir yardımcı araçlar olduğu bir kez daha gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Pasif örnekleyici, Polisiklik aromatik hidrokarbonlar, C18-Silika, SPMD, Adsorpsiyon

ABSTRACT

DESIGN AND OPTIMIZATION OF THE NATIVE FILLING MATERIAL SUPPORTED PASSIVE SAMPLERS TO BE USED IN DETECTION OF MICROPOLLUTANTS IN WATER ENVIRONMENT

Ertugrul ASLAN

In this study, a new passive sampling tool for waters was developed by using C18-Silica material produced with domestic facilities. As a result of the studies carried out by examining the passive sampler types in the literature, a completely native product has been developed as an alternative to these products. With this native product, it is aimed to sample and detect 16 polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) compounds, which are one of the organic micropollutant groups in waters and are on the priority pollutants list by the US Environmental Protection Agency (US-EPA).

C18-silica, which is the adsorbent material to be used as the acceptor phase in the passive sampler, was synthesized from water glass using completely domestic sources. It has been determined that the native C18-silica material obtained is of suitable quality by comparing it with its equivalents in the market. It has been determined that the native C18-silica material is of similar quality by comparison with its counterparts in the market. A suitable design for the powder form has been created in order to the product whose synthesis phase has been completed can be used as a passive sampler. It was decided to use a two-phase design consisting of a low density polyethylene (LDPE) membrane, which will retain this material as well as the native adsorbent to be used as the acceptor phase and deliver the PAH compounds from the water environment to the adsorbent via semipermeability. The design of the native passive sampling system was completed by placing the two-phase sampler in a housing which was made from 316L stainless steel.

The adsorption efficiency of the native sampler was determined in the experiments which carried out under certain and constant conditions in the laboratory environment. Dissolved PAH compounds in water with $\log K_{ow}$ between 4.5 and 6.8 were collected by the passive sampler at an efficiency of 78-89%.

Laboratory experiments were continued with adsorption kinetic studies as a result of the high adsorption efficiency of the native passive sampler for the target analytes. The sampling rate (R_s) and the sampler-water partition coefficients (K_{sw}) for the native passive sampler were obtained for each analyte. Owing to the 2nd degree polynomial equation of this highly correlated curve, it has been obtained $\log K_{sw}$ values for any compound which has a $\log K_{ow}$ value between 4.1 and 6.5 without the need for an experimental study specific to the native passive sampler.

Theoretical half-time values ($t_{1/2}$) to determine which regime (linear, curvilinear or equilibrium) the sampler is in, were calculated separately for each analyte by using the R_s and K_{sw} values obtained for the domestic passive sampler. In the studies, it was found out that the domestic passive sampler reached the equilibrium regime in approximately one week (average 8 days).

In order to calculate time-weighted average concentration values in water from passive sampler results in field studies, the elapsed times in sampling were compared with the theoretical half-times, and the results were calculated using proper models for the selected regime.

The native sampler results obtained at the Safiport station were compared with SPMD and spot sampling results. With this comparison, the both results of the native sampler and SPMD showed similar trends in general, and also it was seen that these results were close with the spot sampling results.

It has been proven as a result of all laboratory and field studies that the native passive sampler can be used in the detection of PAHs. In addition, it has been shown once again that passive samplers can be used as supportive tools in pollution monitoring studies that will cover certain time periods.

Keywords: Passive sampler, Polycyclic aromatic hydrocarbons, C18-Silica, SPMD, Adsorption

TABLO LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 1. Öncelikli kirletici olarak değerlendirilen 16 polisiklik aromatik hidrokarbon bileşiği.....	12
Tablo 2. Organik kirleticiler için tasarlanan pasif örnekleyicilere genel bakış.	28
Tablo 3. İnorganik kirleticiler için tasarlanan pasif örnekleyicilere genel bakış.	30
Tablo 4. Şahit deney çalışması esnasındaki sıcaklık değişimleri.....	43
Tablo 5. Pasif örnekleyici deneme çalışması esnasındaki sıcaklık değişimleri	45
Tablo 6. Hazırlanan sentetik deniz suyu içeriği	50
Tablo 7. Pasif örnekleme saha çalışmalarındaki örnekleme noktalarının koordinatları.	58
Tablo 8. Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometresi cihazının analitik çalışma koşulları.	73
Tablo 9. Beş günlük şahit çalışması sonucu sudaki PAH konsantrasyonları.	74
Tablo 10. Yerli pasif örnekleyicinin adsorplama miktarı ilk deneysel çalışma sonuçları.....	75
Tablo 11. Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında pasif örnekleyicide kalan analit miktarları.	79
Tablo 12. Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında suda kalan analit konsantrasyonları.	79
Tablo 13. 16 adet PAH bileşiğinin yerli pasif örnekleyici için hesaplanmış örnekleyici-su ayrışım katsayısı (K_{sw}) değerleri.	89
Tablo 14. Bazı pasif örnekleyici türleri için $\log K_{ow}$ - $\log K_{sw}$ korelasyonları.	91
Tablo 15. Yerli pasif örnekleyiciye özel her bir PAH bileşiği için hesaplanan örnekleme hızları ve teorik yarı-zamanlar.	92
Tablo 16. Pasif örnekleyicilerde biriken PAH bileşikleri miktarları (ng pasif örnekleyici ⁻¹).	94
Tablo 17. Yerli örnekleyici ve SPMD için hesaplanan tahmini sudaki çözünmüş kirletici konsantrasyonları ile anlık su numunelerinin kirletici konsantrasyonları (pg L ⁻¹).	98

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1. PAH'ların moleküler düzeni.	4
Şekil 2. Öncelikli kirleticiler listesinde yer alan 16 polisiklik aromatik hidrokarbon bileşiğinin molekül yapısı.	5
Şekil 3. Sudaki organik kirleticiler maddelerin izlenmesi için pasif örnekleyicilerin geliştirilmesi ve uygulanmasına ilişkin 2004 yılına kadar olan hakemli yayınların yıllık sayısı.	22
Şekil 4. Pasif örnekleyicilerde kullanılan alıcı fazlara örnekler (A) Triolein bileşiği (B) C18 Silika Bağlı PTFE Disk.	24
Şekil 5. Pasif örnekleyicilerde kullanılan bazı bariyer türlerinin kimyasal yapısı (A) Polietersülfon (PES) (B) Polietilen (PE).	25
Şekil 6. Pasif örnekleyicilerin çalışma rejimlerini gösteren grafik.	25
Şekil 7. Piyasada bulunan bazı pasif örnekleyiciler (A) DGT, (B) SPMD, (C) GoreSorber, (D) POCIS, (E) Chemcatcher).	27
Şekil 8. Oktadesil silikajelin kimyasal formülü.	34
Şekil 9. Farklı alıcı fazlar ve membranların kullanıldığı yayınlar ve çalışmalardan elde edilen $\log K_{ow}$ uygulama alanları değerleri.	37
Şekil 10. (A) Pasif örnekleyici gövdesi dikdörtgen tasarımı (B) Pasif örnekleyici gövdesi yuvarlak tasarımı.	38
Şekil 11. Yerli pasif örnekleyicide kullanılacak yerli üretim gövde (housing).	39
Şekil 12. Pasif örnekleyici kafesi (çelik).	40
Şekil 13. 22 Şubat 2019 tarihinde başlatılan şahit çalışması.	43
Şekil 14. (A) 06.05.2019 tarihli pasif örnekleme deneme çalışması (B) 07.05.2019 tarihinde pasif örnekleyicinin kirleticiler içeren ortama yerleştirilmesi (C) 9 günlük laboratuvar deneme çalışması sonucu adsorban malzeme (C18 Silika) ve yarı-geçirgen membranın (LDPE) görünümü.	46
Şekil 15. Temizlenen LDPE membranlar.	48
Şekil 16. Pasif örnekleyici gövdelerini temizleme aşaması.	48
Şekil 17. Adsorban malzemenin hassas terazide tartılma ve ısıtıcı ile kapatılma aşaması.	49
Şekil 18. Hazırlanan yerli pasif örnekleyiciler.	50
Şekil 19. 20.12.2019 tarihinde başlatılan adsorpsiyon kinetiği laboratuvar çalışması.	51
Şekil 20. 21.12.2019 tarihinde başlatılan pasif örnekleme laboratuvar çalışması.	52
Şekil 21. Önileşim prosedürü sonrası azot gazı altında uçurma işlemi.	53
Şekil 22. Sularda PAH analizi önileşim basamakları (A) SPE Kartuş: Superclean ENVI-18 SPE 500 mg (B) Analitleri içeren numunelerin aktive edilmiş SPE kartuşlardan süzülme işlemi (C) SPE kartuşlardan uygun solvent geçirilerek analitlerin toplanması aşaması.	54
Şekil 23. Pasif örnekleme saha çalışmalarındaki örnekleme noktalarına ait harita.	56
Şekil 24. İstasyon noktalarından görüntüler (A) Solventaş (B) Safiport (C) 1 Mart Vapur İskelesi.	57
Şekil 25. Saha çalışmaları için hazırlanan yerli pasif örnekleyiciler.	58
Şekil 26. Saha çalışmalarında kullanılan malzemeler.	59
Şekil 27. Sahada anlık olarak fiziksel parametrelerin ölçülmesi.	60
Şekil 28. Çelik kafes içerisine yerleştirilen yerli C18-Silika pasif örnekleyiciler (A) Yerli C18-Silika (B) SPMD ve silikon kauçuk.	61
Şekil 29. Pasif örnekleyicilerin sahaya yerleştirilme safhasından görüntüler.	62
Şekil 30. Pasif örnekleme sistemlerinin deniz suyuna indirilip kirleticileri örneklemeye başladıkları anlardan ilk görüntüler (A) Solventaş (B) Safiport (C) 1 Mart Vapur İskelesi.	63
Şekil 31. Sahadan toplanan pasif örnekleyicilerden görüntüler.	65
Şekil 32. Pasif örnekleyiciler üzerinde meydana gelen kirlilikler.	66

Şekil 33. Sahadan toplanan örnekleyicilerin temizlenmesi ve muhafaza kaplarına aktarılması.	68
Şekil 34. Anlık su örneklerinde PAH analizi temizleme prosedürü (kolon aşaması).	69
Şekil 35. Ekstraksiyon öncesi numunelerin hazırlanması.	70
Şekil 36. Orbital karıştırıcıda pasif örnekleyicilerin çözücü ile ekstraksiyonu.	71
Şekil 37. Ekstraktları uçurma aşaması.	72
Şekil 38. Pasif örnekleyicilerde temizleme prosedürü (kolon aşaması).	73
Şekil 39. Yerli pasif örnekleyicinin 16 adet PAH bileşiğini adsorplama yüzdeleri.	76
Şekil 40. Chemcatcher® örnekleyicisi ile PAH bileşiklerinin örnekleme hızı değerleri.	77
Şekil 41. Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında yerli pasif örnekleyicilerde biriken analit miktarlarının zamana bağlı değişimi.	83
Şekil 42. Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında sularda kalan analit konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi.	87
Şekil 43. Yerli pasif örnekleyici ve SPMD için örnekleyici-su ayrışım katsayıları ve oktanol-su ayrışım katsayıları arasındaki korelasyonları gösteren grafik.	89
Şekil 44. Konsantrasyonu zamanla doğrusal olarak azalan ortamdaki analite pasif örnekleyicinin tepkisi.	95
Şekil 45. Konsantrasyonu zamanla doğrusal olarak artan ortamdaki analite pasif örnekleyicinin tepkisi.	95
Şekil 46. Konsantrasyonu zamanla üstel olarak azalan ortamdaki analite pasif örnekleyicinin tepkisi.	96
Şekil 47. Konsantrasyonu zamanla artıp azalan ortamdaki analite pasif örnekleyicinin tepkisi.	96
Şekil 48. Solventaş istasyonundaki deniz suyunda iki farklı örnekleme yöntemi ile ölçülen çözülmüş kirletici konsantrasyonlarının karşılaştırılması.	102
Şekil 49. Safiport istasyonundaki deniz suyunda farklı örnekleme yöntemleri ile ölçülen çözülmüş kirletici konsantrasyonlarının karşılaştırılması.	106
Şekil 50. 1 Mart Vapur İskelesi istasyonundaki deniz suyunda iki farklı örnekleme yöntemi ile ölçülen çözülmüş kirletici konsantrasyonlarının karşılaştırılması.	110

SİMGE LİSTESİ

ppt	: Binde bir
dk	: Dakika
°C	: Derece selsiyus
$\ln$	: Doğal logaritma
V_{ek}	: Eşdeğer su hacmi
γ	: Gama
g	: Gram
^{13}C	: Karbon-13
kg	: Kilogram
km	: Kilometre
km^2	: Kilometrekare
km^3	: Kilometreküp
kPa	: Kilopaskal
L	: Litre
log	: Logaritma
m	: Metre
m^2	: Metrekare
μg	: Mikrogram
μg	: Mikrogram
μL	: Mikrolitre
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
ng	: Nanogram
K_{ow}	: Oktanol-su ayrışım katsayısı
R_s	: Örnekleme hızı
N	: Örnekleyicide biriken analit kütlesi
K_{sw}	: Örnekleyici-su ayrışım katsayısı
m	: Pasif örnekleyicideki polimerin kütlesi
pg	: Pikogram
cm	: Santimetre
C_w	: Sudaki çözünmüş analit konsantrasyonu
$t_{1/2}$	: Teorik yarı zaman
üs	: Üstel fonksiyon
%	: Yüzde
t	: Zaman

KISALTMA LİSTESİ

AB	: Avrupa Birliği
An	: Antrasen
Ane	: Asenaften
Anp	: Asenaftalen
ASTM	: Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu
BaA	: Benzo[a]antrasen
BaP	: Benzo[a]piren
BbF	: Benzo[b]floranten
BET	: Brunauer - Emmett – Teller
BghiPy	: Benzo[g,h,i]perilen
BK	: Bütil kauçuk
BkF	: Benzo[k]floranten
Chr	: Krisen
ÇŞB	: Çevre ve Şehircilik Bakanlığı
DahA	: Dibenzo[a,h]antrasen
DDT	: Dikloro difenil trikloroetan
DGT	: Diffusive Gradients in Thin-Films
DHHS	: ABD Sağlık ve İnsan Hizmetleri Bakanlığı
DNA	: Deoksiribo nükleik asit
EC	: Avrupa Komisyonu
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
EU WFD	: Avrupa Birliği Su Çerçeve Direktifi
Flr	: Floren
Flu	: Floranten
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi
GC-MS/MS	: Gaz Kromatografisi Kütle/Kütle Spektrometresi
IARC	: Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı
IcdP	: İndeno[1,2,3-cd]piren
ICES	: Uluslararası Deniz Araştırmaları Konseyi
İTÜ	: İstanbul Teknik Üniversitesi
LDPE	: Düşük yoğunluklu polietilen
MAM	: Marmara Araştırma Merkezi
MEMTEK	: Ulusal Membran Teknolojileri Araştırma Merkezi
MSFD	: Deniz Stratejisi Çerçeve Direktifi
Np	: Naftalin
OCP	: Organoklorlu pestisit
OSHA	: ABD İş Sağlığı ve Güvenliği İdaresi
OSPAR	: Kuzeydoğu Atlantik Deniz Çevresinin Korunması Sözleşmesi
PAH	: Polisiklik aromatik hidrokarbon
PBDE	: Polibromlu difenil eter
PC	: Polikarbonat
PCB	: Poliklorlu bifenil
PDMS	: Polidimetilsiloksan
PE	: Polietilen

PES	: Polietersülfon
Phe	: Fenantren
POCIS	: Polar Organic Chemical Integrative Sampler
POM	: Polioksimetilen
POP	: Kalıcı organik kirletici
PRB	: Performans referans bileşiğı
PTFE	: Politetrafloroetilen
PVC	: Polivinil klorür
PVDF	: Poliviniliden florür
Py	: Piren
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SPE	: Katı faz ekstraksiyonu
SPMD	: Semi-permeable Membran Devices
TBT	: Tribütil kalay
TÜBİTAK	: Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
TWA	: Zamana yayılı ortalama
US-EPA	: Amerika Çevre Koruma Ajansı
UV	: Ultraviyole
WFD	: Su Çerçeve Direktifi

EK LİSTESİ

	Sayfa
EK 1. Oluşan yerli C18-Silika malzemesinin FT-IR spektrumu ve SEM görüntüsü.....	129
EK 2. Yerli pasif örnekleyicide 16 adet PAH bileşeni için elde edilen Ksw ve bu bileşiklerin Kow değerleri arasındaki ilişkiyi gösteren istatistik analiz sonuçları	130
EK 3. Yerli pasif örnekleyicide 13 adet PAH bileşeni için elde edilen Ksw ve bu bileşiklerin Kow değerleri arasındaki ilişkiyi gösteren istatistik değerlendirme sonuçları.....	132



1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Dünyada nüfus artışı ve sanayileşme ile birlikte havaya, toprağa ve suya bulaşan kirletici miktarı gün geçtikçe artış göstermektedir. Çevre kirliliğine sebep olan bu kirleticiler ekosistemi bozarak sürdürülebilir bir yaşama engel teşkil etmektedirler.

Çevre kirliliğinin önemli bir kısmı Dünyamızın yaklaşık dörtte üçünü oluşturan sucul ekosistemlerde meydana gelmektedir. Kirlilik açısından bu ekosistemlerin en büyük dezavantajı, çevreye bırakılan her türlü kirleticinin bir şekilde sularda ve özellikle denizlerde sonlanmasıdır. Denizlere istemli ya da istemsizce gelen bu kirleticilerin bir kısmı çevresel zararlara neden olabilmekte, hatta bu kirleticilerin dolaylı ya da dolaysız etkileri, doğadaki birçok canlının (insan dahil) ölümüyle sonuçlanabilmektedir.

Tüm bu olumsuz neticeler sebebiyle kirletici kaynakların tespitine yönelik yapılan çalışmalar ve ölçümlemeler Dünya genelinde hız kazanmıştır. Gelişen teknoloji ve geçmişten gelen bilgi birikimi ile beraber çevre duyarlılığı ve sürdürülebilirlik anlamında önemli yol katedilmiştir. Gerçekleşen ilerlemeler geleceğimize yönelik çevreye ve doğaya verilen hassasiyet anlamında pozitif yönlü gelişmeler olup, bu durum beraberinde yapılan saha çalışmaları ve örnekleme sayılarında da artışı meydana getirmektedir. Dolayısıyla zaman zaman örnekleme ve analizler, zamansal ve ekonomik boyutta olumsuzlukları da doğrulamaktadır. Bu gibi olumsuzlukların önüne geçebilmek için bilim insanları alternatif yöntemler kapsamında birçok araştırma-geliştirme çalışması yapmaktadır.

Denizel ortamlarda dikkat edilmesi gereken en önemli kirletici gruplarından birisi özellikle gözle görülemeyen ve ekosistemde ileri seviyede kalıcı hasarlara sebep olabilen mikrokirleticilerdir. Su ortamındaki mikrokirleticilerin birçoğu hem insan sağlığı hem de ekosistemler için tehlike oluşturabileceğinden, mevzuat ve direktiflerinin gerekliliklerini karşılayabilmek için bu bileşikleri izleme gerekliliği ortaya çıkmıştır. Bu kapsamda bir dizi toksik bileşik, öncelikli kirleticiler olarak belirlenmiştir (Amerika Çevre Koruma Ajansı (US-EPA) ve Avrupa Birliği Su Çerçeve Direktifi (EU WFD)). Bu kirleticilerin nitel ve nicel ölçümleri, su kalitesi standartlarının korunması ve sürdürülebilmesi için gereklidir. Fakat bu kadar geniş bir organik (klorofenoller, organoklorlu pestisitler, polisiklik aromatik

hidrokarbonlar (PAHs), poliklorlu bifeniller (PCBs) gibi) ve inorganik (ağır metaller ve bunların bazı organometalik türleri gibi) bileşik yelpazesinin örneklenmesi ve analiz edilmesinin çevre kimyacıları için günümüze süregelen zorlukları bulunmaktadır (Vrana ve diğerleri, 2005).

Günümüzde birçok akuatik izleme programında kirleticilerin belirlenmesinde, belirli bir zamandaki anlık su örnekleri toplayarak ölçümler yapılmaktadır. Kirleticilerin eser miktarda bulunduğu seviyelerde büyük hacimlerde su toplanması gerekmektedir. Ayrıca alınan bu örneklerdeki analit miktarları, çoğu zaman günümüz teknolojisinde ölçüm yapan cihazların dedeksiyon limiti değerlerinin altında kalmaktadır.

Son otuz yılda bu ve benzer zorlukların üstesinden gelebilmek için alternatif yöntemler araştırılmıştır. Bunlardan pasif örnekleme yöntemlerinin, öncelikli kirleticilerin sulu ortamdaki konsantrasyonlarının ölçülebilmesi için uygun bir araç olabileceği ortaya konmuş ve son yıllarda yapılan izleme çalışmalarında pasif örnekleyciler apolar organik bileşikler (PAH, PCB ve PBDE gibi), polar organik bileşikler (farmasötikler ve belirli pestisit türleri), eser metaller, yarı metaller (metaloidler), radyonüklitler ve organometalik bileşiklerin (TBT gibi) su ortamından örneklenmesi amacıyla oldukça yaygın bir biçimde kullanılmaya başlanmıştır (Jones ve diğerleri, 2015).

Bazı pasif örnekleme yöntemleri Avrupa Komisyonu (EC) 'nın yüzey sularının kimyasal izlenmesi hakkındaki rehber dökümanında ve Su Çerçeve Direktifi (WFD)'nde tavsiye edilmiştir (EuropeanCommission, 2009a). Su Çerçeve Direktifi'nin 2013/39/EU kodlu yardımcı direktifinde noktasal örnekleme ile karşılaştırıldığında sulardaki izleme verilerinde güven düzeyini artırmak için tamamlayıcı yöntemler olarak pasif örnekleme yöntemlerinin kullanılabileceği belirtilmektedir (EU, 2013). Ayrıca pasif örneklemenin Su Çerçeve Direktifi ve Deniz Stratejisi Çerçeve Direktifi (MSFD) bağlamında izleme programlarının gelecekteki tasarımı ve çıktıları üzerinde olumlu bir etkiye sahip olacağı öngörülmektedir (Miège ve diğerleri, 2015).

Kuzeydoğu Atlantik Deniz Çevresinin Korunması Sözleşmesi (OSPAR), yapılan izleme çalışmaları ve yayınlanmış olduğu rehber dökümanlar ile ülkelerin ilgili Avrupa Birliği direktiflerinde yer alan yükümlülüklerini yerine getirmelerine yardımcı olabilmektedir. Bu bağlamda yayınlamış oldukları “Deniz Sularındaki Kontaminantların İzlenmesi Rehber Dökümanı”nda anlık örnekleme ile zamana dayalı örnekleme metotlarını karşılaştırmıştır.

Kirletici miktarlarının zamansal değişkenliğinin kalibre edilmiş pasif örnekleyciler kullanılarak yapılan zamana bağlı ölçümlerle azaltılabileceğini belirtmiştir (OSPAR, 2013).

2005 yılında yapılmış olan bir derleme çalışmasında AB Su Çerçeve Direktifi ve Kuzeydoğu Atlantik Deniz Çevresinin Korunması Sözleşmesi (OSPAR)'ndeki öneriler ile AB ve ABD'nin su kalitesi kriterlerinde listelenen organik mikrokirleticilerin %75'inden fazlasının pasif örnekleme cihazları kullanılarak izlenebileceği öngörülmüştür (Stuer-Lauridsen, 2005).

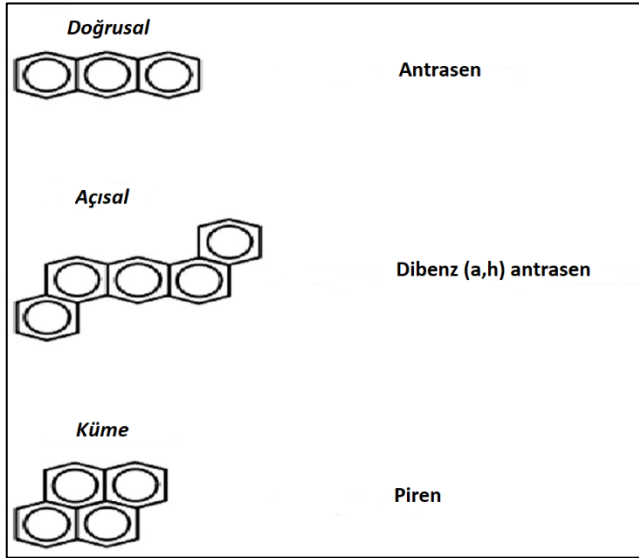
Bu tez çalışmasında su ortamındaki organik mikrokirleticilerin tespitinde klasik örnekleme metodlarına göre daha ekonomik ve uygulaması kolay bir yöntem olan alternatif bir pasif örnekleme sisteminin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda yerli kaynaklar kullanılarak üretilen C18-Silika dolgu malzemesinin alıcı faz olarak uygunluğu test edilip yeni bir pasif örnekleyci tasarlanarak, su ortamından (deniz, göl/gölet, nehir gibi) apolar organik mikrokirleticiler kategorisindeki ve EPA'nın öncelikli kirleticiler listesinde yer alan 16 adet polisiklik aromatik hidrokarbon bileşiğinin örneklemeini sağlayacak bir ürün elde edilmeye çalışılmıştır.

1.2. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar

Günümüzde endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerin artışı yeryüzündeki su kaynaklarında kirlilik meydana getirerek temiz sulara ulaşım imkanlarını kısıtlamaktadır (Wang ve diğerleri, 2019). Son yıllarda polisiklik aromatik hidrokarbonlar gibi organik bileşikler sucul ekosistemlerde oldukça yaygın olarak gözlenmektedir. Dünya pazarına giren yeni organik bileşiklerin sayısı her yıl önemli ölçüde artmakta ve farmasötikler, pestisitler, kişisel bakım ürünleri ve yüzey aktif maddeleri de içeren bu bileşiklerin çoğu, dünya genelindeki endüstriyel faaliyetlerde yüksek miktarlarda kullanılmaktadır. Üstelik bu maddeler çeşitli su kütlelerine deşaj edilerek ciddi sağlık ve çevre sorunlarına neden olmaktadır (Zambianchi ve diğerleri, 2017).

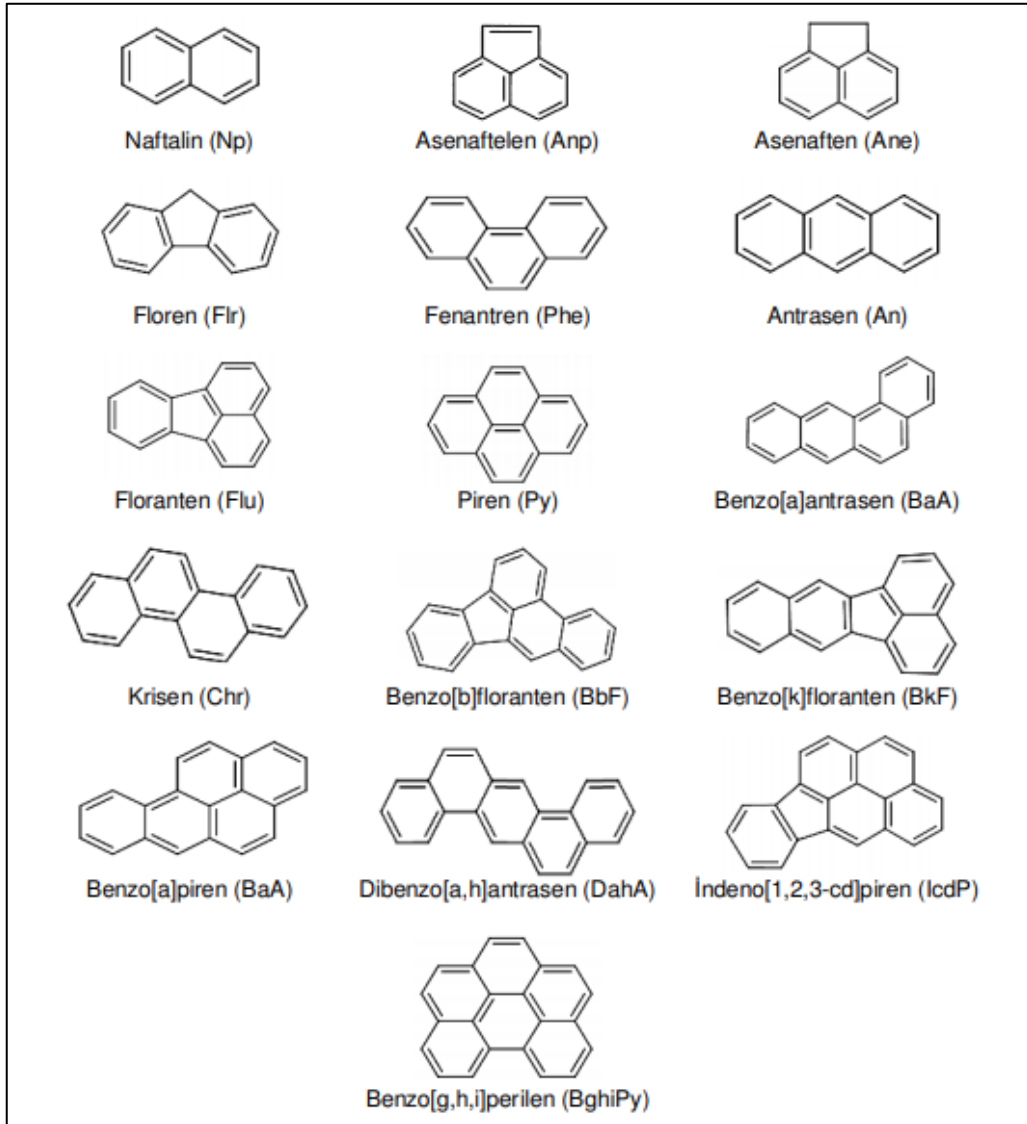
Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), esas olarak organik materyallerin (örneğin kömür, yağ, petrol ve odun) eksik yanması sırasında oluşan ve her yerde bulunabilen çevresel kirleticilerdir (Abdel-Shafy ve Mansour, 2016). Çoğunlukla renksiz, beyaz veya soluk sarı katı renkte olan ve farklı toksisite etkileriyle çevrede kalıcı olarak her yerde bulunabilen bir kimyasal grubudur.

“PAH” terimi, yalnızca karbon ve hidrojen atomlarından oluşan halkalı bileşikleri ifade etmektedir. Kimyasal olarak PAH'lar doğrusal, küme veya açısall düzenlemelerle bağlanmış iki veya daha fazla benzen halkasından oluşmaktadırlar (Di Toro ve diğerleri, 2000; Arey ve Atkinson, 2003) (Şekil 1).



Şekil 1. PAH'ların moleküler düzeni (Di Toro ve diğerleri (2000); Arey ve Atkinson (2003)'dan alınmıştır).

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar, moleküllerindeki halkalar arasında paylaşılan bir çift karbon atomuna sahip iki veya daha fazla tek veya kaynaşmış aromatik halkaya sahiptir. Altı kaynaşmış aromatik halka içeren PAH'lar genellikle “küçük PAH” olarak bilinir ve altıdan fazla aromatik halka içerenler “büyük PAH” olarak adlandırılır. PAH bileşikler ilgili araştırmaların çoğu, çeşitli küçük PAH içeren örneklerin mevcut olması nedeniyle küçük PAH bileşikler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Uluslararası Kanseri Araştırma Ajansı tarafından tanımlanan en basit PAH'lar fenantren ve antrasendir ve her ikisi de üç kaynaşmış aromatik halka içerir. Öte yandan benzen gibi daha küçük moleküller PAH değildir. Bir kenarı paylaşılan iki eş düzlemli altı üyeli halkadan oluşan naftalin, başka bir aromatik hidrokarbondur. Bu nedenle, gerçek bir PAH bileşiği değildir ve bisiklik aromatik hidrokarbon olarak anılır (IARC, 2010). Doğada birçok PAH bileşiği olmasına rağmen birçok yönetmelik, analiz ve veri raporlarında tipik olarak 14 ila 20 ayrı PAH bileşiği olmak üzere sınırlı sayıda PAH bileşiğine odaklanılmaktadır (Şekil 2).



Şekil 2. Öncelikli kirleticiler listesinde yer alan 16 polisiklik aromatik hidrokarbon bileşiğinin molekül yapısı.

Yapısında üç veya daha az benzen halkası bulunduran PAH'lar hafif PAH; dört ve daha fazla benzen halkası bulunduran PAH'lar ise ağır PAH olarak tanımlanmaktadır (Danyi ve diğerleri, 2009). PAH'lar tipik olarak düşük buhar basıncı, yüksek erime ve kaynama noktalarına sahip olup (dolayısıyla katıdırlar), sudaki çözünürlükleri oldukça düşüktür (Masih ve diğerleri, 2012). Her ilave halka PAH'ların sudaki çözünürlüğünü azaltmaktadır (Masih ve diğerleri, 2010). Molekül ağırlıkları arttıkça toksik ve kanserojenik özellikleri de artmaktadır (Wenzl ve diğerleri, 2006; Ferrarese ve diğerleri, 2008). PAH'lar oldukça lipofilik oldukları

için organik çözücüler içinde iyi çözünmektedirler. Ayrıca ışığa duyarlılık, ısı direnci ve iletkenlik gibi çeşitli işlevleri de bulunmaktadır (Akyüz ve Çabuk, 2010).

PAH'lar çok karakteristik UV soğurma spektrumlarına sahiptir. Her halka yapısının benzersiz bir UV spektrumu vardır. Bu nedenle her izomer farklı bir UV soğurma spektrumuna sahiptir. Bu, özellikle PAH'ların tanımlanmasında yarar sağlamaktadır. Ayrıca çoğu PAH floresandır ve uyarıldıklarında (moleküller ışığı emdiğinde) karakteristik dalga boylarında ışık yaymaktadırlar (Abdel-Shafy ve Mansour, 2016).

PAH'lar endüstriyel amaçlarla kimyasal olarak sentezlenmemektedirler. Yine de, birçok PAH bileşiğinin ticari kullanımı söz konusu olabilmektedir. Çoğunlukla ilaç, tarım ürünleri, fotoğraf ürünleri, ısıyla sertleşen plastikler, yağlama malzemeleri ve diğer kimya endüstrilerinde kullanılmaktadırlar (Brazkova ve Krastanov, 2013). Antrasen, boya üretiminde, sentetik elyaf üretiminde ara ürün olarak ve ahşap koruyucuları için seyreltici olarak kullanılmaktadır. Tıpta antrasen, kemoterapötik ajan Amsarcine'in sentezi için kullanılmaktadır (Wadler ve diğerleri, 1986). Asenaften, ilaç ve plastik üretiminde ve böcek ilacı ve mantar ilacı olarak boya ara maddesi olarak yer almaktadır. Floren, reçineler için poliradikallerin oluşumunda ve boyarmaddelerin üretiminde birçok işlemde kimyasal bir ara ürün olarak kullanılmaktadır. Fenantren, boyar madde üretiminde ve patlayıcı üretiminde kullanılmaktadır. Florantren, çelik veya döküm içme suyu borularının ve depolama tanklarının içini korumak için astar malzemesi olarak kullanılmaktadır (ATSDR, 1995). Çatı kaplamalarında kullanılan katranlarda ve yol yapımında kullanılan asfaltlarda diğer PAH bileşiklerine rastlanabilmektedir (Abdel-Shafy ve Mansour, 2016).

Canlılar üzerinde farklı toksik etkilere sahip bu PAH bileşikleri çeşitli yollarla çevreye girmektedirler. PAH'lar hem biyolojik süreçler esnasında hem de doğal yanma kaynaklarından (orman yangınları gibi) veya insan yapımı yanma kaynaklarından (otomobil emisyonları ve sigara dumanı gibi) eksik yanma ürünleri olarak oluşabilmektedir. Bu nedenle PAH'lar havada, toprakta ve suda, kısacası her yerde tespit edilebilmektedir (Latimer ve Zheng, 2003; Baklanov ve diğerleri, 2007).

PAH'ların toksik etki mekanizmalarının hücre zarları ve bunlarla ilişkili enzim sistemlerine müdahale etmesi sonucunda olduğu düşünülmektedir. Buna ek olarak kanserojen ve mutajenik etkilere neden olabilecekleri ve bağışıklık sistemini baskılayan güçlü

immünoşüpresanlar oldukları kanıtlanmıştır. Bağışıklık sistemi gelişimi ve hüöoral (sıvısal) bağışıklık üzerindeki etkileri belgelenmiştir (Armstrong ve diğlereri, 2004; CCME, 2010).

1.2.1. Polisiklik aromatik hidrokarbonların oluşumları, kaynakları ve çevreye girişleri

PAH'lar çevreye çeşitli yollarla girer ve genellikle bu bileşiklerden iki veya daha fazlasını içeren karışımlar olarak bulunurlar. PAH kaynakları, doğal ve antropojenik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Doğal kaynaklar arasında orman yangınları, doğal petrol sızıntıları, volkanlar, bitkiler (klorofil bulunduran), mantarlar ve bakteriler bulunmaktadır. Antropojenik PAH kaynakları arasında petrol, elektrik enerjisi üretimi, çöp yakma, evsel ısınma, kok üretimi, kömür katranı, asfalt, içten yanmalı motorlar bulunmaktadır (Brazkova ve Krastanov, 2013).

Oluşum türlerine göre PAH bileşikleri pirojenik, petrojenik ve biyojenik olmak üzere üç gruptan meydana gelir. Pirojenik PAH'lar, piroliz adı verilen süreçte, organik maddelerin düşük oksijen altında veya oksijen olmadan yüksek sıcaklıklara maruz kaldığı durumlarda oluşmaktadır. Kömürün kok ve kömür katranına kuru damıtılması veya petrol kalıntılarının daha hafif hidrokarbonlara termal olarak parçalanması, kasıtlı gerçekleştirilen pirolitik süreçlerdir. Otomobillerde ve kamyonlarda motor yakıtlarının eksik yanması, orman yangınları ve şöminelerde odunun eksik yanması ve ısıtma sistemlerinde yakıtların eksik yanması sırasında ise kasten olmayan pirolitik süreçler oluşur. Pirojenik işlemlerin meydana geldiği sıcaklıklar 350°C ila 1200°C arasında değişiklik göstermektedir. Pirojenik PAH'lar genellikle kentsel alanlarda ve başlıca PAH kaynaklarına yakın yerlerde yüksek konsantrasyonlarda bulunabilmektedir. PAH'lar daha düşük sıcaklıklarda da oluşabilmektedir. Düşük sıcaklıklarda (100-150°C) milyonlarca yıl boyunca oluşan ham petrolerin de PAH bileşikleri içerdiği belirtilmektedir (Abdel-Shafy ve Mansour, 2016).

Ham petrolün olgunlaşması ve benzeri süreçlerde oluşan PAH'lara petrojenik PAH denir. Petrojenik PAH'lar, ham petrol ve ham petrol ürünlerinin geniş ölçekte taşınımı, depolanması ve kullanımı nedeniyle yaygındır. Petrojenik PAH'ların başlıca kaynaklarından bazıları, okyanus ve tatlı su petrol sızıntıları, yer altı ve yer üstü depolama tankı sızıntılarıdır. Ayrıca benzin, motor yağı gibi maddeler ve bu tür bileşiklerin taşımacılık sırasında küçük küçük fakat çok sayıda salınımı sonucu birikmeleri de petrojenik kaynaklara örnek verilebilir. Organik maddelerin eksik yanması sırasında PAH'ların oluşabileceği iyi bilinmektedir. PAH'lar ayrıca petrol ürünlerinde de bulunmaktadır. Öte yandan PAH'ların biyolojik olarak

üretilebileceği iyi bilinmemekle beraber belirli bitkiler ve bakteriler tarafından sentezlenebilmekte veya bitkisel maddenin bozunması sırasında oluşabilmektedirler (Tolosa ve diğerleri, 1996; Seo ve diğerleri, 2007).

PAH'ların ortamdaki hareketi, suda ne kadar kolay çözündükleri ve havaya ne kadar kolay buharlaştıkları gibi özelliklere bağlıdır. Genel olarak PAH'lar suda kolayca çözünmezler. Havada buhar olarak bulunurlar veya küçük katı parçacıkların yüzeylerine yapışırlar. Yağış veya parçacık çökmesi sırasında yerküreye dönmeden önce uzun mesafeler kat edebilirler. Bazı PAH'lar yüzey sularından atmosfere buharlaşır, ancak çoğu katı parçacıklara yapışır ve nehirlerin ya da göllerin dibine yerleşir. Topraklarda, PAH'lar büyük olasılıkla parçacıklara sıkıca yapışmaktadır. Bazı PAH'lar yüzeydeki topraklardan havaya buharlaşmaktadır. Topraklardaki belirli PAH'lar ayrıca yer altı sularını da kirletmektedir. Karada veya suda yaşayan bitki ve hayvanların PAH içeriği, toprak veya sudaki PAH içeriğinden kat kat daha yüksek olabilmektedir. PAH'lar, genellikle günler ile haftalar arasında güneş ışığı ve havadaki diğer kimyasallarla reaksiyona girerek daha uzun ömürlü ürünlere dönüşebilmektedir. Toprakta ve sudaki parçalanma genellikle haftalar ile aylar sürer ve bu durum başlıca mikroorganizmaların hareketlerinden kaynaklanmaktadır (ATSDR, 1995).

1.2.2. Polisiklik aromatik hidrokarbonların sucul ekosisteme ve insan sağlığına etkileri

PAH'ların suda yaşayan organizmalar üzerindeki toksisitesi metabolizma ve foto-oksidasyondan etkilenmektedir. Genellikle ultraviyole ışık varlığında daha toksik etki göstermektedirler. PAH'lar sucul yaşam ve kuşlar için orta seviyeden yüksek seviyeye kadar akut toksisiteye sahiptir. Topraktaki PAH'ların ise toprağın çok kirli olduğu durumlar dışında karasal omurgasızlar üzerinde toksik etki göstermesi olası değildir. Memeliler, PAH'ları soluma, deri teması ve yutma gibi çeşitli yollardan alabilmektedir (Beyer ve diğerleri, 2010; Dong ve diğerleri, 2012). Öte yandan bitkiler, PAH'ları topraktan kökleri aracılığı ile emebilmekte ve bünyesindeki diğer kısımlarına aktarabilmektedir. PAH kaynaklı fitotoksik etkiler ise nadir görülmektedir. Belirli bitki türleri PAH'ların etkilerine karşı koruyabilen maddeler içerebilmektedir (Beyer ve diğerleri, 2010).

PAH'lar çevrede kalıcı olabilmekte ve biyobirikim özelliği gösterebilmektedir. Balık ve kabuklu deniz ürünlerinde bulunan PAH konsantrasyonlarının, alındıkları ortamdakinden çok daha yüksek olması beklenmektedir (Abdel-Shafy ve Mansour, 2016). Ayrıca balık ve

diğer sucul canlılar üzerinde birçok farklı etkileri gözlemlenmektedir. Örneğin üzerinde en çok çalışma yapılan PAH bileşiklerinden biri olan benzo[a]pirenin balıklarda ağırlık (Chikae ve diğerleri, 2004) ve büyümenin azalmasına (Van Brummelen ve diğerleri, 1996), Japon pirinç balıklarının (*Oryzias latipes*) gonadosomatik indekslerinde artışa (Chikae ve diğerleri, 2004), istiridyelerde (*Crassostrea gigas*) DNA kırılmalarına (Wessel ve diğerleri, 2007), zebra balıklarında DNA katımlarına (Miranda ve diğerleri, 2006) sebep oldukları görülmüştür. Kore kaya balıklarında (*Sebastes schlegelii*) anemi oluşturmalarının (S. G. Kim ve diğerleri, 2008) yanı sıra sardalya (*Clupea pallasii*) (Incardona ve diğerleri, 2009) ve zebra balıklarında (Incardona ve diğerleri, 2004; Hicken ve diğerleri, 2011) teratojenik etkileri olduğu da bilinmektedir. Benzo[a]piren ayrıca isopodların (*Oniscus asellus* ve *Porcellio scaber*) üremesini etkilemekte (Van Brummelen ve diğerleri, 1996); kedi balıklarının (*Ictalurus punctatus*) oositlerinde (olgunlaşmamış dişi gametlerinde) birikim göstermekte (Monteverdi ve Giulio, 2000); dişi mummichog (*Fundulus heteroclitus*) (Patel ve diğerleri, 2006) balıklarında östrojen izosteron gibi androjenin dönüştürülmesi için gerekli enzim olan aromatazin ekspresyonunu bozmakta ve pisi balığında (*Platichthys flesus luscus*) testosteron ve estradiol sentezini engellemektedir (Monteiro ve diğerleri, 2000).

PAH bileşikleri gelişim sırasında malformasyonlara (kusurlu oluşum/sakatlık) da sebep olabilmektedir. Levrek balığında (*Dicentrarchus labrax*) iskelet mineralizasyonunda azalmaya (Danion ve diğerleri, 2011) ve kaya balığında (*Sebastiscus marmoratus*) kraniyofasiyel deformitelerde azalmaya yol açmaktadırlar (Shi ve diğerleri, 2012). PAH etkisi altında zebra balığında çene malformasyonları görülmesinin (Incardona ve diğerleri, 2004) yanında Kore kaya balığı (*Sebastes schlegelii*), somon balığı (*Oncorhynchus gorbuscha*) (Carls ve diğerleri, 1999; Jee ve diğerleri, 2006) ve Japon pirinç balığının (*Oryzias latipes*) ödem sayılarında artışa sebep olmaktadır (Le Bihanic ve diğerleri, 2014). PAH'lar, Na^+/K^+ aktivitesini doza bağlı bir şekilde inhibe ederek ozmoregülasyonda (ozmotik basınç düzenlenmesinde) rol oynamaktadırlar. PAH'lara maruz kalan kaya balığında (*Sebastiscus marmoratus*) ozmoregülasyon sorunları gözlemlenmiştir (Li ve diğerleri, 2011).

PAH'lar deniz canlılarının davranışları üzerinde de etkilere sebep olmaktadır. Fenantren, floren ve piren maruziyetinde Çipura balığının (*Sparus aurata*) yüzme aktivitesinde azalma ve uyuşuklukta artış gözlemlenmiştir. Sosyal etkileşimlerinin de azaldığı yapılan çalışmada kanıtlanmıştır (Correia ve diğerleri, 2007; Gonçaves ve diğerleri, 2008).

PAH'lar, balıklarda vitellojenin ve/veya lipovitellin yoluyla yumurtalıklarda taşınan ve bulunabilen lipofilik moleküllerdir (Monteverdi ve Giulio, 2000). Bu bileşiklere maruz kalma, yumurtalıkların olgunlaşmasını tehlikeye atmakta ve gonadal hücrelerde apoptozda bir artışa neden olmaktadır (Vignet, 2014). Pirene maruz kalan karideslerde üreme inhibisyonu gözlemlenmektedir (Oberdörster ve diğerleri, 2000). Farklı balık türlerinde doğurganlıkta, üreme döngülerinin sayısında ve larva sağkalımında bir azalma görülmektedir. Ayrıca midyelerde gametler deforme olmakta ve az sayıda bulunmaktadır (Vignet, 2014).

PAH'lar bazı durumlarda insan sağlığı için zararlı olabilmektedir. PAH'ların kanser ile ilişkisi 1775 yılında Londra'daki St. Bartholomew's Hospital'da cerrah olarak çalışan Percivall Pott'un baca temizleme işçilerinin derilerindeki isten dolayı testis kanserine yakalandıklarını gözlemlemesi ile tespit edilmiştir. Volkmann ve Bell İskoçya ve Almanya'daki parafin endüstrilerinde çalışan insanlarda testis derisi kanserini tespit etmiş ve Percivall Pott'un yüz yıl önce yapmış olduğu gözlemi doğrulamışlardır (Luch ve Baird, 2005). Buna ek olarak katran, yağ, duman, is gibi kimyasalların özellikle benzo[a]pireni içeren zengin PAH kaynağı oldukları laboratuvar hayvanları ve insanlar üzerinde yapılan araştırmalarda bulunmuştur (Douben, 2003).

PAH'ların insan sağlığı üzerindeki etkisi, akut veya kısa vadeli etkiler ve kronik veya uzun vadeli etkiler olarak ikiye ayrılabilir. Yüksek seviyelerde PAH içeren karışımlara maruziyet kişilerde göz tahrişi, mide bulantısı, kusma, ishal ve kafa karışıklığı gibi semptomlarla sonuçlanmıştır. Ayrıca PAH karışımlarının ciltte tahrişe ve iltihaplanmaya neden olduğu bilinmektedir. PAH'lara kronik veya uzun süreli maruz kalmanın sağlık üzerindeki etkileri, bağışıklık fonksiyonunda azalma, katarakt, böbrek ve karaciğer hasarı, astım benzeri semptomları içerebilmektedir. Deriyle sürekli temas, kızarıklık ve deri iltihabına sebep olabilir. Örneğin naftalin, büyük miktarlarda bulunduğu veya yutulduğunda kırmızı kan hücrelerinin parçalanmasına neden olur (Brazkova ve Krastanov, 2013).

Benz[a]antrasen, benzo[a]piren, benzo[b]floranten, benzo[j]floranten, benzo[k]floranten, krizen, dibenz[a,h]antrasen ve indeno[1,2,3-c,d]piren gibi bazı PAH bileşiklerinin, laboratuvar hayvanlarının bu maddeleri soluduklarında, yediklerinde veya uzun süre deri ile temas ettiklerinde bünyelerinde tümörlere neden oldukları görülmüştür. İnsanlar üzerinde yapılan araştırmalar, PAH'lar ve diğer bileşikleri içeren karışımlara uzun süre

solunarak veya ciltle temas ederek maruz kalan bireylerde kanser gelişebileceğini göstermiştir (ATSDR, 1995). Bazı PAH'lar kanserojen, mutajen ve teratojenler olarak bilinmekte ve bu nedenle insanların sağlığı ve ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Solunum yoluyla PAH'lara maruziyetten beklenebilecek en önemli sağlık etkisi, aşırı akciğer kanseri riskidir (Kim ve diğerleri, 2013).

ABD Sağlık ve İnsan Hizmetleri Bakanlığı (DHHS), benz[a]antrasen, benzo[b]floranten, benzo[j]floranten, benzo[k]floranten, benzo[a]piren, dibenz[a,h]antrasen ve indeno [1,2,3-c, d]pirenin bilinen hayvan kanserojenleri olduğunu belirlemiştir. Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) benz[a]antrasen ve benzo[a]pirenin insanlar için muhtemel kanserojen; benzo[b]fluoranten, benzo[j]fluoranten, benzo[k]fluoranten ve indeno[1,2,3-c,d]pirenin kanserojen olabileceği; antrasen, benzo[g,h,i]perilen, benzo[e]piren, krizen, floranten, floren, fenantren ve pirenin ise insanlar üzerinde kanserojen etki gösteren sınıfta olmadıklarını belirtmiştir. ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) ise, benz[a]anthracene, benzo[a]pyrene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, krizen, dibenz[a,h]anthracene ve indeno [1,2,3-c,d]pirenin insanlar üzerinde muhtemel kanserojen; asenaftilen, antrasen, benzo [g,h,i]perilen, floranten, floren, fenantren ve pirenin insanlar üzerinde kanserojenliği açısından sınıflandırılmadığını belirtmiştir. Asenaften ise DHHS, IARC ve EPA tarafından kanserojen etkileri açısından sınıflandırılmamıştır (ATSDR, 1995).

1.2.3. Öncelikli kirletici olarak değerlendirilen 16 polisiklik aromatik hidrokarbon bileşiği

Doğada yüzün üzerinde PAH bileşiği bulunmaktadır (ATSDR, 1995). Fakat Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (US-EPA) tarafından 16 tanesi öncelikli kirleticiler arasında sayılmıştır (Tablo 1) (US-EPA, 1999). Bu 16 adet PAH, insanlarda ve diğer organizmalarda potansiyel toksisiteleri, çevredeki yaygınlıkları ve kalıcılıkları nedeniyle ekosistem için kaynağı olmuşlardır. Bunlardan birkaçı olası veya bilinen kanserojen özelliğe sahiptirler (IARC, 2020).

Tablo 1. Öncelikli kirletici olarak değerlendirilen 16 polisiklik aromatik hidrokarbon bileşiği (NCBI, 2020a).

Bileşik	Kaynama Noktası (°C)	Sudaki Çözünürlüğü (mg L ⁻¹)	logK _{ow}
Naftalin (Np)	218	31	3,45
Asenaftalen (Anp)	280	3,93	4,08
Asenaften (Ane)	279	3,93	4,22
Floren (Flr)	294	1,68	4,38
Fenantren (Phe)	340	1,10	4,46
Antrasen (An)	341,3	1,29	4,54
Floranten (Flu)	384	0,20	5,20
Piren (Py)	394	0,135	5,30
Benzo[a]antrasen (BaA)	437,6	0,0094	5,91
Krisen (Chr)	448	0,002	5,61
Benzo[b]floranten (BbF)	481	0,0015	5,78
Benzo[k]floranten (BkF)	480	0,0008	6,20
Benzo[a]piren (BaP)	495	0,00162	6,35
Dibenz[a,h]antrasen (DahA)	524	0,000627	6,75
Benzo[g,h,i]perilen (BghiPy)	550	0,00026	6,51
İndeno[1,2,3-cd]piren (IcdP)	536	0,00019	6,90

1.2.3.1. Naftalin

Naftalin (Np), ham petrolün bir bileşenidir ve petrolden türetilmiş yakıtlarda ve tüketici ürünlerinde bulunmaktadır. Ftalik anhidrit üretiminde kullanılmaktadır. Tüketici ürünlerinde naftalinin en yaygın kullanımı naftalin toparlarıdır. Naftalin yutulması hem akut hem de gecikmiş toksisiteye neden olabilmektedir. Toksisitenin birincil hedefi kan ve gözlerdir. Soluma ve yutma yoluyla akut olarak naftaline maruz kalan işçilerde katarakt oluşumu bildirilmiştir. İnsanlarda aşırı naftalin maruziyetinin etkisi, Heinz cisimcikleri ve parçalanmış kırmızı kan hücreleri ile artan bilirubin seviyesi vasıtasıyla karakterize edilen hemolitik krizler olarak belirir. Yüksek dozların alınmasıyla ilişkili diğer etkiler arasında mide-bağırsak rahatsızlığı, kusma, bulantı, sarılık, proteinüri, hemoglobinüri, methemoglobinemi, kernikterus ve koma yer almaktadır (Robles, 2014).

Naftalin (ve metilnaftalin) suda, sedimentte ve toprakta düşük seviyelerde bulunma eğilimindedir. Genellikle yüzey suyu veya yeraltı suyunda <10 µg L⁻¹; sedimentlerde <500 µg kg⁻¹ ve işlenmemiş tarımsal topraklarda 0–3 µg/kg seviyelerindedir. Fakat kimyasal atık

sahalarının olduğu kaynakların yakınında bu konsantrasyon değerleri daha yüksek olabilir (ASTDR, 2005).

1.2.3.2. Benzo[a]antrasen

Benzo[a]antrasen (BaA), kokusuz, renksiz veya sarı kahverengi tonlarında pul, plaka veya toz halinde bulunan bir PAH bileşidir. Ticari olarak üretilmez, fakat laboratuvarlarda kullanılmaktadır. Kömür katranında, kavrulmuş kahvede, tütülenmiş yiyeceklerde ve otomobil egzozunda bulunur ve kimyasal imalat sırasında bir ara ürün olarak oluşmaktadırlar. Diğer önemli antropojenik kaynaklar, demir çelik işleri, kok üretimi, asfalt üretimi, ahşap koruma, gemi koruma ve petrol kraking işlemleri gibi endüstriyel süreçlerdir. Ancak bu endüstrilerin çoğu, gerçekleştirdikleri prosesleri iyileştirmiş veya PAH içeren ürünlerin kullanımını azaltmış veya durdurmuştur. Antropojenik kaynakların yanı sıra bitki kökenli yangınlar ve volkanik emisyonlar gibi doğal kaynaklar da benzo[a]antrasen oluşumunda yer almaktadır (RIVM, 2011).

Benzo[a]antrasenin insanlar için kanserojen olduğuna dair kesin ve doğrudan bir kanıt bulunmamaktadır. Bunu yanında EPA, benzo[a]antrasenin insanlar için muhtemel kanserojen olduğuna sonucuna varmıştır. Hayvanlarda ise kanserojen özelliklerine dair yeterli kanıt bulunmaktadır. Farelerin benzo[a]antrasene oral maruziyetleri hepatom, pulmoner adenomlar ve ön mide papillomları ile sonuçlanmıştır (Bock ve King, 1959; Klein, 1963).

1.2.3.3. Asenaftalen

Asenaftalen (Anp), düşük moleküler ağırlıklı ve iki halkalı bir polisiklik aromatik hidrokarbondur. Boya sentezinde, böcek ilaçlarında, mantar ilaçlarında ve plastik üretiminde kullanılmaktadır. Asenaftalen, bir ham petrol bileşeni olup, doğal yangınlar sırasında ortama salınabilen bir yanma ürünüdür. Asenafetilen, atık suların üretimi ve imalat atıklarının bertarafı yoluyla ve ayrıca belediye atık su arıtma tesisleri ve belediye atık yakma tesisleri aracılığıyla çevreye salınabilmektedir. Aerobik toprakta asenaftalen için belirtilen biyolojik bozunma yarı ömürleri 12 ila 121 gün arasında değişmektedir. Ortam havasında tamamen gaz fazında bulunur. En olası insan maruziyeti, üretildiği veya kullanıldığı yerlerde deri teması veya soluma yoluyla olabilir. Ayrıca kentsel atmosferler, kontamine içme suyu kaynakları ve kirli su yollarındaki rekreasyon faaliyetleri yoluyla da meydana gelebilir (Welberry ve Lipson, 1973).

1.2.3.4. Krizen

Krizen (Chr), kömür katranındaki doğal bileşenlerden biridir. Kömür, benzin, çöp, hayvan ve bitki materyallerinin eksik yanması sırasında duman şeklinde oluşan bir PAH bileşiğidir. Krizen oldukça lipofiliktir ve düşük buhar basıncına sahiptir. Lipofilik olması sebebiyle tercihen vücudun yüksek oranda lipofilik bölgelerine, en önemlisi yağ ve meme dokusuna yayılım göstermektedir (Modica ve diğerleri, 1983; Bartošek ve diğerleri, 1984). İnsanlara maruziyeti, kirli havayı soluma, krizenle kirlenmiş suların kullanılması veya içilmesi yoluyla olmaktadır. Havadaki ortamda çok yüksek düzeyde krizen bulunurken toprak veya suda daha düşük yüzdelerde bulunmaktadır. Krizen, hidroksil radikali ile foto-aktif serbest radikal reaksiyonuna girer. Metabolitler olarak diol epoksitler üretir. Krizenin insanda kanserojen olduğuna dair doğrudan bir kanıt bulunmamaktadır. Krizenin, erkek ve dişi farelerde karaciğer tümörlerinin görülme sıklığının artmasına neden olduğu gözlemlenmiştir (Biswas ve Ghosh, 2014).

1.2.3.5. Asenaften

1,2-dihidroasenaften veya 1,8-etilenaftalen olarak da bilinen asenaften (Ane), kömür katranında oluşan trisiklik aromatik bir hidrokarbondur. Bazı plastiklerin imalatında, boya ara maddesi olarak, böcek ilacı ve mantar ilacı olarak kullanılmaktadır (EPA, 1980). Asenaften, doğal yangınlar sırasında oluşup ortama salınabilen bir ham petrol bileşeni ve bir yanma ürünüdür. Petrol rafine işlemleri, kömür katranı damıtma, kömür yakma ve dizel yakıtlı motorlardan kaynaklanan emisyonlar, asenaftenin çevreye yayılımındaki en büyük katkı sağlayan unsurlardır (Chanda ve Mehendale, 2005).

Asenaften için toksisite verileri sınırlıdır. Asenaftenin insanların ve hayvanların derisini ve mukozasını tahriş etme gibi etkileri bulunmaktadır (Knobloch ve diğerleri, 1969; Sandmeyer, 1981).

1.2.3.6. Benzo[b]floranten

Kristal yapıda bir katı olan benzo[b]floranten (BbF), bir adet beş üyeli halka ve dört adet altı üyeli halkaya sahip bir PAH bileşiğidir. Bu bileşiğin ticari üretimi veya bilinen kullanımı yoktur. Fosil yakıtlarda ve eksik yanma ürünlerinde yaygın şekilde bulunmaktadır. Sigara dumanı ve kentsel havada olmakla beraber benzinli motor egzozundan, yanan kömürden ve kızgın yağ kazanlarından kaynaklanan emisyonlarda; ızgara ve tütsülenmiş yiyeceklerde; yağlar ve margarinde tespit edilmiştir (IARC, 1983a). Benzo[b]florantenin akut,

subkronik, kronik, gelişimsel veya üreme toksisitesiyle ilgili hiçbir veri bulunmamaktadır. EPA'ya göre insanlar üzerinde muhtemel kanserojen etkiye sahiptir (ATSDR, 1995).

1.2.3.7. Floren

Floren (Flr), naftalininkine benzer karakteristik, aromatik bir koku sergileyen beyaz kristallerden oluşmuş bir PAH bileşiğidir. Kömür katranında, kanalizasyon çamurunda bulunur. Asfalt kaplama ve dizel egzozlarından havaya salınır. Aynı zamanda yanan gazete ve bitki materyallerinden çıkan duman ve sigara dumanında florene rastlanmaktadır (NCBI, 2020b). Ticari amaçlarla kömür katranından elde edilir (Griesbaum ve diğerleri, 2000).

Florenin kimyası, organik kimya tarihinde nispeten erken bir tarihte başlamıştır. Marcellin Berthelot, 1867'de Collège de France'daki pirojenik hidrokarbonlar üzerine yaptığı unutulmaz araştırmaları sırasında, 300°C ile 310°C arasında kaynayan ham antrasen yağı fraksiyonundan yeni bir madde izole etmiştir. Kaynayan alkolden canlı floresan materyali rekristalize etmiş ve 113°C'de eriyen beyaz floresan tabakalar elde etmiştir. Berthelot, antrasenden daha belirgin olan bu floresandan o kadar etkilenmiştir ki, maddeye "Floren" adını vermiştir (Rieveschl ve Ray, 1938).

Floren, diğer floren bileşiklerinin öncüsü niteliği taşımaktadır. Floren-9-karboksilik asit, farmasötiklerin bir öncüsüdür. Florenin oksidasyonu, ticari olarak yararlı türevler vermek üzere nitratlanmış florenonu vermektedir (Griesbaum ve diğerleri, 2000).

Florenin insanlarda toksik etki üretme potansiyeline ilişkin veriler mevcut değildir. Florenin laboratuvar hayvanlarında yüksek dozlardaki oral maruziyetinin ardından hafif anemi ve hafif karaciğer, böbrek ve dalak değişiklikleri gözlenmiştir. EPA ve IARC, insan üzerine verilerin olmaması ve laboratuvar hayvan çalışmalarından elde edilen yetersiz verilere dayanarak, florenin insanlarda kanserojen etkiye sahip potansiyelinin olup olmadığını değerlendirememiştir (NCBI, 2020b).

1.2.3.8. Benzo[k]floranten

Kristal yapıda bir katı olan benzo[k]floranten (BkF), bir adet beş üyeli ve dört adet altı üyeli halkaya sahip polisiklik bir aromatik hidrokarbondur. Bu bileşiğin ticari üretimi veya bilinen kullanımı bulunmamaktadır; küçük miktarlarda araştırma için kullanılmaktadır (IARC, 1983a).

Benzo[k]floranten fosil yakıtlarda ve eksik yanma ürünlerinde yaygın şekilde bulunmaktadır. Sigara dumanında; benzinli motor egzozundan, yanan kömürden ve kızgın

yağ kazanlarından kaynaklanan emisyonlarda; yağlama yağlarında; kullanılmış motor yağlarında; ham petrolde (IARC, 1983a); tehlikeli atık sahalarındaki toprakta, yüzey sularında ve yeraltı sularında benzo[k]floranten tespit edilmiştir (ATSDR, 1995).

Benzo[k]florantenin akut, subkronik, kronik, gelişimsel veya üreme toksisitesiyle ilgili bir veri bulunmamaktadır.

1.2.3.9. Fenantren

Fenantren (Phe), renksiz kristal bir katı olarak bulunan, üç aromatik halkadan oluşmuş bir PAH bileşiğidir. PAH ile kirlenmiş yüzey topraklarında, sedimentlerde ve atık sahalarında yüksek konsantrasyonlarda tespit edilmiştir (Moody ve diğerleri, 2001).

Fenantren, yüksek derecede kaynayan kömür katranı yağının fraksiyonel damıtılmasıyla üretilir. Boyar maddelerde, patlayıcılarda, ilaçların üretiminde, fenantrenkinon sentezinde ve biyokimyasal araştırmalarda kullanılabilir (Sax ve Lewis, 1987). Fenantrenin bir türevi olan siklopentenofenantren, safra asitlerini, kolesterolü ve diğer steroidleri sentezlemek için başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştır (IARC, 1983e).

Fenantren fosil yakıtlarda bulunur ve eksik yanma ürünlerinde bulunur. Atmosferdeki bilinen fenantren kaynaklarından bazıları araç emisyonları, kömür ve petrol yakma, odun yakma, kok fabrikaları, alüminyum fabrikaları, demir ve çelik fabrikaları, dökümhaneler, belediye yakma tesisleri, sentetik yakıt tesisleri ve bitümlü şeyl fabrikalarıdır (US-EPA, 1987b).

Fenantren insan üzerindeki toksisitesini ele alan bir veri mevcut değildir. Fenantrenin cildin ışığa duyarlı hale gelmesine neden olabileceği belirtilmiştir (Budavari ve diğerleri, 1989). Kabuklular, balıklar, midyeler, gastropodlar ve deniz diatomları için toksik olduğu gösterilmiştir (Mastrangelo ve diğerleri, 1996).

1.2.3.10. Benzo[a]piren

Benzo[a]piren (BaP), beş halkalı yüksek moleküler ağırlıklı bir PAH'dır ve en kanserojen PAH'lardan biridir. US-EPA tarafından öncelikli kirletici olarak sınıflandırılmıştır ve PAH sınıfında en çok çalışılan bileşik olma özelliği taşımaktadır (Juhasz ve Naidu, 2000).

Benzo[a]piren, petrolün, fosil yakıtların, ham petrolerin, kaya petrolünün, kömür katranlarının, bitki veya hayvan materyallerinin eksik yanmasının bir ürünüdür ve bazı su kaynaklarında, ortam ve iç mekan havasında kolaylıkla tespit edilebilmektedir. Sigara dumanı ve ızgara da önemli benzo[a]piren üreten kaynaklardır. EPA'ya göre insanlar için muhtemel

kanserojen (Kategori B2) olmakla beraber metabolitleri mutajenik ve oldukça kanserojendir. IARC tarafından Grup 1 kanserojen olarak listelenmiştir. Benzo[a]pirenin ticari üretimi veya bilinen bir kullanımı bulunmamaktadır (Gray, 2014).

Benzo[a]piren, DNA'yı kolayca alkilleştirebilen kinonlara sahip olması nedeniyle pro-kanserojenlerden biri olarak kabul edilmektedir. Tümör başlatma ve ilerletme yeteneğine sahiptir (Charles ve diğerleri, 2000). Benzo[a]pirene maruziyet tümör oluşumu, immünosupresyon, teratojenite ve hormonal etkiler dahil olmak üzere birçok olumsuz biyolojik etkiye neden olmaktadır (Verma ve diğerleri, 2012).

1970'lerden bu yana yapılan çok sayıdaki çalışmada, benzo[a]piren ve kanserler arasındaki ilişki tespit edilmiştir (Höner, 2001). Sıçanların benzo[a]piren ile beslenmesinin akciğer ve karaciğerlerinde A vitamini eksikliğine neden olduğunu ve sigara içenlerde de amfizemin akciğerlerdeki lokalize A vitamini eksikliğinin bir sonucu olabileceği belirtilmiştir (Baybutt ve diğerleri, 2000). Başka bir çalışmada benzo[a]pirenin akciğer hücrelerinde, birçok kötü huylu akciğer tümörünün DNA'sında gözlenen hasarla aynı olan genetik hasara neden olduğu gösterilmiştir (Denissenko ve diğerleri, 1996).

1.2.3.11. Antrasen

Paranaftalin veya yeşil yağ olarak da anılan antrasen (An), kömür katranından türetilen üç kaynaşmış benzen halkasına sahip polisiklik aromatik bir hidrokarbondur ve esas olarak boya üretiminde bir ara ürün olarak kullanılır. Kamuflaj dumanı üretiminde de kullanılmıştır. ABD İş Sağlığı ve Güvenliği İdaresi (OSHA) antraseni kanserojen olmayan olarak sınıflandırmaktadır (Rao, 2014).

Antrasen renksizdir, ancak ultraviyole (UV) ışık altında mavi ($\lambda_{\max} = 400\text{--}450\text{ nm}$) floresan gösterir. Antrasen, UV ışığı ile fotodimerizasyona uğramaktadır. Kirlenmiş sucul ortamlarda, antrasenin toksisitesi güneş ışığı ile şiddetlenmektedir. İnsanlara maruziyeti esas olarak tütün dumanı ve yanma ürünleriyle kontamine olmuş yiyeceklerin yutulması yoluyla gerçekleşmektedir (Rao, 2014).

1.2.3.12. Dibenz[a,h]antrasen

Dibenz[a,h]antrasen (DahA), beş aromatik halkalı polisiklik aromatik bir hidrokarbondur. Dibenz[a,h]antrasenin ticari üretimi veya kullanımı bilinmemektedir. Kömür katranlarının, kaya petrolünün ve kurumların bir bileşeni olarak ortaya çıkar (IARC, 1985). Ayrıca benzinli motor egzozunda, kok fırını emisyonlarında, sigara dumanında, kömürde

pişirilen etlerde, seyahatlerin yoğun gerçekleştiği yolların yakınındaki bitki örtüsünde, yüzey sularında ve tehlikeli atık alanlarının yakınındaki topraklarda dibenz[a,h]antrasene rastlanmıştır (IARC, 1983f).

Dibenz[a,h]antrasenin insan üzerinde toksisitesini değerlendirmek için herhangi bir veri bulunmamaktadır.

1.2.3.13. Floranten

Floranten (Flu), kömür katranından türetilen polisiklik aromatik bir hidrokarbondur. Fosil yakıtların eksik yanması sonucu ortaya çıkması sonucu her yerde bulunabilen floranten, havada, yüzey suyunda, içme suyunda, atık suda ve kömürde pişirilmiş yiyeceklerde tespit edilmiştir. Bu bileşiğin ticari üretimi veya kullanımı bulunmamaktadır. Floranten, kömür ve petrol gibi organik hammaddelerin yüksek sıcaklıklarda pirolizi ile üretilir; bitki biyosentezinin bir ürünü olarak doğal olarak oluştuğu da bilinmektedir. Kömür katranı ve petrol türevi asfaltın bir bileşenidir (IARC, 1983b).

Florantenin insan üzerinde toksisitesini değerlendirmek için herhangi bir veri bulunmamaktadır. İnsanlar üzerine hiçbir veri olmaması ve hayvan biyoanalizlerinden elde edilen yetersiz verilere dayanarak, US-EPA floranteni insan kanserojenliği açısından sınıflandırılmayan Grup D'ye koymuştur (US-EPA, 1993).

1.2.3.14. İndeno[1,2,3-cd]piren

İndeno[1,2,3-cd]piren (IcdP), aynı zamanda orto-fenilenpiren, 1,10-(orto-fenilen)piren, 1,10-(1,2 fenilen)piren ve 2,3-orto-fenilenpiren olarak da bilinen; bir adet beş üyeli halka ve beş adet altı üyeli halkaya sahip bir polisiklik aromatik hidrokarbondur (IARC, 1983c).

İndeno[1,2,3-cd]piren fosil yakıtlarda ve eksik yanma ürünlerinde yaygın şekilde bulunmaktadır. Sigara dumanında; benzinli motor egzozundan, yanan kömürden emisyonlarda; yağlama yağlarında ve kullanılmış motor yağlarında rastlanmıştır (IARC, 1983c).

İndeno[1,2,3-cd]pirenin akut, subkronik, kronik, gelişimsel veya üreme toksisitesiyle ilgili hiçbir veri bulunmamaktadır. EPA'ya göre insanlar üzerinde muhtemel kanserojen etkiye sahiptir (ATSDR, 1995).

1.2.3.15.Piren

Benzo[d,e,f]fenantren olarak da bilinen piren (Py) adlandırılan piren, kömür katranından türetilen polisiklik bir aromatik hidrokarbondur. Piren, eksik yanmanın bir ürünüdür ve aynı zamanda endüstriyel amaçlarla da kullanılmaktadır. Piren, kömür katranından benzo[a]piren sentezi için başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştır (IARC, 1983d).

Genel olarak, oral, dermal ve solunum yollarıyla pirene maruz kalınmaktadır. Piren, lipidlerde yüksek oranda çözünür; ancak karaciğer mikrozomları tarafından idrarda elimine edilen hidrofilik metabolitlere kolayca metabolize edilir. Maruz kalan cildi, gözleri, burnu ve boğazı tahriş eder, vücutta alerjik hastalıkları teşvik edebilir. İnsanlarda kanserojenlik kanıtı yetersiz olmakla beraber deney hayvanlarında sınırlıdır (Mangas ve Vilanova, 2014).

1.2.3.16.Benzo[g,h,i]perilen

1,12-benzoperilen olarak da bilinen benzo[g,h,i]perilen (BghiPy), altı aromatik halkalı bir polisiklik aromatik hidrokarbondur. Benzo[g,h,i]perilenin bilinen ticari üretimi veya kullanımı yoktur. Ham petrolde doğal olarak bulunmaktadır. Ayrıca eksik yanma ürünlerinde ve kömür katranında yaygındır (US-EPA, 1987a).

IARC'ın raporunda, benzo[g,h,i]perilenin insanlar için kanserojen olmayan bir bileşik olduğu tespit edilmiştir; ancak bu rapor, yaklaşık kırk yıl önce deri uygulamasıyla bu bileşiğe maruz kalan farelerin çalışmalarının sonuçlarına dayanmaktadır. Yapılan güncel çalışmalarda benzo[g,h,i]perilenin, DNA fragmentasyonuna (Platt ve diğerleri, 2008), guanin oksidasyonuna (Isabel ve diğerleri, 2012) ve H2AX fosforilasyon (γH2AX) odaklarının varlığına neden olabileceği görülmüştür (Hughes ve Phillips, 1993; Audebert ve diğerleri, 2012; Pan ve diğerleri, 2013; Labib ve diğerleri, 2016).

1.3. Kirlilik İzlemede Alternatif Yöntem “Pasif Örneklem”

Dünya genelinde onbinlerce kimyasal ticari olarak üretilmektedir ve her yıl bu sayı artmaktadır (Mackay ve diğerleri, 1992). Bu antropojenik kimyasallar önemli miktarlarda karasal ve sucul ekosistemlere salınmaktadır. Organik bileşikler, bu kimyasalların sayısı bakımından en büyük kısmı temsil etmektedir. Dünya çapında birçok çalışma ve program, çevresel kirleticilerin varlığını izlemek ve bunların dağılımları ile konsantrasyonlarındaki eğilimleri belirlemek için tasarlanmıştır. Bazı durumlarda, bu çalışmalardan ve programlardan

elde edilen veriler, daha fazla çalışmayı gerektirecek kadar önemli olan kimyasallar hakkında bilgi edinmeye rehberlik etmek amacıyla kullanılmaktadır (Huckins ve diğerleri, 2006).

Ulusal ve uluslararası mevzuatın bir gereği olarak suların organik kirleticilerin varlığı açısından izlenmesi gerekmektedir (EuropeanCommission, 1975; 1980). Potansiyel kirleticiler belirlenip, bu kirleticilerin su ortamındaki seviyelerini, taşınımlarını ve akıbetlerini değerlendirmek için izleme yapılmaktadır (Jaffé, 1991; Smedes, 1994). Bu izlemeyi gerçekleştirmek için evrensel olarak kabul edilen en yaygın teknik anlık örnekleme ve sonrasında laboratuvarında ekstraksiyon yöntemi ile önışlem yapıp ilgili bileşiklerin tespit edilmesine dayanmaktadır. Fakat bu teknik, sadece anlık olarak kirletici seviyesi ölçümü sağlamakta ve potansiyel olarak önem arzeden kısa vadeli konsantrasyon değişiklikleri sorununu ele almamaktadır. Bu sorunun önüne geçmek için otomatik örnekleyiciler ile zamana yayılı kirletici konsantrasyonları ölçülebilmektedir, ancak bu örnekleme yöntemleri de analiz maliyetlerdeki artışa sebebiyet vermektedir (Kingston ve diğerleri, 2000).

Biyolojik izlemelerle de canlı organizmaların dokularında biriken kirletici miktarları tespit edilebilmektedir. Biyoizleme (biomonitoring), bütünleştirici bir tekniktir ve anlık örneklemeye göre su ortamının etkin bir şekilde sürekli olarak örneklenmesi gibi bir avantaja sahiptir. Bu aktif ve pasif birikim süreci, test organizmalarının dokularındaki bileşik konsantrasyonlarının, dış ortamda bulunandan çok daha fazla olmasına sebep olmaktadır (Gobas ve MacKay, 1987; De Kock ve Kramer, 1994; Balcioğlu ve diğerleri, 2020; Sun ve diğerleri, 2020). Test organizmaları bulundukları ortamda kirleticilere maruz kaldığı sürece ortamdaki zamana bağlı değişen konsantrasyonlar hakkında bilgi elde edinilebilmektedir (De Kock ve Kramer, 1994). Bu avantajlarının yanında canlı organizmaların doğal ortamda (in situ) örnekleyici olarak kullanılmasının teknik zorlukları bulunmaktadır. Seçilecek olan biyoizleme türü, belirli bir su tipi ve sıcaklığı ile sınırlandırılacaktır. Bazı bileşikler, test organizmaları tarafından metabolize edildikleri için farklı formlarda bulunacaklardır (Clark ve diğerleri, 1989). Ayrıca biyobirikim oranları, aynı türün bireyleri arasında dahi yaş, cinsiyet ve organizmanın genel sağlığı açısından farklılıklar gösterecektir (De Kock ve Kramer, 1994). Bunlara ek olarak, belirli bir analitin birikim hızı ve miktarı bu analitin fiziko-kimyasal özelliklerine bağlıdır. Lipofilik kimyasallar, canlı dokularda lipofobik kimyasallardan çok daha hızlı ve daha yüksek oranda birikir. Bu durum, oktanol/su ayrışım katsayılarının logaritması dörtten az olan polar organik bileşiklerin biyoizlemede kullanımını etkili bir

şekilde engellemektedir (Gobas ve MacKay, 1987). Üstelik biyobirikim süresince hem su kolonundaki hem de canlının beslenmesi sonucu tüketmiş oldukları besinlerdeki kirleticiler birikmektedir. Bu durum sadece suda çözünmüş olarak bulunan kirleticilerin biyoizleme tekniği ile tespit edilmesinde negatif bir sonuç doğurmaktadır (Kingston ve diğerleri, 2000).

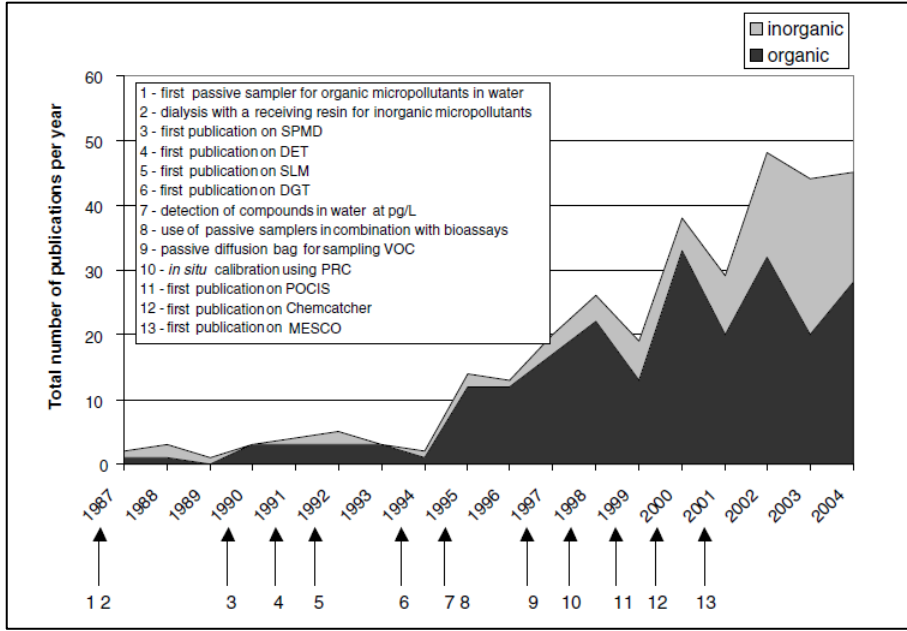
Son otuz yılda bu ve benzer zorlukların üstesinden gelebilmek için alternatif yöntemler araştırılmıştır. Bunlardan pasif örnekleme yöntemlerinin, öncelikli kirleticilerin sulu ortamdaki konsantrasyonlarının ölçülebilmesi için uygun bir araç olabileceği ortaya konmuştur (Jones ve diğerleri, 2015). Pasif örnekleme aygıtları, organizma veya elektriklerle çalışan ekipman (aktif/otomatik örnekleyici) kullanmanın dezavantajları olmaksızın sudaki kirletici seviyelerinin sürekli izlenmesine olanak vermektedir (Huckins ve diğerleri, 1990; Södergren, 1990; Johnson, 1991; Huckins ve diğerleri, 1993; Charriau ve diğerleri, 2016).

1.3.1. Pasif örnekleme ve tarihsel ilerleyişi

Pasif örnekleme, iki ortam arasındaki kimyasal potansiyellerindeki farkın bir sonucu olarak, analit moleküllerinin örneklenen ortamdaki bir alıcı ortama serbest akışına dayanan bir örnekleme tekniğidir. Bir ortamdaki diğerine analit moleküllerinin akışı, sistemde denge sağlanıncaya veya örnekleme periyodu kullanıcı tarafından sonlandırılıncaya kadar devam eder. Sistemde dengeye ulaşıldığı durumda örnekleyici tarafından toplanan analit miktarı, örnek ortamındaki analit konsantrasyonunun dalgalanmaması koşuluyla zamanla değişmez. Bu konsantrasyon daha sonra iki ortam arasındaki analit dağılımının oranına veya cihazın deneysel kalibrasyonuna bağlı olarak belirlenebilir. Örnekleme kullanıcı tarafından sonlandırılana kadar devam ettiğinde ise, örnekleyici tarafından toplanan analit miktarı hem örneklenen ortamdaki konsantrasyon hem de maruz kalma süresine bağlıdır. Örnekleme hızı ile analit konsantrasyonu arasındaki ilişki biliniyorsa, zamana yayılı ortalama (time-weighted average-TWA) analit konsantrasyonu kolayca belirlenebilir (Górecki ve Namieśnik, 2002).

Pasif örnekleme ilk kez 1927 yılında yarı kantitatif karbon monoksit tayini için kullanılmıştır. 1973 yılında ise havadaki azot dioksit ve kükürt dioksitin kantitatif olarak belirlenmesi için kullanılmıştır. İşyerlerinde toksik kimyasalların izlenmesi için difüzyon dozimetre tekniğine dayalı pasif örnekleme kullanılmıştır (Palmes ve Gunnison, 1973). İlk pasif örnekleme cihazlarından biri olarak kullanılan çam iğnelerinden, havadaki organik kimyasalları izlemek için yararlanılmıştır (Kylin ve diğerleri, 1994). Organik bileşikleri örnekleme için oldukça yaygın kullanılan yarı geçirgen membran cihazlarının (SPMD'ler) ilk

kullanımı 1990 yılında rapor edilmiştir (Huckins ve diğerleri, 1990). O zamanlardan günümüze, pasif örnekleyicilerin yeni türlerinin ve uygulamalarının geliştirilmesine yönelik yüzlerce makale yayınlanmıştır (Górecki ve Namieśnik, 2002). Sudaki kirleticilerin izlenmesi için yapılan pasif numune alma cihazlarının 2004 yılına kadar olan tarihsel ilerleyişi Şekil 3’de gösterilmiştir (Vrana ve diğerleri, 2005).



Şekil 3. Sudaki organik kirletici maddelerin izlenmesi için pasif örnekleyicilerin geliştirilmesi ve uygulanmasına ilişkin 2004 yılına kadar olan hakemli yayınların yıllık sayısı (Vrana ve diğerleri (2005)’ten alınmıştır).

1.3.2. Sulardaki organik mikrokirleticilerin pasif örnekleme ile izlenmesinin yönetmeliklerdeki yeri

Pasif örnekleyiciler, Avrupa Birliği (AB) tarafından düzenlenen Su Çerçeve Direktifi (WFD) kapsamında çevresel kirliliğin değerlendirilmesi için yararlı ancak tamamlayıcı araçlar olarak kabul edilmektedir (European Commission, 2009b). Su Çerçeve Direktifi’nin 2013/39/EU kodlu yardımcı direktifinde noktasal örnekleme ile karşılaştırıldığında sulardaki izleme verilerinde güven düzeyini artırmak için tamamlayıcı yöntemler olarak pasif örnekleme yöntemlerinin kullanılabileceği belirtilmektedir (EU, 2013). Ayrıca pasif örneklemenin Su Çerçeve Direktifi ve Deniz Stratejisi Çerçeve Direktifi (MSFD) bağlamında izleme programlarının gelecekteki tasarımı ve çıktıları üzerinde olumlu bir etkiye sahip olacağı öngörülmektedir (Miège ve diğerleri, 2015).

Avrupa Kimyasal Ajansı (ECHA)’nın kirlenmiş sedimanların risk değerlendirmelerine ilişkin gerçekleştirmiş olduğu çalıştayda, bu risk değerlendirmelerinin yapılabilmesi için pasif örneklemenin faydalarına dikkat çekilmiştir (ECHA, 2013). ABD’deki çevre alanındaki yetkili makamlar da çevresel değerlendirmelerde pasif örneklemenin kullanılmasını aktif olarak desteklemektedir (ITRC, 2006; US-EPA, 2012; Burgess ve diğerleri, 2013). ABD Çevre Koruma Ajansı (US EPA)’nın kontamine alanların iyileştirilmesine yönelik programında, ülke genelindeki saha çalışmalarında pasif örneklemenin teşvik edilmesi buna örnektir (US-EPA, 2012).

Kuzeydoğu Atlantik Deniz Çevresinin Korunması Sözleşmesi (OSPAR), bölgede yapılan bir deneme araştırmasına dayalı olarak, sediment ve sudaki apolar bileşiklerin risk değerlendirmesi için pasif örnekleme yönteminin potansiyelini kabul etmiş bulunmaktadır (Smedes ve diğerleri, 2007; OSPAR, 2009). OSPAR, yapılan izleme çalışmaları ve yayınlanmış olduğu rehber dökümanlar ile ülkelerin ilgili Avrupa Birliği direktiflerinde yer alan yükümlülüklerini yerine getirmelerine yardımcı olabilmektedir. Bu bağlamda yayınlamış oldukları “Deniz Sularındaki Kontaminantların İzlenmesi Rehber Dökümanı”nda anlık örnekleme ile zamana dayalı örnekleme metotlarını karşılaştırmıştır. Kirletici miktarlarının zamansal değişkenliğinin kalibre edilmiş pasif örnekleme teknikleri kullanılarak yapılan zamana bağlı ölçümlerle azaltılabileceğini belirtmiştir (OSPAR, 2013).

2014 yılında, NORMAN Network ve AQUAREF tarafından Fransa’da sucul ortamdaki kirleticilerin izlenmesine yönelik pasif örnekleme teknikleri üzerine bir çalıştay düzenlenmiştir. Bu çalıştayda pasif örnekleme faaliyetlerine katılan uzmanlar bir araya gelip son teknolojiler tartışılmış ve çevresel izlemede pasif örnekleme tekniklerinin uygulanmasını iyileştirmek için NORMAN tarafından 2015 yılı ve sonrasında teşvik edilecek diğer eylemlerin stratejisi ve yol haritası tanımlanmıştır (Miège ve diğerleri, 2015).

T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı destekli “Denizlerde Bütünleşik Kirlilik İzleme Projesi” ile 2014 yılından bu yana Türkiye denizleri ve kıyı sularının fizikokimyasal özellikleri, ekolojik durumunu yansıtacak bileşen ve göstergeleri, kirlilik durumu, ile radyoaktivite seviyeleri, kıyı ve denizde biriken katı atıklar, deniz çayırıkları, deniz tabanı biyoçeşitliliği ve ekonomik balıkçılığa yönelik hedef türler ile bunlardaki kirletici seviyeleri izlenmektedir. Proje kapsamında 2019 yılında gerçekleştirilen 2. Ulusal Denizlerde İzleme ve Değerlendirme Sempozyumu sonuç çıktıları arasında kirleticilerin izlenmesine

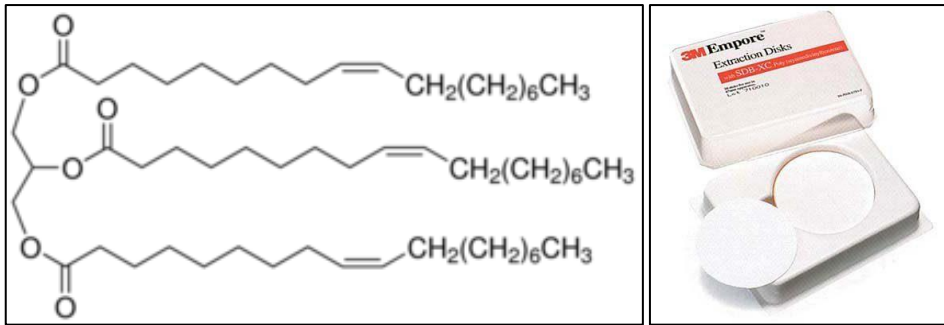
yönelik alternatif yöntemlerden olan pasif örnekleme yöntemlerinin kullanılması önerilmiştir (ÇŞB, 2020).

1.3.3. Pasif örnekleme çalışma prensibi

Pasif örnekleme, analit moleküllerinin örneklenen ortamdan bir alıcı ortama serbest akışına (Fick'in birinci difüzyon yasasına göre) dayanır. Difüzyon kuvvetleri ve ayırma mekanizmaları, tutulmuş ve tutulmamış (örnekleme ortamında kalan) olan analitlerin farklı kimyasal potansiyellerine bağlıdır (Kozdroń-Zabiegata ve diğerleri, 1995). Analitlerin alınıp hızı örnekleycinin tasarımına, analitlerin fizikokimyasal özelliklerine ve çevresel şartlara (su türbülansı, su sıcaklığı ve fouling gibi) göre değişkenlik gösterir.

Pasif örnekleyciler, temel olarak alıcı faz ve istenildiği takdirde bu alıcı fazı çevreleyen bariyerlerden oluşur. Alıcı faz, analitlerin örnekleme ortamından serbest akış ile geçtiği ve tutulduğu ortamdır. Numunedeki hedef analitler pasif örnekleycide, referans ya da alıcı faz olarak bilinen uygun bir ortamda alıkonulurlar. Bir pasif örnekleycide alıcı faz,

- Çözücü (Solvent)
- Kimyasal Reaktif
- Poröz bir adsorban olabilmektedir (Vrana ve diğerleri, 2005) (Şekil 4).

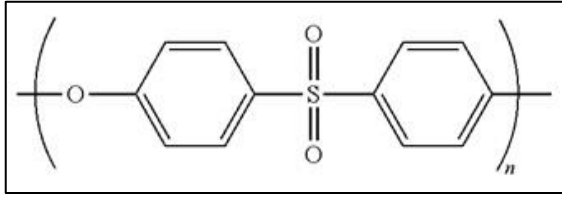


(A)

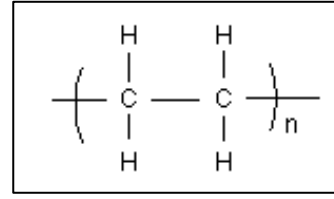
(B)

Şekil 4. Pasif örnekleycilerde kullanılan alıcı fazlara örnekler (A) Triolein bileşiği (B) C18 Silika Bağlı PTFE Disk.

Bazı örnekleyciler, analit türlerini sınırlamak ve/veya örnekleycinin seçiciliğini belirlemek amacıyla alıcı faz üzerinde bariyer kullanırlar. Bariyer, ortamdaki analitlerin seçimli olarak alıcı faza geçmesini sağlayan ortamdır (Şekil 5).



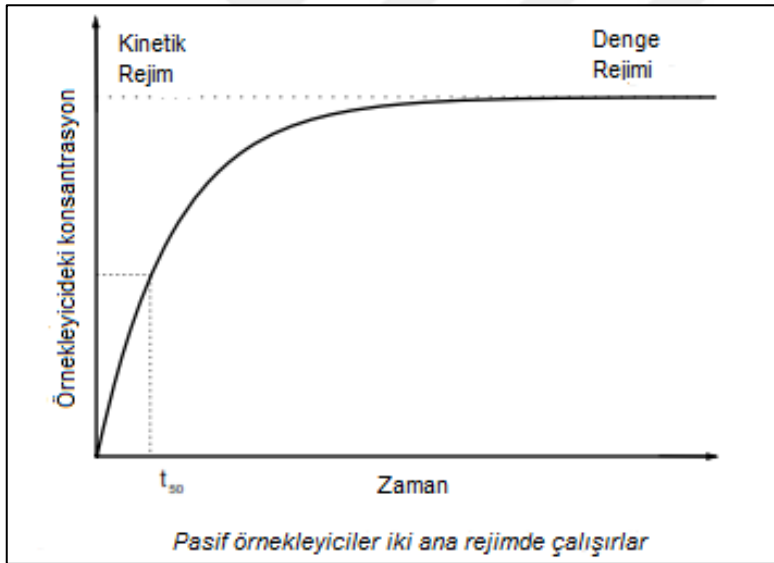
(A)



(B)

Şekil 5. Pasif örnekleyicilerde kullanılan bazı bariyer türlerinin kimyasal yapısı (A) Polietersülfon (PES) (B) Polietilen (PE).

Analit molekülerinin bir ortamdan diğerine akışı sistem dengede kalıncaya ya da örnekleme periyodu durduruluncaya kadar devam eder. Örnekleme, bu kimyasal potansiyel farkı dışında herhangi bir enerji kaynağına ihtiyaç duymadan ilerlemektedir. Bir pasif örnekleyicinin çalışması esnasında kinetik veya denge olmak üzere iki temel akümülayon (birikim) rejimi belirlemektedir (Şekil 6).



Şekil 6. Pasif örnekleyicilerin çalışma rejimlerini gösteren grafik.

Çevresel faktörlerden kaynaklı değişiklikleri (sıcaklık, akıntı rejimi) veya olumsuzlukları (biyofouling vb.) elimine etmek için de çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bunlardan biri performans referans bileşikler (PRB) kullanılmasıdır. Bu bileşikler, seviyeleri belirlenmek istenen kirleticilerin ^{13}C veya döteryumlu izotoplarıdır ve doğada bulunmazlar.

Örnekleme süresince, su ortamı içerisindeki kirleticiler ve örnekleyici arasında bir denge mekanizması bulunmaktadır. Deniz suyunda çözünmüş olarak bulunan organik kirleticiler, zamanla yarı geçirgen membrandan geçerek örnekleyici içerisinde birikmeye başlarken, doğada bulunmayan PRB'ler ise eş zamanlı olarak su ortamına geçerler. Örnekleme sonunda, örnekleyiciler içerisinde kalan PRB konsantrasyonları kullanılarak deniz suyu ve örnekleyici arasındaki ayrışım katsayıları hesaplanabilmektedir (Booij ve diğerleri, 1998; Huckins ve diğerleri, 2002). Pasif örneklemede PRB bileşikler kullanılıp ortam koşullarından kaynaklı değişimleri minimize ederek örnekleme hızları hesaplanabilirliği gibi PRB kullanılmadan laboratuvar ortamında yapılan deneysel çalışmalarla da örnekleme hızları hesaplanıp, kinetik rejimde sudaki zamana yayılı ortalama konsantrasyon değerleri elde edilebilmektedir.

1.3.4. Pasif örnekleyici türleri

Geçmişten günümüze su ortamında organik ve inorganik kirleticileri örneklemeye yarayan birçok pasif örnekleme aracı geliştirilmiştir (Şekil 7).

Organik ve inorganik kirleticileri su ortamından örneklemeye yarayan bu araçların isimleri, yapısal özellikleri, örnekleyebildikleri analit türleri, örnekleme amaçları, sahada kullanım süreleri, avantajları, dezavantajları, kimyasal ön işlemler ve analiz prosedürleri özet şekilde Tablo 2 ve Tablo 3'te sunulmuştur.



(A)



(B)



(C)



(D)



(E)

Şekil 7. Piyasada bulunan bazı pasif örnekleyiciler (A) DGT, (B) SPMD, (C) GoreSorber, (D) POCIS, (E) Chemcatcher).

Tablo 2. Organik kirleticiler için tasarlanan pasif örnekleyicilere genel bakış.

Örnekleyici	Açıklama	Yapısı	Örneklenebilen Analitler	Örnekleme Amacı	Örnekleme Süresi	Avantajları	Dezavantajları	Kimyasal önışlem	Referans
Ceramic dosimeter	Seramik dozimetre ve toksimetre	Katı sorbent malzemesi ile doldurulmuş, PTFE kapakla kapatılmış seramik tüp (5x1 cm)	PAH, BTEX, klorlu hidrokarbonlar	Yeraltı sularında bütünleştirici örneklem	1 yıla kadar	Kapsamlı laboratuvar kalibrasyonu gerektirmemesi. Sağlam tasarımı sayesinde uzun süreli kullanıma uygun olması. Toksimetre türü sorbent malzemesi ile bioanaliz testleri yapılabilmesi.	Düşük hassasiyet	Çözücü ekstraksiyonu veya termal dezorpsiyon	(Martin ve diğerleri, 2020)
Chemcatcher	Empore disk kullanan çok amaçlı pasif örnekleyici	Poröz bir polimere bağlı katı alıcı faz ile difüzyon membrandan oluşur. Dış kısmında inert plastik malzeme kullanılmıştır (PTFE)	Polar ve apolar organik bileşikler	Bütünleştirici örneklem	14 gün ila 1 ay arası	Örnekleyicinin seçiciliği kullanılacak Empore disk ve membran kombinasyonuna göre ayarlanabilmesi. Birçok kimyasal için kalibrasyon datası mevcut.		Çözücü ekstraksiyonu	(Kingston ve diğerleri, 2000)
Dosimeter		Delikli akrilik gövdesi içinde aktif karbondan alıcı fazı bulunur	BTEX ve atrazin	Bütünleştirici örneklem	2 aya kadar			Çözücü ekstraksiyonu	(DiGiano ve diğerleri, 1988)
Ecoscope	Çözücü doldurulmuş diyaliz membranlardan ve şelatlayıcı sorbent disklerinden oluşan örnekleyici	Plastik bir gövde içerisinde metalleri örnekleyen şelatlayıcı bir sorbent diski ve çözücü ile dolu diyaliz membrandan oluşur	Apolar organik bileşikler	Kalitatif taramalar					(Synlab, 2021)
Gaiasafe		Bağlayıcı ajanları içeren çözeltilerin emdirildiği kağıt veya kumaş bantlardan oluşur	Metaller, anyonlar, organik bileşikler	Tarama	2 gün ila 2 ay arası			Çözücü ekstraksiyonu	(Gaiasafe, 2021)
Gore-Sorber		Gore-Tex'ten yapılmış taşıyıcı kılıf içerisine çeşitli sorbent malzemeleri doldurulur	BTEX, MTBE, PAH, VOC, SVOC	Dengeye dayalı	14 gün			Termal dezorpsiyon	(Sorge ve diğerleri, 1994)
LDPE ve silikon bantlar		Düşük yoğunluklu polietilen veya silikon bantlar	Hidrofobik organik bileşikler	Bütünleştirici örneklem	1 ay	Basit yapı, ucuz, basit örneklem süreci, bazı analitler için kalibrasyon verileri mevcut	SPMD'lere göre daha düşük örneklem kapasitesi	Çözücü ekstraksiyonu	(Booij ve diğerleri, 2002)

Örnekleyici	Açıklama	Yapısı	Örneklenabilen Analitler	Örnekleme Amacı	Örnekleme Süresi	Avantajları	Dezavantajları	Kimyasal önilem	Referans
MESCO	Membran kapalı emici kaplama	Manyetik karıştırıcı ile ekstra ksyonda (SBSE) PDMS (Polidimetilsiloksan) kaplı karıştırıcı balık veya PDMS çubuğun rejenere selüloz veya düşük yoğunluklu polietilenden yapılmış membran ile kaplanmasından oluşur	PAH, PCB, organoklorlu pestisitler	Bütünleştirici örneklem	2 hafta	Minyatür örnekleyici, çözücüsüz örneklem süreci, örnekleyicide selüloz membran kullanılması ile polar ve apolar analitlerin toplanması	Selüloz diyaliz maembran kullanımında düşük membran stabilitesi	Termal dezorpsiyon	(Vrana ve diğerleri, 2001)
nd-SPME		Sıvıyla kaplı bir fiber (polimer), bir katı (sorbent) veya her ikisinin de kombinasyonu	PAH, PCB, petrol hidrokarbonları, organoklorlu pestisitler, anilin, fenoller gibi hidrofobik kimyasallar	Dengeye dayalı	Saatler	İhmal edilebilir tüketimli ekstraksiyon, ucuz, tek kullanımlık örnekleyici	Düşük hassasiyet	GC inlet ile termal dezorpsiyon	(Heringa ve Hermens, 2003)
Passive	Lee ve Hardy örnekleyicisi	Silikon polikarbonattan kalıcı bir membran ve bir adsorban alıcı fazından oluşur	Klorobenzenler, nitrobenzenler ve nitrotoluenler	Bütünleştirici örneklem	1 güne kadar			Çözücü ekstraksiyonu	(Lee ve Hardy, 1998)
PDB	Pasif difüzyon çantası	Distile suyla doldurulmuş diyaliz membran veya düşük yoğunluklu polietilen çanta	Polar organik bileşikler, VOC, metaller, eser elementler	Yealtı sularında dengeye dayalı örneklem	2 hafta	Kısmen ucuz ve örnek geri kazanımı hızlı	Yarı-uçucu organik bileşikler için uygun olmaması	Alıcı faz olan suda standart analizler yapılır	(Vrobley ve Thomas Hyde, 1997)
PISCES	Yerinde konsantre etmeye dayalı pasif örneklem	Polietilen membran içinde hekzan	PCB	Bütünleştirici örneklem	2 hafta			Alıcı faz hacmini azaltarak	(Litten ve diğerleri, 1993)
POCIS	Polar organik kimyasal bütünleştirici örnekleyici	Polietersülfon (PES) membran ile kaplanmış katı sorbent (alıcı faz)	log _{Kow} değeri 3'ten az olan herbisitler, farmasötikler	Bütünleştirici örneklem	2 aya kadar	Yüksek hassasiyet; sorbent malzemesinin uygun miktarda kullanılması ile kapasitesinin ayarlanabilmesi. Membranın biyofouling'e karşı düşük hassasiyete sahip olması. Birçok kimyasal için kalibrasyon verileri mevcut		Çözücü ekstraksiyonu	(Alvarez ve diğerleri, 2004)
Porous	De Jonge and Rothenberg örnekleyicisi	Su geçiren poröz örnekleyici	Geniş kirlenici yelpazesi	Toprak ve yeraltı sularında akış orantılı örneklem	1 ay	Örnekleyiciye entegre izleyiciler bulunur. Örnekleyiciden geçen su hacmi bilgilerini depolayabilmesi		Çözücü ekstraksiyonu	(De Jonge ve Rothenberg, 2005)
Stainless steel	Kot-Wasik örnekleyicisi	Membran ile sudan ayrılmış bir çember içinde organik	Fenoller, asit herbisitler,	Bütünleştirici örneklem	1 ay	Alıcı faz olan çözücünün, örnekleyicinin bütünlüğünü	Düşük hassasiyet, sahaya yerleştirme	Herhangi bir clean-up	(Kot-Wasik, 2004)

Örnekleyici	Açıklama	Yapısı	Örneklenebilen Analitler	Örnekleme Amacı	Örnekleme Süresi	Avantajları	Dezavantajları	Kimyasal önilem	Referans
housing		çözücü içeren paslanmaz çelik hazne	triazinler			bozmadan alınabilmesi	esnasında alıcı faz olan çözücünün örnekleyiciden sızabilme ihtimali	prosedürü olmadan analiz edilebilir	
Solvent-filled dialysis membranes		Suyla karışmayan apolar çözücü ile doldurulmuş bir diyaliz selüloz membran	Hidrofobik organik bileşikler	Bütünleştirici örnekleme	1 ay	Biofouling'e duyarlı olmaması	Hidrofobik bileşiklere düşük hassasiyet göstermesi ve sahaya yerleştirme esnasında alıcı faz olan çözücünün örnekleyiciden sızabilme ihtimali	Alıcı faz hacmini azaltarak	(Soedergren, 1987)
SPATT	Katı-faz adsorpsiyon toksin izleme	Poröz sentetik reçine ile doldurulmuş polyester kumaş poşetler	Polar fitotoksinler	Bütünleştirici örnekleme	1 hafta			Çözücü ekstraksiyonu	(MacKenzie ve diğerleri, 2004)
SPMD	Yarı-geçirgen membran cihazları	Triolein doldurulmuş düz LDPE tüpler	Hidrofobik yarı uçucu organik bileşikler	Bütünleştirici örnekleme	1 ay	Yaygın kullanılan teknik. Ticari olarak ulaşılabilir olması. İyi yapılandırılmış standart operasyon prosedürleri ve birçok analit sınıfı için kalibrasyon verileri mevcut. Yüksek hassasiyet	Komplike clean-up prosedürü, biyofouling'e karşı duyarlı olması	Organik çözücü içinde diyaliz	(Huckins ve diğerleri, 1993)
TLC plate	İnce tabaka kromatografi plakası		Organofosfatlar	Tarama	1 ay	Geniş yüzey alanı sayesinde iyi hassasiyet		Çözücü ekstraksiyonu	(LeBlanc ve diğerleri, 2003)
TRIMPS	Trimetilpentan içeren pasif örnekleyici	2,2,3-Trimetilpentan doldurulmuş düşük yoğunluklu polietilen membran	Pestisitler	Bütünleştirici örnekleme	1 ay	Basit clean-up ve analiz	Sahaya yerleştirme esnasında alıcı faz olan çözücünün örnekleyiciden sızabilme ihtimali	Alıcı faz olan çözücünün direkt analizi	(Zabik ve diğerleri, 1992; Leonard ve diğerleri, 2003)
TWA-SPME	Zamana yayılı konsantrasyonları belirlemek için katı faz mikro-ekstraksiyonu uygulanması	Sıvıyla kaplı bir fiber (polimer), bir katı (sorbent) veya her ikisinin de kombinasyonu	BTEX	Bütünleştirici örnekleme	Birkaç dakika	Kapsamlı laboratuvar çalışmaları gerektirmemesi. Empirik kütle-trasfer modelleri ile örnekleme hızının tahmin edilebilir olması	Kısa dönem örnekleme, sahada kullanılan fiber hasara ve biyofouling'e karşı duyarlı olması	GC inlet ile termal dezorpsiyon	(Sukola ve diğerleri, 2001)

Tablo 3. İnorganik kirleticiler için tasarlanan pasif örnekleyicilere genel bakış.

Örnekleyici	Açıklama	Yapısı	Örneklenebilen Analitler	Örnekleme Amacı	Örnekleme Süresi	Avantajları	Dezavantajları	Kimyasal önilem	Referans
Chemcatcher		PTFE tabaka üzerinde bir şelatlayıcı alıcı reçine ve ince difüzyon tabakası görevi gören bir selüloz asetat membran filtresinden oluşmaktadır	Cd, Cu, Ni, Pb ve Zn	Yerinde örnekleme, bütünleştirici ve türleme	14 gün – 1 ay	Örnekleyicinin seçiciliğinin uygun membran ve Empore disk kombinasyonu ile ayarlanabilir olması. Birçok kimyasal için kalibrasyon datasının mevcut olması		Asit ekstraksiyonu	(Persson ve diğerleri, 2001)
DGT	İnce filmlerde difüzyon gradyanlar	Bir tutucu hazneye monte edilmiş iki akrilamid jel tabakası bulunur. Bunlardan biri bir alıcı faz içermekte, diğeri ise ince bir difüzyon tabakası olarak işlev görmektedir	Yaygın ağır metalleri içeren 55 metalik element, fosfor, sülfür ve ⁹⁹ Tc	Bütünleştirici, türleme, tarama, biyolojik alımı taklit etme	1 hafta	Çok yönlü olması	Hazırlık sürecinin komplike olması	Asit ekstraksiyonu	(Davison ve Zhang, 1994)
PIMS	Pasif bütünleştirici cıva örnekleyici	Yatay LDPE tüpü	Nötral Hg türleri	Zenginleştirme, tarama	Haftalar-aylar	Örnekleme hızının kontrolü için membran özelliklerinin değiştirilebilir olması	Sucul ortamlar için daha fazla geliştirilmeye ihtiyacı olması	Alıcı fazın direkt olarak analizi	(Brumbaugh ve diğerleri, 2000)
PLM	Geçirgen sıvı membran	Test solüsyonunu alıcı solüsyondan ayıran mikroporöz hidrofobik destek	Cu, Pb	Biyolojik olarak kullanılabilen metal türleri	Saatler	Örnekleyicinin seçiciliğinin uygun taşıyıcı ortam ve alıcı faz kombinasyonu ile ayarlanabilir olması.	Hazırlık sürecinin komplike olması	Çözücü ekstraksiyonu	(Slaveykova ve diğerleri, 2004)
SLM	Destekli sıvı membran	Güçlü kompleks oluşturuç çözelti içeren bir bant, makroporöz hidrofobik bir membran ile test çözeltisinden ayrılmaktadır	Çift yüklü katyonlar	Bütünleştirici saha örnekleme, eser elementlerin zenginleştirilmesi, biyolojik membranları taklit etme	Günler	Çok yönlü olması. Örnekleyicinin seçiciliğinin ayarlanabilir olması		Direkt analiz	(Jönsson ve Mathiasson, 1992)
SLMD	Stabil sıvı membran cihazı	Hedef elementlere yüksek afinitesi olan adisik bir solüsyon içeren yatay LDPE tüpü	İki değerlikli metal iyonları	Zenginleştirme, yerinde örnekleme, kararsız metal iyonlarının tespiti	Günler-haftalar		Geliştirilme aşamasında olması	Asit ekstraksiyonu	(Brumbaugh ve diğerleri, 2002)

1.3.5. Pasif örnekleyiciler ile yapılan çalışmalar ve avantajları

Sudaki kirleticileri izlemek için pasif örnekleyicilerin kullanımına ilişkin ilk yayınlar 1980'lerde yapılmıştır (Şekil 3) ve bu cihazlar o zamandan beri çevresel araştırmalarda etkili araçlar olarak kabul görmüştür. Pasif örnekleme tekniğinin, izleme çalışmalarındaki uygulanabilirliği oldukça geniş ölçeklidir. Pasif örnekleyiciler;

- Kirleticilerin izlenmesinde (varlığı/yokluğu),
- Sudan bulaşan kirleticilerin seviyelerinin dönemsel değişimlerini araştırmada;
- Mekansal kirletici dağılımını ve kirlilik kaynaklarını izlemeye;
- Yeni kirleticilerin/bileşiklerin tespitinde,
- Suya bulaşan kirleticilerin zamana yayılı ortalama (time-weighted average - TWA) konsantrasyonlarının ölçülmesinde;
- Biyota ve pasif örnekleyici kirlilik izleme metotlarını karşılaştırarak kirleticilerin organizmalardaki maruziyetini tahmin edebilmek için biyomimetik örneklemelemlerde,
- Pasif örnekleyicilerden alınan ekstraktlardaki biyolojik olarak kullanılabilen (bioavailable) kirleticilerin toksik açıdan değerlendirmesinde kullanılmıştır (Vrana ve diğerleri, 2005).

Kirlilik izleme çalışmalarında pasif örnekleme yöntemlerinin birçok avantajı bulunmaktadır:

- Pasif örnekleyiciler hedeflenen analiti belirli zaman aralığında yerinde ve ortam koşullarını etkilemeden toplama özelliğine sahiptirler. Bu nedenle, çalışma yapılacak alanda anlık girdi ve etkenler göz önünde bulundurulduğunda, aktif örnekleyicilere kıyasla daha doğru ve isabetli veri elde etme olanağı sağlarlar.
- Organik kirleticilerin genellikle sudaki çözünürlüklerinin çok düşük olmasından dolayı aktif örnekleme yoluyla konsantrasyonlarının belirlenmesi çok doğru sonuçlar sağlamamaktadır. Pasif örnekleyiciler, belirli bir zaman aralığında bu kirleticileri bünyesinde biriktirerek saptama limiti çok düşük kirletici konsantrasyonlarının belirlenmesine yardımcı olur.
- Aktif örnekleyicilere göre daha ucuz ve kullanımı daha kolaydır, uygulama için enerji kaynağı ya da destek elemana ihtiyaç duyulmamaktadır.

- Biyoizleme çalışmalarında kullanılan canlı organizmalara kıyasla tekrar edilebilir veri sağlarlar ve bu organizmalarda problem yaratan göç, ölüm ve metabolizma faaliyetlerinden etkilenmezler.

1.3.6. Denizlerde pasif örnekleme uygulamalarına yönelik Ülkemizde yapılmış olan çalışmalar

Dünya genelinde 1980’li yıllardan bu yana su ortamında pasif örnekleyiciler ile yapılmış birçok çalışma mevcuttur. Fakat Ülkemizde denizel çevrede bu tür örnekleme metotları yeni yeni araştırılmaya ve kullanılmaya başlanmıştır. 2014 yılında İstanbul Boğazı’ndaki kalıcı organik kirleticiler ve PAH kirliliğinin midye, sediman, pasif örnekleyici ve sudaki miktarı, kaynakları ve birbirleri ile olan ilişkisi incelenmiştir. Yarı geçirgen membran örnekleyici ve sediman verileri ile kirleticilerin sudaki konsantrasyonları hesaplanmıştır (Karacık, 2014).

Yine 2014 yılında tersane ve marinalarda organik kirleticiler olarak polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), poliklorlu bifeniller (PCB) ve organoklorlu pestisitlerin (OCP) tespitinde petrol dökülmelerini temizlemek amacıyla geliştirilen ve bu çalışmada ilk kez pasif örnekleyici olarak kullanılan bütül kauçuk (BK) sorbent ve yarı geçirgen membran örnekleyiciler (SPMD) kullanılmıştır. Her iki örnekleyici ile elde edilen veriler mukayese edilmiştir. Ayrıca bu çalışmada SPMD örnekleme sonuçları kullanılarak marinalardaki organik kirletici seviyeleri üzerine sayısal bir model oluşturulmuş olup bu organik kirletici konsantrasyonlarına etkisini belirlemek için oluşturulan sayısal model sonuçlarının, SPMD örnekleme verileriyle hesaplanan sudaki kirletici konsantrasyonlarıyla uyumlu olduğu tespit edilmiştir (Yılmaz, 2014; Yılmaz ve diğerleri, 2014).

Son olarak 2020 yılında yapılan çalışmada Yeşilırmak Havzası’ndan örnekleme için kullanılan yarı geçirgen membran örnekleyicilerin kullanım potansiyeli ortaya konmaya çalışılmış olup, su ortamındaki kalıcı organik kirleticilerden (POP), polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), poliklorlu bifeniller (PCB) ve pestisitlerin SPMD başına olan konsantrasyonları hesaplanmıştır (İkizoğlu, 2020).

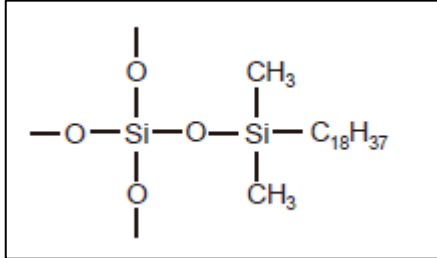
2. MATERYAL VE METOT

Bu bölümde alıcı faz olarak kullanılacak olan yerli üretim adsorban malzemenin özellikleri ve sentez aşaması, adsorban malzemenin pasif örnekleyicide kullanımının uygunluğu ve tercih edilmesinin sebebi, adsorban malzeme ile kullanılacak seçici geçirgen membranın özellikleri, pasif örnekleyiciyi oluşturan iskelet yapısının tasarımı, laboratuvar deney düzenekleri, analiz ön işlemleri, cihazlarda kantitatif ölçüm metotları ve saha çalışmaları anlatılacaktır.

2.1. Yerli Pasif Örnekleyicinin Dizaynı

2.1.1. Pasif örnekleyicide kullanılacak adsorban malzemenin sentezi ve yapısal özellikleri

Bu tez çalışmasının gerçekleşmesinde en kritik kilometre taşlarından birisi olan alıcı faz olarak kullanılacak adsorban malzemenin sentezlenmesi önemli rol oynamıştır. Adsorban olarak kullanılacak malzeme oktadesil silikajel olup, katı toz formunda bulunmaktadır.



Şekil 8. Oktadesil silikajelin kimyasal formülü.

C18 silika malzemesinin eldesi için öncelikle silikajel malzemesinin sentezlenmesi gerekmektedir. C18 silika malzemesini sentezlemek için gerekli olan silikajel, saf sodyum silikattan veya sodyum tetraklorürden elde edilen sodyum metoksite-trasilikattan yola çıkarak sentezlenebilmektedir. Yerli olarak elde edilen bu silikajel sentezinde ise cam suyundan (sodyum silikat) yola çıkılarak silikajel malzemesi elde edilmiştir. Cam suyundan yola çıkarak silikajel sentezinin karmaşık olduğu bilinse de birtakım safsızlıkları minimuma indirdiğinden dolayı sodyum dışında herhangi bir safsızlık içermemektedir.

Bu işlemde ilk olarak cam suyu %10'luk silika içerecek şekilde deiyonize suyla seyreltilmiştir. Hidrojen formu katyonik reçine ile sodyum giderim işlemi yapıp, farklı bir

beherde non-iyonik surfaktan içeren hekzan çözeltisi hazırlanmıştır. Bu hekzan çözeltisi 1500 rpm devirde karıştırılırken üzerine silisik asit damlatılmıştır. İşlem tamamlandıktan sonra 5 dk karıştırılmıştır. Baz katalizle pH 6'ya ayarlanmış ve 10 dk içerisinde oda sıcaklığında jelleşme işlemi gerçekleştirilmiştir. Jelleşme sonrası elde edilen jel, yıkama yapılarak non-iyonik deterjan kalıntılarının uzaklaştırılması sağlanmıştır. Tüm kalıntılardan arındırılmış jel, 80°C'de ısıtılıp daha sonra 700°C'de kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Oluşan ürün 5 µm boyutunda oluşacak şekilde ball milling işleminden geçirilip, çıkan ürünün kalitesini belirlemek için BET yüzey alanı analizi ve elementel analizleri yapılmıştır.

Analizlere tabi tutulan ara ürün olası nem kalmasından dolayı öncelikle etüvde 200-250°C'de 2 saat kadar bekletilmiştir. Kurutulmuş ara üründen 12 g tartılıp 21 ml triklorooktadesilsilan cam malzeme balon içerisine eklenmiş ve üzerine 120 mL tolüen ile 18 mL pridin ilave edilmiştir. Kurulu refluks düzeneğine balon takılıp, 100°C'de karışımı sağlanacak şekilde ısıtıcılı karıştırıcıda 6 saat kadar işlem devam edilmek üzere bırakılıp, düzenek düzenli aralıklarla kontrol edilmiştir. Bu işlemde sonra düzenek soğumaya bırakılmış ve balon içerisinde oluşan yeni numune süzmek için gooch krozeze aktarılmıştır. Üzerine yıkama için gerekli solventlerden (toluen, tetrahidrofuran, metanol, metanol-su karışımı) geçirilip son aşamada saf su ile yıkanmıştır. Numune 4 saat liyofilizasyon işlemine tabi tutulup kurutulmuş ve kurutulan numune tekrar temiz bir balona aktarılıp üzerine 120 mL tolüen ile 30 mL hekzametilsilan ilave edilerek 100°C'de karışımı sağlanacak şekilde ısıtıcılı-karıştırıcıda 4 saat refluks edilmiştir. Soğuduktan sonra balon çıkarılıp süzme işlemi için gooch krozeze aktarılmış ve üzerinden yıkama amaçlı solventler geçirilip son olarak distile su ile yıkanmıştır. Temiz bir erlen içerisine aktarılıp oluşan ürünün kalitesini belirlemek için FT-IR, SEM ve elementel analizleri gerçekleştirilmiştir (EK 1).

2.1.2. Adsorban malzemenin pasif örnekleyicide kullanımının uygunluğu ve tercih edilmesinin sebebi

Elde edilen C18-Silika adsorban malzemesinin yüzey alanı $650 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olup, piyasadaki muadil ürünlere göre (yaklaşık $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) daha fazla yüzey alanına sahip olduğu görülmektedir. Yüzey alanının fazla olması daha fazla kirletici miktarının tutulmasında rol oynayacaktır. Üstelik tamamen yerli imkanlarla sentezlenmiş bu ürün ayrıca Ülkemizde ilk kez üretilen HPLC kolonlarında kullanılmıştır. Bu kolonlar polisiklik aromatik hidrokarbon analizlerinde piyasada bulunan muadil kolonlarla benzer performans gösterdiği kanıtlanmıştır.

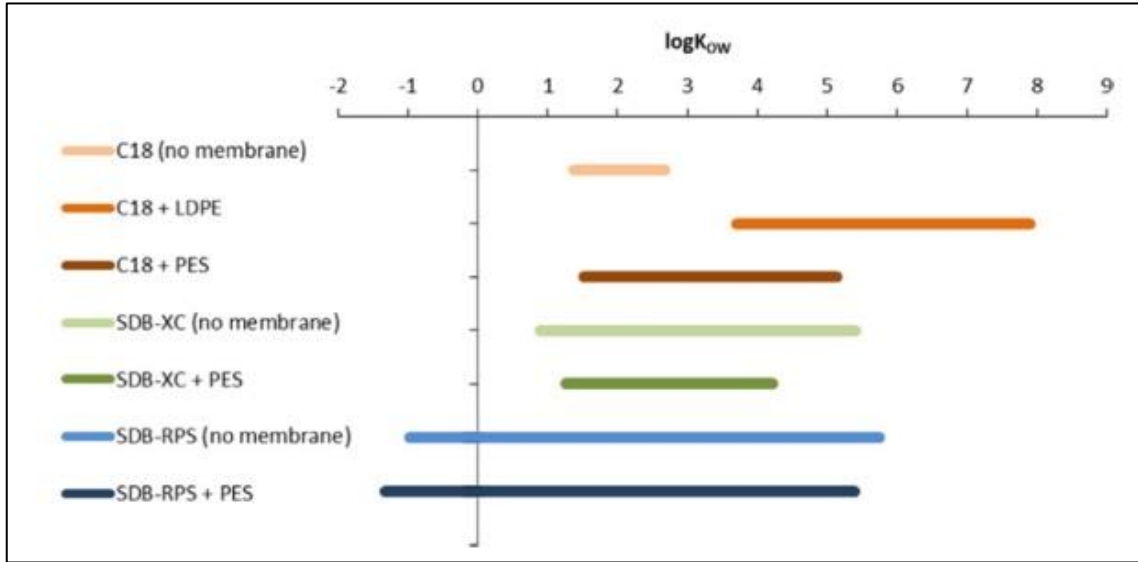
Sentezlenen bu ürünün özellikle PAH bileşiklerine olan afinitesi sebebi ile denizlerde kirlilik araştırmalarında da kullanılabileceği fikri ortaya çıkmış ve bu ürünün bir pasif örnekleyicide alıcı faz olarak kullanılıp kullanılamayacağı araştırılmıştır. Literatür araştırmaları sonucu benzer alıcı fazı kullanan birkaç pasif örnekleyici türüne rastlanmıştır. Bunlardan en dikkat çekenini ise üzerinde oldukça araştırma yapılmış ve piyasada küresel satış lisansı İrlanda merkezli T.E. Laboratories (TelLab) firmasında olan Chemcatcher® isimli pasif örnekleyicidir. Bu örnekleyici alıcı fazında farklı malzemeler kullanarak PAH, PCB, PBDE, farmasötikler, pestisitler, radyonüklitler, metaller ve organometalik bileşikler gibi oldukça geniş analit yelpazesine sahip olmuştur. Apolar organiklerden PAH bileşiklerini adsorplayabilmek için yapısında alıcı faz olarak 47 mm çapındaki C18 Empore® diskleri kullanmışlardır. Bu diskler ağırlıkça %10 PTFE lifleri ve %90 oktadesil gruplarına bağlı silikadan oluşmaktadır (Vrana ve diğerleri, 2006). Kısacası yapılan bu çalışmalar ve elde edilen ürünün başarılı sonuçlar elde etmesi oktadesil silika jelin sucul ekosistemde pasif örnekleyici olarak kullanılabileceğinin bir kanıtı niteliğindedir.

Tüm bu literatür araştırması ve çalışmalardan yola çıkarak muadillerine göre yerli olarak hem daha ucuza mal edilen hem de kullanım alanına göre daha iyi özelliklerde (yüzey alanı gibi) sentezlenen malzemeden bir adsorban olarak faydalanıp, sucul ekosistemlerde kullanılacak tasarımı ve içeriğiyle yerli imkanlarla üretilmiş bir pasif örnekleyici geliştirilmesi fikri ortaya çıkmıştır.

2.1.3. Adsorban malzeme ile kullanılacak seçici geçirgen membran tercihi ve özellikleri

Pasif örnekleyicilerde tasarım aşamasında alıcı faz ve bariyer seçimi büyük önem arz etmektedir. Ortamdaki analitlerin pasif örnekleyici tarafından tutulumu alıcı faz tarafından gerçekleşirken, ortamdaki analitlerin alımında seçicilik örnekleyicide kullanılan bariyer tarafından belirlenmektedir. Hedef analitler olan 16 adet PAH bileşiğinin su ortamından belirli zaman dilimi aralığında örnekleyici tarafından alınıp doyum noktasına ulaşması veya denge konumuna gelmesi, alıcı faz olarak kullanılan malzemenin büyüklüğü ve miktarı yanı sıra kullanılacak membran (bariyer) malzemenin türüne ve özelliklerine göre de farklılık göstermektedir. Pasif örneklemede herhangi bir membran kullanılmadığı zaman daha fazla türde analit için oldukça yüksek örnekleme hızları elde edildiği bilinmektedir. Gerçekleştirilen bir çalışmada 10 farklı membran türünde (PES-polietersülfon, PVDF-poliviniliden florür, PC, PTFE, cam elyaf, selüloz, 3 tipte PE ve PVC) C18 disk ile yaptıkları

çalışmalarda PE ve PVC membranların PAH ve PCBler için çok daha uygun malzemeler olduğunu tespit etmişlerdir. Yüksek hidrofobisiteye sahip örneklerde (DDT ve metabolitleri gibi) C18 disk üzerinde membran kullanımının analit birikimini LDPE için 12-270, PES için 270-2500 kat azalttığını göstermişlerdir (Charriau ve diğerleri, 2016).



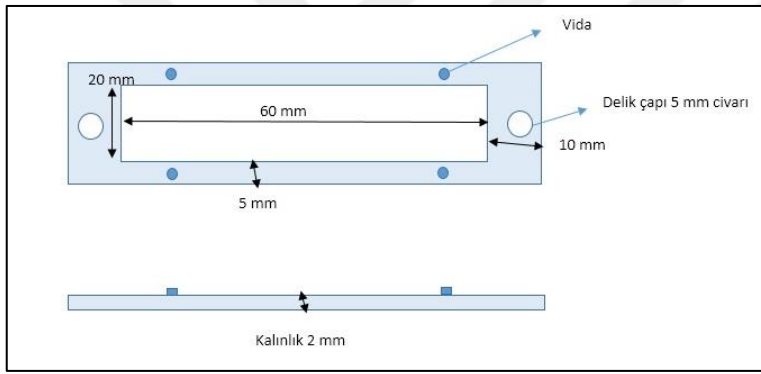
Şekil 9. Farklı alıcı fazlar ve membranların kullanıldığı yayınlar ve çalışmalardan elde edilen $\log K_{ow}$ uygulama alanları değerleri (Charriau ve diğerleri (2016)'dan alınmıştır).

Bu çalışma sonucunda yapılan değerlendirmede LDPE membran C18-Silika malzemesi ile düşük polariteye sahip ($\log K_{ow}$ 3,5 ile 8 arası) bileşiklerin toplanmasına olanak vermesi sebebiyle tercih edilmiştir. Örnekleme yapacağımız 16 adet PAH bileşiğinin $\log K_{ow}$ değerlerinin 3,5 ile 6,7 aralığında olması sebebiyle LDPE membranın çalışmalarımızda optimum düzeyde performans vereceği öngörülmüştür. Bu araştırma sonucu proje kapsamında C18-Silika dolgu malzemesi üzerine yerleştirilecek olan membran türünün 85 μm kalınlığında düşük yoğunluklu polietilen kullanılmasına karar verilmiş ve ürün İTÜ MEMTEK'ten temin edilmiştir.

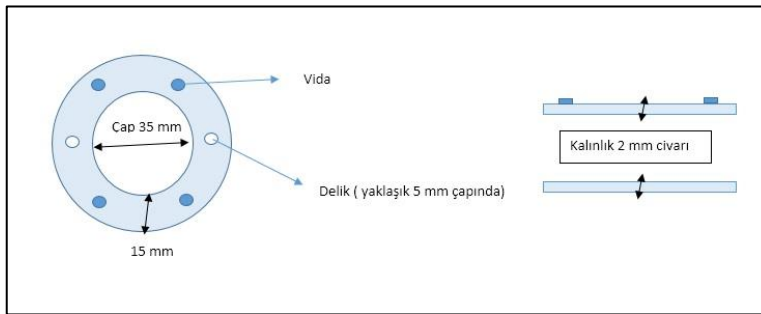
2.1.4. Pasif örnekleyici gövde tasarımı ve kullanılan kafes sistemi

Bazı pasif örnekleyici türlerinde alıcı faz, örneklenmesi istenilen analitleri adsorplamayacak malzemelerden yapılmış bir gövde (housing) içerisine yerleştirilirler. Bu gövdeler, hem örnekleyicinin alıcı fazının stabil bir şekilde durmasını sağlarken diğer yandan örnekleme ortamında oluşacak olumsuz koşullara karşı dayanıklılığını artırmaktadır. Bu

çalışmada literatür araştırmaları ve piyasada bulunan pasif örnekleyici türleri incelenmiş olup, geliştirilecek örnekleyici türündeki alıcı faz ve bariyerin yapısına uygun bir gövde tasarımı oluşturulmaya çalışılmıştır. Sularda organik mikrokirleticileri örneklemeye yarayan pasif örnekleyiciler için literatürde ağırlık olarak gövde tasarımlarında yaygın olarak paslanmaz çelik ve PTFE malzemelerin kullanılmakta olduğu görülmektedir (Kingston ve diğerleri, 2000; Alvarez ve diğerleri, 2004; Seethapathy ve diğerleri, 2008). İstanbul Üniversitesi Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü Kimya laboratuvarlarında yerli imkanlar ile üretilmiş olan ve pasif örnekleyicide alıcı faz olarak kullanılacak C18-Silika malzemesinin (Taskin ve diğerleri, 2018) polietilen membran içerisinde, yine yerli imkanlar ile TÜBİTAK MAM bünyesinde üretilecek çelik bir gövde içerisine yerleştirilmesi planlanmıştır. Literatürde yer alan gövdeler baz alınarak ilk aşamada iki farklı tasarım oluşturulmuştur (Şekil 10).



(A)



(B)

Şekil 10. (A) Pasif örnekleyici gövdesi dikdörtgen tasarımı (B) Pasif örnekleyici gövdesi yuvarlak tasarımı.

Bu tasarımlardan satın aldığımız bariyer malzemenin boyutları baz alınarak dikdörtgen yapıda gövde kullanımının en uygun tercih olacağına karar verilmiştir. Bu karar akabinde pasif örnekleyici gövdesi TÜBİTAK MAM bünyesindeki mekanik atölyede üretilmiştir. Ürün gövdesinde kullanılacak malzemede kimyasal içeriği sayesinde korozyona dayanımı sert koşullu ortamlarda (deniz suyu, asidik sıvılar vs.) dahi çok iyi olan 316L kalite paslanmaz çelik tercih edilmiştir (Şekil 11).



Şekil 11. Yerli pasif örnekleyicide kullanılacak yerli üretim gövde (housing)

Pasif örnekleyiciler sahaya yerleştirildiğinde örnekleyicileri ortamdaki olumsuz koşullara karşı korumak için ayrıca örnekleyici kafeslerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu kafesler genellikle paslanmaz çelikten üretilmiş olup su geçişi ve akışına engel olmayan delikli yapıda üretilmişlerdir (Şekil 12). Bu kafesler dışarıdan gelebilecek fiziksel darbelere karşı içerisindeki örnekleyicileri koruyabilmesine rağmen biyofouling gibi örnekleme açısından olumsuzluklar yaratabilecek doğal oluşumları engelleyememektedir.

Bu tür biyolojik kirlenmeleri minimize etmek için bakır veya bronzdan yapılmış koruyucu ızgaraların kullanıldığı da bilinmektedir (Vrana ve diğerleri, 2005). Biyolojik kirlenmede sebebiyle örnekleme hızının etkilenmesi sudaki konsantrasyon hesaplamalarında problem yaratabilmektedir. Fakat bu gibi sorunların önüne geçmek için örneklemede PRB kullanılarak doğru hesaplama yapılması sağlanmaktadır.



Şekil 12. Pasif örnekleyici kafesi (çelik)

2.2. Deneme Çalışmaları

Yerli imkanlarla tasarlanan pasif örnekleyicinin laboratuvarında yapılacak olan deneme ve kalibrasyon çalışmalarında 2017 yılında Uluslararası Deniz Araştırmaları Konseyi (International Council for the Exploration of the Sea-ICES) tarafından yayınlanan rehber dokümandan faydalanılmıştır (Booij ve diğerleri, 2017). Söz konusu dökümana göre pasif örnekleyici denge (equilibrium) konumunda iken örnekleyici-su ayrışım katsayısı hesaplayabilmek için sudaki analit konsantrasyonunu sabit tutma yöntemi (constant C_w design) ya da sudaki konsantrasyonun zamanla değişimine izin veren tek dozlama yönteminden (single dose design) herhangi birisinin kullanılabileceği açıklanmıştır. Bununla birlikte “BS EN ISO 5667-23:2011 Water quality – Sampling Part 23: Guidance on passive sampling in surface waters” kalite dökümanında yer alan gereklilikler yerine getirilmeye çalışılmıştır. Bu doküman içerisindeki Tablo A.2’de pasif örnekleyiciler için uygulanabilen kalibrasyon metotlarının özeti yer almaktadır (BSI, 2011).

Sudaki analit konsantrasyonunu sabit tutma yönteminde örnekleyici dengeye ulaştığı zamanda su ortamındaki analit konsantrasyonun neredeyse değişmemiş olması gerekmektedir. Bu sebeple ortamdaki analit konsantrasyonunu ihmal edilebilir düzeyde değiştirecek kadar düşük miktarlarda adsorpsiyon kapasitesine sahip örnekleyiciler ile oldukça yüksek hacimlerde bir yapay su ortamı oluşturulması gerekmektedir (Vaes ve diğerleri, 1996).

Tek dozlama yönteminde ise adsorpsiyon ve dezorpsiyon kinetikleri tamamiyle su sınır tabakası (water boundary layer) tarafından kontrol edilmektedir. Örnekleyicideki miktar

zamanla artarken sudaki analit konsantrasyonu azalmaktadır. Su ortamındaki analit miktarı azalması ile örnekleyicideki analit birikimi de zamanla azalmakta ve zaman zaman örnekleyicinin bazı analitler için denge konumuna eriştiği gözlemlenmemektedir. Bu durumda elde edilen ölçüm verileri kullanılarak ekstrapolasyon yöntemi ile örnekleyicinin denge konumuna ne zaman ulaştığı hesaplanabilmektedir.

Deneme çalışmaları ve kalibrasyon metodunun seçimi öncesinde laboratuvar altyapısı incelenip gerekli araç ve ekipmanlar tespit edilmiştir. Laboratuvardaki uygulama pratikliği ve örnekleyici adsorplama özellikleri açısından en uygun metot bahsi geçen kalite dökümanındaki “statik tank” ya da rehber dökümandaki adıyla “tek dozlama yöntemi” olarak belirlenmiştir. Bu metotta kapalı bir sistem içerisine belirli hacimde su doldurulup içerisine belirli miktarda örneklenmesi istenilen analitlerin spike edilmesi ile bilinen konsantrasyonlarda kirleticinin çözündüğü yapay bir su ortamı oluşturulur. İklimlendirilen ortamda su sıcaklığı sabit tutulup, manyetik karıştırıcı ile yapay bir sirkülasyon meydana getirilerek doğal örnekleme ortamı taklit edilmektedir. Başlangıçta bilinen konsantrasyonda analit içeren yapay su ortamına örnekleyici yerleştirildiğinde sudaki analit konsantrasyon değerleri zamanla azalmaya başlar. Örnekleyicideki analit miktarı ile su ortamında kalan analit miktarları ölçüldükten sonra örnekleyici-su ayrışım katsayısı (K_{sw}) ve örnekleme hızını gösteren (R_s) değerleri hesaplanabilir. Ayrıca sudaki azalan analit miktarından örnekleyiciye geçen analit miktarı hesaplanabilir. Fakat örnekleyiciye geçen analit miktarını doğru olarak hesaplayabilmek için eş zamanlı şahit (blank) çalışmasının yapılması ve kayıpların dikkate alınması gereklidir.

2.2.1. Şahit (blank) çalışması

Yerli pasif örnekleyici için ilk laboratuvar çalışmalarına 22 Şubat 2019 tarihinde şahit çalışmaları ile başlanılmıştır. Şahit numune çalışmamızın temel sebebi farklı fiziksel koşullarda analitlerde oluşabilecek kayıpları belirleyip, pasif örnekleyicideki alıcı fazın adsorpladığı analit miktarını doğru bir şekilde tespit edebilmektir.

Kullanılan kimyasallar, ekipmanlar ve cihazlar:

- **Saf su cihazı:** Merck Milli-Q Integral 10
- **Metanol:** Merck 106007 Methanol gradient grade For Liquid Chromatography Lichrosolv®

- **Sertifikalı Referans Malzeme (PAH):** Sigma Aldrich EPA 610 Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Mixture certified reference material, in methanol: methylene chloride (1:1)
- Cam kavanozlar 3 L kapaklı
- Devir ayarlı manyetik karıştırıcılar
- Kalibre edilmiş sıcaklık ölçer

Şahit çalışmalarında öncelikle içerisinde analizi yapacağımız analitleri (16 adet PAH bileşiği) içermeyen ultra saf su Merck Milli-Q Integral 10 cihazından temin edilmiştir. Bu su içerisine ilave edeceğimiz konsantrasyonu bilinen 16 adet PAH bileşiğini içeren standart karışım hazırlanmıştır.

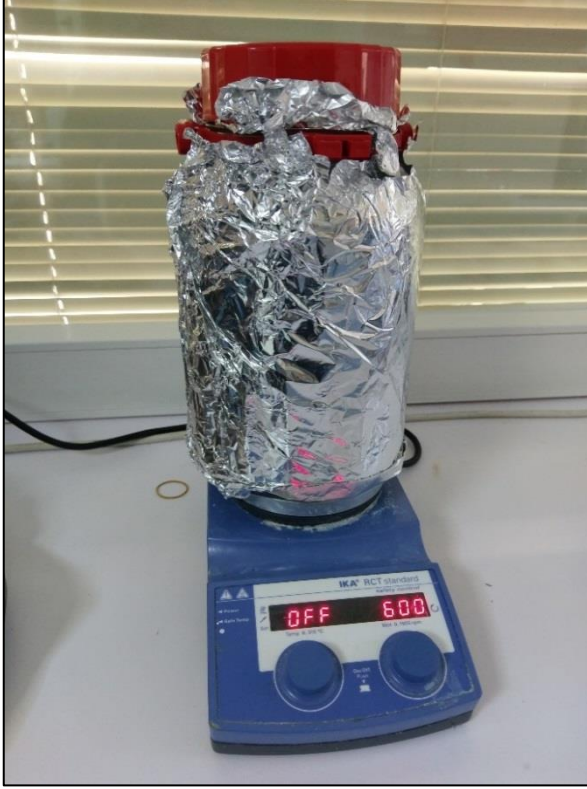
2.2.1.1. Şahit çalışması için PAH standart karışımı hazırlanması

İçerisinde bir miktar metanol bulunan amber ve kalibrasyonlu (sertifikalı) balon joje içerisine Sigma Aldrich EPA 610 PAH Mix referans malzemedan ($100\text{-}2000\ \mu\text{g mL}^{-1}$ konsantrasyonunda analit içeren ve metanol-diklorometan karışımında hazırlanmış) $100\ \mu\text{L}$ alınmış ve $10\ \text{mL}$ 'ye metanol ile tamamlanarak ara stok çözeltisi elde edilmiştir. Hazırlanan bu ara stok çözeltisi analit türüne göre $1\ \text{ila}\ 20\ \mu\text{g mL}^{-1}$ arasında değişen konsantrasyonlarda PAH bileşikleri içermektedir. Bu konsantrasyon miktarları referans malzeme sertifikasında yer almaktadır.

2.2.1.2. Şahit çalışması deney düzeneği ve metodoloji

Yapılan ilk şahit numune çalışmasında sıfır olarak temin edilen $3\ \text{L}$ hacimli cam kavanoz kullanılmıştır. Bu cam kavanozun temizliği saf su ile yıkama ve sonrasında kül fırınında 300°C 'de $6\ \text{saat}$ yakma işlemi yapılarak sağlanmıştır. İlk aşamada analizin yapılacağı laboratuvar ortamı 25°C 'de iklimlendirilmiş ve sıcaklık değişimleri kalibrasyonlu sıcaklık ölçer ile hergün kontrol edilmiştir. Sonraki aşamada cam kavanoz içerisine $3\ \text{L}$ ultra saf su ilave edilmiş ve üzerine önceden metanol içinde hazırlanmış ara stok çözeltisinden $300\ \mu\text{L}$ ilave edilmiştir. Böylece PAH bileşiklerinin sudaki konsantrasyonları $100\ \text{ila}\ 2000\ \text{ng L}^{-1}$ olacak şekilde ayarlanmaya çalışılmıştır. Suda PAH analitleri içeren cam kavanoz içerisine $6\times 30\ \text{mm}$ boyutunda cam kaplı manyetik balık atılmış ve ağzı ile çevresi alüminyum folyo ile örtülerek, üzerine plastik kapağı kapatılmıştır. Hazırlanan şahit örnek kabı 25°C laboratuvar ortamında bulunan devir ayarlı manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş ve devir

ayarı 600 rpm'e ayarlanan manyetik karıştırıcı çalıştırılarak ilk laboratuvar çalışması başlatılmıştır (Şekil 13).



Şekil 13. 22 Şubat 2019 tarihinde başlatılan şahit çalışması.

5. gün 3 L homojen numune içerisinde 1 L'si alınarak suda PAH analizi önışlem prosedürü uygulanmış ve vialer alınan numune 4°C'lik soğutucu dolapta analiz anına kadar muhafaza edilmiştir.

12. gün kalan 2 L homojen numune içerisinde 1 L daha alarak 11 gün sonundaki blank örneğine önışlem prosedürü uygulanmıştır. Yapılan çalışmalara ait analiz sonuçları bulgular kısmında yer almaktadır.

Tüm bu süreçteki ortamın sıcaklık değişimi günlük ortalama şeklinde Tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 4. Şahit deney çalışması esnasındaki sıcaklık değişimleri

Çalışma	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Ort.
Sıcaklık (°C)	25,1	24,9	25	25,2	25	24,8	24,7	24,9	25,1	25,3	25,1	25,2	25,03

2.2.2. Yerli pasif örnekleyici deneme çalışması

Yerli pasif örneklemede alıcı faz olarak kullanılacak adsorban malzemesi C18-Silika'nın toz formunda bulunması sebebiyle, deneme çalışmaları membran ile birlikte gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda 85 µm kalınlığa sahip düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) membran malzeme, 40x40 mm ebatlarında kesilerek içerisine hassas terazide tartılmış yaklaşık 0,1 g (100,8 mg) C18 Silika malzemesi eklenmiştir. Ekleme işleminden sonra membranın açık olan uç kısımları ısıtılarak kapatılmıştır. Bu kapatma esnasında ufak bir kısmı açık bırakılmış ve 5 mL'lik şırınga ile içerisindeki hava yavaş yavaş çekilerek vakum yapılması sağlanmıştır. En son yeterli vakum sağlandıktan sonra membran üzerindeki bu delik de ısıtılarak kapatılmış ve ilk pasif örnekleyici denemesi yapılmak üzere hazır hale getirilmiştir.

2.2.2.1. Yerli pasif örnekleyici çalışması için PAH standart karışımı hazırlanması

İçerisinde bir miktar metanol bulunan amber ve kalibrasyonlu (sertifikalı) balon joje içerisine Sigma Aldrich EPA 610 PAH Mix referans malzemedan ($100-2000 \mu\text{g mL}^{-1}$ konsantrasyonunda analit içeren ve metanol-diklorometan karışımında hazırlanmış) 100 µL alınmış ve 10 mL'ye metanol ile tamamlanarak ara stok çözeltisi elde edilmiştir. Hazırlanan bu ara stok çözeltisi analit türüne göre 1 ila 20 $\mu\text{g mL}^{-1}$ arasında değişen konsantrasyonlarda PAH bileşikleri içermektedir. Bu konsantrasyon miktarları referans malzeme sertifikasında yer almaktadır.

2.2.2.2. Yerli pasif örnekleyici deney düzeneği ve metodoloji

Deneme çalışmaları 2,5 L'lik amber şişelerde, daha önce yapılan ilk blank çalışmasında olduğu gibi statik olarak manyetik karıştırıcı metodu uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Pasif örnekleme çalışması yanında blank çalışması da eşzamanlı olarak aynı koşullar sağlanarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada ilk blank çalışmasından farklı olarak laboratuvar ortamı ortalama olarak 20°C'de iklimlendirilmiştir. Her iki amber şişe içerisine 2,5 L ultra saf su ilave edilmiş ve üzerine daha önce metanol içinde hazırlanmış ara stok çözeltisinden 250 µL ilave edilmiştir. Böylece PAH bileşiklerinin sudaki konsantrasyonları 100 ila 2000 ng L^{-1} olacak şekilde ayarlanmıştır. Suda PAH analitleri içeren amber şişeler içerisine 6x30 mm boyutunda cam kaplı manyetik balıklar atılmış ve kapakları kapatılmıştır. Hazırlanan örnek kapları 20°C laboratuvar ortamında bulunan devir ayarlı manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş ve devir ayarı 600 rpm'e ayarlanan manyetik

karıştırıcı çalıştırılarak 06.05.2019 tarihi saat 15:45'te ilk pasif örnekleme deneme çalışması başlatılmıştır (Şekil 14 A).

Numune kaplarına ilave edilen analitlerin homojen şekilde dağılması ve ortam şartlarına tam uyum sağlanması adına çalışma başlatıldıktan 17,5 saat sonra şişelerden birisine pasif örnekleme Şekil 14 B'de görüldüğü üzere yerleştirilmiştir. Sıcaklık değişimleri kalibrasyonlu sıcaklık ölçer ile hergün kontrol edilmiştir (Tablo 5).

Tablo 5. Pasif örnekleme deneme çalışması esnasındaki sıcaklık değişimleri

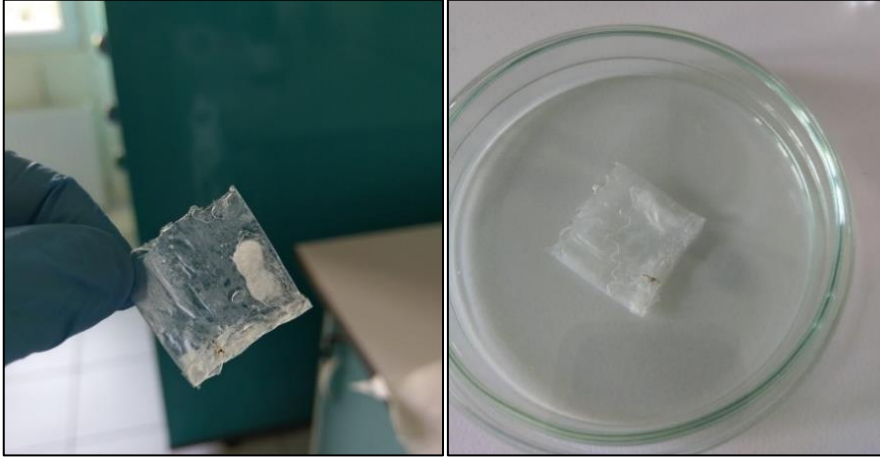
Çalışma günü	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Ort.
Sıcaklık (°C)	21	20,4	19,8	19,8	20,1	20	20,5	21	21,5	20,45



(A)



(B)



(C)

Şekil 14. (A) 06.05.2019 tarihli pasif örnekleme deneme çalışması (B) 07.05.2019 tarihinde pasif örnekleycinin kirletici içeren ortama yerleştirilmesi (C) 9 günlük laboratuvar deneme çalışması sonucu adsorban malzeme (C18 Silika) ve yarı-geçirgen membranın (LDPE) görünümü.

Pasif örnekleyci analit tutma kapasitesi deneme çalışması süresi bu aşamada 9 gün olarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 14 C). Yapılan çalışmalara ait analiz sonuçları bulgular kısmında yer almaktadır.

2.2.3. Adsorpsiyon kinetiği izleme çalışması

Laboratuvar çalışmalarının bu aşamasında amaç geliştirilen pasif örnekleycinin başlangıçta kirletici miktarı bilinen bir su ortamından ne kadar sürede, hangi hızda, ne miktarda analit adsorplayacağını belirleyip, bu deney sonucu elde edilen veriler kullanılarak gerçek saha çalışmalarındaki ortamda bulunan analitlerin zamana yayılı ortalama konsantrasyon değerlerini tespit edebilmektir. Adsorplanan miktar ve zaman grafiği eşliğinde bazı matematiksel modellerden faydalanarak her bir analit için pasif örnekleyci ve su fazı arasındaki değişim kinetiği ile örnekleme hızlarının tespit edilmesi hedeflenmiştir.

Kullanılan kimyasallar, ekipmanlar ve cihazlar:

- **Saf su cihazı:** Merck Milli-Q Integral 10
- **Metanol:** Merck 106007 Methanol gradient grade For Liquid Chromatography Lichrosolv®
- **Sertifikalı Referans Malzeme (PAH):** Dr. Ehrenstorfer GmbH PAH-Mix 9 (10 ng μl^{-1}) in Acetonitrile Lot No: G172290AL

- Cam kavanozlar 3 L kapaklı
- Devir ayarlı manyetik karıştırıcılar
- Kalibre edilmiş sıcaklık ölçer
- Sentetik su için kullanılan kimyasallar:
 - Sodyum klorür Merck EMPROVE® ESSENTIAL Ph Eur, BP, USP CAS No: 7647-14-5 Ürün No:106400
 - Magnezyum klorür Sigma-Aldrich anhydrous for synthesis CAS No: 7786-30-3 Ürün No: 814733
 - Sodyum sülfat Supelco anhydrous for analysis EMSURE® ACS, ISO, Reag. Ph Eur CAS No: 7757-82-6 Ürün No: 106649
 - Kalsiyum klorür dihidrat Merck for analysis EMSURE® ACS, Reag. Ph Eur CAS No: 10035-04-8 Ürün No: 102382
 - Potasyum klorür Merck for analysis EMSURE® CAS No: 7447-40-7 Ürün No:104936
 - Sodyum bikarbonat Merck EMPROVE® ESSENTIAL Ph Eur, BP, JP, USP, FCC, E 500 CAS No:144-55-8 Ürün No: 106323
 - Potasyum bromür Supelco for analysis EMSURE® ACS, Reag. Ph Eur CAS No: 7758-02-3 Ürün No: 104905
 - Borik asit Merckfor analysis EMSURE® ACS, ISO, Reag. Ph Eur CAS No: 10043-35-3 Ürün No: 100165
 - Stronsiyum klorür heksahidrat Supelcofor analysis EMSURE® ACS CAS No: 10025-70-4 Ürün No: 107865
 - Sodyum florür Supelco for analysis EMSURE® ACS, ISO, Reag. Ph Eur CAS No: 7681-49-4 Ürün No: 106449

2.2.3.1. Malzeme temizliği ve pasif örnekleyicinin hazırlanması

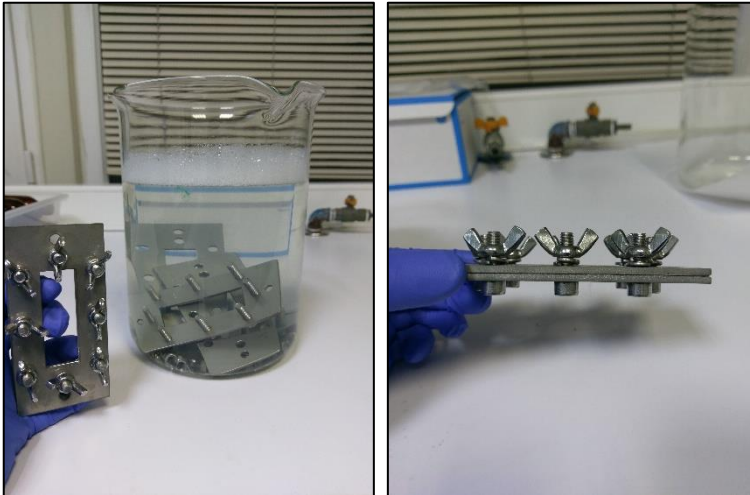
Önceden temin edilen LDPE membranlar, paslanmaz çelik cımbız ile alınıp, örnekleyiciye uygun ölçülerde (70x25 mm) kesilip beherde bir miktar hekzan içerisinde bir gece bekletilmiştir. Sonrasında hekzan içerisinden alınıp, ultra saf sudan iyice geçirilerek beherde ultra saf su içerisinde 1 saat bekletilmiştir (Şekil 15).



Şekil 15. Temizlenen LDPE membranlar.

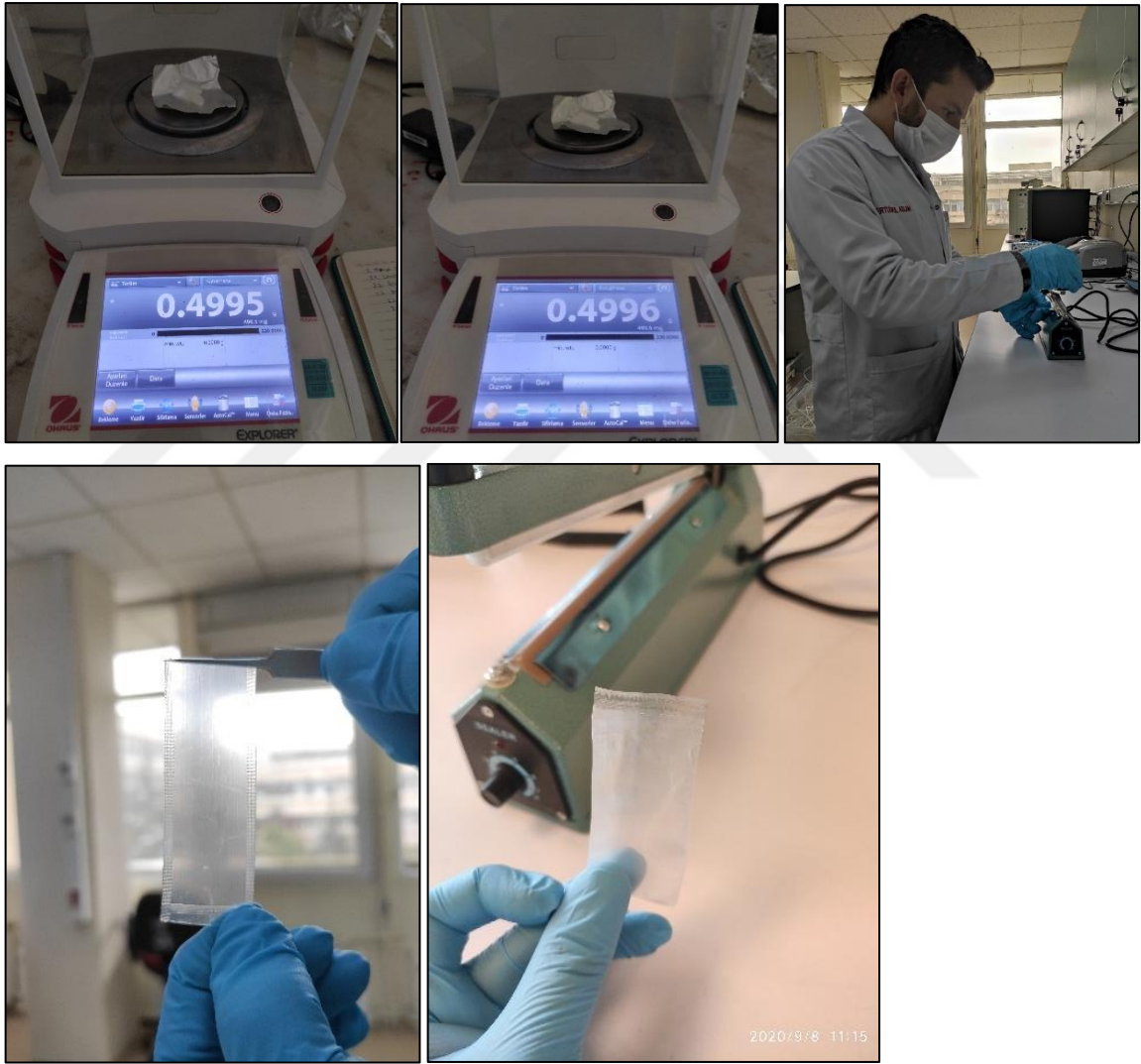
Yeni üretilen çelik pasif örnekleyici gövdeleri ise önce üzerindeki kirlere arındırılmak üzere deterjanlı su ve yıkama süngeri ile iyice temizlenip, sıcak deterjanlı su içerisinde bir gece bekletilmiştir. Ertesi gün deterjanlı su içerinden alınan çelik gövdeler iyice durulanıp, ultra saf su içerisinde de 1 saat kadar bekletilmiştir. Bu süre sonunda alınan örnekleyici gövdeleri kurumaya bırakılmış ve temizlik tamamlanmıştır (Şekil 16).

Cam kavanozların temizliği saf su ile yıkama ve sonrasında kül fırınında 300°C’de 6 saat yakma işlemi yapılarak sağlanmıştır.



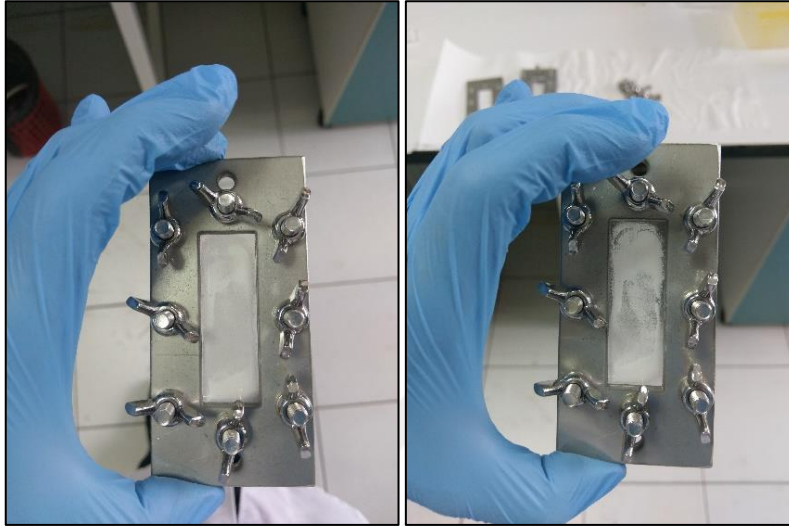
Şekil 16. Pasif örnekleyici gövdelerini temizleme aşaması.

Temizlikleri tamamlanan yarı geçirgen LDPE membranlar, paslanmaz çelik pasif örnekleyici gövdeleri ve adsorban malzeme, pasif örnekleyici sistem oluşturmak üzere hazır hale getirilmiştir. Öncelikle temiz bir yüzey üzerine alınan LDPE membranlar cımbız yardımı ile açılıp içerisine önceden tartılmış (0,4995 g ve 0,4996 g) adsorban malzeme çelik spatül aracılığı ile düzgün bir yüzey ve homojen olacak şekilde dağıtılmıştır (Şekil 17). Kenar kısmı ısıtıcı ile kapatılan membrandan daha sonra bir şırınga yardımı ile içerisinde kalan hava yavaşça çekilmiştir ve kalan delik de zaman kaybetmeden ısıtıcı ile kapatılmıştır.



Şekil 17. Adsorban malzemenin hassas terazide tartılma ve ısıtıcı ile kapatılma aşaması.

Son olarak paslanmaz çelik örnekleyici gövdesine membran ve adsorban malzeme yerleştirilerek gövdenin kelebek somunları sıkılmış ve örnekleme hazır hale getirilmiştir (Şekil 18).



Şekil 18. Hazırlanan yerli pasif örnekleyiciler.

2.2.3.2. Sentetik deniz suyu hazırlanması

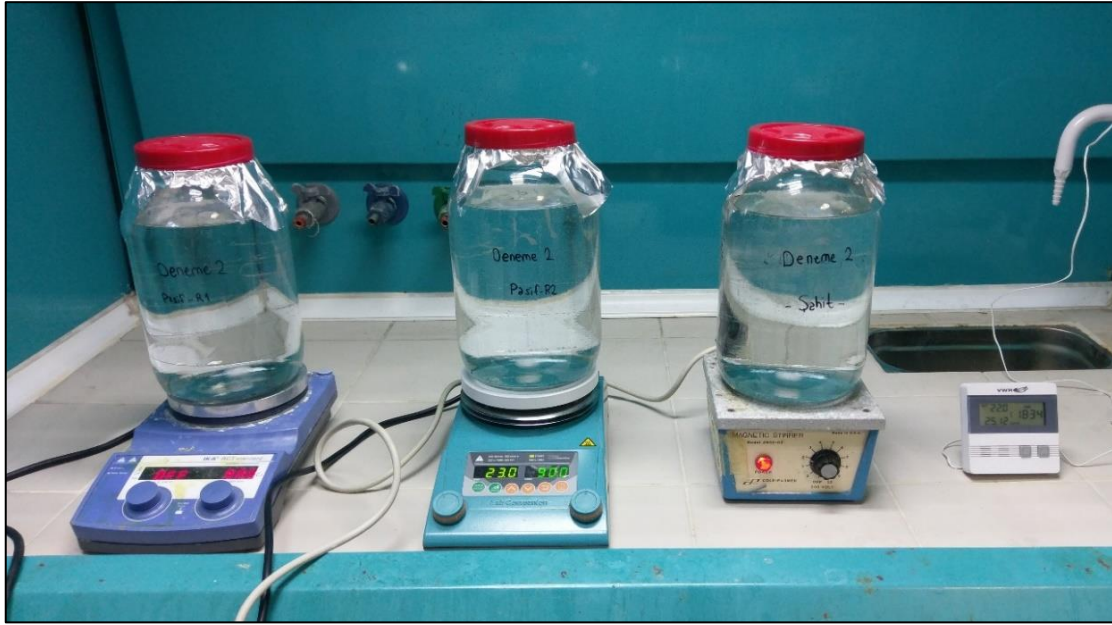
Bu çalışmada gerçek saha koşulunu taklit edebilmek adına sentetik deniz suyu kullanılmıştır. Sentetik deniz suyu ASTM D1141-98 standardına uygun olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan sentetik deniz suyunun içeriği Tablo 6’da yer almaktadır.

Tablo 6. Hazırlanan sentetik deniz suyu içeriği

Artificial Seawater ASTM D1141-9	g L⁻¹
Sodyum klorür	24,53
Magnezyum klorür	5,20
Sodyum sülfat	4,09
Kalsiyum klorür	1,15
Potasyum klorür	0,695
Sodyum bikarbonat	0,201
Potasyum bromür	0,101
Borik asit	0,027
Stronsiyum klorür	0,0025
Sodyum florür	0,003
Distile su	988,968
Toplam	1025

2.2.3.3. Adsorpsiyon kinetiği çalışması deney düzeneği ve metodoloji

Çalışmada şahit numune ve örnek hazırlama safhasında $10 \mu\text{g ml}^{-1}$ konsantrasyonundaki standart solüsyondan $250 \mu\text{l}$ alınarak önceden 2,5 L ultra saf su ilave edilmiş cam kavanozlara ilave edilmiştir. Böylece PAH bileşiklerinin sudaki konsantrasyonları 1000 ng L^{-1} olacak şekilde ayarlanmıştır. İlk aşamada analizin yapılacağı laboratuvar ortamı 22°C 'de iklimlendirilmiş ve sıcaklık değişimleri kalibrasyonlu sıcaklık ölçer ile hergün kontrol edilmiştir. Suda PAH analitleri içeren cam kavanozlar içerisine 6x30 mm boyutunda cam kaplı manyetik balık atılmış ve ağızları alüminyum folyo ile örtülerek, üzerine plastik kapakları kapatılmıştır. Hazırlanan şahit örnek kabı ve diğer iki örnek kabı 22°C laboratuvar ortamında bulunan devir ayarlı manyetik karıştırıcılar üzerine yerleştirilmiş ve devir ayarı 900 rpm'e ayarlanan manyetik karıştırıcı çalıştırılarak 20.12.2019 tarihi saat 18:00'da laboratuvar çalışması başlatılmıştır (Şekil 19).



Şekil 19. 20.12.2019 tarihinde başlatılan adsorpsiyon kinetiği laboratuvar çalışması.

1. gün homojen şahit numune içerisinden 500 mL'si alınarak suda PAH analizi önışlem prosedürü uygulanmış ve vialer alınarak numune 4°C 'lik soğutucu dolapta analiz anına kadar muhafaza edilmiştir (Ortam sıcaklığı: $20,5^\circ\text{C}$). Ayrıca diğer iki pasif örnekleyici örnek kaplarına konularak pasif örnekleme çalışması başlatılmıştır (Şekil 20).



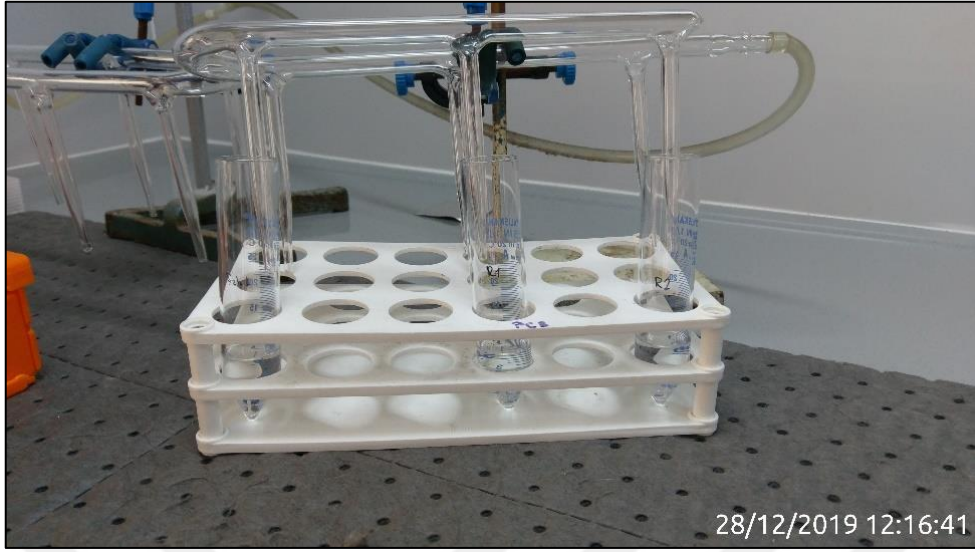
Şekil 20. 21.12.2019 tarihinde başlatılan pasif örnekleme laboratuvar çalışması.

3. gün homojen şahit numune ve örnek kapları içerisinde 400'er ml alınarak suda PAH analizi önişlem prosedürü uygulanmış ve vialle alınan numune 4°C'lik soğutucu dolapta analiz anına kadar muhafaza edilmiştir (Ortam sıcaklığı: 22,5°C).

5.gün homojen şahit numune ve örnek kapları içerisinde 400'er ml alınarak suda PAH analizi önişlem prosedürü uygulanmış ve vialle alınan numune 4°C'lik soğutucu dolapta analiz anına kadar muhafaza edilmiştir (Ortam sıcaklığı: 18,5°C).

8.gün homojen şahit numune ve örnek kapları içerisinde 500'er ml alınarak suda PAH analizi önişlem prosedürü uygulanmış ve vialle alınan numune 4°C'lik soğutucu dolapta analiz anına kadar muhafaza edilmiştir (Ortam sıcaklığı: 20,5°C) (Şekil 21).

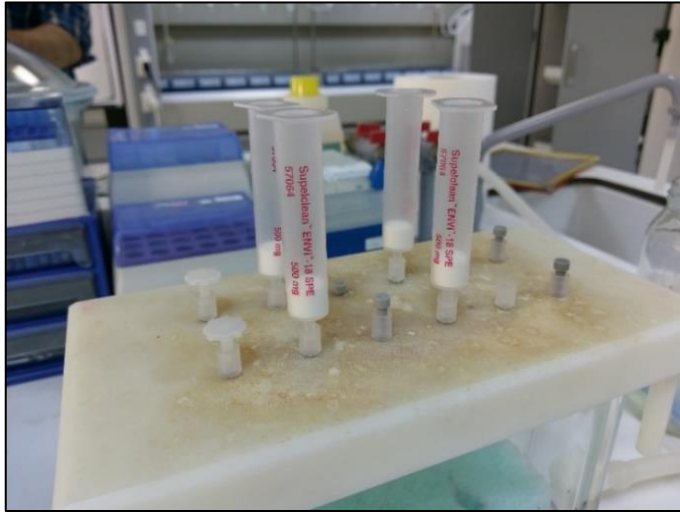
Yapılan bu laboratuvar çalışmasında homojenizasyon 1 gün ve örnekleme süresi 7 gün sürmüştür. Çalışma sonucunda sudaki kalan analit konsantrasyon miktarlarının tespit edilmesi ile beraber eş zamanlı şahit numune çalışması yardımıyla analitlerde oluşabilecek kayıpların belirlenmiş olup, pasif örnekleme içindeki alıcı fazın adsorpladığı analit miktarı pasif örnekleme için herhangi bir önişlem prosedürü uygulamadan tespit edilmiştir. Ortamdan alınan ve önişlem yapılan tüm su örnekleri Thermo GC-MS/MS cihazına verilerek ölçüm sonuçları alınmıştır. Yapılan çalışmalara ait analiz sonuçları bulgular kısmında yer almaktadır.



Şekil 21. Önışlem prosedürü sonrası azot gazı altında uçurma işlemi.

2.2.4. Sularda PAH analizi önışlem metodu

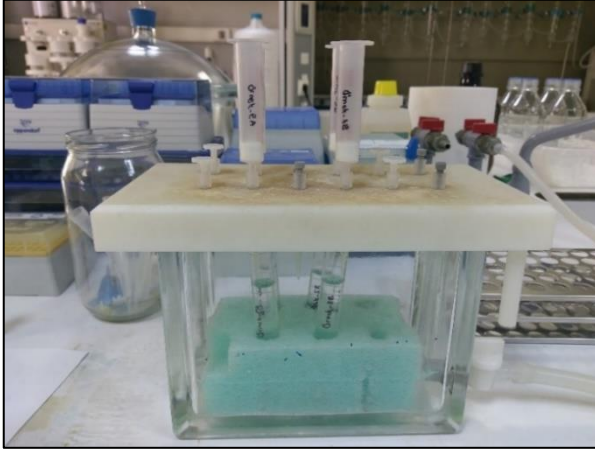
Sudaki PAH bileşiklerinin analizi için katı faz ekstraksiyon metodu kullanılmıştır (Şekil 22 A). Bu metotta önceden aktive edilmiş SPE kartuşlarından belirli hacimdeki numune süzölür (Şekil 22 B). Süzölün numunede bulunan analitler SPE kartuşta adsorplanır. Sonrasında bu örnekler uygun solventler aracılığı ile kartuştan alınarak, solvent içerisinde alınır (Şekil 22 C).



(A)



(B)



(C)

Şekil 22. Sularda PAH analizi önışlem basamakları (A) SPE Kartuş: Superclean ENVI-18 SPE 500 mg (B) Analitleri içeren numunelerin aktive edilmiş SPE kartuşlardan süzülme işlemi (C) SPE kartuşlardan uygun solvent geçirilerek analitlerin toplanması aşaması.

İlk olarak kolon aktivasyon prosedürü uygulanır. Kolon aktivasyonu her bir kartuştan sırasıyla 10 mL metanol, 10 mL diklorometan ve son olarak 5 mL ultra saf su geçirilerek yapılır. Bir sonraki aşamada önışlemlerden gelecek kaybı hesaba katmak için alınan 1 L su örneklerine $500 \mu\text{g L}^{-1}$ 1 mL 5 adet döteryumlu PAH bileşiği içeren karışım internal standart olarak ilave edilir. Hazırlanan 1 L'lik numune, aktive edilmiş SPE kartuşlardan akış hızı yaklaşık 500 mL saat^{-1} olacak şekilde yavaşça süzülür (Şekil 22 B).

Süzme işlemi tamamlandıktan sonra kartuşlar süzme setine alınır ve altlarına boş vialler (10 mL) yerleştirilerek üzerlerinden 10 mL hekzan-aseton karışımı (8:2 oranında) geçirilerek analitleri içeren eluat toplanır (Şekil 22 C). Su numunesi içeren cam kaplardaki analit kalıntılarını toplamak için de bir miktar aynı hekzan-aseton karışımından ilave edilip çalkalanır ve kartuşlardan süzülerek toplanır. Toplanan eluatlar azot gazı altında 1 mL'ye kadar uçurularak GC/MS-MS cihazında analiz edilmek üzere viallere alınır.

2.2.5. Saha çalışmaları

2.2.5.1. Saha alanı ve özellikleri

Pasif örnekleme deneyleri kapsamındaki saha çalışmaları için kirlетici açısından örneklemesini yapacağımız analitleri belirli seviyelerde içerecek bir bölgenin seçilmesinin gerekli olduğu ve bu kapsamda İzmit Körfezi'nin yapılacak çalışmalar için uygun bir bölge

olduğu belirlenmiştir. Sanayileşmenin kentsel alanla iç içe olması, yoğun sanayinin getirdiği çevre kirliliği, gemi inşa sanayisinin gelişmesi ve petro-kimya tesislerinin varlığı nedeni ile beraber çok sayıda liman ve iskele ve ev sahipliği yapması İzmit Körfezi'ni kirlletici çalışmaları açısından özel kılmaktadır.

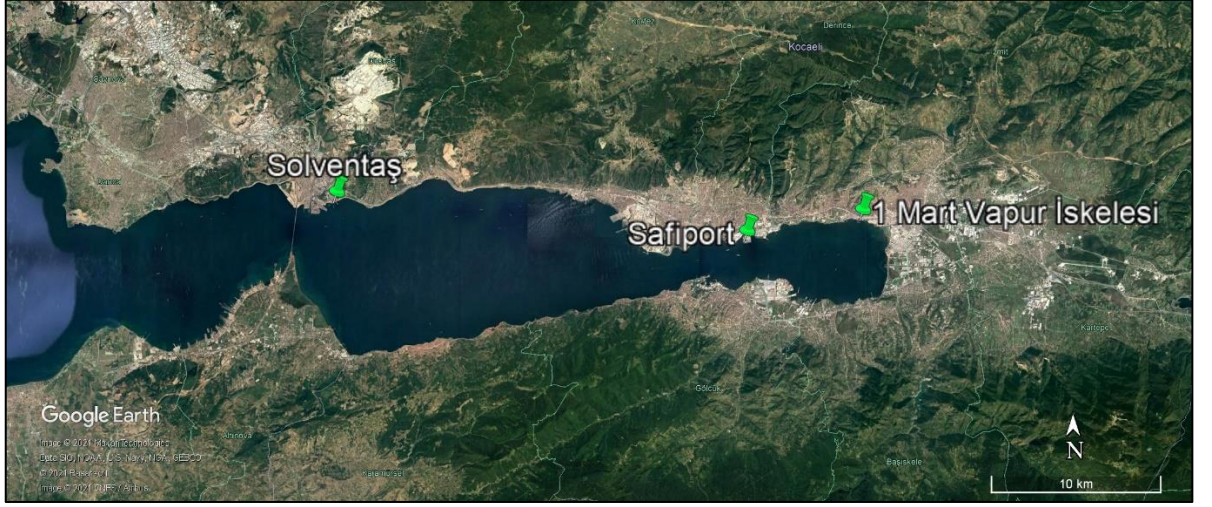
İzmit Körfezi batıda Yelkenkaya Burnu'ndan başlayarak doğuda körfezin sonuna ulaşılan noktada İzmit şehrine kadar ulaşır. Körfez yaklaşık olarak 48 km uzunluğundadır. En geniş noktasında 10 km'ye ulaşırken, en dar kesimde 1,5 km kadardır. Körfezin yaklaşık yüzey alanı 18300 km², hacmi yaklaşık 308 km³ ve ortalama derinliği yaklaşık 60 m'dir. En derin noktası 183 m'dir.

Marmara Denizi'ne oldukça benzer özellikler gösteren İzmit Körfezi iki tabakalı bir su kütleline sahiptir. Karadeniz kaynaklı üst tabaka suyunun kalınlığı 10-15 m arasında değişmekte olup, tuzluluğu yaz aylarında 22-24 ppt arasındadır. Sonbahar-kış dönemlerinde ise azalan sıcaklıklar ve artan rüzgar ile oluşan dikey karışım sebebiyle yüzey tuzluluğu artışı ve üst tabakanın incelmesi görülmektedir. Akdeniz kaynaklı alt tabaka suyu 25-30 m derinlikten başlayıp 38,5-39 ppt tuzluluğa sahiptir (Sur, 1988; Müftüoğlu, 2008).

İzmit Körfezi Türkiye'nin en önemli sanayi alanlarını bünyesinde barındırmaktadır. Körfez civarında hızlı sanayileşme ile beraber şehirleşme ve yoğun nüfus artışı gerçekleşmiştir. Bu hızlı artışların sonucu olarak su, hava ve toprak kirliliği problemleri yaşanmaktadır. Sanayileşme ile endüstriyel kaynaklı kirlilik seviyesi de baş göstermiştir. Endüstriyel kaynaklı kirleticilerin yanı sıra özellikle hızlı nüfus artışına bağlı evsel kaynaklı kirleticilere de rastlanmaktadır. Körfez ekonomik açıdan önem taşımakla beraber yoğun sanayileşme ve yıllık 12.000-15.000 arası gemi trafiği sonucu çevresel kirlilik yönünden risk altında bulunmaktadır (Eyüboğlu ve Eyüboğlu, 2020; Tan ve Aslan, 2020).

2.2.5.2. Örneklem noktaları

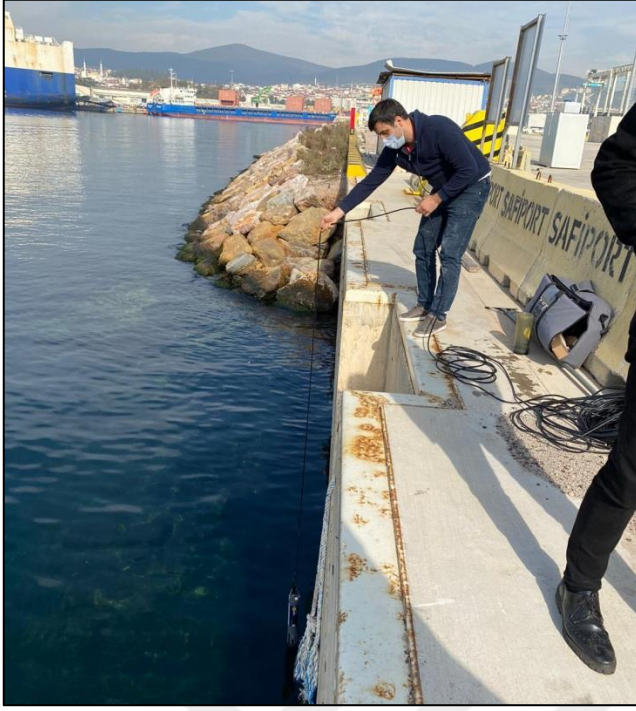
Pasif örnekleyicileri yerleştireceğimiz örneklem noktalarını belirlemeden önce kirlletici açısından Körfez'deki baskıların yoğun olduğu bölgeler ve noktalar tespit edilmiştir. Bu noktalara yakın kuruluşlar ile iletişime geçilip yapılacak çalışma hakkında bilgi verildikten sonra ilgili şirket ve kamu kurumlarından gerekli izinler alınmıştır. Bu kapsamda İzmit Körfezi'nde üç pilot noktada saha çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Şekil 23, Şekil 24, Tablo 7).



Şekil 23. Pasif örnekleme saha çalışmalarındaki örnekleme noktalarına ait harita.



(A)



(B)



(C)

Şekil 24. İstasyon noktalarından görüntüler (A) Solventaş (B) Safiport (C) 1 Mart Vapur İskelesi.

Tablo 7. Pasif örnekleme saha çalışmalarındaki örnekleme noktalarının koordinatları.

Örnekleme noktası	İlçe	Enlem	Boylam
Solventaş	Dilovası	40°46'7.88"K	29°32'38.07"D
Safiport	Derince	40°44'52.26"K	29°50'16.88"D
1 Mart Vapur İskelesi	İzmit	40°45'33.37"K	29°55'16.01"D

2.2.5.3. Saha çalışması hazırlıkları

26 Ekim 2020 tarihinde yerli pasif örnekleycilerimiz saha örneklemelerine hazır hale getirilmiştir. Toz halindeki C18-Silika malzemelerimiz hassas terazide tartılmış ve LDPE membran malzemeler içerisine aktarılmıştır. Alüminyum folyolara sarılarak numaralandırılıp -20°C’de muhafaza edilmiştir (Şekil 25).



Şekil 25. Saha çalışmaları için hazırlanan yerli pasif örnekleyciler.

Örnekleme çalışmaları öncesinde TÜBİTAK MAM Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü laboratuvarlarında temel malzeme ve ekipman hazırlıkları gerçekleştirilmiştir. Bu malzeme ve ekipmanlar arasında CTD cihazı, anlık örnekleme kapları, su numunesi alma aparatı, pasif örnekleyciler, çelik kafesler, beton tonozlar, şamandıralar, ultra saf su, ip, çelik tel ve çeşitli

hırdavat malzemeleri (yan keski, pense, karga burun, makas, maket bıçağı) yer almaktadır (Şekil 26).



Şekil 26. Saha çalışmalarında kullanılan malzemeler.

2.2.5.4. Pasif ve anlık örneklemelemlerin gerçekleştirilmesi

Saha çalışması hazırlıklarının tamamlanmasının ertesı günü sahadaki ilk örnekleme çalışması gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu çalışmalar yedişer günlük aralıklarla toplamda üç hafta (21 gün) sürecek şekilde organize edilmiştir. İzmit Körfezi'nde yer alan üç ayrı noktada üç farklı zamanda yerli C18-Silika, silikon kauçuk ve SPMD'yi kapsayan üç farklı pasif örnekleme türü ile örneklemler yapılmıştır. Bu çalışmada Safiport istasyonunda üç tipte

örnekleyici ile örnekleme gerçekleştirilir iken, Solventaş ve 1 Mart Vapur İskelesi istasyonlarında yerli örnekleyici ve silikon kauçuk örnekleyiciler ile örnekleme yapılmıştır.

Örnekleyicilerin yerleştirildiği ilk gün ve örnekleyicilerin toplandığı günlerde deniz suyunun bazı fiziksel özellikleri (sıcaklık, pH, iletkenlik, tuzluluk ve çözünmüş oksijen) ölçülüp kaydedilmiş ve anlık su örnekleri alınmıştır (Şekil 27). Yapılan bu çalışmalar neticesinde özellikle yerli örnekleyicinin topladığı analit konsantrasyonları ile deniz suundaki anlık analit konsantrasyonları zamana bağlı olarak mukayese edilmeye çalışılmıştır.

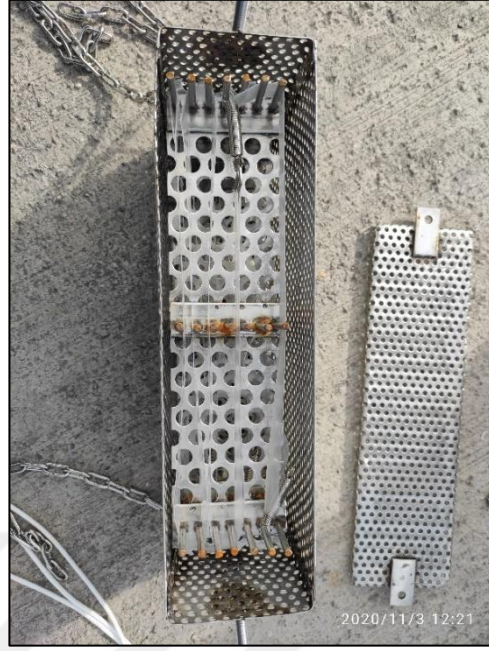


Şekil 27. Sahada anlık olarak fiziksel parametrelerin ölçülmesi

Muhafaza edilen örnekleyiciler sahada açılarak fazla bekletilmeden çelik kafesler içerisine yerleştirilmiştir (Şekil 28). Pasif örnekleyiciler analitlere karşı oldukça hassas olduklarından ortamdan gelebilecek kontaminasyonu sonuçlarda elimine etmek için her örnekleyici türünden bir adet şahit örnekleyici örnekleyiciler deniz ortamına bırakılana dek bulunan ortamda açık şekilde bırakılmıştır. Burada şahit numunelerde çıkabilecek herhangi bir sonuç, tüm örnekleme sonrasında elde edilen sonuçlardan çıkarılarak doğru sonuçlar elde edilmesi amaçlanmaktadır.



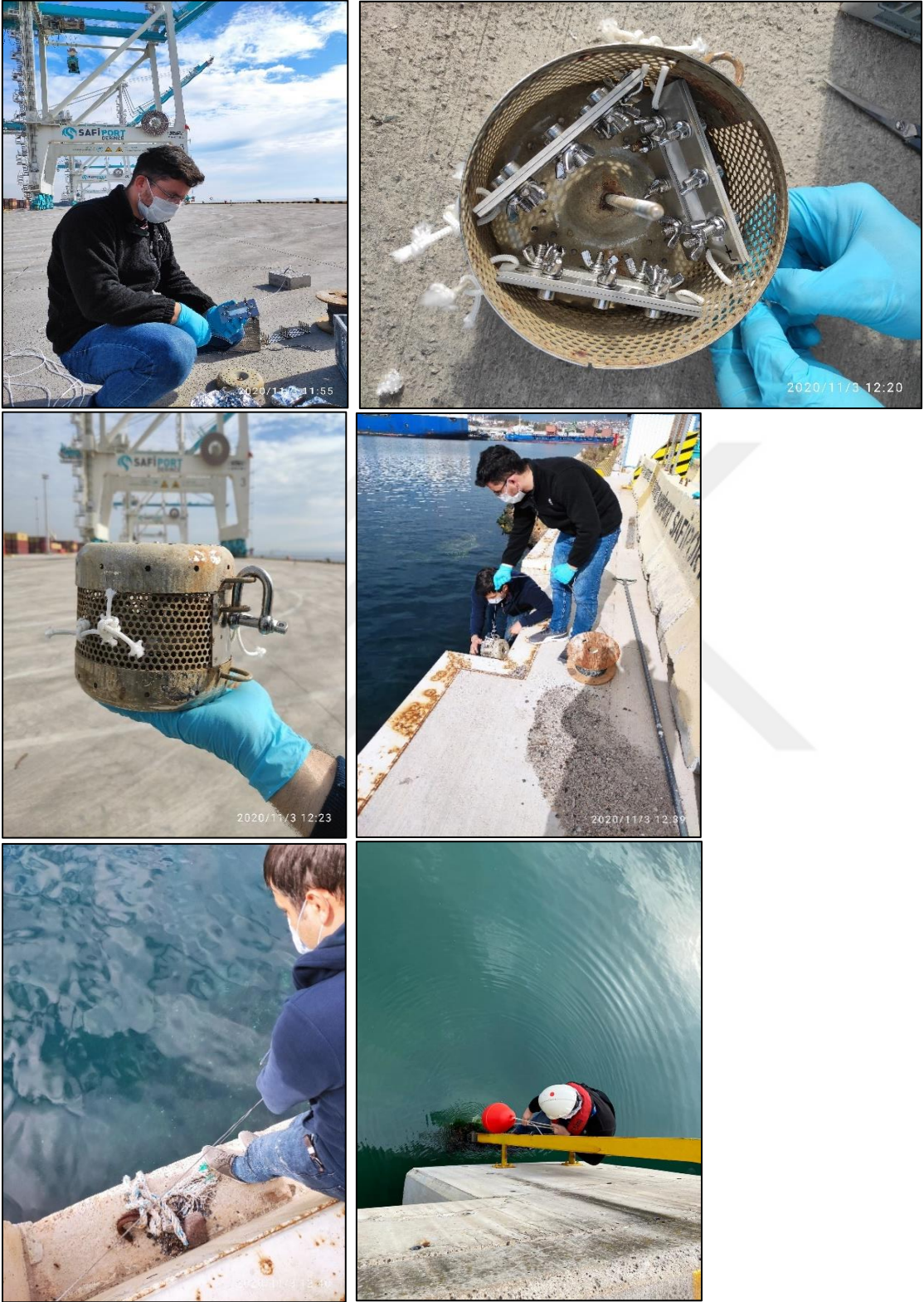
(A)



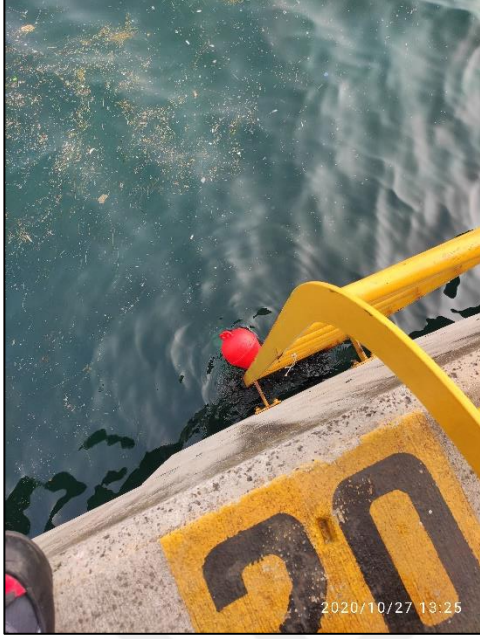
(B)

Şekil 28. Çelik kafes içerisine yerleştirilen yerli C18-Silika pasif örnekleyiciler (A) Yerli C18-Silika (B) SPMD ve silikon kauçuk.

Sahada yerli örnekleyiciler ile SPMD ve silikon kauçuk örnekleyiciler ürünlerin tasarımları ve boyutları sebebi ile ayrı çelik kafeslere yerleştirilmiştir. Daha sonra bu çelik kafesler ip yardımı ile birbirlerine sabitlenmiş ve en altına pasif örnekleme sisteminin su kolonunda salınım yapmadan durmasını sağlayacak beton tonoz bağlanmıştır. Hazırlanan bu sistemler denize yavaşça indirilmiş ve tonozun zemine yerleştiği zaman sistemin diğer ucu karadaki uygun bir noktaya bağlanarak sabitlenmişlerdir (Şekil 29 ve Şekil 30).



Şekil 29. Pasif örnekleyicilerin sahaya yerleştirilme safhasından görüntüler.



(A)



(B)

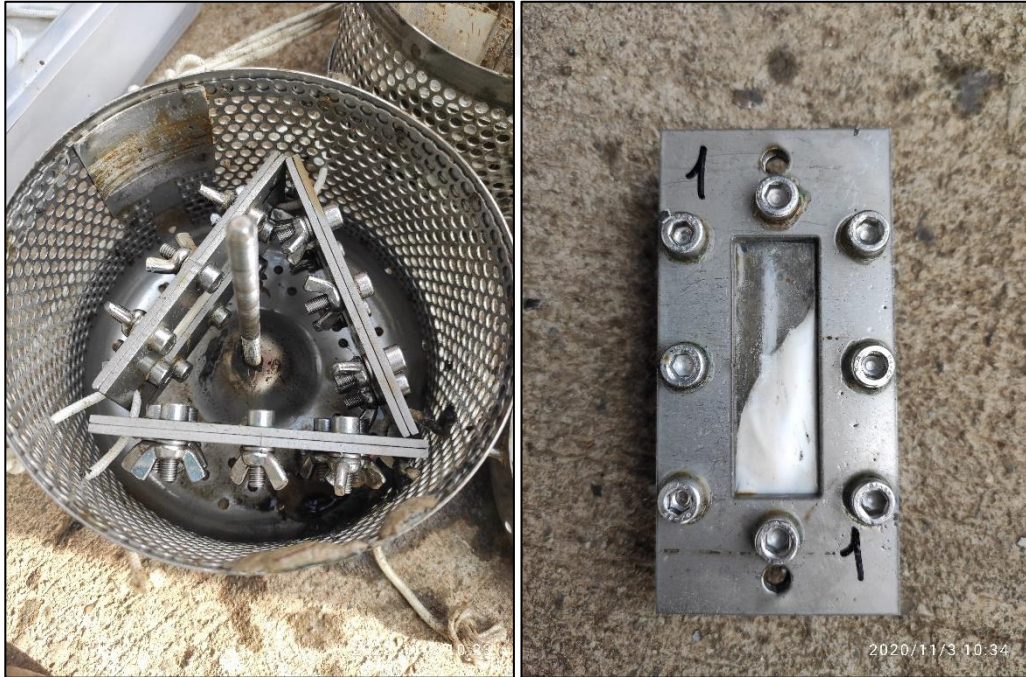


(C)

Şekil 30. Pasif örnekleme sistemlerinin deniz suyuna indirilip kirlenmeleri örneklemeye başladıkları anlardan ilk görüntüler (A) Solventaş (B) Safiport (C) 1 Mart Vapur İskelesi.

2.2.5.5. Sahada pasif örnekleme alışmaları

Pasif rnekleyciler sahaya yerleştirildikten sonra üç farklı noktadan her yedi günde bir her örnekleyci türünden bir tanesi toplanmıştır (şekil 31).





Şekil 31. Sahadan toplanan pasif örnekleyicilerden görüntüler.

Pasif örnekleme süresince örnekleyiciler üzerinde doğal şartların sebebiyet verdiği oluşumlara rastlanmıştır (sedimentasyon ve biyofouling gibi) (Şekil 32).





Şekil 32. Pasif örnekleyiciler üzerinde meydana gelen doğal oluşumlar.

Bunları uzaklaştırmak için sahada toplanan örnekleyiciler ultra saf su ile hassas bir şekilde yıkanıp örnekleyiciler çelik gövdelerinden ayrılarak önceden temizlenmiş metal kapaklı cam kaplara aktarılmıştır (Şekil 33). Kısa sürede laboratuvara getirilen örnekler önışlem yapılmıncaya kadar -20°C 'de muhafaza edilmiştir.







Şekil 33. Sahadan toplanan örnekleyicilerin temizlenmesi ve muhafaza kaplarına aktarılması.

Anlık ve pasif örneklemelerin tümü tamamlandıktan sonra laboratuvarda analiz ve ölçüm işlemlerine geçilmiştir.

2.2.6. Anlık numuneler ve pasif örnekleyiciler ile yapılan laboratuvar çalışmaları

2.2.6.1. Anlık deniz suyu numunelerinde PAH analizleri önışlem metotları

Pasif örnekleyiciler sahaya yerleştirildikten sonra numune alma aparatı ile deniz suyundan örnekler alınmıştır. Alınan anlık numunelerde PAH analizleri yapılmıştır. Deniz sularında PAH analizleri için örnekler 2,5 L'lik amber şişelere alınıp, üzerlerine 40 mL hekzan ve bölüm 2.2.4'te kullanılan internal standarttan 500 µL ilave edilerek numuneler ilave edilerek laboratuvara götürülmüştür. Laboratuvara gelen örnekler 15 dk süresince yatay çalkalayıcıda çalkalanmış olup ayırma hunisi ile üst tarafta kalan hekzan fazı ayrılmıştır. Bu faz yaklaşık 1 mL'ye kadar uçurularak clean-up prosedürü uygulanmıştır. Bu metotda fritli cam kromatografi kolonu içerisine 10 g aktif silika diklorometan ile birlikte aktarılmıştır. Üzerine 1 cm kalınlıkta olacak kadar susuz sodyum sülfat ilave edilmiştir. Kolonun kurumamasına dikkat edilerek alttan diklorometan fazı alınmış ve üzerine hemen 40 mL hekzan eklenip kolon yıkama işlemi yapılmıştır. Hekzan fazı da atılarak üzerine daha önceden uçurulmuş olan numune tatbik edilmiş ve numune tamamen kolona geçtiği sırada üzerine 25 mL hekzan ilave edilerek bu faz da atılmıştır. Kolondaki solventin bitimine yakın üzerine 25

mL diklorometan-hekzan (3:7) eklenmiş ve elüat kolonun altından toplanarak PAH bileşikleri alınmıştır. Bu elüat azot gazı altında 500 µL'ye kadar uçurulmuş ve viallere alınarak GC-MS/MS cihazında analiz edilinceye kadar +4°C'de muhafaza edilmiştir (Şekil 34).



Şekil 34. Anlık su örneklerinde PAH analizi temizleme prosedürü (kolon aşaması).

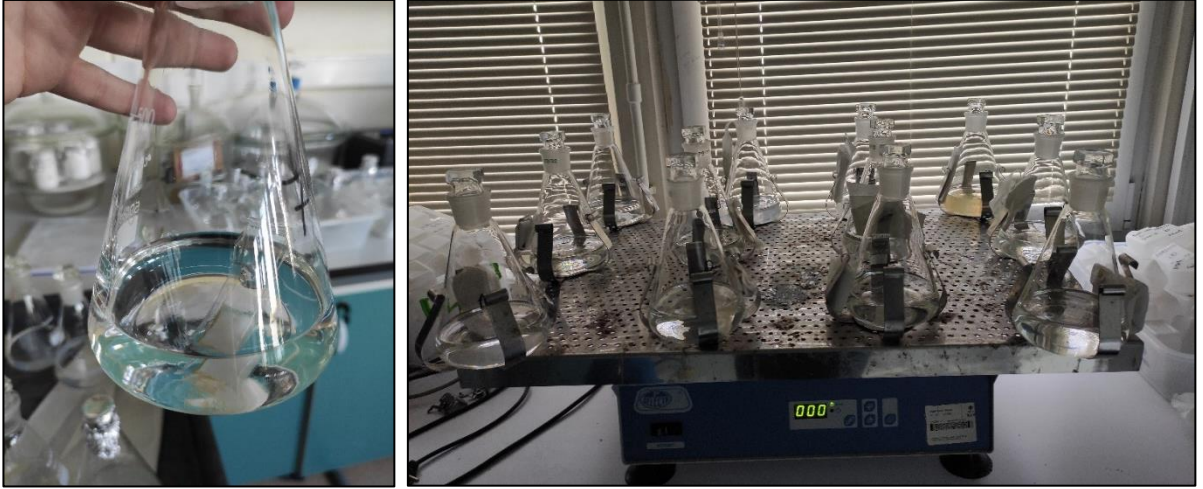
2.2.6.2. Pasif örnekleyicilerde PAH analizleri önışlem metodu

İlk olarak -20°C'de muhafaza edilmiş numunelerin dolaptan çıkarılıp oda sıcaklığına gelmesi sağlanmıştır. Önceden yıkanmış ve kül fırınında 500°C'de 5 saat yakılarak temizlenmiş olan 500 mL'lik erlenlere muhafaza kaplarından çıkarılan pasif örnekleyiciler eklenmiştir. Üzerlerine aseton-hekzan (1:3) karışımından 200 mL ilave edilmiş ve 500 µg L⁻¹ 500 µL PAH internal standardı spike edilmiştir (Şekil 35).



Şekil 35. Ekstraksiyon öncesi numunelerin hazırlanması.

Erlenlerin ağzı şilifli cam kapaklar ile kapatılıp içerilerindeki çözücülerini sızdırmaması sağlanmıştır. Bu erlenler orbital karıştırıcıya yerleştirilerek karanlık ortamda bir gün süreyle 100 devir ayarında karıştırılarak ekstraksiyon işlemine başlanmıştır (Şekil 36).



Şekil 36. Orbital karıştırıcıda pasif örnekleyicilerin çözücü ile ekstraksiyonu.

Ertesi gün erlenlerdeki çözücüler önceden temizlenmiş 500 mL’lik balonlara aktarılmıştır ve $+4^{\circ}\text{C}$ ’de muhafaza edilmiştir. Erlenlerde kalan pasif örnekleyiciler üzerine tekrar 200 mL aseton-hekzan (1:3) karışımı ilave edilip aynı prosedür bir gün süreyle tekrarlanmıştır. Bu çözücüler de önceki gibi 200 mL ekstrakt içeren balonların üzerine ilave edilerek toplamda 400 mL ekstrakt elde edilmiştir. Elde edilen ekstraktlar evaporatör cihazı yardımıyla yaklaşık 20 mL’ye kadar uçurulmuştur. Kalan 20 mL ekstrakt deney tüplerine aktararak azot gazı altında tekrardan 1 mL’ye kadar uçurulmuştur (Şekil 37).





Şekil 37. Ekstraktları uçurma aşaması.

Bu aşamadan sonra örnekler temizleme prosedürü için hazır hale gelmiştir. Temizleme metodunda pasif örnekleyicilerdeki PAH, PCB ve OCP'lerin tümünü tek seferde ayırabilen bir kromatografik yöntem tercih edilmiştir. Bu temizleme yönteminde 10 g aktif silika ve üzerine 5 g aktif alümina olacak şekilde diklorometan-hekzan (1:1) karışımı içerisinde fritli cam kromatografi kolonuna eklenmiştir. Üzerine 1 cm kalınlıkta olacak kadar susuz sodyum sülfat ilave edilmiştir. Kolonun kurumamasına dikkat edilerek alttan diklorometan-hekzan karışımı atılmıştır. Daha önceden uçurulmuş olan numune kolon kurumadan tatbik edilmiş ve numune tamamen kolona geçtiği sırada üzerine 100 mL diklorometan-hekzan (1:1) karışımı ilave edilerek elüat kolonun altından temiz cam balona toplanmıştır (Şekil 38). Bu elüat önce evaporatör ile yaklaşık 20 mL'ye kadar uçurularak deney tüplerine aktarılmıştır. Tüplerde kalan 20 mL elüat yeniden azot gazı altında 500 μ L'ye kadar uçurulmuş ve viallere alınarak GC-MS/MS cihazında analiz edilinceye kadar +4°C'de muhafaza edilmiştir.



Şekil 38. Pasif örnekleyicilerde temizleme prosedürü (kolon aşaması).

2.2.7. Enstrümental analizler

Bu çalışmada yapılan PAH analizlerinin tümü Thermo marka gaz kromatografi-kütle/kütle spektrometresi (GC-MS/MS) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bu cihaza ait analitik çalışma koşulları Tablo 8’de verilmiştir.

Tablo 8. Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometresi cihazının analitik çalışma koşulları.

Cihaz Modeli	Thermo GC-MS/MS TSQ 8000 Triple Quadropole MS		
Enjektör Tipi			
	Oran	Sıcaklık (°C)	Zaman (dakika)
Enjeksiyon		60	0,1
Transfer	8	280	4
Temizleme	14,5	330	35
Taşıyıcı Gaz	Helyum		
Taşıyıcı Gaz Akışı	1,3 mL dk ⁻¹		
Kolon Tipi	Thermo TraceGOLD™ TG-5 SilMS		
Kolon Uzunluğu	30 m		
Kolon İç Çapı	0,25 mm		
Film Kalınlığı	0,25 µm		
Dedektör Tipi	MS-MS		
Dedektör Sıcaklığı	280°C		
Fırın Sıcaklık Programı	Oran	Sıcaklık (°C)	Tutma
Başlangıç		80	2
	30	150	0,01
	5	280	0
	30	310	1
Inlet	Split Oranı	Sıcaklık (°C)	Split Akış (mL dk⁻¹)
	7,07	60	10
Surge Basıncı	250 kPa		
Surge Süresi	2 dk		
Septum Purge Akışı	5 mL dk ⁻¹		

3. BULGULAR

Bu bölümde sulardaki polisiklik aromatik hidrokarbonları örnekleyebilecek bir yerli pasif örnekleyicinin geliştirilmesi kapsamında yapılmış olan şahit çalışması, yerli pasif örnekleyici deneme çalışması ve adsorpsiyon kinetiği izleme çalışması sonucu elde edilen verilerle beraber bu verilerden kinetik formüller aracılığı ile pasif örnekleyici-su ayrışım katsayısı ve örnekleme hızlarının hesaplanmasına yer verilecektir. Ayrıca yapılan saha çalışmalarında anlık numune ve pasif örnekleyici sonuçları karşılaştırılacaktır.

3.1. Şahit Çalışması Sonuçları

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar hidrofobik yapıda olduklarından suda çözünürlükleri düşüktür. Ayrıca düşük halka sayısına sahip aromatik hidrokarbonlar daha uçucu özelliktedirler. Bu deneysel çalışmada içerisinde herhangi bir PAH bileşeni bulundurmeyen ultra saf su içerisine bilinen konsantrasyon değerinde PAH bileşeni spike edilmiş ve beş gün sonunda sudaki PAH bileşenlerinin konsantrasyonları ölçülmüştür (Tablo 9).

Tablo 9. Beş günlük şahit çalışması sonucu sudaki PAH konsantrasyonları.

PAH Bileşikleri	ng L ⁻¹	
	Başlangıç (Spike Edilen Miktar)	5. Gün
Naftalin (Np)	1000	753,1
Asenaftalen (Anp)	2000	1652
Asenaften (Ane)	1000	772,1
Floren (Flr)	200	162,2
Fenantren (Phe)	100	87,36
Antrasen (An)	100	75,18
Floranten (Flu)	200	184,1
Piren (Py)	100	92,25
Benzo[a]antrasen (BaA)	100	96,07
Krisen (Chr)	100	87,94
Benzo[b]floranten (BbF)	200	188,1
Benzo[k]floranten (BkF)	100	91,17
Benzo[a]piren (BaP)	100	94,97
İndeno[1,2,3-cd]piren (IcdP)	100	94,62
Dibenz[a,h]antrasen (DahA)	200	192,9
Benzo[g,h,i]perilen (BgHiPy)	200	192,7

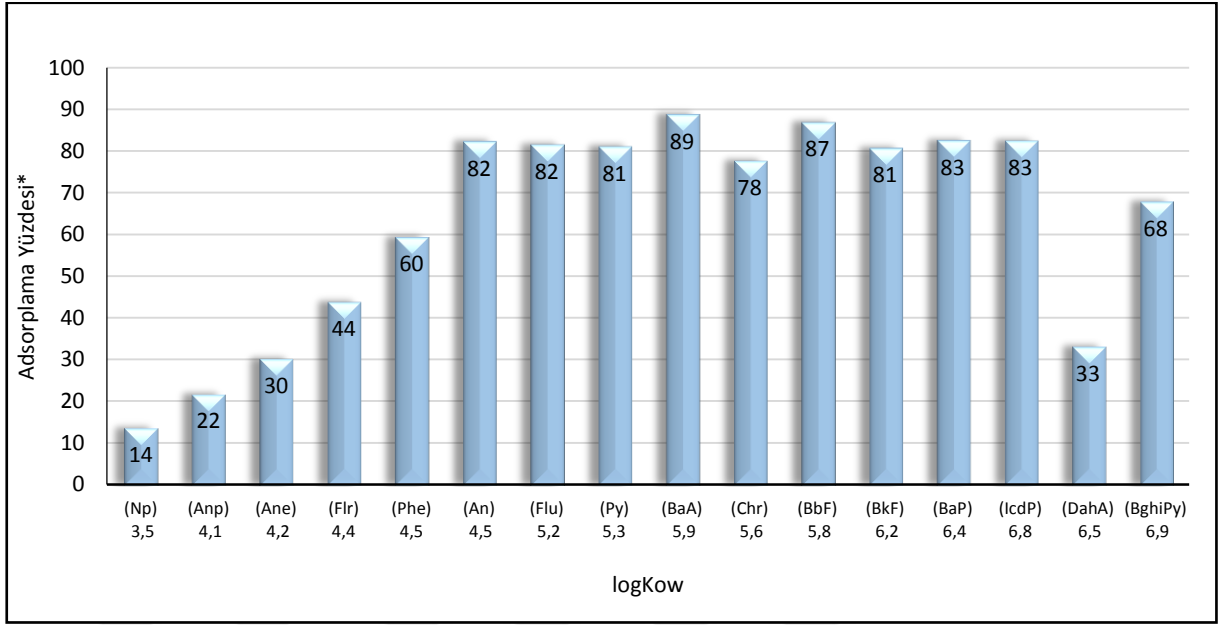
Bu çalışma sonucunda her bir PAH bileşiği için deney başında ilave edilen konsantrasyon değerlerinden farklı oranlarda daha düşük değerler tespit edilmiştir. Spike edilen miktar ve beş günlük süre zarfında sudaki kalan PAH miktarlarının konsantrasyon değerleri yerli pasif örnekleyici çalışmalarının yapılabilmesi için uygun bulunmuştur. Elde edilen değerler, o andaki ortam koşullarına göre tespit edilmiş olup aynı süre zarfında farklı koşullarda farklı sonuçlar elde edilmesinin mümkün olabileceği bilinmeli ve dikkate alınmalıdır.

3.2. Yerli Pasif Örnekleyici Deneme Çalışması Sonuçları

Şahit çalışmaları sonrasında LDPE membran ve adsorban malzemeden oluşturulan ilk yerli pasif örnekleyici tasarımı ile adsorpsiyon deneme çalışması yapılmıştır (Tablo 10).

Tablo 10. Yerli pasif örnekleyicinin adsorplama miktarı ilk deneysel çalışma sonuçları.

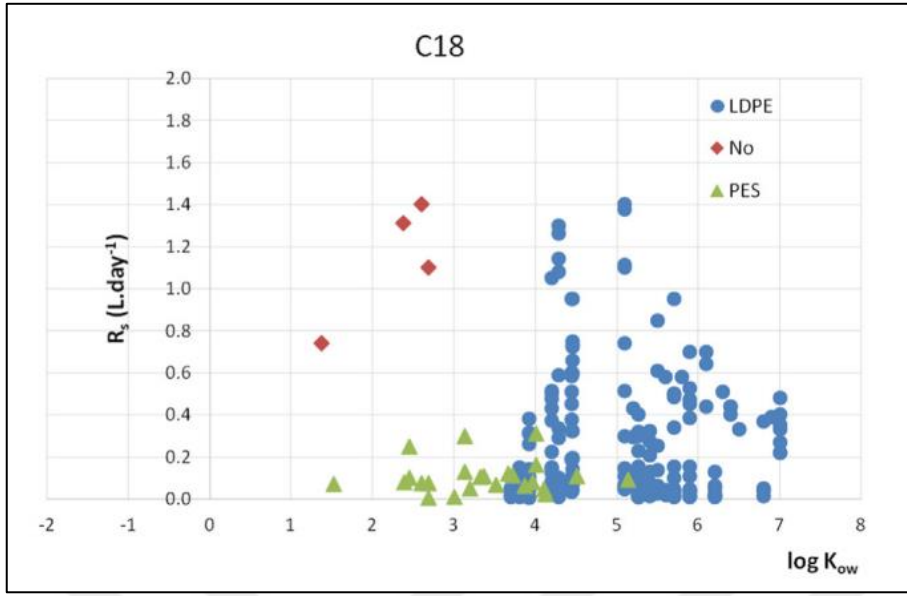
PAH Bileşikleri	ng L ⁻¹			%
	Spike Edilen Miktar	Blank	Pasif Örnekleyici	Örnekleyici Adsorplama Miktarı
	0. gün	10. gün	10. gün	
Naftalin (Np)	1000	724,0	624,2	14
Asenaftalen (Anp)	2000	1354	1057	22
Asenaften (Ane)	1000	690,5	480,8	30
Floren (Flr)	200	134,6	75,42	44
Fenantren (Phe)	100	71,54	28,97	60
Antrasen (An)	100	55,5	9,73	82
Floranten (Flu)	200	124,9	22,86	82
Piren (Py)	100	64,98	12,17	81
Benzo[a]antrasen (BaA)	100	51,37	5,67	89
Krisen (Chr)	100	67,01	14,88	78
Benzo[b]floranten (BbF)	200	202,1	26,18	87
Benzo[k]floranten (BkF)	100	100,2	19,15	81
Benzo[a]piren (BaP)	100	85,01	14,72	83
İndeno[1,2,3-cd]piren (IcdP)	100	94,56	16,43	83
Dibenz[a,h]antrasen (DahA)	200	180,1	120,2	33
Benzo[g,h,i]perilen (BgHiPy)	200	190,4	60,89	68



* Sonuçlar şahit ve örnek numunelerinin birer adet numune ile çalışılmasından elde edilmiştir.

Şekil 39. Yerli pasif örnekleyicinin 16 adet PAH bileşiğini adsorplama yüzdeleri

On günlük pasif örnekleme deneysel çalışma süresince 16 adet PAH bileşiğinin yerli örnekleyici tarafından farklı yüzdelerde tutulduğu Tablo 10'da görülmektedir. Özellikle logK_{ow} değeri 4,5 ila 6,8 arası olan bileşikler %78-89 aralığı gibi yüksek yüzde seviyelerinde yerli örnekleyici tarafından tutulmuştur (Şekil 39). Bu aralıkta kalan bileşikler üç ila beş halkaya sahip PAH bileşikler olup 16 adet PAH bileşiğinin 9'unu oluşturmaktadır. Özellikle logK_{ow} değeri 4,5 altında olan naftalin, asenaftalen, asenaften gibi hafif, suda nispeten çözünen ve daha uçucu özellikteki bileşikler ile birlikte ağır, sudaki çözünürlüğü ve uçuculuğu çok düşük olan dibenz[a,h]antrasen tutulumunun çalışılan on günlük süre içerisinde düşük seviyelerde olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar C18-Silika bazlı alıcı faz ve LDPE membran kullanan, piyasada yaygın kullanıma sahip Chemcatcher® örnekleyicisi ile yapılmış olan bilimsel araştırma çalışmasındaki sonuçlar ile oldukça tutarlıdır (Charriau ve diğerleri, 2016). Chemcatcher® örnekleyicisi ile logK_{ow} değeri 5 civarında bulunan bileşikler için en yüksek örnekleme hızlarına ulaşılırken, 4'ün altındaki ve 6,2 üzerindeki logK_{ow} değerine sahip bileşiklerde örnekleyici tarafından en hızlı örneklenen bileşikten yaklaşık üç katı daha düşük hızlarda (L gün⁻¹) örnekleme yapıldığı açıkça görülmektedir (Şekil 40).



Şekil 40. Chemcatcher® örnekleyicisi ile PAH bileşiklerinin örnekleme hızı değerleri (Charriu ve diğerleri (2016)’dan alınmıştır).

Yerli C18-Silika örnekleyicinin bu denli benzer sonuç vermesi, oluşturulan tasarımın olumlu sonuçlar verdiğinin bir göstergesi olarak yorumlanabilir. Elde edilen sonuçlar ve oluşturulan bu tasarım ile bir sonraki laboratuvar çalışması olan adsorpsiyon kinetiği izlemelerine geçilmesine karar verilmiştir.

3.3. Adsorpsiyon Kinetiği İzleme Çalışması Sonuçları

Pasif örneklemede izlemek istenilen analitlerin sudaki konsantrasyonlarını belirleyebilmek için her bir analitin örnekleyici-su ayrışım katsayısı olarak belirtilen K_{sw} ve örnekleme hızını gösteren R_s değerlerinin pasif örnekleyici türleri için bilinmesi gerekmektedir. Bu değerler sabit ortam koşullarında (sabit sıcaklık, tuzluluk ve akış gibi) kinetik rejimde gerçekleştirilen ve denge rejimine ulaştığında sonlandırılan bir dizi örnekleme çalışması sonucunda elde edilebilmektedir. Bu amaçla yedi gün süren deneysel çalışmalar neticesinde iki tekrarlı şekilde oluşturulan deney düzeneğinden başlangıç dahil dört farklı zamanda numuneler alınarak önişlemleri yapılmış ve GC-MS/MS cihazında ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Yapılan analizler sonucunda pasif örnekleyicilerde biriken analit miktarları (ng) ve sentetik suda kalan analit konsantrasyonları (ng mL⁻¹) sırasıyla Tablo 11 ve Tablo 12’ de yer almaktadır. Tablolarda yer alan tüm sonuçlarda geri kazanım değerleri %78 ila %100 arasında

değişiklik göstermiştir (Ortalama %90). İki tekrarlı yapılan analiz sonuçlarında farklı zamanlarda yerli pasif örnekleyicilerde biriken analit konsantrasyon değerlerinin standart sapması %0,12 ila %9,21 arasında olup ortalama %3,17 bulunmuştur. En yüksek sapmalar floren, naftalin ve asenaften bileşiklerinde görülmüştür. Bu tablolarda yer alan sonuçlardan örnekleyicide kalan miktar-zaman ve sudaki konsantrasyon-zaman grafikleri çizdirilmiştir (Şekil 41 ve Şekil 42).

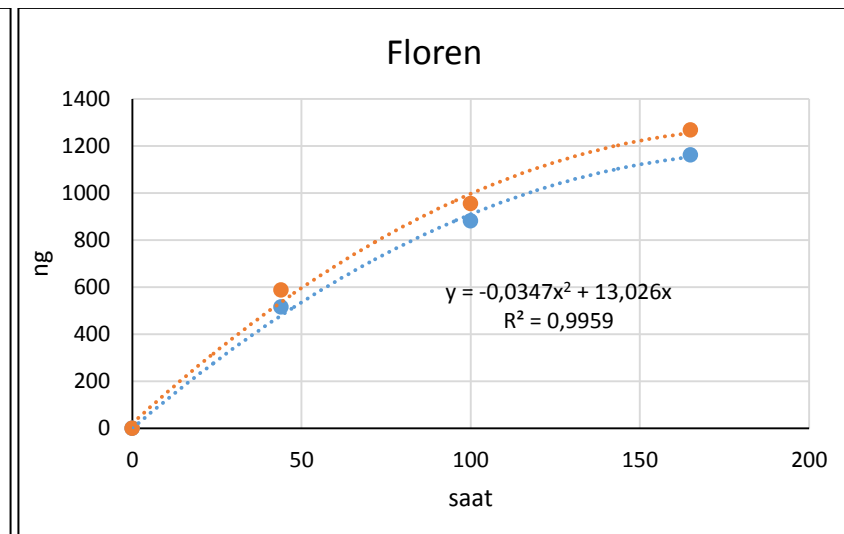
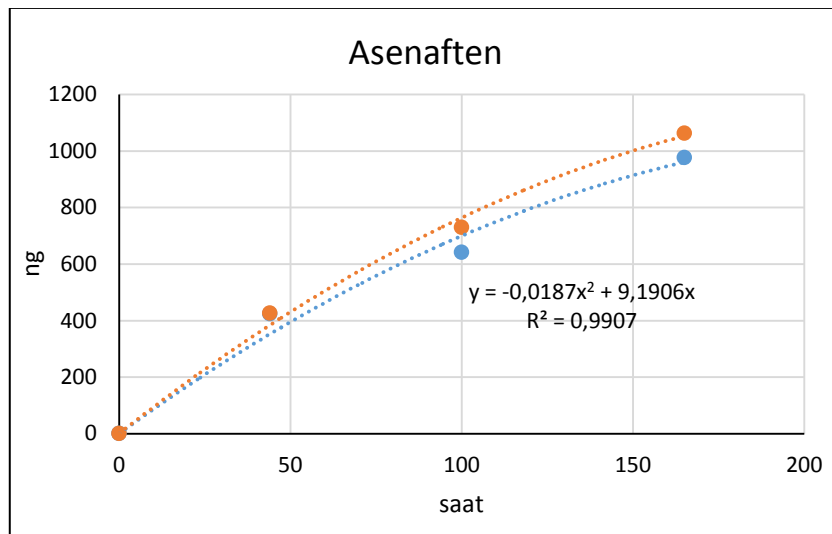
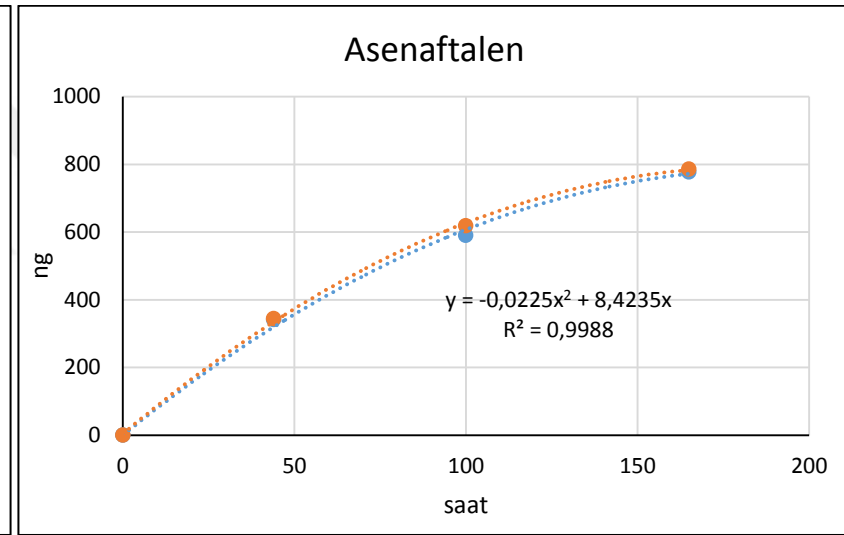
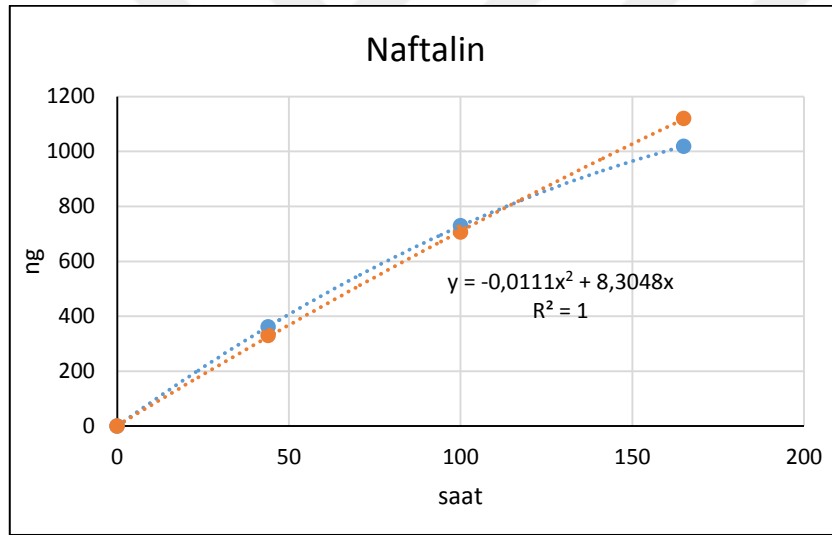
Bu grafiklerin polinom eğrileri hesaplatılıp grafikler üzerinde eğri denklemleri ve bu eğrilerin determinasyon katsayı (R^2) değerleri belirtilmiştir. Determinasyon katsayıları pasif örnekleyiciler tarafından toplanan analitler için 0,9907 ila 1 arasında iken sularda kalan analitler için 0,9455 ila 1 arasındadır. Oluşturulan bu grafiklerden yedi günlük laboratuvar deneme çalışması sonucu pasif örnekleme rejimine ulaştığı görülmüş, denge rejimine henüz ulaşmamış analitler için ise Doğrusal Olmayan Regresyon (Non-Linear Regression) analizi ile çalışılan en son zamandan (165.saat) daha ileriki zamanlar için eğrilerin maksimuma ulaştığı noktalardaki tahmin edilebilir değerler, denge rejiminde örnekleyicide biriken miktar ve suda kalan konsantrasyon olarak değerlendirmeye alınmıştır.

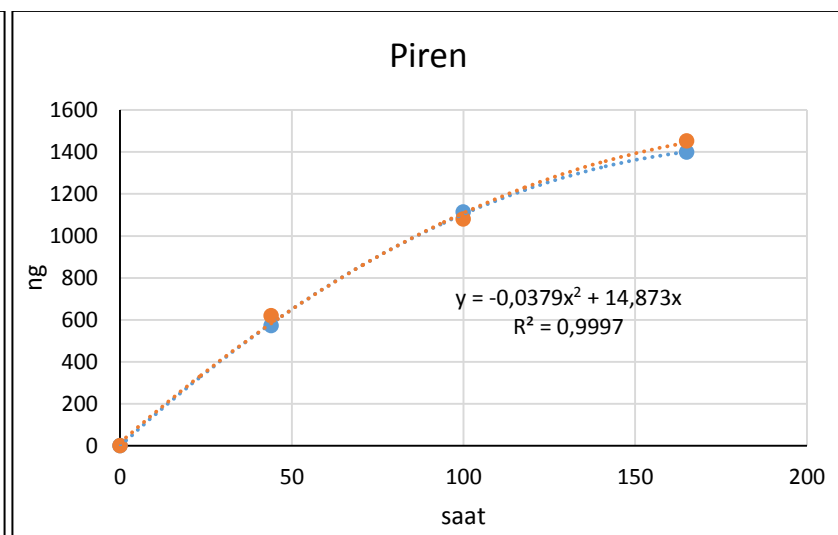
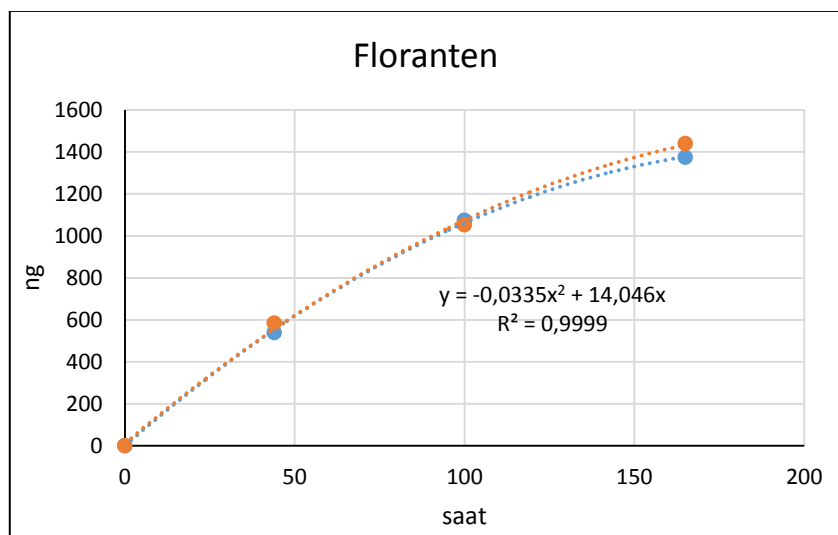
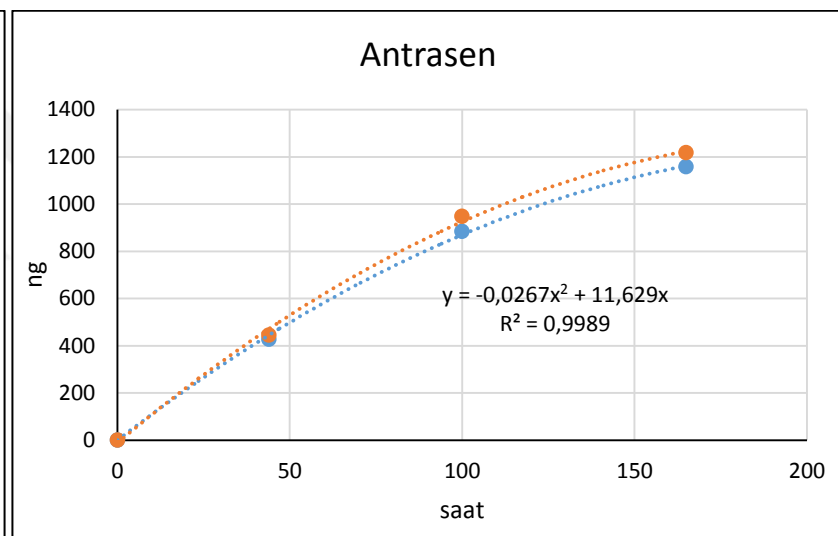
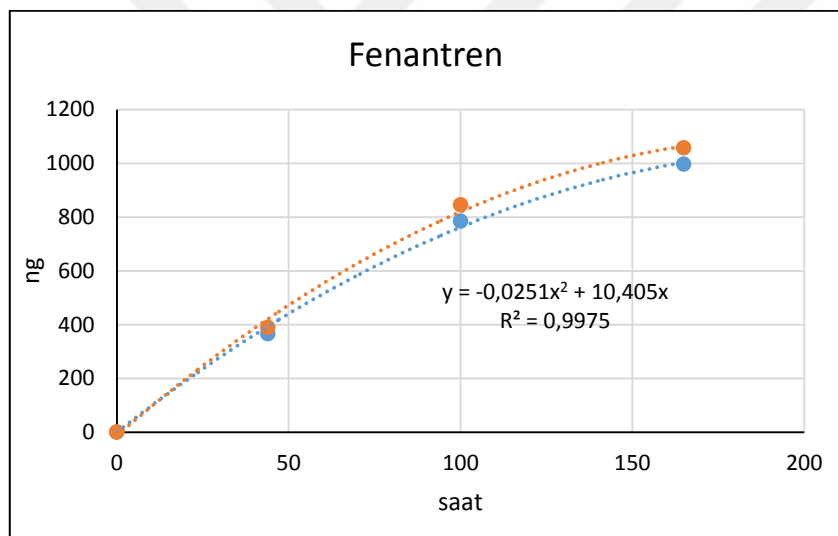
Tablo 11. Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında pasif örnekleyicide kalan analit miktarları.

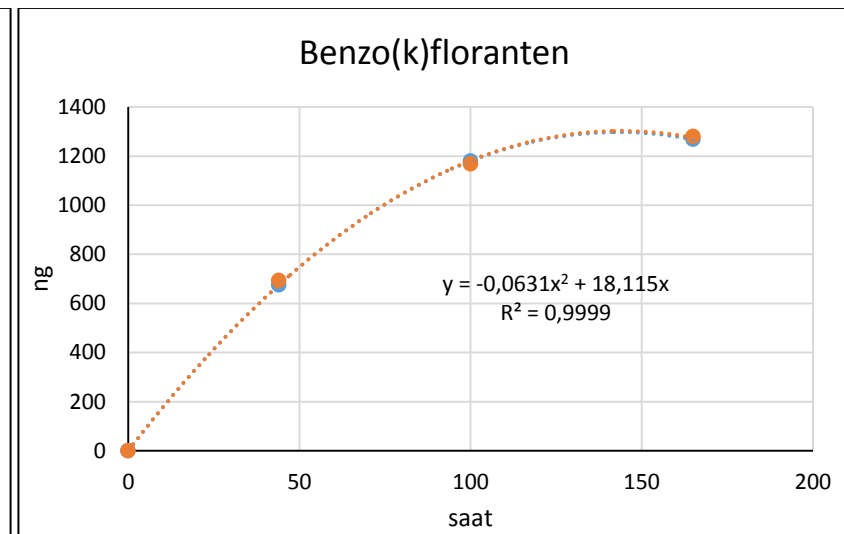
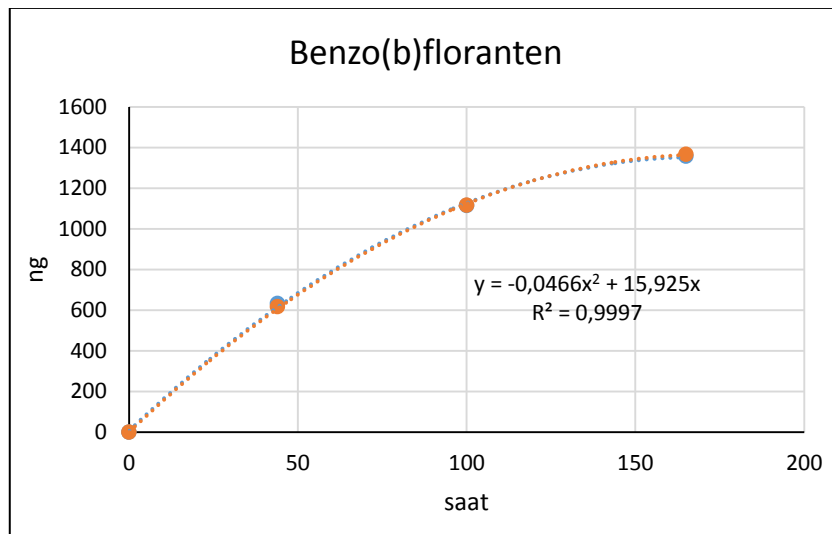
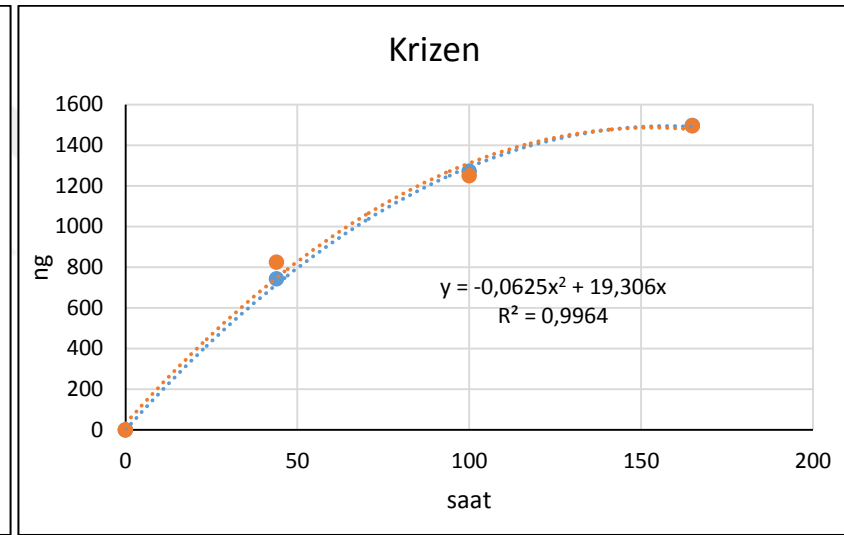
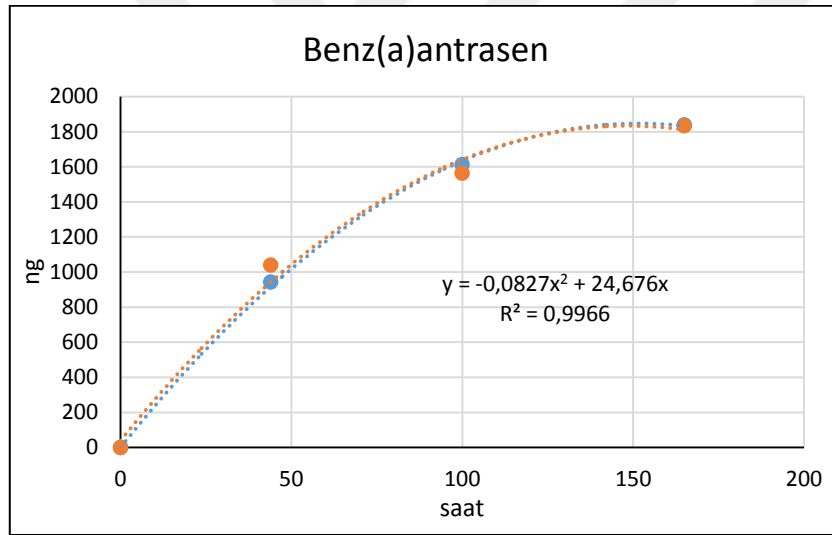
Pasif Örnekleyicide Kalan PAH Miktarları (ng)																	
	Saat	Np	Anp	Ane	Flr	Phe	An	Flu	Py	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	IcdP	DahA	BghiP
Pasif-R1	44	361,5	341,3	424,1	515,9	366,1	427,6	538,5	571,4	942,3	742,6	632,1	675,5	544,1	603,3	92,3	145,0
	100	730,0	589,8	641,0	880,5	785,3	884,3	1073,6	1113,1	1612,1	1271,1	1114,0	1179,2	974,1	1006,1	158,6	218,5
	165	1018,9	777,1	977,2	1161,1	997,0	1157,6	1373,9	1397,7	1838,5	1497,7	1356,5	1267,5	1042,6	1089,0	170,7	243,7
Pasif-R2	44	330,3	344,9	426,2	587,8	389,8	444,9	583,2	619,6	1040,0	824,0	616,5	692,8	575,8	626,8	86,2	142,5
	100	706,3	618,9	729,5	954,8	845,7	947,3	1052,6	1079,3	1562,5	1250,0	1115,9	1166,9	1023,0	1024,7	155,3	220,4
	165	1119,5	785,5	1063,1	1267,4	1057,3	1217,2	1439,6	1452,1	1833,4	1495,0	1366,7	1279,2	1099,7	1083,0	167,8	246,0

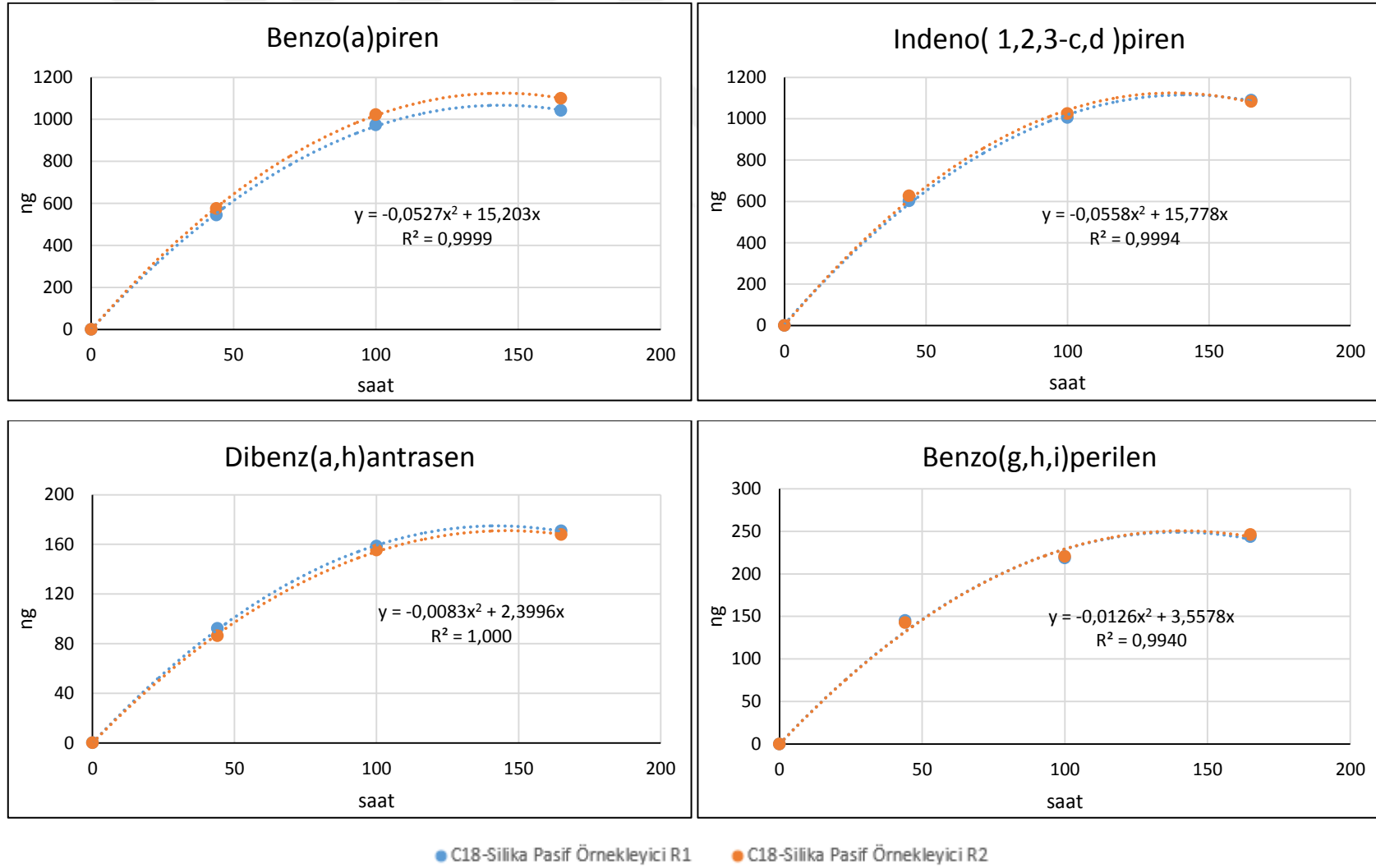
Tablo 12. Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında suda kalan analit konsantrasyonları.

Suda Kalan PAH Miktarları (ng mL ⁻¹)																	
	Saat	Np	Anp	Ane	Flr	Phe	An	Flu	Py	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	IcdP	DahA	BghiPy
Su-R1	0	0,9979	0,9899	1,0015	0,9615	0,8176	0,9296	0,8870	0,8734	1,0180	0,8130	0,8720	0,6497	0,6895	0,4767	0,1153	0,1627
	44	0,8533	0,8534	0,7980	0,7551	0,6712	0,7244	0,6716	0,6448	0,6410	0,5160	0,5079	0,3795	0,3340	0,2354	0,0784	0,0967
	100	0,8102	0,8040	0,7798	0,7196	0,5944	0,6334	0,5166	0,4787	0,4131	0,3504	0,2104	0,1864	0,1265	0,0793	0,0472	0,0850
	165	0,8041	0,7765	0,7062	0,7191	0,5746	0,5450	0,4326	0,3964	0,3288	0,2968	0,1949	0,1716	0,1038	0,0478	0,0378	0,0818
Su-R2	0	0,9979	0,9899	1,0015	0,9615	0,8176	0,9296	0,8870	0,8734	1,0180	0,8130	0,8720	0,6497	0,6895	0,4767	0,1198	0,1627
	44	0,8658	0,8519	0,7969	0,7264	0,6617	0,7088	0,6537	0,6255	0,6020	0,4834	0,5168	0,3726	0,3212	0,2260	0,0795	0,1017
	100	0,8215	0,7901	0,7293	0,6842	0,5656	0,6361	0,5266	0,4947	0,4367	0,3604	0,2091	0,1923	0,1033	0,0704	0,0498	0,0841
	165	0,7449	0,7633	0,6456	0,6566	0,5391	0,4582	0,3940	0,3644	0,3317	0,2984	0,1877	0,1647	0,0702	0,0513	0,0400	0,0805

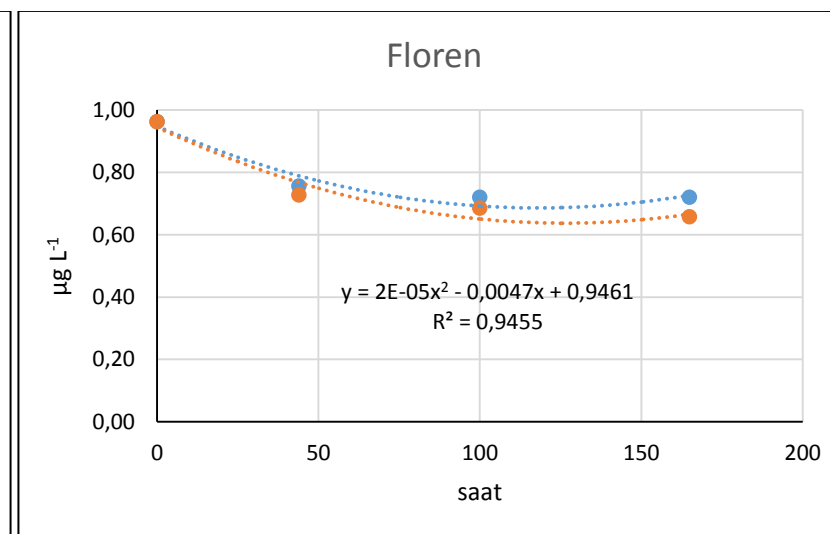
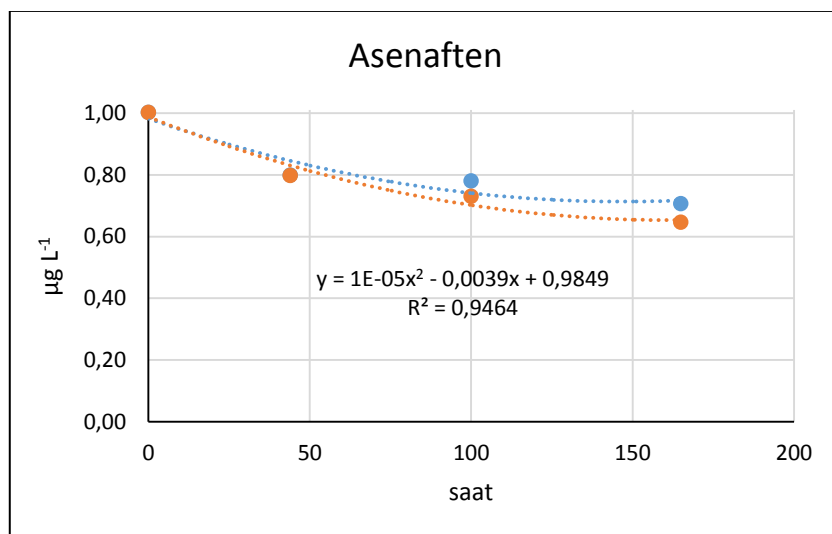
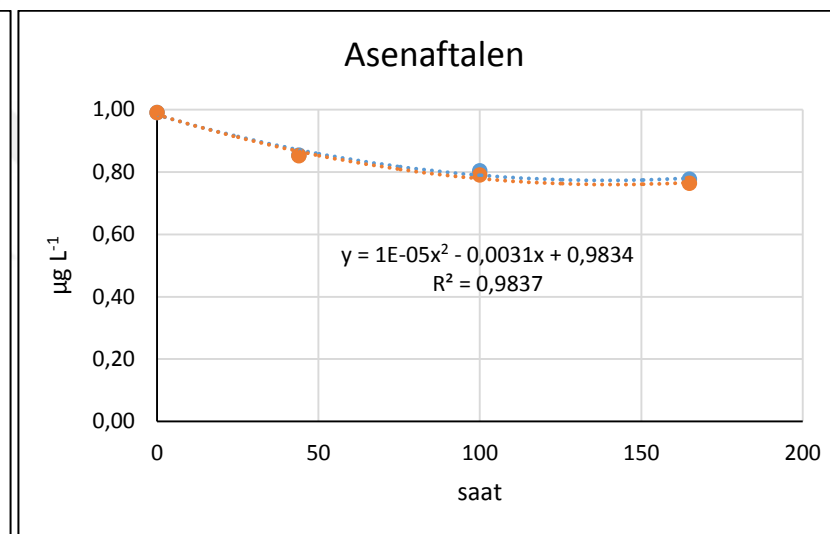
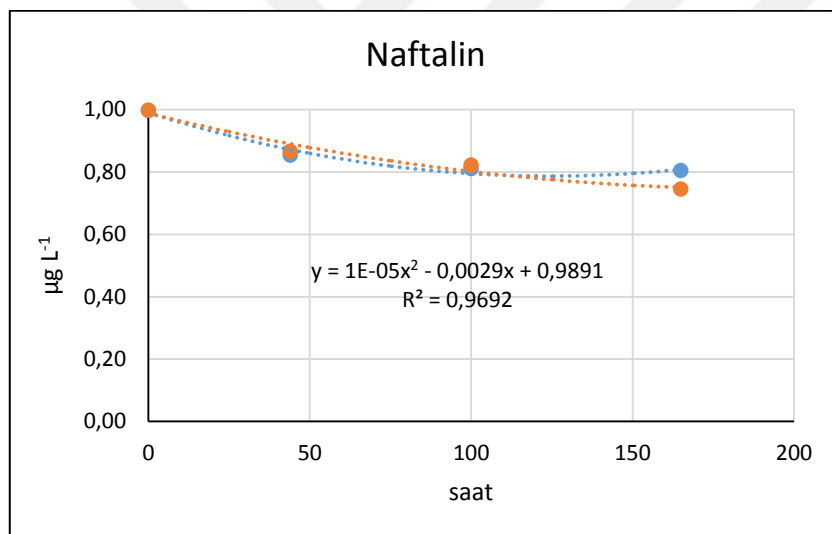


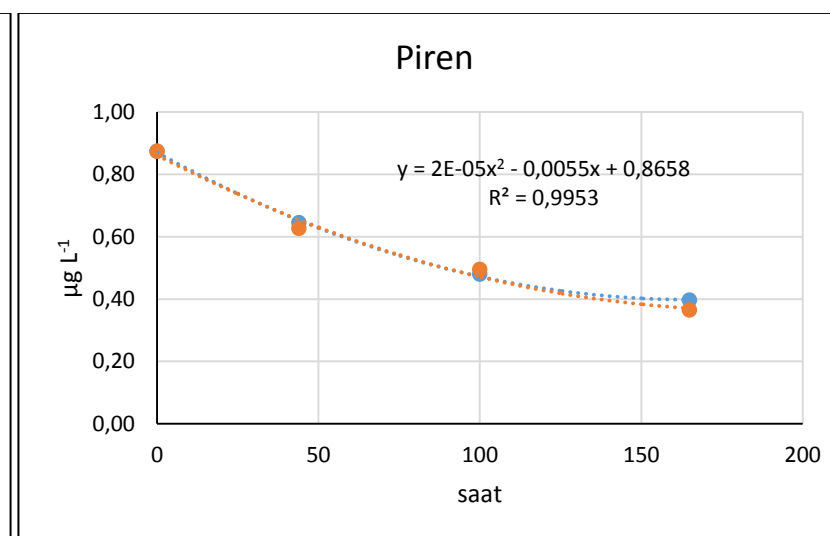
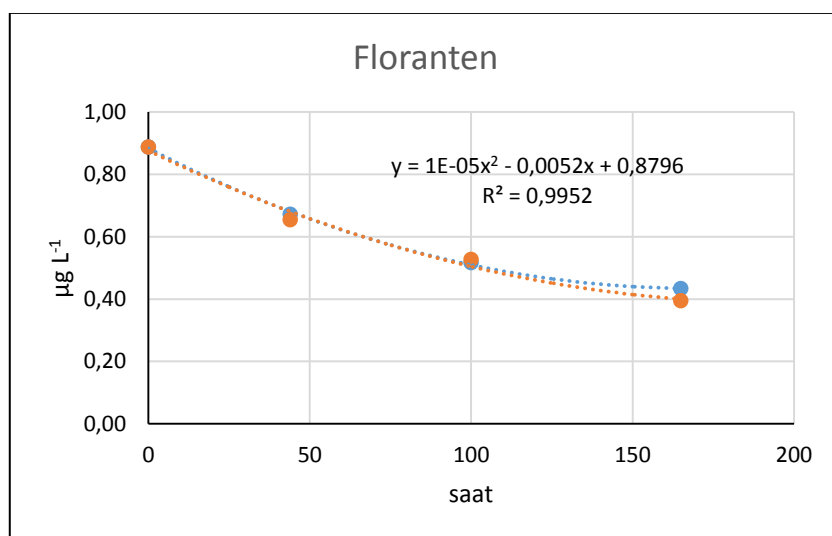
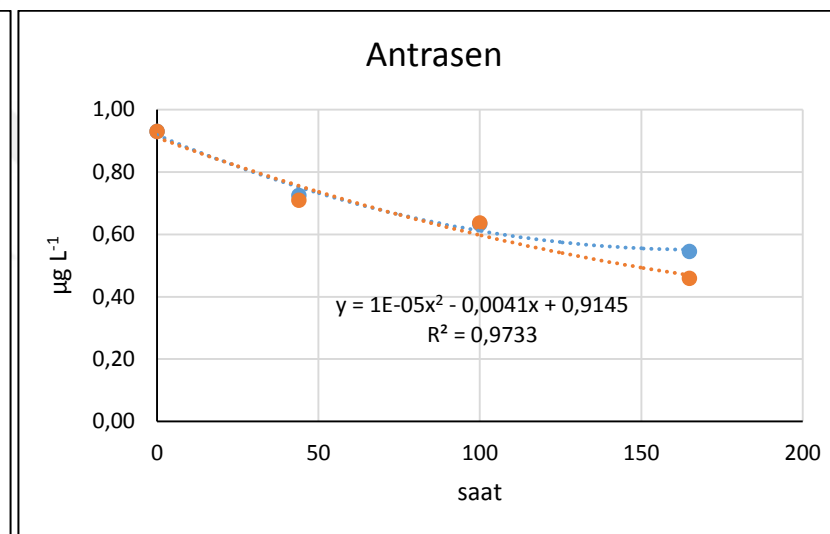
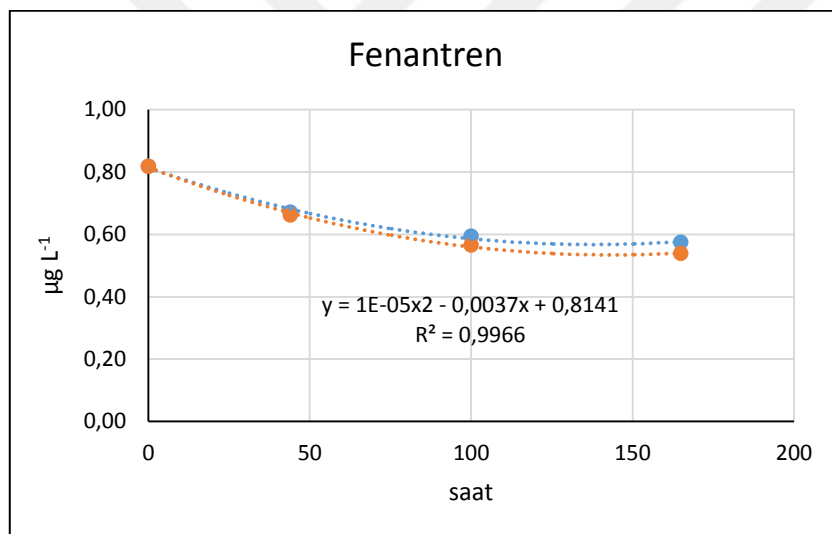


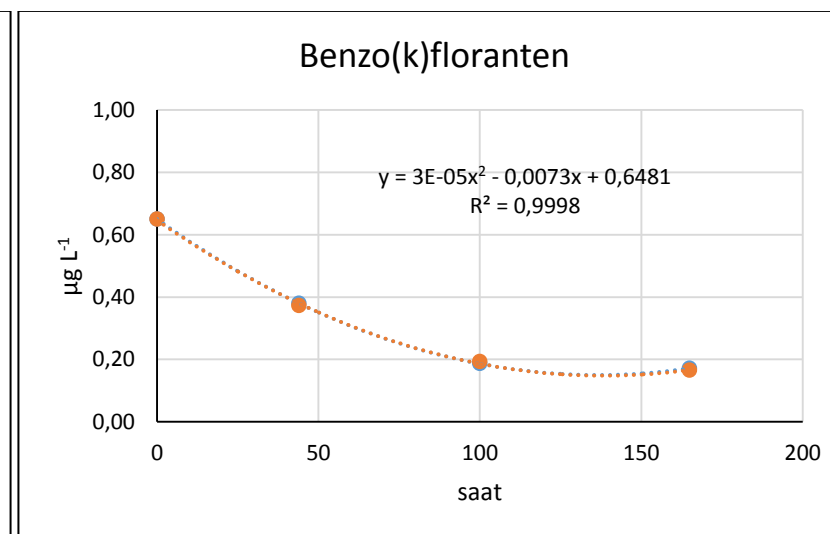
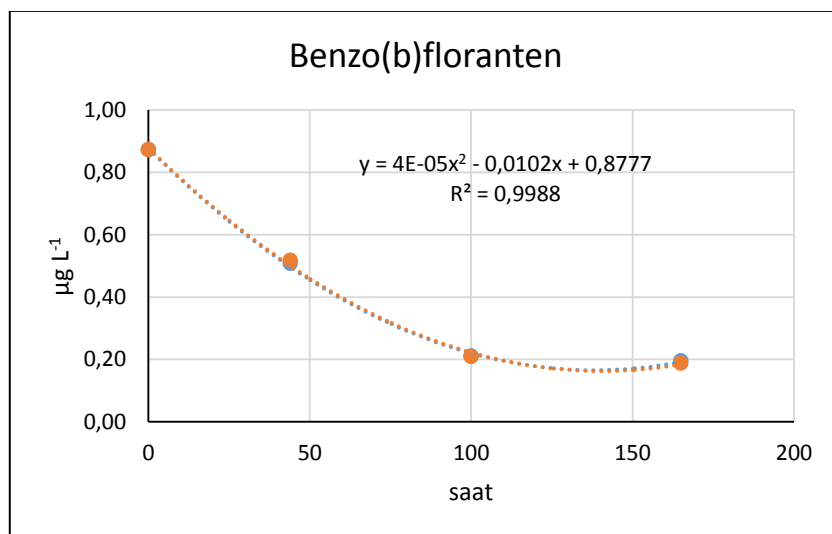
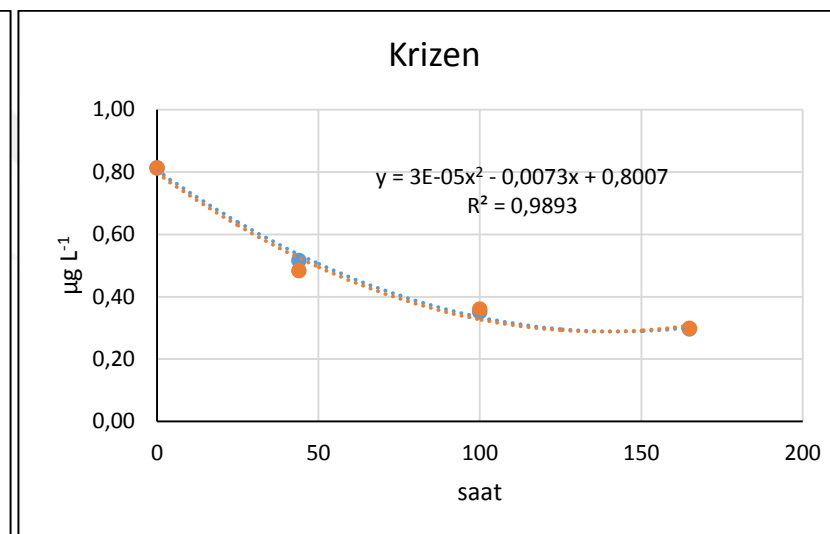
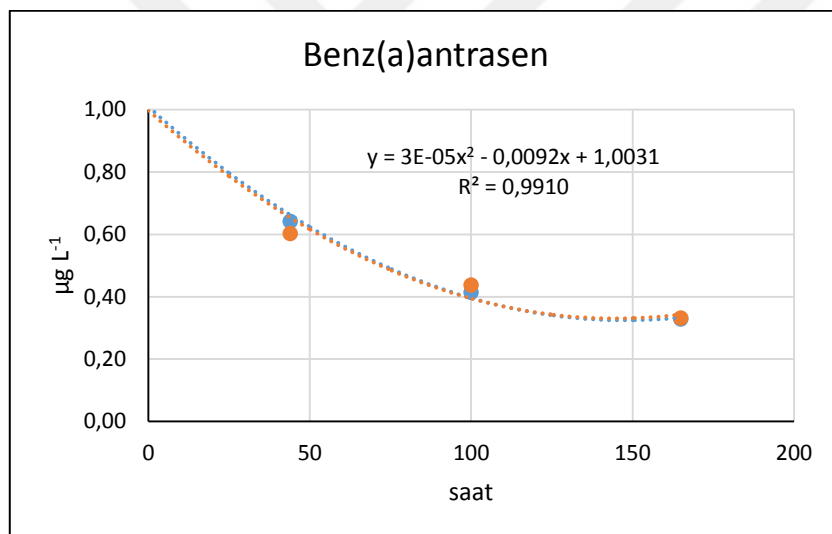


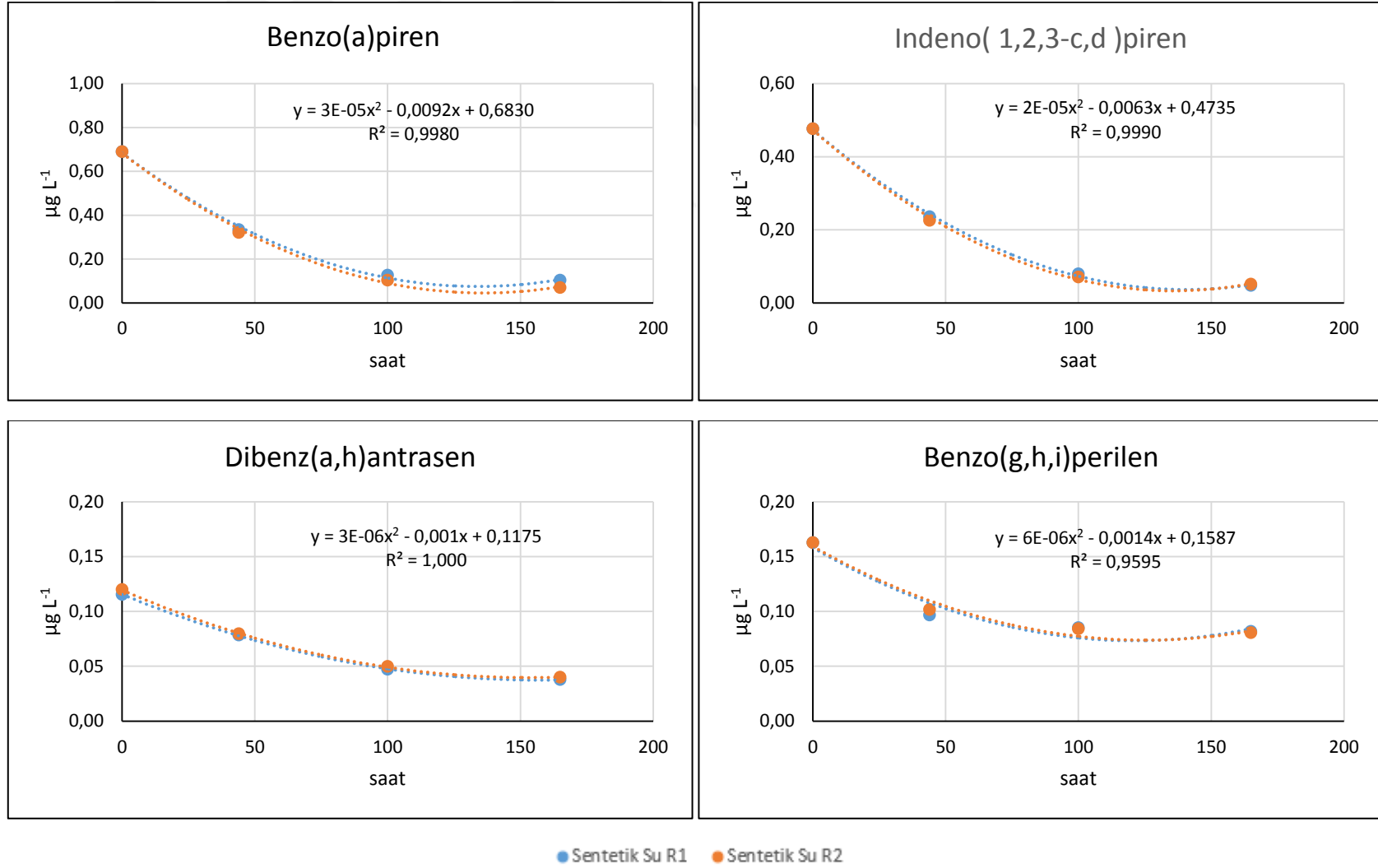


Şekil 41. Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında yerli pasif örnekleyicilerde biriken analit miktarlarının zamana bağlı değişimi.









Şekil 42. Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında sularda kalan analit konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi .

Elde edilen veriler ışığında yerli örnekleyicideki gibi polimer tabanlı pasif örnekleyicilerin organik bileşikler için polimer-su ayrışım katsayılarının hesaplanmasında 2017 yılında ICES tarafından yayınlanan rehber dökümandan faydalanılmıştır (Booij ve diğerleri, 2017). Organik bileşiklerin pasif örnekleyici tarafından alım oranlarının su sınır tabakası tarafından sınırlandırıldığı durumlarda, serbest çözünmüş halde bulunan organik bileşiklerin sudaki konsantrasyonlarının hesaplanmasında Denklem 3.1 kullanılır:

$$C_w = \frac{N}{mK_{sw} \left[1 - \exp\left(-\frac{R_s t}{mK_{sw}}\right) \right]} \quad (3.1)$$

Burada m pasif örnekleyicideki polimerin kütlesini (kg), K_{sw} pasif örnekleyici-su ayrışım katsayısını ($L \text{ kg}^{-1}$), R_s örneklemme hızını ($L \text{ gün}^{-1}$), t zamanı (gün), N örnekleyicide biriken analit kütlesini (ng) ve C_w sudaki çözünmüş analit konsantrasyonunu ($ng \text{ L}^{-1}$) ifade etmektedir. Uzun süreli örneklemelerde ($t > mK_{sw}/R_s$) denge rejimine ulaşıldığında, örneklemme durduğu için sudaki çözünmüş analit konsantrasyonu (C_w) sabit olup denklem örneklemme hızından bağımsız hale gelir ve bu durumda örnekleyici-su ayrışım katsayısına bağlı bir denklem kurulur (Denklem 3.2):

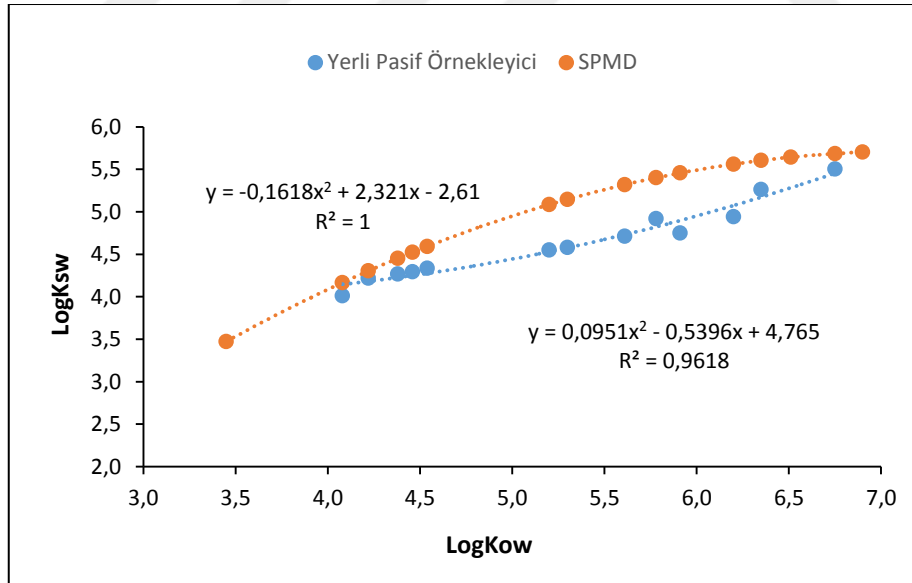
$$K_{sw} \approx \frac{N}{mC_w} \quad (3.2)$$

Adsorpsiyon kinetiği izleme çalışmaları sonunda denge konumuna ulaşmış analitler için Denklem 3.2 kullanılarak her bir analit için örnekleyici-su ayrışım katsayısı (K_{sw}) hesaplanmıştır (Tablo 13). Yerli pasif örnekleyici için K_{sw} değerlerinin bulunması ile sahada denge rejimine ulaşan örnekleyicide biriken analit miktarından sudaki tahmini zamana yayılı konsantrasyon değerlerinin hesaplanabilmesi amaçlanmaktadır.

Pasif örnekleyicilere özel olarak laboratuvarında kinetik izleme çalışmaları yapılmamış apolar özellikteki bileşikler için K_{sw} değerleri, $\log K_{ow}$ değerleri ile olan korelasyonlardan da tahmin edilebilmektedir (Booij ve diğerleri, 2017). Bu amaçla yerli pasif örnekleyicisi için her bir analite özel elde edilmiş $\log K_{sw}$ değerleri ile bu analitlerin $\log K_{ow}$ değerleri arasında korelasyon eğrisi çizdirilmiştir (Şekil 43).

Tablo 13. 16 adet PAH bileşiğinin yerli pasif örnekleyici için hesaplanmış örnekleyici-su ayrışım katsayısı (K_{sw}) değerleri.

PAH Bileşikler	K_{sw}	$\log K_{sw}$	$\log K_{ow}$
Naftalin (Np)	18215	4,26	3,5
Asenaftalen (Anp)	10273	4,01	4,1
Asenaften (Ane)	16470	4,22	4,2
Floren (Flr)	18450	4,27	4,4
Fenantren (Phe)	19553	4,29	4,5
Antrasen (An)	21670	4,34	4,5
Floranten (Flu)	35339	4,55	5,2
Piren (Py)	37879	4,58	5,3
Benzo[a]antrasen (BaA)	56145	4,75	5,9
Krisen (Chr)	51487	4,71	5,6
Benzo[b]floranten (BbF)	82773	4,92	5,8
Benzo[k]floranten (BkF)	87099	4,94	6,2
Benzo[a]piren (BaP)	182426	5,26	6,4
İndeno[1,2,3-cd]piren (IcdP)	319183	5,50	6,8
Dibenz[a,h]antrasen (DahA)	46166	4,66	6,5
Benzo[g,h,i]perilen (BghiPy)	33768	4,53	6,9



Şekil 43. Yerli pasif örnekleyici ve SPMD için örnekleyici-su ayrışım katsayıları ve oktanol-su ayrışım katsayıları arasındaki korelasyonları gösteren grafik.

Yerli örnekleyici laboratuvar çalışmalarında her bir analit için hesaplanan K_{sw} değerlerinin K_{ow} ile ilişkilerini incelemek adına birtakım istatistik analizleri yapılmıştır. 16 adet K_{sw} değeri ve 16 adet K_{ow} arasında normallik testi ve Pearson korelasyon testi uygulanmıştır. Verilerin çarpıklık ve basıklık katsayıları mutlak değerlerinin 1,5'tan küçük olması; Shapiro-Wilk testi sonucunda K_{ow} anlamlılık düzeyinin 0,466 ve K_{sw} anlamlılık düzeyinin 0,547 olup 0,05 değerinden büyük olması; normal Q-Q testinde çizgiden uzaklaşma görülmemesi ve arındırılmış Q-Q testinde ise verilerin rastgele dağılım göstermesi tüm verilerin normal dağılım gösterdiğini ifade etmektedir. Ayrıca Pearson korelasyon testi sonucunda 0,807 katsayısı ile yüksek korelasyon elde edildiği görülmüştür (EK 2).

Bu yüksek korelasyon ilişkisine rağmen uç noktalarda anlamsız K_{sw} - K_{ow} ilişkilerine rastlanmıştır. Yerli örnekleyicilerde adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında yapılan 16 adet PAH bileşiğinden en uçucu olan naftalin ile en ağır ve hidrofobik olan dibenz[a,h]antrasen ve benzo[g,h,i]perilen için elde edilen K_{sw} değerlerinin K_{ow} değerleri ile korelasyonu düşük olması sebebiyle bu üç bileşik eğri denklemi dışında tutulmuştur. Bu amaçla normallik testi ve Pearson korelasyon testleri 13 adet PAH bileşiği için yeniden uygulanmıştır. Verilerin çarpıklık ve basıklık katsayıları mutlak değerlerinin 1,5'tan küçük olması; Shapiro-Wilk testi sonucunda K_{ow} anlamlılık düzeyinin 0,406 ve K_{sw} anlamlılık düzeyinin 0,794 olup 0,05 değerinden büyük olması; normal Q-Q testinde çizgiden uzaklaşma görülmemesi ve arındırılmış Q-Q testinde ise verilerin rastgele dağılım göstermesi tüm verilerin normal dağılım gösterdiğini ifade etmektedir. Tekrar yapılan Pearson korelasyon testi sonucunda 0,977 katsayısı ile güçlü bir korelasyon elde edildiği görülmüştür (EK 3).

K_{sw} - K_{ow} ilişkilerini açıklamak için elde edilen ikinci derece polinomsal eğrilerde SPMD için R^2 değeri 16 adet PAH bileşiği için 1 iken, yerli pasif örnekleyici için R^2 değeri 13 adet PAH bileşiği (Naftalin, dibenz[a,h]antrasen ve benzo[g,h,i]perilen hariç) için 0,9618 bulunmuştur. Benzer çalışmalar literatürde LDPE, PDMS ve POM pasif örnekleyicileri için de gerçekleştirilmiştir (DiFilippo ve Eganhouse, 2010; Endo ve diğerleri, 2011; Sacks ve Lohmann, 2012). Elde edilen bu denklem vasıtası ile $\log K_{ow}$ değeri 4,1 ila 6,8 arasında olan bileşikler için yerli pasif örnekleyici özelinde deneysel çalışma yapmaya gerek kalmadan $\log K_{sw}$ değerleri hesaplanabilmektedir.

Tablo 14. Bazı pasif örnekleyici türleri için $\log K_{ow}$ - $\log K_{sw}$ korelasyonları (Alvarez, 2010; DiFilippo ve Eganhouse, 2010; Endo ve diğerleri, 2011; Sacks ve Lohmann, 2012).

Örnekleyici Türü	Denklem ($\log K_{ow}$ - $\log K_{sw}$)	R^2
SPMD	$\log K_{sw} = -0,1618 (\log K_{ow})^2 + 2,321 \log K_{ow} - 2,61$	1,00
Yerli Pasif Örnekleyici	$\log K_{sw} = 0,0951 (\log K_{ow})^2 - 0,5396 \log K_{ow} + 4,765$	0,96
POM	$\log K_{sw} = 1,01 \log K_{ow} - 0,60$	0,94
LDPE	$\log K_{sw} = 1,08 \log K_{ow} - 0,67$	0,93
PDMS	$\log K_{sw} = 0,86 \log K_{ow} - 0,13$	0,78

Kısa süreli örneklemelerde ($t > mK_{sw}/R_s$) ise örneklemme kinetik rejimde olduğundan, sudaki çözünmüş analit konsantrasyonu (C_w), K_{sw} 'den bağımsız olarak örneklemme hızının (R_s) doğruluğuna bağlıdır. Kinetik rejimin gerçekleştiği bu durumda örneklemme hızlarını hesaplayabilmek için öncelikle eşdeğer su hacmi (V_{ek}) hesaplanmalıdır (Ahrens ve diğerleri, 2016) (Denklem 3.3):

$$V_{ek} = \frac{N}{C_w} \quad (3.3)$$

Bu denklemde N , t zamanında örnekleyicide biriken analit miktarı (ng) ve C_w , t zamanında suda kalan analit konsantrasyonudur (ng L⁻¹). Elde edilen V_{ek} değerlerinin zamana göre çizilen eğrilerinin eğimi, kinetik rejimdeki analitlerin örneklemme hızlarını (R_s ; L gün⁻¹) vermektedir (Ahrens ve diğerleri, 2016).

Bunlara ek olarak laboratuvar çalışmalarının sonucunda PRB kullanmaksızın pasif örneklemme sisteminin örneklemme esnasında hangi rejimde (doğrusal, eğrisel veya denge) bulunduğunu tahmin edip hesaplamalarda hangi modelin kullanılacağına karar verebilmek adına örnekleyici adsorban kütlesi (m_{pasif}), K_{sw} ve R_s değerlerinden faydalanılarak teorik yarı-zamanlar ($t_{1/2}$) hesaplanmıştır (Alvarez, 2010) (Denklem 3.4):

$$t_{1/2} = \frac{-\ln 0,5 K_{sw} m_{pasif}}{R_s} \quad (3.4)$$

Yerli pasif örnekleyici için hesaplanan teorik yarı-zamanlar dikkate alındığında;

- Örnekleme zamanı teorik yarı-zamandan az ise ($t < t_{1/2}$) örnekleyicinin doğrusal rejimde,
- Örnekleme zamanı teorik yarı-zaman ve bunun iki katı arasında ise ($t_{1/2} < t < 2t_{1/2}$) eğrisel rejimde,
- Örnekleme zamanı teorik yarı-zamanın iki katından fazla ise ($t > 2t_{1/2}$) denge rejiminde olduğu tespit edilebilmektedir.

Tablo 15. Yerli pasif örnekleyiciye özel her bir PAH bileşiği için hesaplanan örnekleme hızları ve teorik yarı-zamanlar.

PAH Bileşikleri	Rs (L gün ⁻¹)	t _{1/2} (gün)
Naftalin (Np)	0,2163	5,84
Asenaftalen (Anp)	0,1859	3,83
Asenaften (Ane)	0,2437	4,68
Floren (Flr)	0,3418	3,74
Fenantren (Phe)	0,3213	4,22
Antrasen (An)	0,3549	4,23
Floranten (Flu)	0,5272	4,65
Piren (Py)	0,5948	4,41
Benzo[a]antrasen (BaA)	1,0752	3,62
Krisen (Chr)	1,0073	3,54
Benzo[b]floranten (BbF)	1,5129	3,79
Benzo[k]floranten (BkF)	1,7384	3,47
Benzo[a]piren (BaP)	3,477	3,64
İndeno[1,2,3-cd]piren (IcdP)	5,7979	3,82
Dibenz[a,h]antrasen (DahA)	0,8492	3,77
Benzo[g,h,i]perilen (BghiPy)	0,7343	3,19

3.4. Saha Çalışmaları Sonuçları

Saha çalışmaları sonucunda SPMD, silikon kauçuk pasif örnekleyici ve yerli pasif örnekleyicilerin biriktirmiş oldukları analit miktarları Tablo 16’da verilmiştir.

Örnekleme noktaları açısından bakıldığında kirlilik açısından Solventaş istasyonundan Safiport ve 1 Mart Vapur İskelesi’ne doğru bir azalma olduğu görülmüştür. Bu durum belirtilen istasyonlardaki baskıların (dereeler, gemi trafiği gibi) farklı yoğunluklarda olmasından kaynaklanmaktadır.

Tabloya ilk bakıldığında en dikkat çeken sonuçlardan birisi örnekleyicilerin biriktirmiş oldukları analit miktarlarının birbirlerinden farklı olmalarıdır. En fazla analit toplama

kapasitesi SPMD türü örnekleyicide görülürken bunu sırasıyla silikon kauçuk ve yerli C18-Silika örnekleyici takip etmiştir. Toplama kapasitelerindeki bu farkın en büyük sebebi pasif örnekleyici türlerindeki alıcı faz yüzey alanlarının birbirlerinden farklı olmasıdır. Bu örnekleyicilerin sahip oldukları yüzey alanları en yüksekten en düşüğe doğru sırasıyla SPMD, silikon kauçuk ve yerli C18-Silika pasif örnekleyicisi olacak şekilde ilerlemektedir. Beklenildiği üzere yüzey alanı ile analit toplama kapasitesinin doğru orantılı olarak değiştiği görülmektedir.

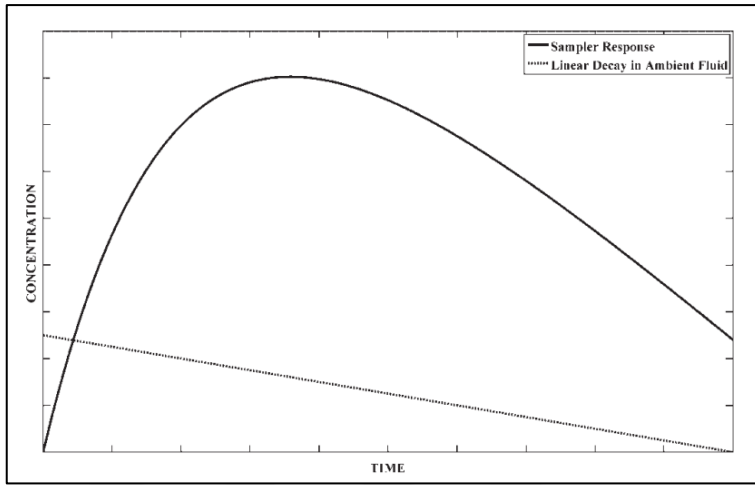


Tablo 16. Pasif örnekleyicilerde biriken PAH bileşikleri miktarları (ng pasif örnekleyici⁻¹).

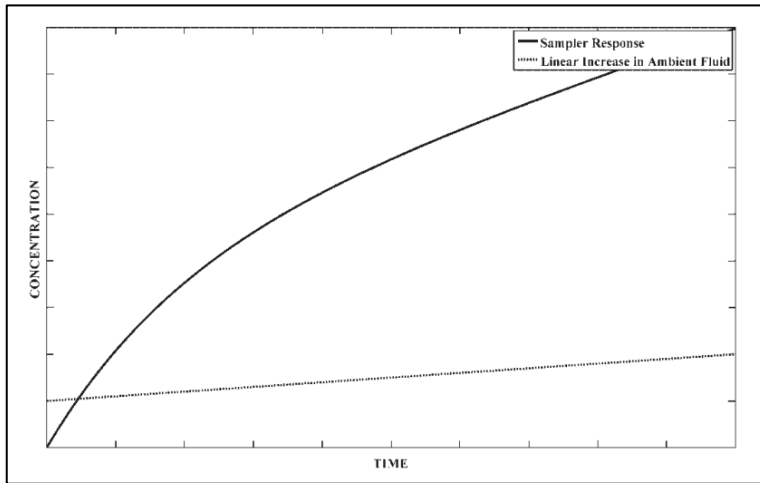
*ng pasif örnekleyici ⁻¹																		
Pasif Örnekleyici	İstasyon	Gün	Np	Anp	Ane	Flr	Phe	An	Flu	Py	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	IcdP	DahA	BghiPy
Yerli C18-Silika	Safiport	7	80,80	1,333	4,100	5,277	17,02	1,646	7,455	6,086	1,362	1,842	1,285	0,567	0,238	0,569	0,164	0,335
	Safiport	14	70,32	1,709	2,495	7,999	22,46	1,826	7,628	9,380	1,512	4,026	1,480	0,401	0,390	0,227	0,192	0,391
	Safiport	24	64,21	1,654	2,344	9,397	24,47	1,989	7,812	10,80	3,823	2,008	1,560	0,530	0,277	0,257	0,178	0,372
	1 Mart Vapur İskelesi	7	75,79	1,520	3,681	4,096	15,56	1,371	6,462	4,511	2,155	1,063	1,012	0,364	0,177	0,289	0,160	0,304
	1 Mart Vapur İskelesi	14	22,06	1,960	2,339	6,520	30,45	1,810	5,901	7,537	1,336	1,324	1,724	0,551	0,638	0,360	0,150	0,432
	1 Mart Vapur İskelesi	21	61,69	1,617	1,774	5,939	23,68	2,062	6,814	6,037	1,243	1,601	0,661	0,209	0,199	0,246	0,130	0,264
	Solventaş	7	79,57	1,703	6,499	9,303	16,87	2,385	11,31	7,525	1,683	1,370	1,203	0,304	0,262	0,209	0,125	0,245
	Solventaş	14	74,10	1,717	6,953	10,11	19,87	2,662	8,176	8,673	1,750	1,598	1,133	0,471	0,345	0,182	0,203	0,241
	Solventaş	21	67,41	2,305	6,088	17,62	34,46	3,309	10,85	14,14	2,735	3,500	2,002	0,655	0,492	0,264	0,185	0,286
SPMD	Safiport	7	115,6	8,164	6,115	48,17	96,12	6,833	25,03	51,51	5,340	17,44	6,129	1,561	1,714	0,703	0,335	1,182
	Safiport	14	54,71	7,988	6,664	85,56	130,9	11,93	29,50	94,15	10,03	32,03	12,33	3,132	6,673	1,358	0,656	2,346
	Safiport	24	66,63	10,62	7,204	111,9	170,3	11,89	35,62	120,8	12,77	39,20	15,31	3,889	3,813	1,601	0,783	3,032
Silikon Kauçuk	Safiport	7	63,72	1,628	2,480	17,86	25,63	2,421	7,560	29,28	1,576	6,178	2,576	0,635	0,749	0,488	0,229	0,973
	Safiport	14	61,64	1,701	1,514	20,67	43,51	2,575	9,134	20,41	2,132	6,418	2,498	0,684	0,707	0,345	0,227	0,575
	Safiport	24	58,21	2,331	1,516	21,12	33,86	1,811	9,112	21,09	2,718	8,018	3,583	0,875	0,856	0,570	0,237	0,814
	1 Mart Vapur İskelesi	7	42,59	1,475	1,171	5,931	12,23	0,758	4,464	6,182	0,675	1,421	1,192	0,340	0,286	0,324	0,169	0,310
	1 Mart Vapur İskelesi	14	45,77	1,730	1,273	10,86	14,93	1,145	5,140	9,489	0,813	2,418	1,633	0,448	0,367	0,322	0,176	0,457
	1 Mart Vapur İskelesi	21	71,78	3,291	1,793	13,27	24,85	1,697	8,729	14,73	1,429	4,811	2,362	0,687	0,583	0,410	0,233	0,580
	Solventaş	7	73,27	3,895	18,39	43,37	58,72	5,807	18,24	36,32	4,680	6,619	4,333	1,313	0,970	0,475	0,231	0,532
	Solventaş	14	71,41	3,846	15,11	57,38	64,15	7,126	18,32	43,75	6,623	10,24	6,254	1,950	1,372	0,744	0,309	0,815
	Solventaş	21	74,98	3,799	15,45	82,63	75,47	8,077	18,81	59,80	9,395	24,45	8,587	2,637	2,032	0,952	0,525	1,045

* Sonuçlar üretilen C18-Silika malzemesinin ve temin edilen SPMD ile silikon kauçuk örnekleyicilerin replikatlı çalışmaya yeterli gelmemesinden ötürü her bir örnekleyiciden bir noktada birer adet olacak şekilde gerçekleştirilmiş örnekleme ve analiz çalışmalarından elde edilmiştir.

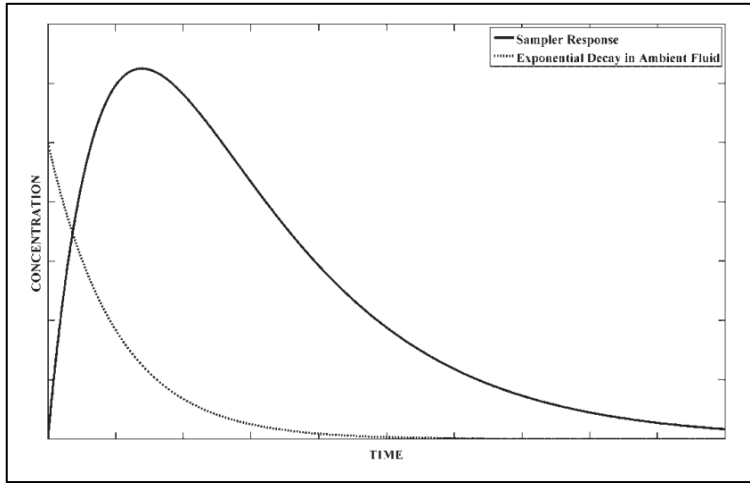
Bazı analitlerin pasif örnekleyicilerde gün geçtikçe azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum denge rejimine ulaşmış örnekleyicilerde görülebilmektedir. Pasif örnekleyici sistem dengeye ulaştıktan sonra sürekli olarak zamanla değişen ortam konsantrasyonuna yanıt vermeye çalışır. Bu durumda değişen zaman içerisinde pasif örnekleyicideki analit konsantrasyonu sürekli artan rejimden farklı olarak azalma eğilimi de gösterebilmektedir. Ortam konsantrasyonlarındaki farklı değişimlere göre pasif örnekleyici davranışlarını gösteren grafikler Şekil 44-Şekil 47’de yer almaktadır (Hawker, 2010).



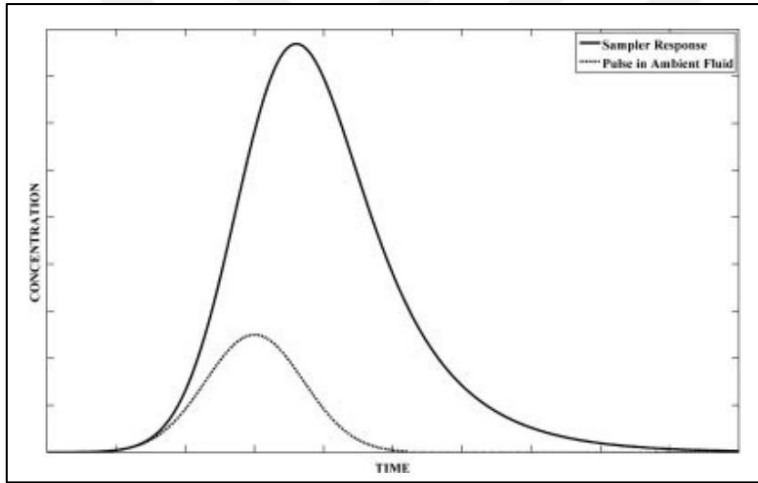
Şekil 44. Konsantrasyonu zamanla doğrusal olarak azalan ortamdaki analite pasif örnekleyicinin tepkisi (Hawker (2010)’dan alınmıştır).



Şekil 45. Konsantrasyonu zamanla doğrusal olarak artan ortamdaki analite pasif örnekleyicinin tepkisi (Hawker (2010)’dan alınmıştır).



Şekil 46. Konsantrasyonu zamanla üstel olarak azalan ortamdaki analite pasif örnekleyicinin tepkisi (Hawker (2010)'dan alınmıştır).



Şekil 47. Konsantrasyonu zamanla artıp azalan ortamdaki analite pasif örnekleyicinin tepkisi (Hawker (2010)'dan alınmıştır).

Saha çalışmalarında yerli C18-Silika pasif örnekleyicisinde yukarıda belirtilen analit konsantrasyonlarındaki değişim (azalma/artma) durumlarının SPMD ve silikon kauçuk örnekleyici türlerine nazaran daha sık olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum yerli C18-Silika pasif örnekleyicinin diğer örnekleyicilere göre daha kısa sürede denge konumuna gelmesinden kaynaklanmaktadır. SPMD'lerin örnekleme periyodu literatürde yaklaşık bir ay olarak tanımlanırken, yerli örnekleyici için bu periyodun yaklaşık bir hafta (ortalama 8 gün) olduğu Bölüm 3.3 Adsorpsiyon Kinetiği İzleme Çalışması Sonuçları kısmında belirtilmektedir.

Saha çalışmalarında bazı pasif örnekleyicilerden elde edilen sonuçlardan sudaki çözünmüş zamana yayılı ortalama analit konsantrasyonlarına ulaşmak mümkün olabilmektedir. Bunun için öncelikle pasif örnekleyicinin hangi rejimde olduğunu bilmek ve bu rejime uygun modeli uygulamak gereklidir. Pasif örnekleyiciler doğrusal ve eğrisel olmak üzere iki farklı kinetik rejim ile denge rejiminde bulunabilirler. Yerli örnekleyici için örnekleyicinin öncelikle teorik yarı-zamanlara göre karşılaştırması yapıp hangi rejimde olduğu tespit edilmiş ve sonrasında uygun model kullanılarak (Denklem 3.5, 3.6 ve 3.7) sudaki ortalama kirletici konsantrasyonları hesaplanmıştır (Tablo 17).

Doğrusal rejim modeli (Denklem 3.5)

$$C_w = \frac{N}{R_s t} \quad (3.5)$$

Eğrisel rejim modeli (Denklem 3.6)

$$C_w = \frac{N}{mK_{sw} \left[1 - \exp\left(-\frac{R_s t}{mK_{sw}}\right) \right]} \quad (3.6)$$

Denge rejimi modeli (Denklem 3.7)

$$C_w = \frac{N}{mK_{sw}} \quad (3.7)$$

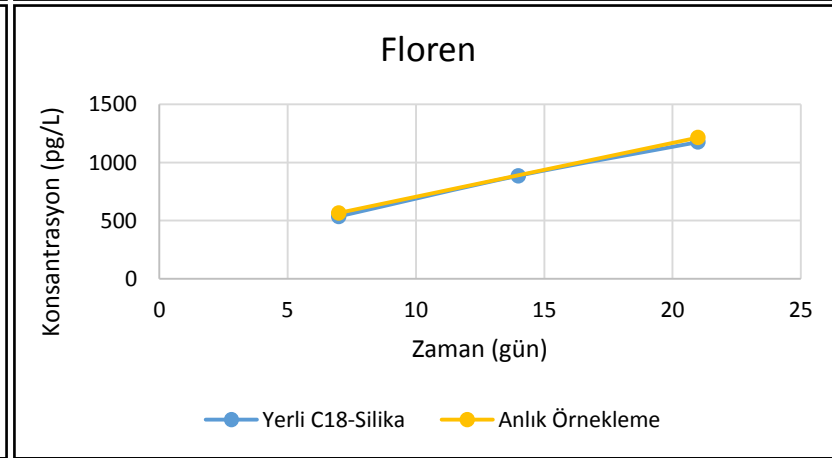
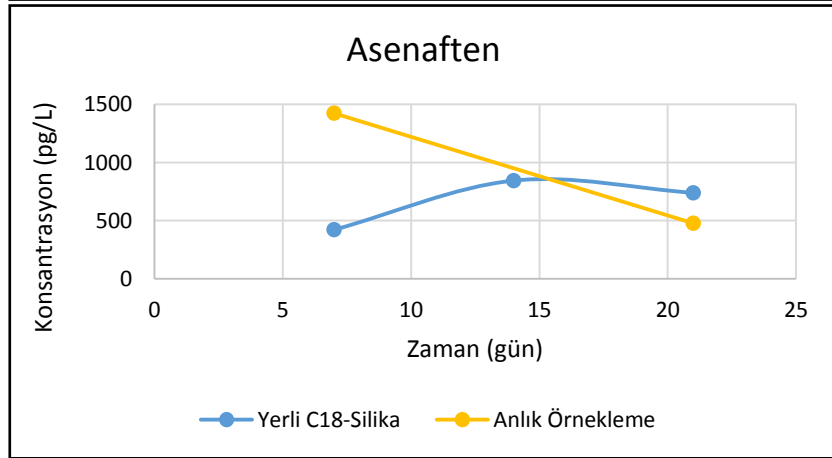
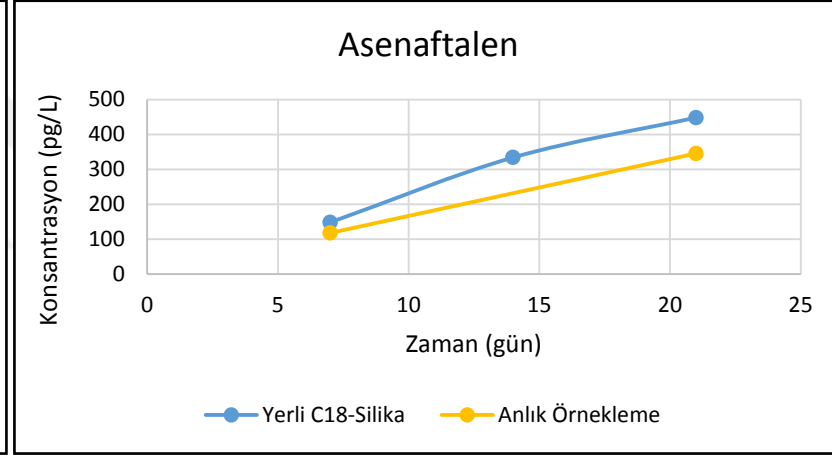
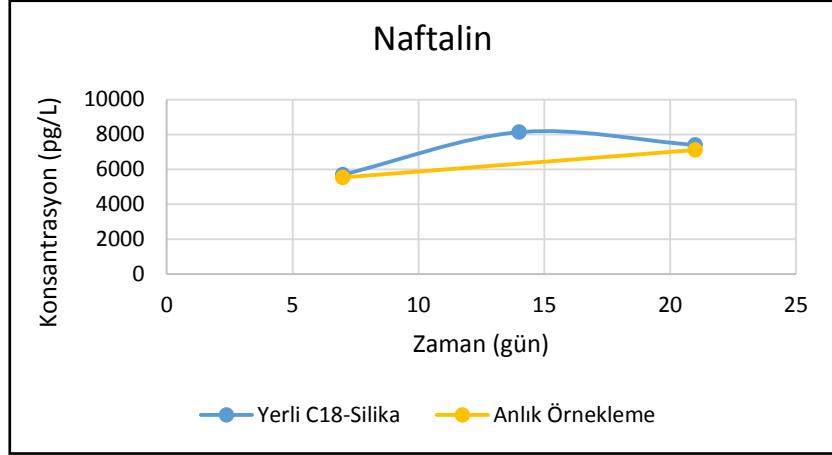
SPMD için Amerika Birleşik Devletleri Jeoloji Araştırmaları Kurumu (United States Geological Survey) resmi web sayfasından erişilebilir olan “SPMD Water Concentration Estimator v5.2” adlı araç kullanılarak sudaki tahmini kirletici konsantrasyonları hesaplanmıştır (Alvarez, 2021).

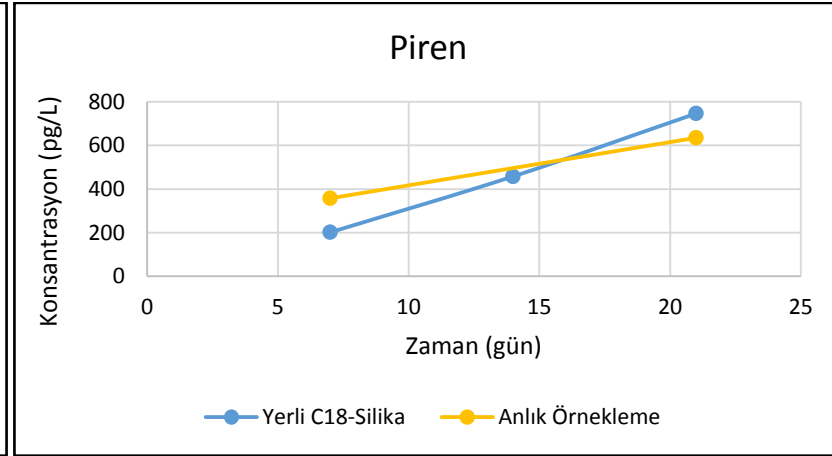
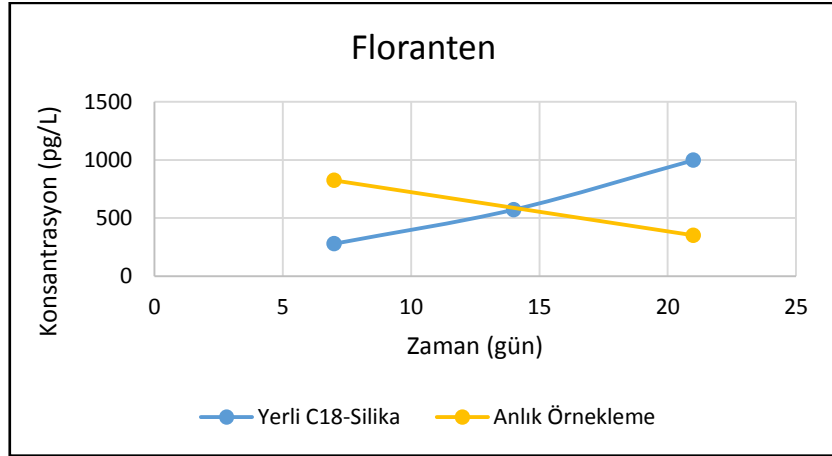
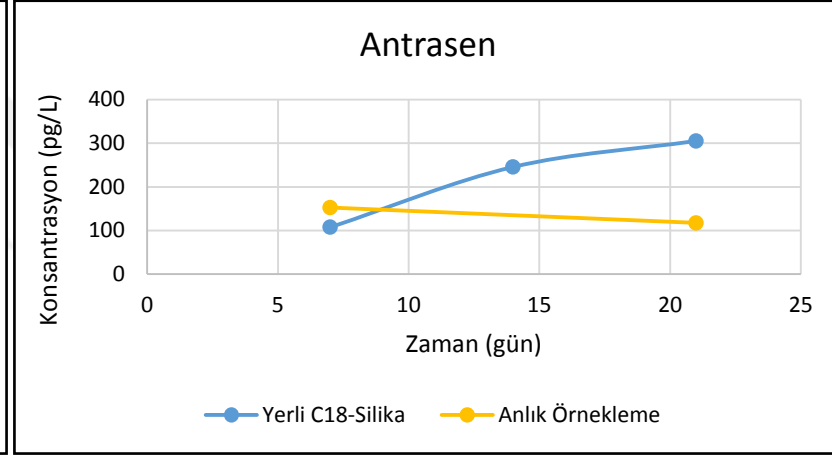
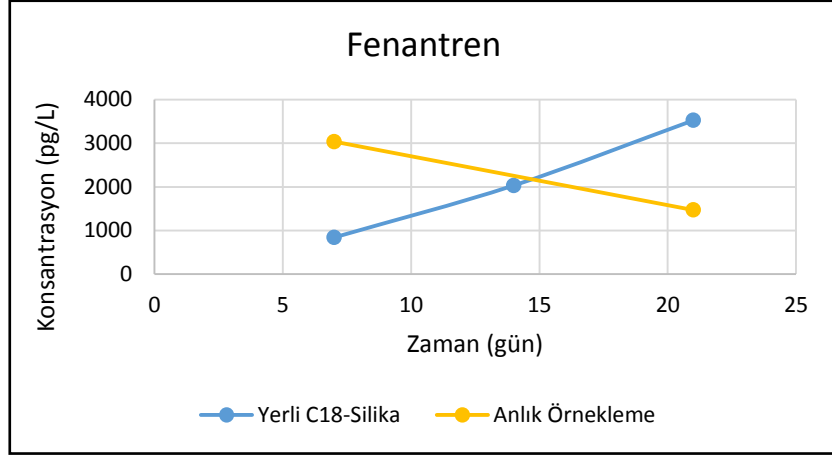
Saha sonuçlarından elde edilen sudaki çözünmüş kirletici konsantrasyonu değerleri grafiksel olarak karşılaştırıldığında iki farklı pasif örnekleyici türünün farklı örnekleme periyotlarında sergiledikleri performans, anlık su örnekleri sonuçlarıyla mukayese edilerek ortaya konmuştur.

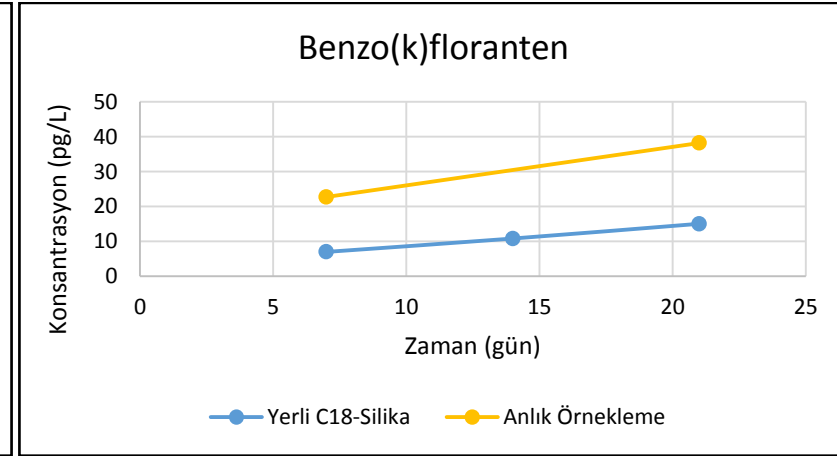
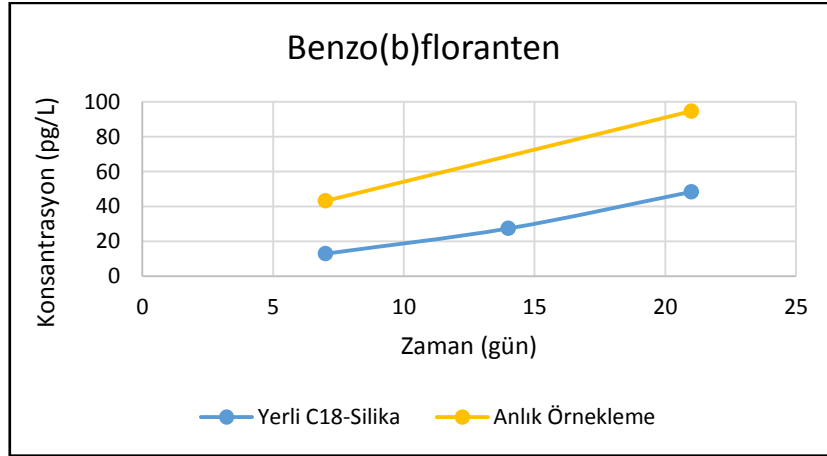
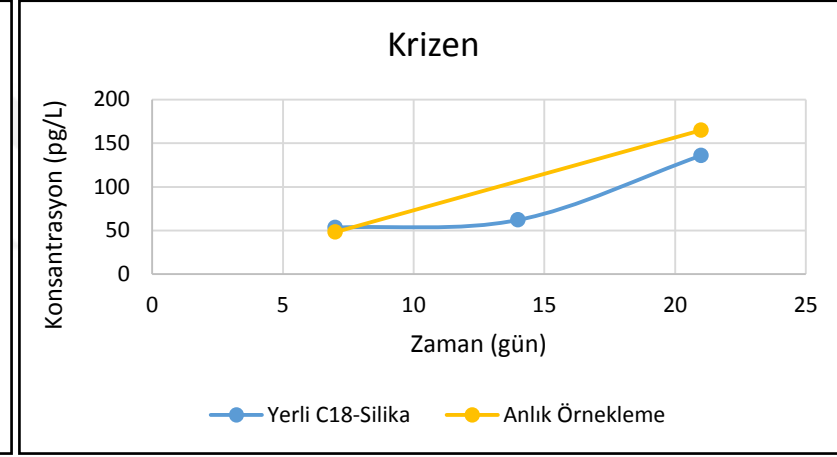
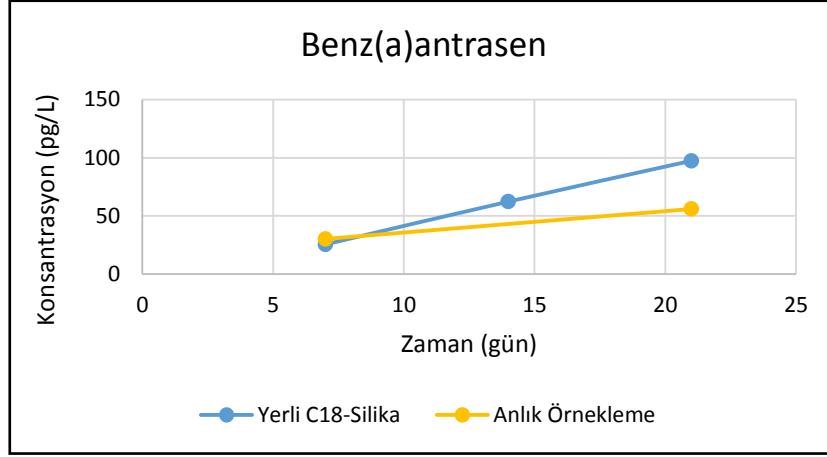
Tablo 17. Yerli örnekleyici ve SPMD için hesaplanan tahmini sudaki çözünmüş kirletici konsantrasyonları ile anlık su numunelerinin kirletici konsantrasyonları (pg L⁻¹)

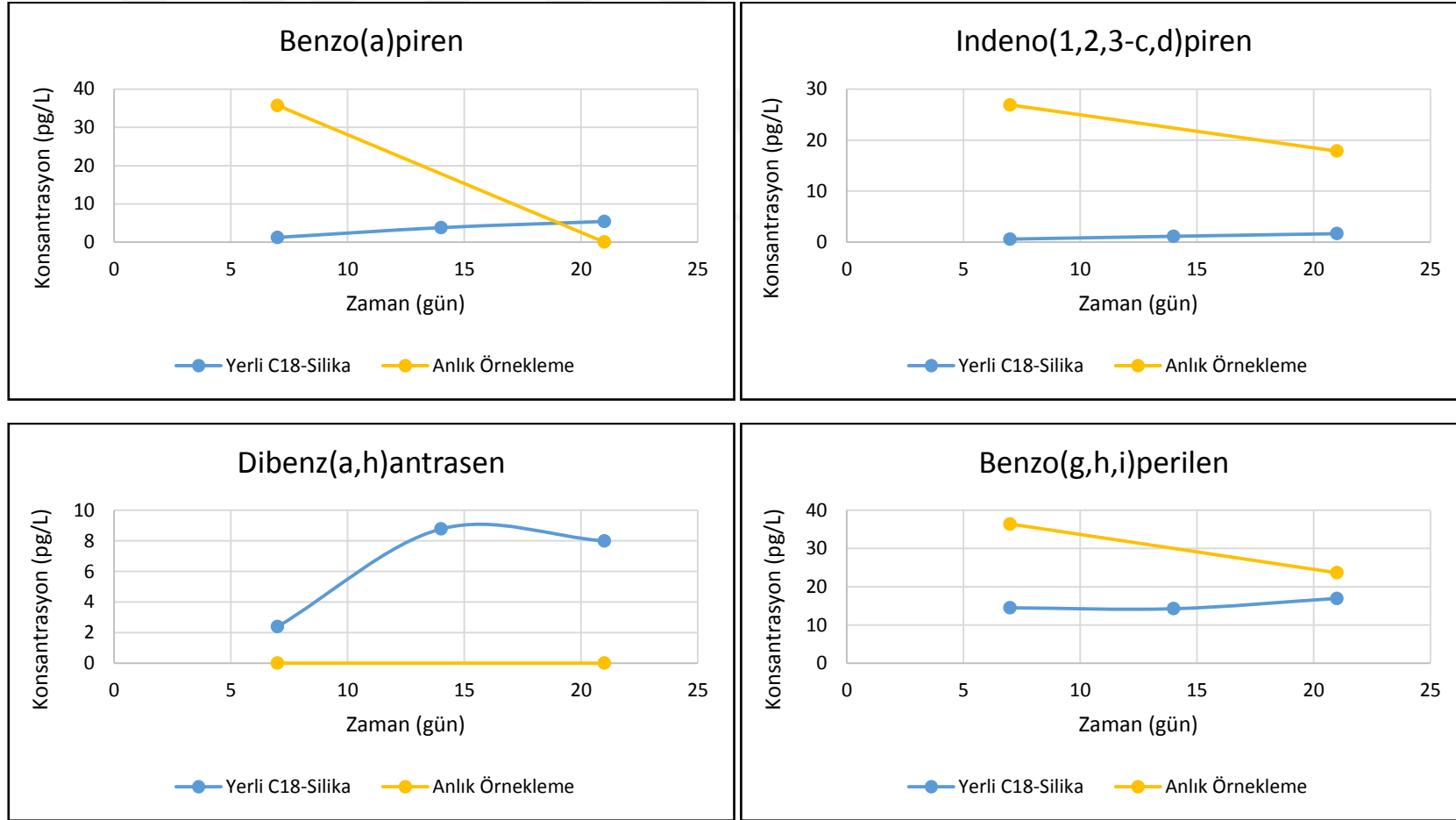
			pg L ⁻¹ deniz suyu															
Örnekleme Türü	Örnekleme noktası	Örnekleme Süresi (gün)	Np	Anp	Ane	Flr	Phe	An	Flu	Py	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	IcdP	DahA	BghiPy
Yerli C18-Silika*	Solventaş	7	5704	148,1	421,8	536,5	839,9	107,4	279,3	201,3	25,49	53,22	12,87	6,969	1,224	0,582	2,385	14,48
		14	8136	334,3	844,3	886,3	2032	245,7	572,3	457,9	62,32	62,07	27,37	10,80	3,782	1,137	8,773	14,24
		21	7402	448,6	739,2	1176	3525	305,4	997,1	746,5	97,43	135,9	48,36	15,03	5,394	1,654	7,993	16,94
	Safiport	7	5792	116,0	266,1	353,7	847,3	74,14	158,4	162,8	20,63	71,55	13,75	13,01	1,114	1,586	3,120	19,81
		14	7721	332,7	302,9	826,8	2297	168,5	452,7	495,3	53,86	156,4	35,76	9,196	4,270	1,422	8,318	23,16
		24	7050	322,0	284,6	846,8	2503	183,6	531,8	570,3	136,2	77,98	37,68	12,16	3,037	1,607	7,711	22,00
	1 Mart Vapur İskelesi	7	5433	132,2	238,9	306,6	774,6	61,75	123,0	120,7	32,64	41,29	10,83	8,347	0,829	0,806	3,053	17,98
		14	2422	381,5	284,0	639,6	3115	167,0	369,0	397,9	47,57	51,41	41,64	12,65	6,995	2,253	6,498	25,56
		21	6773	314,8	215,4	738,6	2422	190,3	336,1	318,7	44,28	62,17	15,96	4,788	2,182	1,538	5,610	15,64
SPMD*	Safiport	7	8465	180,2	113,3	393,2	1408	94,10	510,1	540,9	60,77	185,9	67,42	19,69	23,10	11,73	4,882	21,62
		14	3777	137,5	92,51	333,6	1356	114,3	580,3	628,8	70,77	213,7	84,38	24,34	55,29	13,87	5,875	26,25
		24	4564	169,4	90,91	358,8	1557	99,73	633,4	670,5	73,76	215,4	85,97	24,66	25,74	13,30	5,707	27,56
Anlık Deniz Suyu Numunesi	Solventaş	7	5540	117,9	1423	824,0	3038	152,5	566,7	357,4	30,22	48,09	43,16	22,72	35,74	26,91	<LOD	36,40
		21	7115	345,8	476,7	351,7	1468	117,4	1215	634,9	55,91	165,0	94,66	38,18	<LOD	17,84	<LOD	23,64
	Safiport	0	13364	209,6	851,5	1518	4430	296,2	1448	764,8	75,75	145,6	152,5	37,36	49,67	67,03	24,03	93,26
		7	4536	264,4	646,7	415,2	806,1	70,45	327,7	268,4	120,9	303,1	447,1	110,2	162,3	187,75	40,27	246,1
		14	6695	459,8	253,5	439,1	1220	83,10	986,9	559,5	69,30	162,9	97,00	29,20	<LOD	18,90	<LOD	19,20
		24	6170	195,7	1125	1314	3953	332,7	4726	2236	294,5	263,5	204,8	51,50	<LOD	29,40	<LOD	26,00
	1 Mart Vapur İskelesi	0	5002	160,5	560,7	1169	4737	267,5	752,7	478,0	38,55	69,62	56,72	49,92	30,61	47,02	8,244	68,02
		7	8850	202,9	176,7	1098	4295	242,1	618,8	436,2	42,94	77,62	207,2	47,30	38,25	121,0	8,968	248,1
		21	31651	548,6	92,75	397,0	1370	112,5	829,1	572,7	108,5	281,1	154,6	50,66	45,49	40,66	<LOD	61,54

* Pasif örnekleyiciler için verilen analiz sonuçları zamana yayılı ortalama konsantrasyon değerleri olup, belirtilen gün süresince ortalama konsantrasyon değerini ifade etmektedir. Yerli pasif örnekleyici için kırmızı renkli sonuçlar, örnekleyicinin o analit için henüz eğrisel (curvilinear) rejimde olması sebebi ile sonuçların eğrisel modele göre hesaplanmış olduğunu göstermektedir.

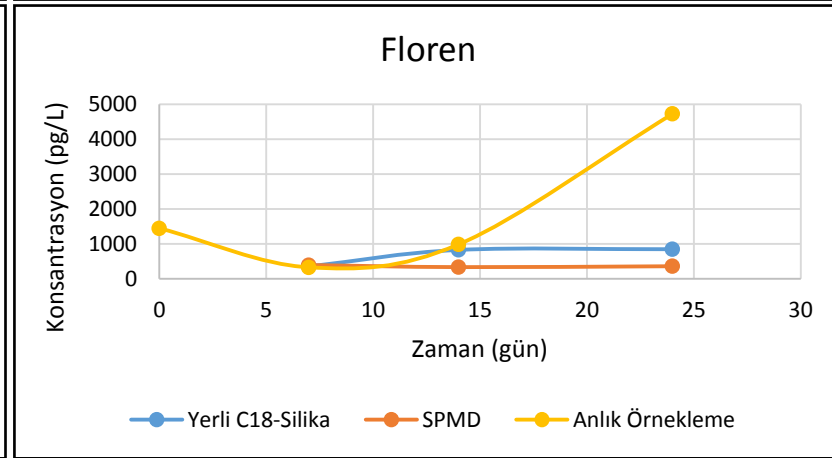
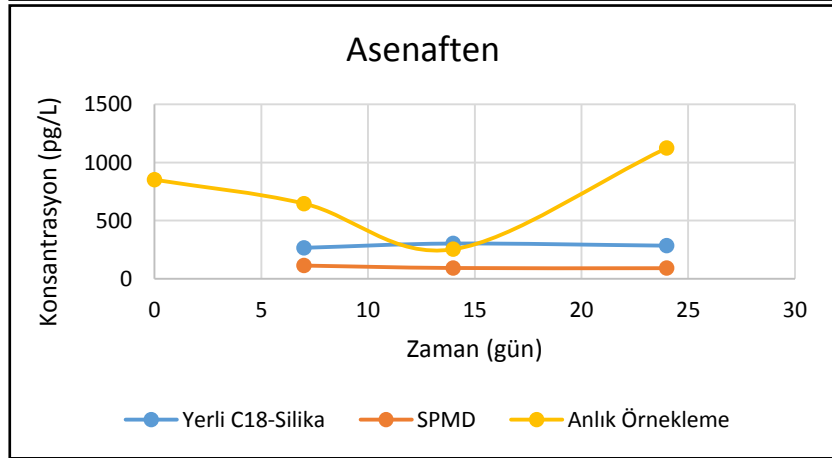
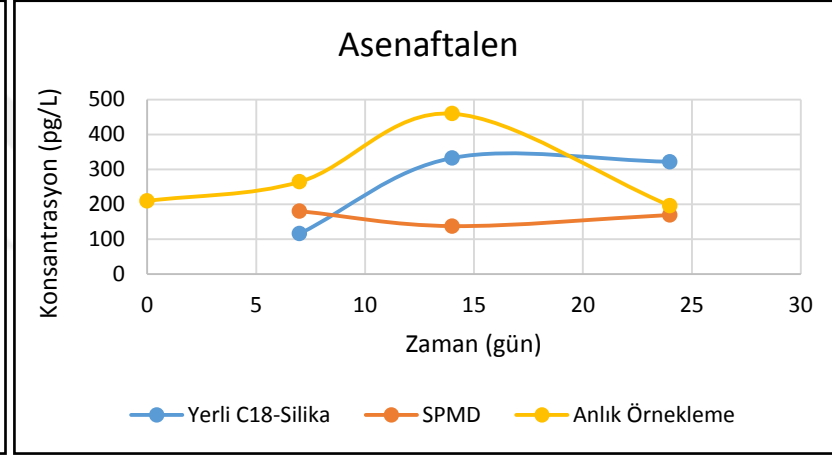
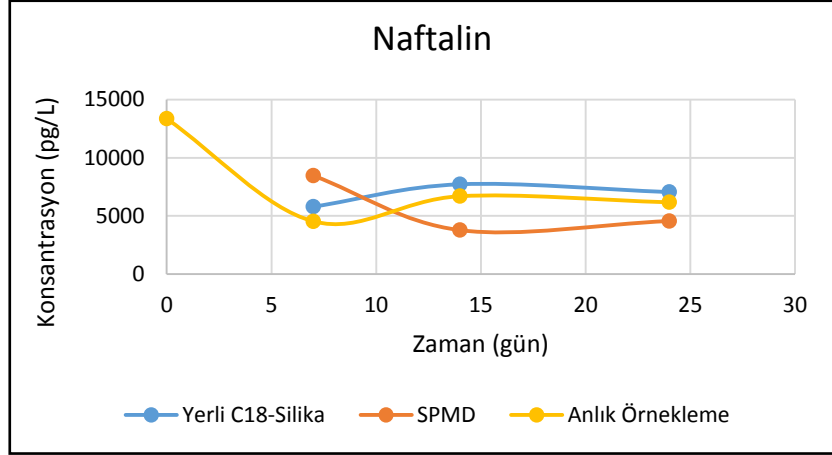


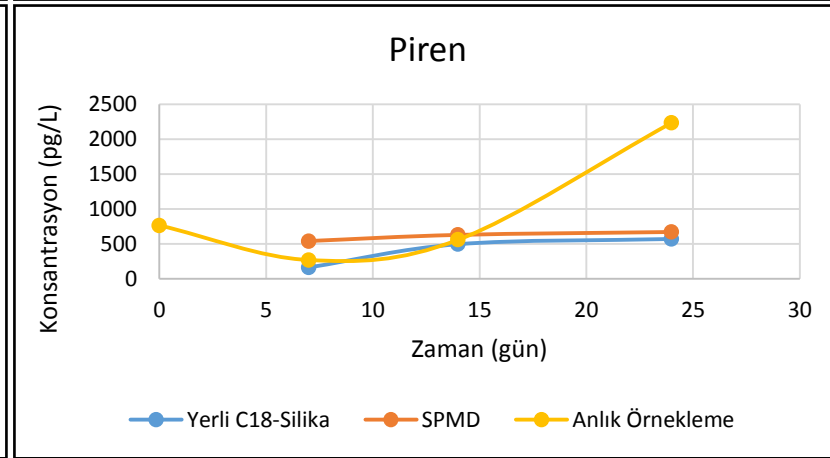
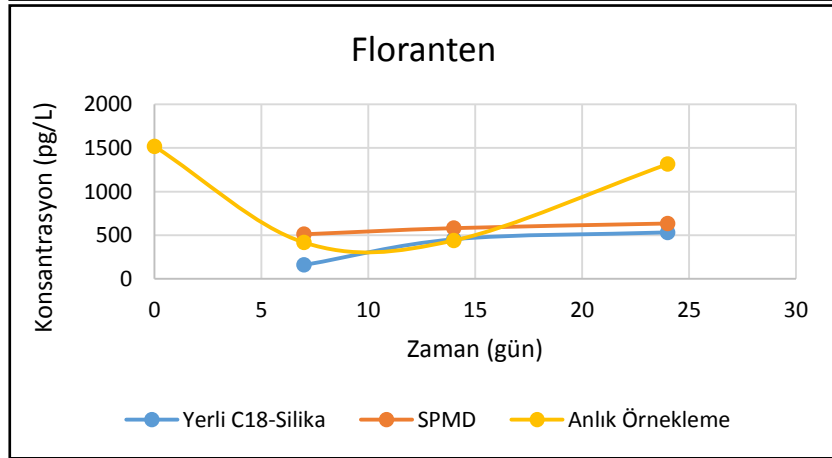
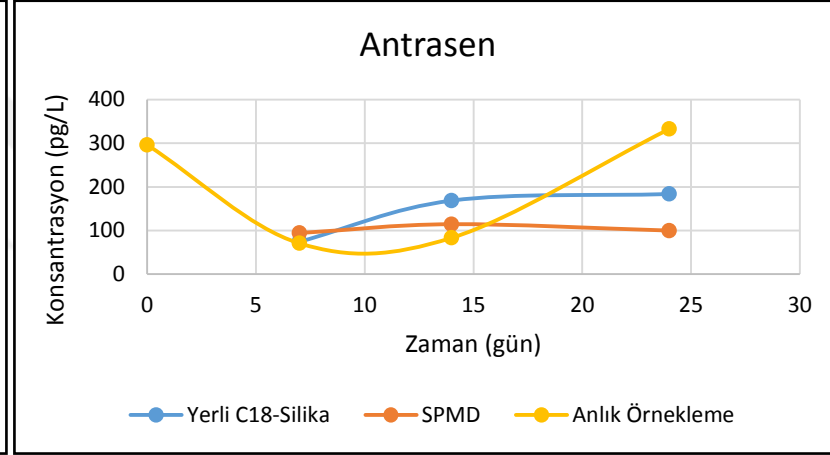
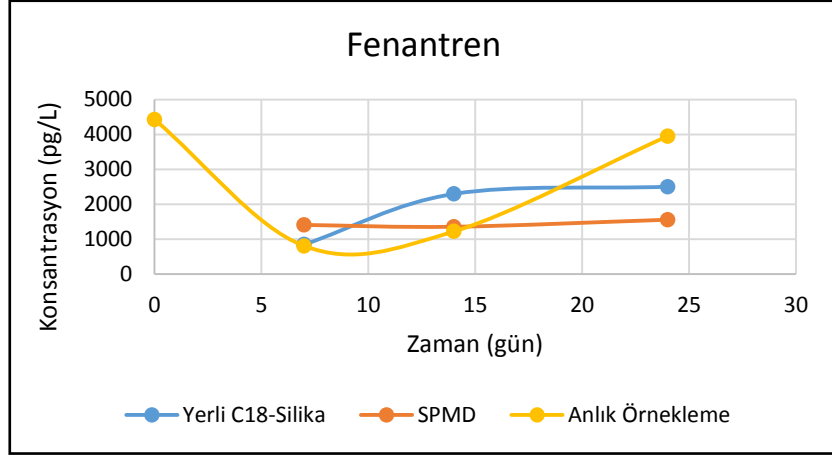


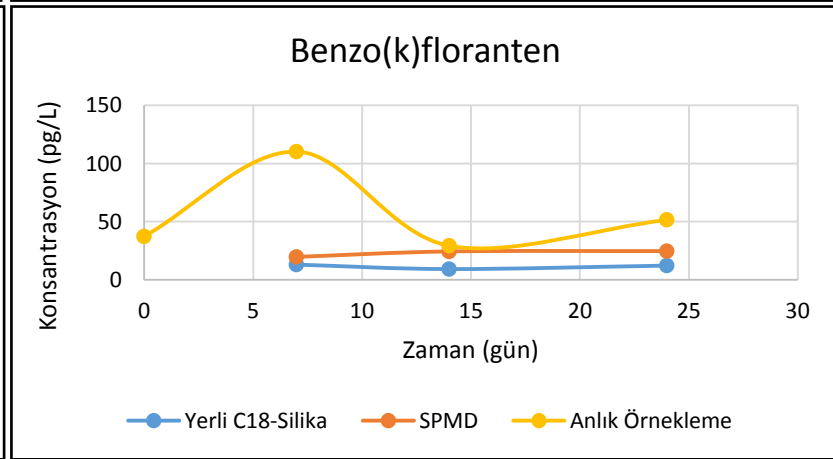
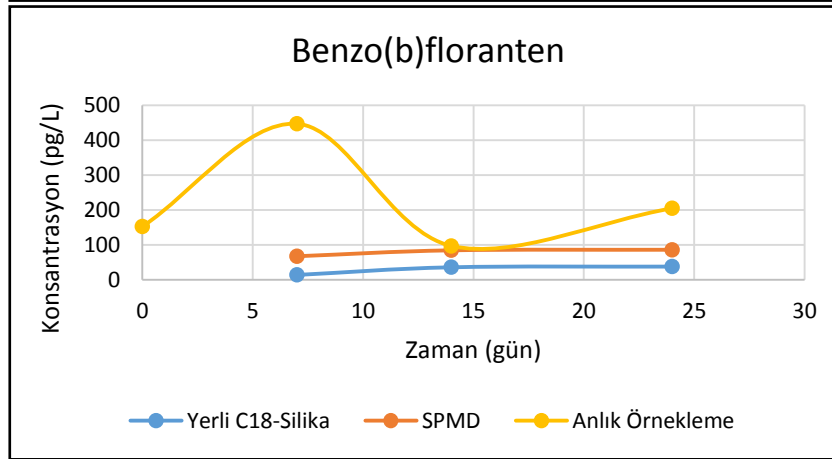
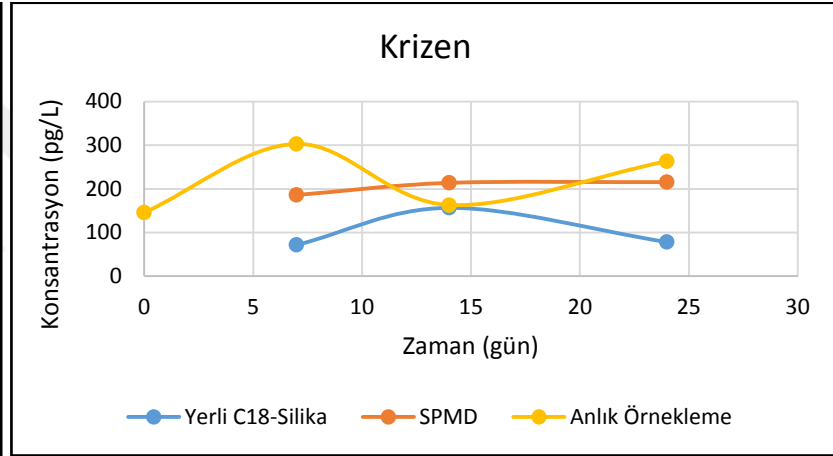
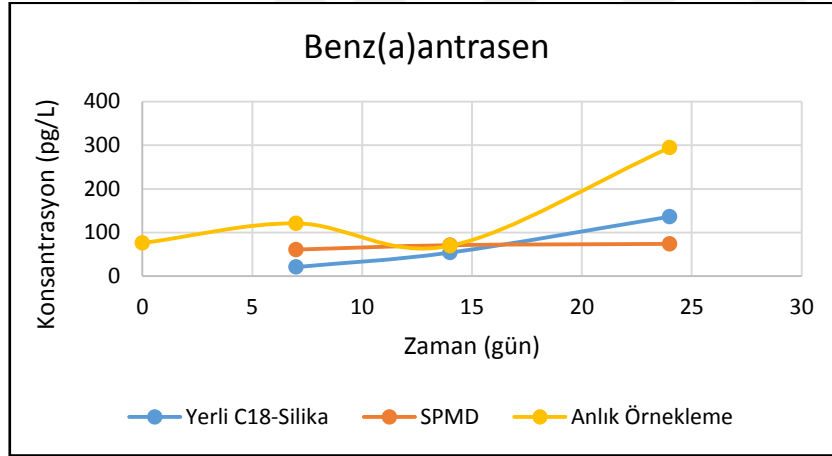


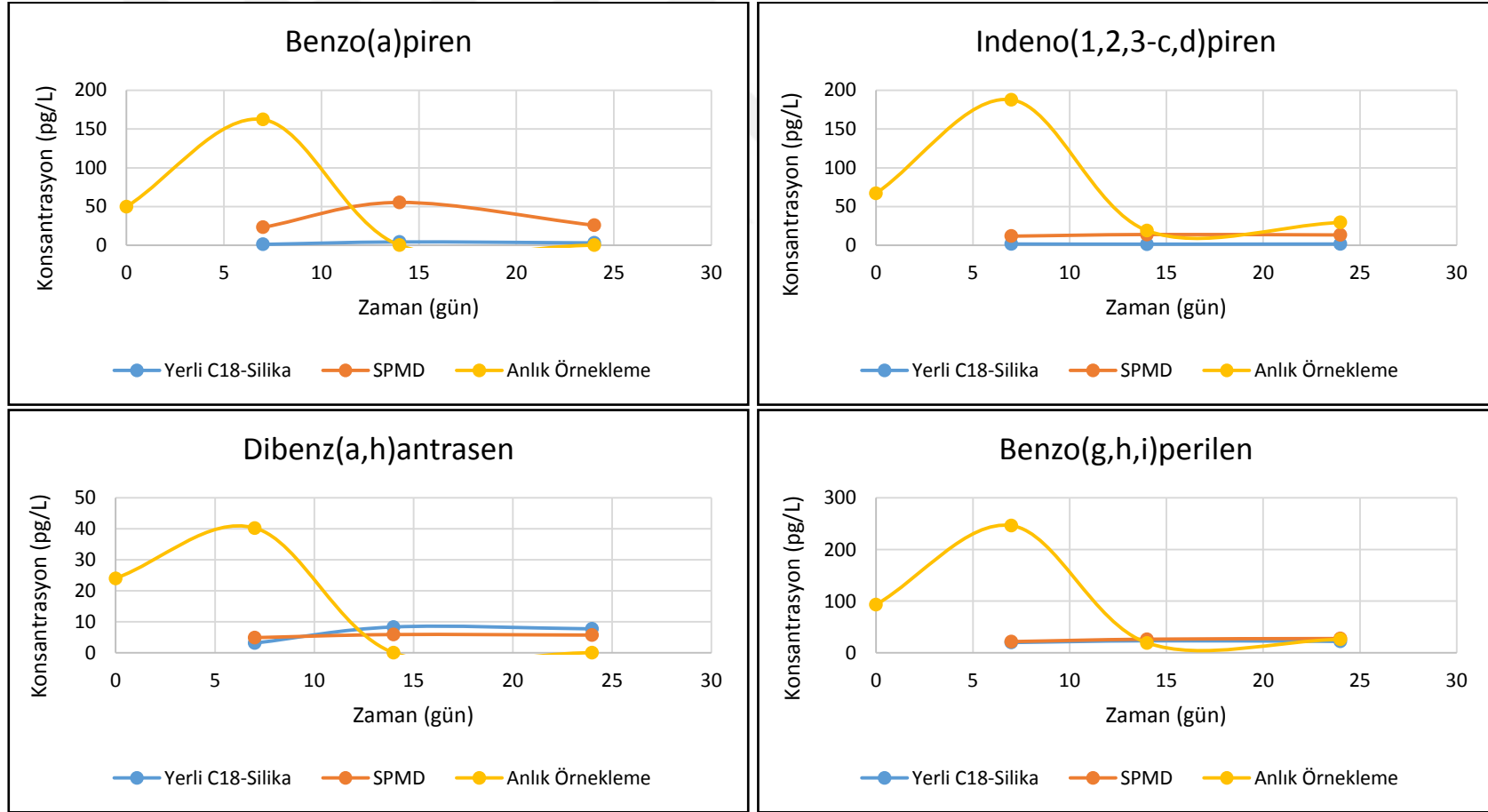


Şekil 48. Solventaş istasyonundaki deniz suyunda iki farklı örnekleme yöntemi ile ölçülen çözünmüş kirletici konsantrasyonlarının karşılaştırılması

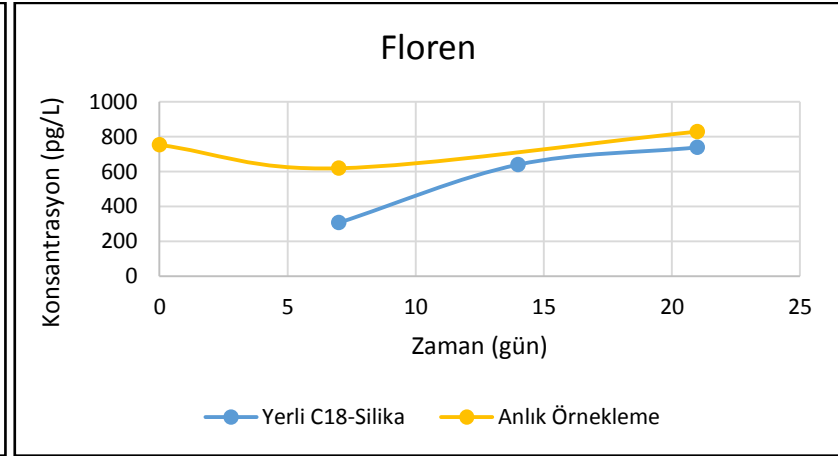
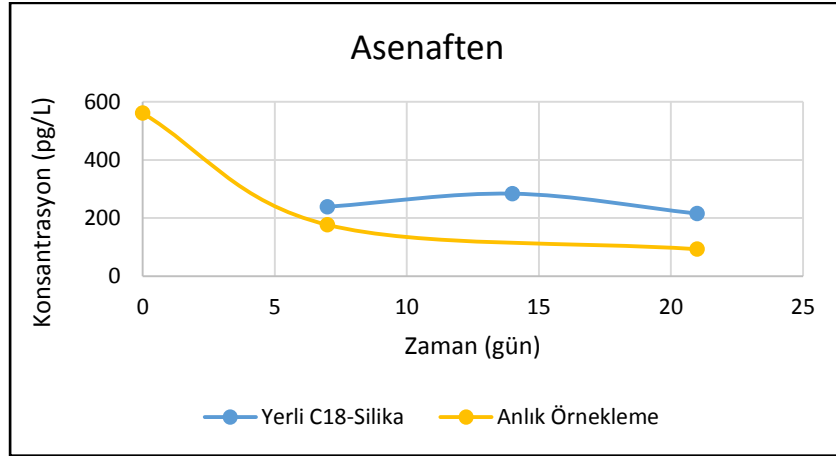
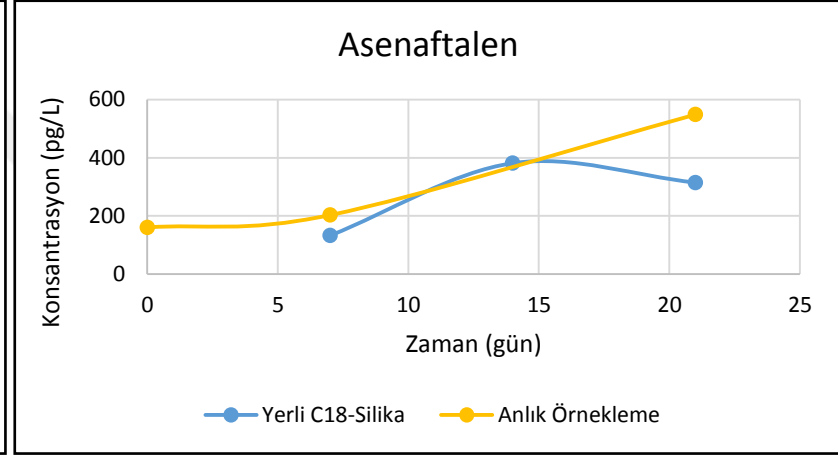
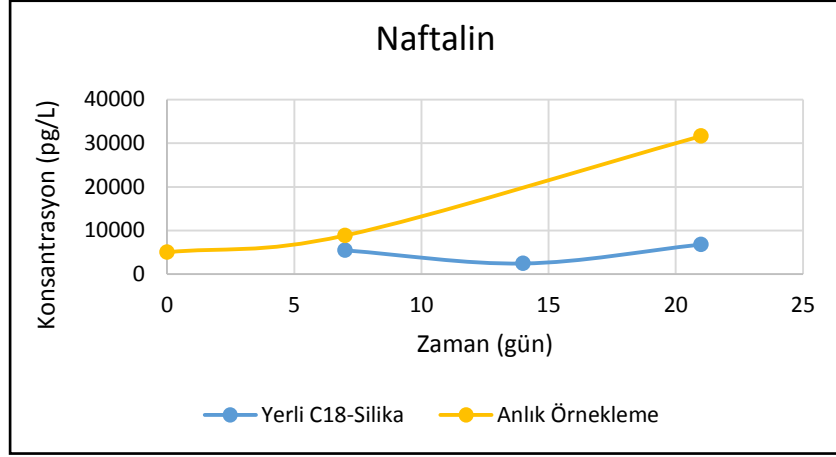


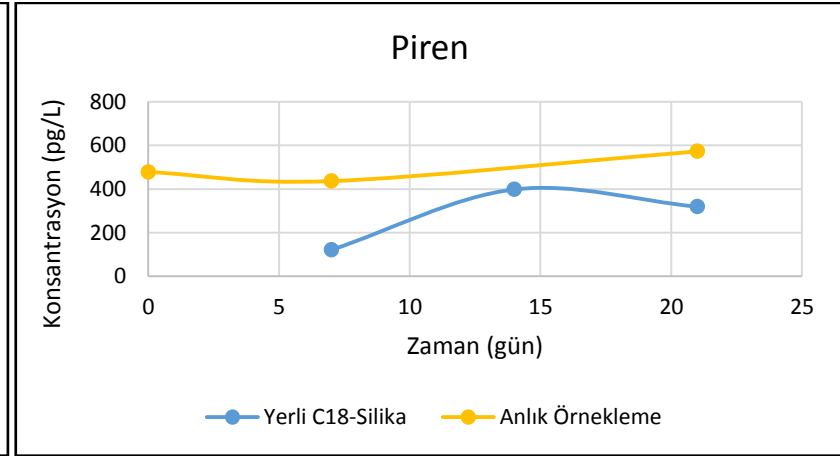
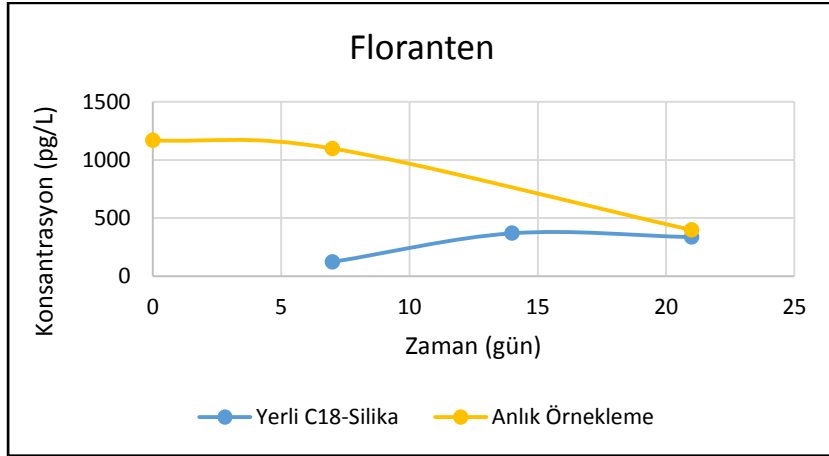
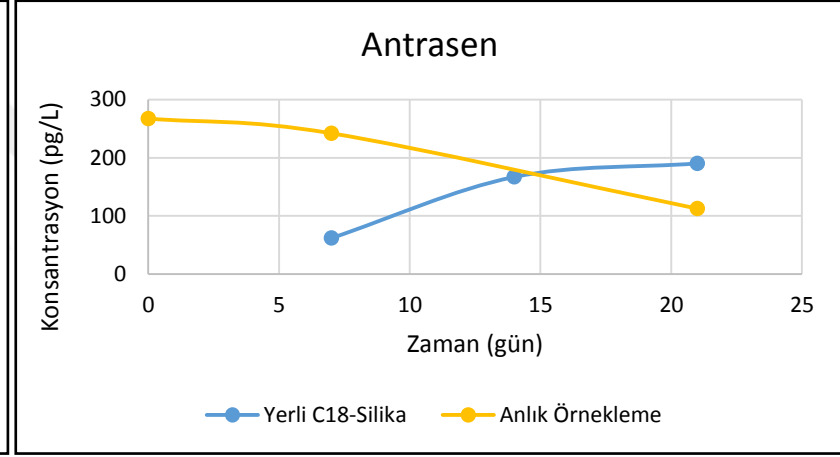
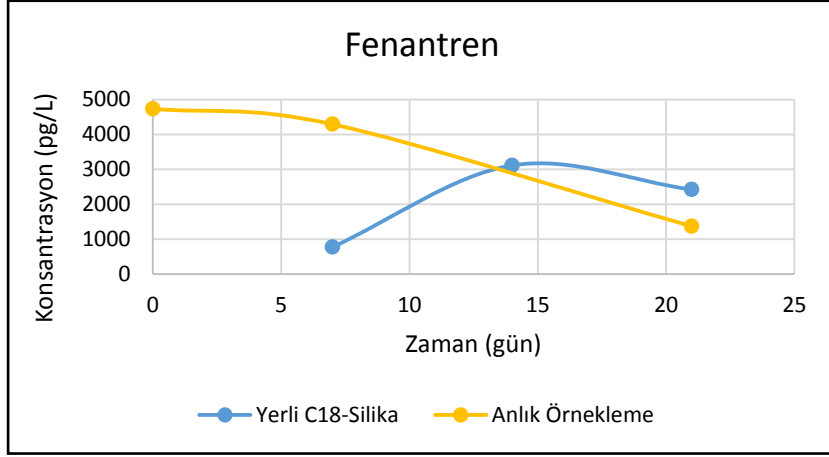


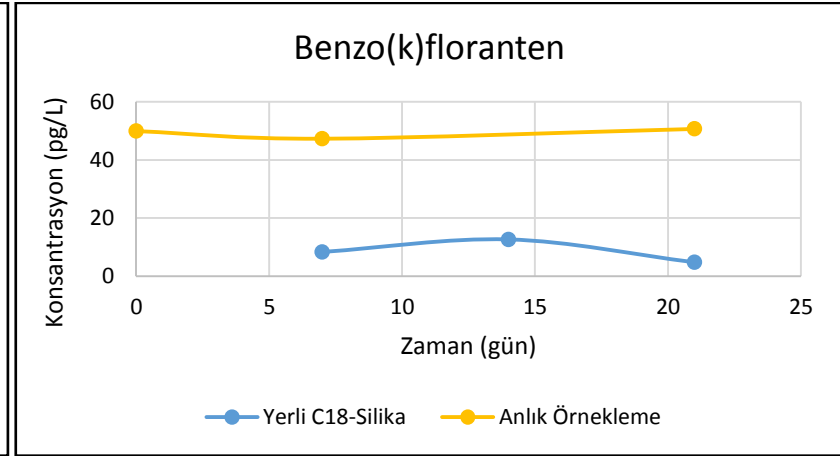
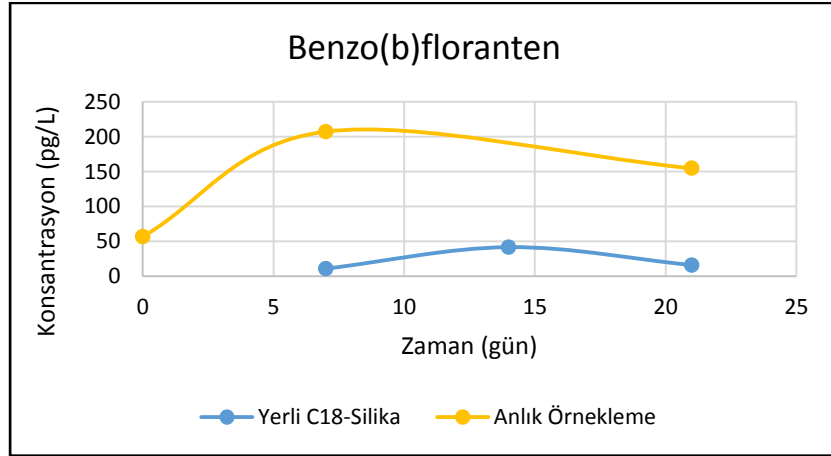
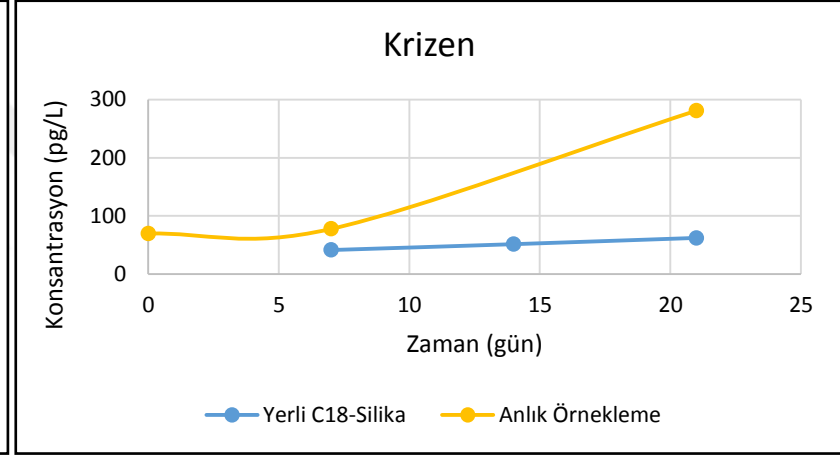
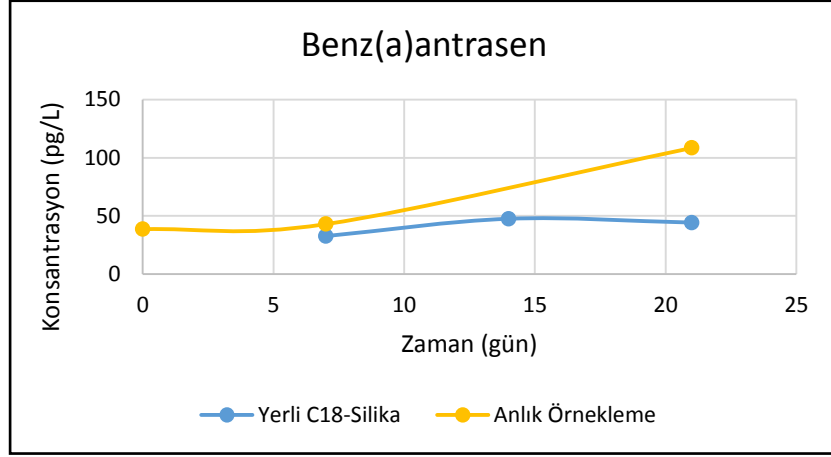


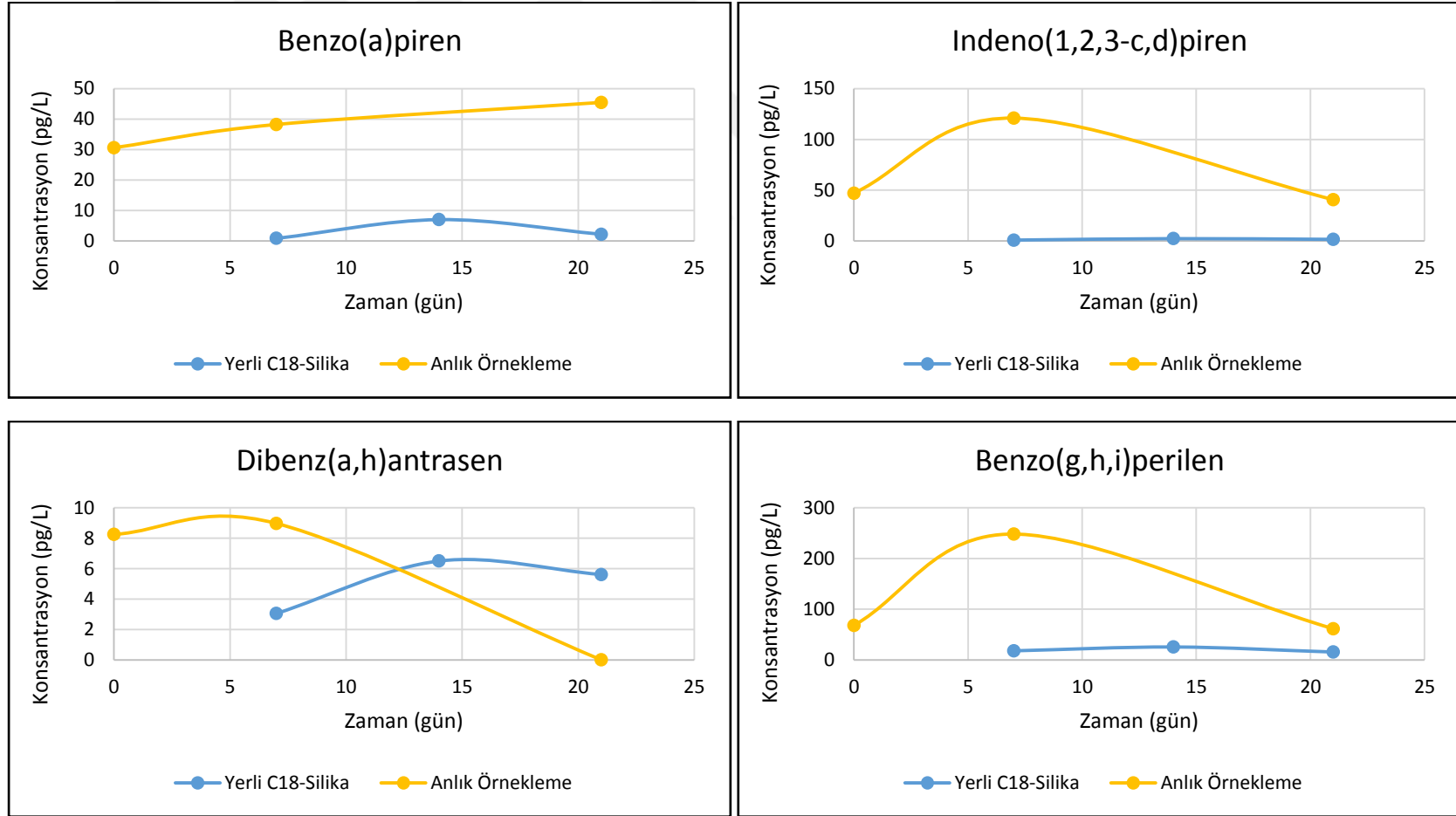


Şekil 49. Safiport istasyonundaki deniz suyuunda farklı örnekleme yöntemleri ile ölçülen çözünmüş kirlenici konsantrasyonlarının karşılaştırılması.









Şekil 50. 1 Mart Vapur İskelesi istasyonundaki deniz suyunda iki farklı örnekleme yöntemi ile ölçülen çözünmüş kirletici konsantrasyonlarının karşılaştırılması.

Solventaş istasyonunda örnekleyicinin saha konulduğu ilk gün ve 14. Gün; 1 Mart Vapur İskelesi istasyonundan ise 14. gün alınan anlık su numunelerinde önışlemler sırasında yaşanan kayıplar sebebiyle ölçüm sonuçları yer almamaktadır.

Yerli örnekleyici ve anlık numunelerden elde edilen veriler incelendiğinde benzo[b]floranten, benzo[k]floranten ve indeno[1,2,3-c,d]piren arasında yüksek oranda bir farklılık olmasına rağmen genel itibarı ile örnekleyicilerde elde edilen konsantrasyon değerleri anlık numune sonuçları ile yüksek oranda örtüşmektedir.



4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında tasarımı, yapısında kullanılan alıcı fazı, deneysel kinetik çalışmaları ve önişlem metodu ile yerli imkanlarla üretilen; organik mikrokirleticilerinden önemli bir grubu teşkil eden polisiklik aromatik hidrokarbon bileşiklerini sularda (özellikle deniz suları) tayin etmeye yarayan bir pasif örnekleyici oluşturulmaya ve geliştirilmeye çalışılmıştır.

Çalışmaların ilk aşamasını oluşturan tasarım kısmında öncelikle pasif örnekleyicinin temel taşı olan alıcı fazın belirlenmesi yer almaktadır. Alıcı faz belirlenirken örnekleyicinin hangi tür kirleticilere yönelik örnekleme yapacağı ve deniz izleme çalışmalarında deniz suyu matrisinde ne tür kirleticilerin ön planda sıklıkla izlenmesi gerektiği belirlenmiştir.

Bu kısımda İstanbul Üniversitesi Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Kimya Laboratuvarları'nda cam suyundan yola çıkılarak elde edilen yerli C18-Silika kolon dolgu malzemesinin organik apolar mikrokirleticilere olan afinitesi sebebiyle kirlilik izleme çalışmalarında farklı amaçlar için kullanılabilirliği literatürde araştırılmıştır. Yapılan araştırmalar, C18 bazlı adsorban malzemelerin deniz ortamındaki organik mikrokirleticilerin örneklenmesi ve tespiti amacıyla pasif örnekleyici sistemlerde kullanıldığı görülmüştür. Buradan yola çıkarak öncelikle C18-Silika dolgu malzemesinin yerli olarak sentezlenmesi sağlanıp, muadil ürünler ile kalite mukayesesi yapılmıştır. Yerli adsorban malzeme, muadil ürünlere göre nispeten daha fazla yüzey alanına sahip ve daha düşük maliyetler ile daha kısa bir sentezleme prosesiyle elde edilmiştir.

Yerli olarak üretilen C18-Silika malzemesi toz formunda oluşturulmaktadır. Pasif örnekleyici deneme çalışmalarına başlanmadan önce bu toz malzemenin pasif örnekleyicide alıcı faz olarak su ortamında düzgün ve homojen bir formda kullanılmasının zor olacağı düşünülmekteydi. Ayrıca C18-Silika malzemesinin toz olarak kullanılacak olması sudaki çözünmüş mikrokirleticileri geçirgen özelliğe sahip bariyer kullanma gerekliliğini de beraberinde getirmiştir. Yapılan literatür araştırmaları sonucunda C18-Silika malzemesinin su ortamında yapılan pasif örnekleme çalışmalarında bariyer (yarı-geçirgen membran) malzemeleri ile birlikte kullanımı örnekleme süreleri açısından seçicilik sağladığı görülmüştür. Bu özelliğe ek olarak membran kullanımının istenilen $\log K_{ow}$ aralığındaki

mikrokirleticileri örneklemeye imkan sağladığı da tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra literatürde gerçekleştirilmiş olan çalışmaların PAH bileşiklerine yönelik olmaları, yerli C18-Silika malzemesine ve analitlere uygun membran tercihinde kolaylık sağlamıştır. Bu amaçla yerli olarak tasarlanacak pasif örnekleyicide dolgu malzemesi ile beraber LDPE membran kullanımı tercih edilmiştir.

Yerli örnekleyicide kullanılacak gövde için iki ayrı tasarım oluşturulmuştur. Bu iki tasarım arasından temin edilen membran malzemenin boyutlarının dar olması ve alıcı fazın membran malzemeye aktarım kolaylığı göz önünde bulundurularak dikdörtgen yapıdaki tasarım tercih sebebi olmuştur.

Yerli pasif örnekleyicinin PAH analitlerini absorplama verimlerini belirleyebilme adına sabit ortam koşullarında deney çalışması gerçekleştirilmiştir. Çalışmada distile su içerisine PAH analitleri belirli konsantrasyonda spike edilerek bir gün süre ile suda çözünmesi ve homojenize edilmesi sağlanmıştır. Çözünmüş analitleri içeren kavanozlar içerisine yerli örnekleyiciler yerleştirilmiş ve örneklem süreci başlatılmıştır. Dokuz gün süren örneklem süresi sonrası yapılan ölçümlerde $\log K_{ow}$ değeri 4,5 ila 6,8 arası olan bileşiklerin %78-89 aralığında yerli örnekleyici tarafından tutulduğu gözlenlenmiştir. Naftalin, asenaftalen, asenaften gibi hafif, suda nispeten çözünen ve daha uçucu özellikteki bileşikler ile birlikte ağır, sudaki çözünürlüğü ve uçuculuğu çok düşük olan dibenz[a,h]antrasen tutulumunun çalışılan dokuz günlük süre içerisinde düşük seviyelerde olması yerli örnekleyicinin üç ila beş arasında halka sayısına sahip analitler için daha yüksek afiniteye sahip olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar benzer kimyasal yapıya sahip Chemcatcher® örnekleyicisi ile yapılmış olan bilimsel araştırma çalışmasındaki sonuçlar ile uyumluluk içerisindedir.

Laboratuvarda iki tekrarlı yapılan adsorpsiyon kinetiği deneme çalışmalarının sonuçlarında oldukça düşük seviyede standart sapma değerleri elde edilmiştir. Bu durum, alıcı fazın toz formunda LDPE membran içerisine belirlenen sabit miktarda ilave edilerek kullanılmasının ölçümlerin tekrarlanabilirliği açısından herhangi bir olumsuz etki yaratmadığını göstererek akıllarda oluşan soru işaretlerini ortadan kaldırmıştır.

Örneklem sonrasında uygulanan önışlem prosedüründe elde edilen geri kazanım değerleri PAH analizleri için oldukça yüksek seviyelerde olup (ortalama %90), ayrıca yerli örnekleyicinin uygulanabilirlik açısından SPMD türü örnekleyiciden daha basit bir önışlem prosedürüne sahip olduğu görülmüştür. Bu avantajı sağlayan temel sebep alıcı fazın C18-

Silika olup organik mikrokirleticilerin önişlemlerindeki temizleme basamağında kullanılan aktif silika ile benzer yapıda bulunmasından kaynaklanmaktadır. SPMD için kompleks temizleme prosedürleri yapısındaki alıcı fazın triolein olmasından ileri gelmektedir. SPMD örnekleyicileri, yapılarında kullanılan triolein tipine göre değişen seviyelerde metil oleat ve oleik asit içerebilmektedir (Alvarez, 2010). Kullanılan lipid fazından gelebilecek potansiyel safsızlıkların analiz sonuçlarını etkileyebileceği önceden belirtilmiştir (Lu ve diğerleri, 2002). Standart SPMD %99 saf triolein içermektedir. Fakat triolein sentezinden kalan metil oleat ve oleik asit içeriği de diğer bileşenler ile beraber ekstrakte edilebilmektedir. Ekstraksiyon işleminden sonra bu bileşenler uzaklaştırılmadığı takdirde bazı enstrümantal analizlerde girişim yapabilmektedir (Petty ve diğerleri, 2000).

Yerli pasif örnekleyici için kritik kilometre taşlarından birisi de üzerinde biriktirmiş olduğu analit miktarından sudaki çözünmüş analit miktarını tahmini hesaplayabilmeye yarayan örnekleyiciye özel adsorpsiyon kinetik hesaplamalarının yapılmasıydı. Bu aşamada 2017 yılında yayınlanmış rehber dökümandan faydalanılmıştır. Sahada doğrusal, eğrisel ve denge rejimi olmak üzere üç farklı kinetik rejimde bulunabilecek örnekleyici için öncelikle her bir analit için ne kadar sürede bu rejimlere ulaşabildiği tespit edilmiştir. Bunun için pasif örnekleyicinin her bir analite özel pasif örnekleyici-su ayrışım katsayıları (K_{sw}) ve örnekleme hızları (R_s) hesaplanmıştır. Örnekleyici-su ayrışım katsayılarını hesaplayabilmek için örnekleyiciyi içerisinde örneklenmesi istenen analitlerin bulunduğu bir ortama bırakıp denge rejimine ulaşmaya dek belirli aralıklar ile ölçümler yapılmıştır. Bu yöntem statik tank veya tek dozlama yöntemi olarak bilinmektedir. Statik tank yöntemi ile 165 saatlik süren deneyin ölçümleri neticesinde her bir analit için K_{sw} değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca çalışması yapılan 16 adet PAH bileşiği dışında yer alan $\log K_{ow}$ değeri 4,1 ila 6,5 arasındaki herhangi bir bileşiği, yerli pasif örnekleyici ile örnekleyip sudaki miktarını analiz etmek istediğimizde ekstra deneysel çalışma yapmadan hesaplamaya yarayan bir denklem elde edilmiştir. Bu denklem literatürdeki farklı pasif örnekleyici türlerinde de hesaplanmış olup, yerli örnekleyici için yüksek $\log K_{sw} - \log K_{ow}$ korelasyonu elde edilmiştir ($R^2=0,96$). Bu korelasyon yapılan istatistik analizleri ile de doğrulanmış ve POM, LDPE ve PDMS gibi pasif örnekleyicilerin sahip olduğu değerlerin üzerinde bulunmuştur.

Sudaki çözünmüş analit miktarını ölçümlene adına yerli pasif örnekleyici için her bir analite özel R_s değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen değerler literatürdeki benzer pasif

örnekleyici olan Chemcatcher® örnekleyicisinin R_s değerleri ile oldukça benzer bulunmuştur. Ayrıca bu sonuçlardan yerli örnekleyicinin benzo[a]piren ve indeno[1,2,3-cd]piren bileşiklerine çok daha fazla afinite gösterdiği tespit edilmiştir.

Deneysel çalışmalarda son olarak yerli örnekleyici için örneklenen analitlerin uygulanan pasif örnekleme süresince hangi kinetik rejimde olduğunu tespit etmeye yarayan teorik yarı zaman hesaplamaları yapılmıştır. Bu sonuçlarda yerli örnekleyici için naftalinin yaklaşık 12 günde denge rejimine ulaştığı görülürken benzo[g,h,i]perilenin ise yaklaşık 6,5 günde bu rejime ulaştığı tespit edilmiştir. Bu durumda elde edilen veriler ışığında yerli pasif örnekleyicinin zamana yayılı ortalama sonuçlar için bir hafta süreli ölçümlerde verimli olabileceği; bu süre sonrasında yapılan ölçümlerde örnekleyicinin anlık örnekleyici benzeri davranış sergileyeceği düşünülmektedir.

Saha sonuçları incelendiğinde zaman zaman anlık numune sonuçlarından sapmalara rastlanılmıştır. Bu noktalarda pasif örnekleyiciler ile elde edilen sudaki ortalama konsantrasyon değerlerinde kayda değer değişimlerin olmaması ve anlık örnekleme ile yapılan analiz sonuçlarının birbirinden oldukça farklı sonuçlar vermesi, ortama anlık bir kirlletici girdisinin olduğunu gösterebilir. Anlık numuneler için oldukça değişken analit konsantrasyonları görülen noktalarda SPMD ve yerli pasif örnekleyicilerin daha stabil sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Bu durum özellikle Safiport istasyonunda benz[a]antrasen, krizen, benzo[b]floranten, benzo[a]piren, benzo[k]floranten, dibenz[a,h]antrasen ve benzo[g,h,i]perilen analitlerinde açıkça görülmektedir. Kirlletici izleme çalışmalarında zamana yayılı ortalama konsantrasyon değerlerinin bilinmesi, çalışılan noktalardaki kirlilik seviyesinin anlık değişimlerden kaynaklı etkilerini minimize ederek daha doğru sonuçlar elde edilmesini sağlamaktadır.

Grafiksel karşılaştırmalara bakıldığında yerli pasif örnekleyici ile SPMD konsantrasyonlarının genellikle birbiri ile benzerlik gösterdiği görülmüştür. Her iki örnekleyicinin göstermiş olduğu zamansal eğilimler oldukça benzer olup, anlık örneklemelemlere göre daha stabil sonuçlar vermişlerdir. Bu sonuçlarda da görüldüğü üzere pasif örnekleyicilerin kirlilik izleme çalışmalarında sularda meydana gelen değişimleri sürekli takip etmek adına oldukça faydalı araçlar oldukları söylenebilmektedir. Her ne kadar pasif örnekleyiciler ile elde edilen analiz sonuçları anlık numune sonuçları ile tutarlı olsa da pasif örnekleyiciler ile elde edilen sonuçların çeşitli modeller kullanılarak tahmin edilebilir

sonuçlar olduğunun unutulmaması gerekmektedir. Bu sebeple bazı direktiflerde pasif örnekleyicilerin kirlilik izleme çalışmalarında esas ölçümler metotları olarak değil, yardımcı ve tamamlayıcı araçlar olarak kullanılması uygun görülmektedir.

Hazırlanan bu tez çalışmasında yerli örnekleyicide her bir analit için PRB bileşiği temin edilemediğinden laboratuvar deneme çalışmaları yapılamamıştır. Bu sebeple yerli örnekleyici ile örneklenecek tüm bileşikler için alım-salım ilişkileri incelenememiştir. Buna rağmen yerli örnekleyici için PRB kullanımı olmadan teorik hesaplamalar ile edilen sudaki mikrokirletici değerleri, SPMD ile yüksek oranda tutarlılık göstermiştir. İleride yapılacak PRB deneme çalışmaları ile her bir analit için alım-salım ilişkileri incelenerek saha çalışmalarında çok daha tutarlı sonuçlar elde edilmesi sağlanabilir.

Literatürde yer alan sonuçların yanında yapılan bu doktora tez çalışmasından elde edilen mevcut sonuçlar ile pasif örnekleyicilerin belirli zaman dilimlerini kapsayacak şekilde yapılacak kirlilik izleme çalışmalarında kullanılabilir olduğu bir kez daha kanıtlanmıştır. Bu tür alternatif örnekleme yöntemlerinin ülkemizde geliştirilmesi ve izleme çalışmalarında yaygınlaştırılması hedefi ile gerçekleştirilen bu tez çalışmasının ilerde yapılacak araştırma-geliştirme projeleri için temel ve önemli bir kaynak olacağı düşünülmektedir.

5. KAYNAKLAR

- Abdel-Shafy, H. I., Mansour, M. S. M. (2016). A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25 (1), 107-123.
- Ahrens, L., Daneshvar, A., Lau, A. E., Kreuger, J. (2016). Characterization and Application of Passive Samplers for Monitoring of Pesticides in Water. *Journal of visualized experiments : JoVE* (114), 54053.
- Akyüz, M., Çabuk, H. (2010). Gas-particle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey. *Science of The Total Environment*, 408 (22), 5550-5558.
- Alvarez, D. (2021). SPMD Water Concentration Estimator. Erişim adresi: https://www.usgs.gov/centers/cerc/science/passive-sampling-using-spmgs-and-pocis?qt-science_center_objects=0#qt-science_center_objects (Erişim tarihi: 20.05.2021).
- Alvarez, D. A. (2010). Guidelines for the Use of the Semipermeable Membrane Device (SPMD) and the Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) in Environmental Monitoring Studies, Techniques and Methods (s.28). Reston, Virginia: U.S. Geological Survey.
- Alvarez, D. A., Petty, J. D., Huckins, J. N., Jones-Lepp, T. L., Getting, D. T., Goddard, J. P., Manahan, S. E. (2004). Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23 (7), 1640-1648.
- Arey, J., Atkinson, R. (2003). Photochemical Reactions of PAHs in the Atmosphere, PAHs: An Ecotoxicological Perspective (s. 47-63). New York: John Wiley and Sons.
- Armstrong, B., Hutchinson, E., Unwin, J., Fletcher, T. (2004). Lung cancer risk after exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review and meta-analysis. *Environ. Health Perspect.*, 112 (9), 970-978.
- ASTDR. (2005). Relevance to public health, ASTDR (Ed.), Toxicological Profile for Naphthalene, 1-Methylnaphthalene, and 2-Methylnaphthalene). Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- ATSDR. (1995). Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons - Update (CIS/97/00215). Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- Audebert, M., Zeman, F., Beaudoin, R., Péry, A., Cravedi, J. P. (2012). Comparative potency approach based on H2AX assay for estimating the genotoxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 260 (1), 58-64.
- Baklanov, A., Hänninen, O., Slørdal, L. H., Kukkonen, J., Bjergene, N., Fay, B., Finardi, S., Hoe, S. C., Jantunen, M., Karppinen, A., Rasmussen, A., Skouloudis, A., Sokhi, R. S., Sørensen, J. H., Ødegaard, V. (2007). Integrated systems for forecasting urban meteorology, air pollution and population exposure. *Atmos. Chem. Phys.*, 7 (3), 855-874.
- Balcioğlu, E. B., Aksu, A., Balkis, N., Öztürk, B. (2020). Origin and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Mediterranean mussels (*Mytilus*

- Galloprovincialis, Lamarck, 1819) of the Turkish Straits System. Polycyclic Aromatic Compounds, 40 (1), 50-60.
- Bartošek, I., Guaitani, A., Modica, R., Fiume, M., Urso, R. (1984). Comparative kinetics of oral benz(a)anthracene, chrysene and triphenylene in rats: Study with hydrocarbon mixtures. Toxicology Letters, 23 (3), 333-339.
- Baybutt, R. C., Hu, L., Molteni, A. (2000). Vitamin A Deficiency Injures Lung and Liver Parenchyma and Impairs Function of Rat Type II Pneumocytes. The Journal of Nutrition, 130 (5), 1159-1165.
- Beyer, J., Jonsson, G., Porte, C., Krahn, M. M., Ariese, F. (2010). Analytical methods for determining metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollutants in fish bile: A review. Environmental Toxicology and Pharmacology, 30 (3), 224-244.
- Biswas, S., Ghosh, B. (2014). Chrysene In P. Wexler (Ed.), Encyclopedia of Toxicology (Third Edition) (s. 959-962). Oxford: Academic Press.
- Bock, F. G., King, D. W. (1959). A study of the sensitivity of the mouse forestomach toward certain polycyclic hydrocarbons. Journal of the National Cancer Institute, 23, 833-839.
- Booij, K., Sleiderink, H. M., Smedes, F. (1998). Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices using exposure standards. 17 (7), 1236-1245.
- Booij, K., Smedes, F., Allan, I. J. (2017). Guidelines for determining polymer-water and polymer-polymer partition coefficients of organic compounds. ICES Techniques in Marine Environmental Sciences, 61, 32.
- Booij, K., Smedes, F., van Weerlee, E. M. (2002). Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive water samplers. Chemosphere, 46 (8), 1157-1161.
- Brazkova, M., Krastanov, A. (2013). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Sources, Effects and Biodegradation. Rusçuk Üniversitesi Bilimsel Bildirileri, Bulgaristan.
- Brumbaugh, W. G., Petty, J. D., Huckins, J. N., Manahan, S. E. (2002). Stabilized Liquid Membrane Device (SLMD) for the passive, integrative sampling of labile metals in water. Water, Air, and Soil Pollution, 133 (1), 109-119.
- Brumbaugh, W. G., Petty, J. D., May, T. W., Huckins, J. N. (2000). A passive integrative sampler for mercury vapor in air and neutral mercury species in water. Chemosphere - Global Change Science, 2 (1), 1-9.
- BSI. (2011). BS EN ISO 5667-23:2011 Water quality - Sampling - Guidance on passive sampling in surface waters. Atlanta, GA: BSI Standards Publication.
- Budavari, S., O'Neil, M. J., Smith, A. (1989). The Merck Index. Rahway, New Jersey: Merck & Co., Inc.
- Burgess, R. M., Berry, W. J., Mount, D. R., Di Toro, D. M. (2013). Mechanistic sediment quality guidelines based on contaminant bioavailability: equilibrium partitioning sediment benchmarks. Environmental Toxicology and Chemistry, 32 (1), 102-114.
- Carls, M. G., Rice, S. D., Hose, J. E. (1999). Sensitivity of fish embryos to weathered crude oil: Part I. Low- level exposure during incubation causes malformations, genetic damage, and mortality in larval pacific herring (*Clupea pallasii*). Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal, 18 (3), 481-493.
- CCME, (2010). Canadian Soil Quality Guidelines for Carcinogenic and Other Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Environmental and Human Health Effects). Winnipeg: Canadian Council of Ministers of the Environment.

- Chanda, S., Mehendale, H. M. (2005). Acenaphthene. P. Wexler, (Ed.), Encyclopedia of Toxicology (Second Edition) (s. 11-13). New York: Elsevier.
- Charles, G. D., Bartels, M. J., Zacharewski, T. R., Gollapudi, B. B., Freshour, N. L., Carney, E. W. (2000). Activity of benzo[a]pyrene and its hydroxylated metabolites in an estrogen receptor- α reporter gene assay. *Toxicological Sciences*, 55 (2), 320-326.
- Charriau, A., Lissalde, S., Poulier, G., Mazzella, N., Buzier, R., Guibaud, G. (2016). Overview of the Chemcatcher® for the passive sampling of various pollutants in aquatic environments Part A: Principles, calibration, preparation and analysis of the sampler. *Talanta*, 148, 556-571.
- Chikae, M., Hatano, Y., Ikeda, R., Morita, Y., Hasan, Q., Tamiya, E. (2004). Effects of bis(2-ethylhexyl) phthalate and benzo[a]pyrene on the embryos of Japanese medaka (*Oryzias latipes*). *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 16 (3), 141-145.
- Clark, R. B., Frid, C., Attrill, M. (1989). Marine pollution. New York : Oxford University Press.
- Correia, A. D., Gonçalves, R., Scholze, M., Ferreira, M., Henriques, M. A. R. (2007). Biochemical and behavioral responses in gilthead seabream (*Sparus aurata*) to phenanthrene. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 347 (1-2), 109-122.
- ÇŞB. (2020). 2. Ulusal Denizlerde İzleme ve Değerlendirme Sempozyumu Bildiri Özetleri Kitabı. Ankara: Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Çevresel Etki Değerlendirmesi, İzin ve Denetim Genel Müdürlüğü, Laboratuvar, Ölçüm ve İzleme Dairesi Başkanlığı.
- Danion, M., Deschamps, M.-H., Thomas-Guyon, H., Bado-Nilles, A., Le Floch, S., Quentel, C., Sire, J.-Y. (2011). Effect of an experimental oil spill on vertebral bone tissue quality in European sea bass (*Dicentrarchus labrax* L.). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74 (7), 1888-1895.
- Danyi, S., Brose, F., Brasseur, C., Schneider, Y. J., Larondelle, Y., Pussemier, L., Robbins, J., De Saeger, S., Maghuin-Rogister, G., Scippo, M. L. (2009). Analysis of EU priority polycyclic aromatic hydrocarbons in food supplements using high performance liquid chromatography coupled to an ultraviolet, diode array or fluorescence detector. *Anal. Chim. Acta*, 633 (2), 293-299.
- Davison, W., Zhang, H. (1994). In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature*, 367 (6463), 546-548.
- De Jonge, H., Rothenberg, G. (2005). New device and method for flux-proportional sampling of mobile solutes in soil and groundwater. *Environmental Science & Technology*, 39 (1), 274-282.
- De Kock, W. C., Kramer, K. J. (1994). Active biomonitoring (ABM) by translocation of bivalve molluscs. *Biomonitoring of coastal waters estuaries* (s. 51-78). Boca Raton, Florida: CRC Press.
- Denissenko, M. F., Pao, A., Tang, M., Pfeifer, G. P. (1996). Preferential formation of benzo[a]pyrene adducts at lung cancer mutational hotspots in P53. *Science*, 274 (5286), 430-432.
- Di Toro, D. M., McGrath, J. A., Hansen, D. J. (2000). Technical basis for narcotic chemicals and polycyclic aromatic hydrocarbon criteria. I. Water and tissue. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19 (8), 1951-1970.

- DiFilippo, E. L., Eganhouse, R. P. (2010). Assessment of PDMS-water partition coefficients: implications for passive environmental sampling of hydrophobic organic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 44 (18), 6917-6925.
- DiGiano, F. A., Elliot, D., Leith, D. (1988). Application of passive dosimetry to the detection of trace organic contaminants in water. *Environmental Science and Technology*, 22 (11), 1365–1367.
- Dong, C. D., Chen, C. F., Chen, C. W. (2012). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in industrial harbor sediments by GC-MS. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 9 (6), 2175-2188.
- Douben, P. E. T. (2003). Introduction P. E. T. Douben (Ed.), *PAHs: An Ecotoxicological Perspective* (s. 1-6). Wiley
- ECHA. (2013). Principles for Environmental Risk Assessment of the Sediment Compartment. Proceedings of the Topical Scientific Workshop, Helsinki.
- Endo, S., Hale, S. E., Goss, K.-U., Arp, H. P. H. (2011). Equilibrium partition coefficients of diverse polar and nonpolar organic compounds to polyoxymethylene (POM) passive sampling devices. *Environmental Science & Technology*, 45 (23), 10124-10132.
- EPA. (1980). *Ambient Water Quality Criteria for Acenaphthene*. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency.
- EU. (2013). Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council Amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as Regards Priority Substances in the Field of Water Policy. Official Journal of the European Union.
- EuropeanCommission. (1975). 75/437/EEC Council Decision of 3 March 1975 Concluding the Convention for the Prevention of Marine Pollution from Land-Based Sources. Brüksel: Official Journal of the European Communities.
- EuropeanCommission. (1980). Council Directive 80/778/EEC of 15 July 1980 Relating to the Quality of Water Intended for Human Consumption. Brüksel: Official Journal of the European Communities.
- EuropeanCommission. (2009a). Guidance on Surface Water Chemical Monitoring Under the Water Framework Directive (1725-1087). Lüksemburg: Official Journal of the European Communities.
- EuropeanCommission. (2009b). Guidance on Surface Water Chemical Monitoring Under the Water Framework Directive - Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Guidance Document No. 19, Lüksemburg: Official Journal of the European Communities.
- Eyüboğlu, H., Eyüboğlu, Ö. (2020). İzmit Körfezi'nde kirletici kaynakların dağılımı ve deniz ekosistemine etkisi. *Journal of Anatolian Environmental and Animal Sciences*, 5, 25-37.
- Ferrarese, E., Andreottola, G., Oprea, I. A. (2008). Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation. *J. Hazard Mater*, 152 (1), 128-139.
- Gaiasafe. (2021). Erişim adresi: http://www.gaiasafe.de/eng_frames.html (Erişim tarihi:12.05.2020).
- Gobas, F. A. P. C., MacKay, D. (1987). Dynamics of hydrophobic organic chemical bioconcentration in fish. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 6 (7), 495-504.
- Gonçalves, R., Scholze, M., Ferreira, A. M., Martins, M., Correia, A. D. (2008). The joint effect of polycyclic aromatic hydrocarbons on fish behavior. *Environmental research*, 108 (2), 205-213.

- Górecki, T., Namieśnik, J. (2002). Passive sampling. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21 (4), 276-291.
- Gray, J. P. (2014). Benzo(a)pyrene. P. Wexler (Ed.), *Encyclopedia of Toxicology* (Third Edition) (s. 423-428). Oxford: Academic Press.
- Griesbaum, K., Behr, A., Biedenkapp, D., Voges, H.-W., Garbe, D., Paetz, C., Collin, G., Mayer, D., Höke, H. (2000). Hydrocarbons. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. New York: John Wiley & Sons.
- Hawker, D. W. (2010). Modeling the response of passive samplers to varying ambient fluid concentrations of organic contaminants. *Environ. Toxicol. Chem*, 29 (3), 591-596.
- Heringa, M. B., Hermens, J. L. M. (2003). Measurement of free concentrations using negligible depletion-solid phase microextraction (nd-SPME). *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22 (9), 575-587.
- Hicken, C. E., Linbo, T. L., Baldwin, D. H., Willis, M. L., Myers, M. S., Holland, L., Larsen, M., Stekoll, M. S., Rice, S. D., Collier, T. K., Scholz, N. L., Incardona, J. P. (2011). Sublethal exposure to crude oil during embryonic development alters cardiac morphology and reduces aerobic capacity in adult fish. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108 (17), 7086.
- Höner, A. (2001). Chapter 4 Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) metabolites. W. Kleiböhmer (Ed.), *Handbook of Analytical Separations* (s. 99-121). Amsterdam, Hollanda: Elsevier Science B.V.
- Huckins, J. N., Manuweera, G. K., Petty, J. D., Mackay, D., Lebo, J. A. (1993). Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water. *Environmental Science & Technology*, 27 (12), 2489-2496.
- Huckins, J. N., Petty, J. D., Booij, K. (2006). *Monitors of Organic Chemicals in the Environment: Semipermeable Membrane Devices*. Springer US.
- Huckins, J. N., Petty, J. D., Lebo, J. A., Almeida, F. V., Booij, K., Alvarez, D. A., Cranor, W. L., Clark, R. C., Mogensen, B. B. (2002). Development of the permeability/performance reference compound approach for in situ calibration of semipermeable membrane devices. *Environ. Sci. Technol.*, 36 (1), 85-91.
- Huckins, J. N., Tubergen, M. W., Manuweera, G. K. (1990). Semipermeable membrane devices containing model lipid: A new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential. *Chemosphere*, 20 (5), 533-552.
- Hughes, N. C., Phillips, D. H. (1993). 32P-Postlabelling analysis of the covalent binding of benzo[ghi]perylene to DNA in vivo and in vitro. *Carcinogenesis*, 14 (1), 127-133.
- IARC. (1983a). Benzo[b]fluoranthene. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Lyon, Fransa.
- IARC. (1983b). Fluoranthene, Polynuclear Aromatic Compounds. Part 1. Chemical, Environmental and Experimental Data, . IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Lyon, Fransa.
- IARC. (1983c). Indeno[1,2,3-cd]pyrene, Polynuclear Aromatic Compounds. Part 1. Chemical, Environmental and Experimental Data, . IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Lyon, Fransa.
- IARC. (1983d). Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1: Chemical, Environmental and Experimental Data. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Lyon, Fransa.

- IARC. (1983e). Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1: Chemical, Environmental and Experimental Data. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Lyon, Fransa
- IARC. (1983f). Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1: Chemical, Environmental and Experimental Data. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Lyon, Fransa
- IARC. (1985). Polynuclear Aromatic Compounds, Part 4, Bitumens, Coal-tars and Derived Products, Shale-oils and Soots. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Lyon, Fransa
- IARC. (2010). Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures. IARC Monogr. Eval. Carcinog. Risks Hum., 92, 1-853.
- IARC. (2020). International Agency for Research on Cancer, List of all agents. Erişim adresi: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php> (Erişim tarihi: 21.05.2020).
- İkizoğlu, Z. R. (2020). Türkiye Kıyılarında Tersane ve Marina Faaliyetlerinden Kaynaklanan Organik Kirlenici Seviyelerinin Pasif Örnekleyiciler Yardımıyla Belirlenmesi (Yüksek Lisans Tezi). Gebze Teknik Üniversitesi, Kocaeli.
- Incardona, J. P., Carls, M. G., Day, H. L., Sloan, C. A., Bolton, J. L., Collier, T. K., Scholz, N. L. (2009). Cardiac arrhythmia is the primary response of embryonic pacific herring (*Clupea pallasii*) exposed to crude oil during weathering. *Environmental Science & Technology*, 43 (1), 201-207.
- Incardona, J. P., Collier, T. K., Scholz, N. L. (2004). Defects in cardiac function precede morphological abnormalities in fish embryos exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 196 (2), 191-205.
- Isabel, R.-R. M., Sandra, G.-A., Rafael, V.-P., Carmen, M.-V., Josefina, C.-E., del Carmen, C.-E. M., Rocío, G.-M., Francisco, A.-H., Elena, C.-S. M. (2012). Evaluation of 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine (8-OHdG) adduct levels and DNA strand breaks in human peripheral blood lymphocytes exposed in vitro to polycyclic aromatic hydrocarbons with or without animal metabolic activation. *Toxicology Mechanisms and Methods*, 22 (3), 170-183.
- ITRC. (2006). Technology Overview of Passive Sampler Technologies - DSP-4, Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council.
- Jaffé, R. (1991). Fate of hydrophobic organic pollutants in the aquatic environment: a review. *Environ. Pollut.*, 69 (2-3), 237-257.
- Jee, J. H., Park, K. H., Keum, Y. H., Kang, J. C. (2006). Effects of 7, 12- dimethylbenz (a) anthracene on growth and haematological parameters in Korean rockfish, *Sebastes schlegeli* (Hilgendorf). *Aquaculture Research*, 37 (5), 431-442.
- Johnson, G. D. (1991). Hexane-filled dialysis bags for monitoring organic contaminants in water. *Environmental science technology*, 25 (11), 1897-1903.
- Jones, L., Ronan, J., McHugh, B., McGovern, E., Regan, F. (2015). Emerging priority substances in the aquatic environment: a role for passive sampling in supporting WFD monitoring and compliance. *Analytical Methods*, 7 (19), 7976-7984.
- Jönsson, J. Å., Mathiasson, L. (1992). Supported liquid membrane techniques for sample preparation and enrichment in environmental and biological analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 11 (3), 106-114.

- Juhasz, A. L., Naidu, R. (2000). Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 45 (1), 57-88.
- Karacık, B. (2014). Kıyisal Deniz Ortamında Pasif Örnekleyiciler, Sedimentler ve Midyeler ile Organik Kirletici Dinamikleri. (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Kim, K.-H., Jahan, S. A., Kabir, E., Brown, R. J. C. (2013). A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environment International*, 60, 71-80.
- Kim, S. G., Park, D. K., Jang, S. W., Lee, J. S., Kim, S. S., Chung, M. H. (2008). Effects of dietary benzo [a] pyrene on growth and hematological parameters in juvenile rockfish, *Sebastes schlegeli* (Hilgendorf). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 81 (5), 470-474.
- Kingston, J. K., Greenwood, R., Mills, G. A., Morrison, G. M., Persson, L. B. (2000). Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments. *J. Environ. Monit.*, 2 (5), 487-495.
- Klein, M. (1963). Susceptibility of strain B6AF1-J hybrid infant mice to tumorigenesis with 1,2-benzanthracene, deoxycholic acid, and 3-methylcholanthrene. *Cancer Research*, 23, 1701-1707.
- Knobloch, K., Szedzikowski, S., Slusarczyk-Zablobona, A. (1969). Acute and subacute toxicity of acenaphthene and acenaphthylene. *Med. Pracy*, 20, 210-222.
- Kot-Wasik, A. (2004). A new passive sampler as an alternative tool for monitoring of water pollutants. *Chemia Analityczna*.
- Kozdroń-Zabiegata, B., Namieśnik, J., Przyjazny, A. (1995). Use of passive dosimeters for evaluation of the quality of indoor and outdoor air. *Indoor Environment*, 4 (3-4), 189-203.
- Kylin, H., Grimvall, E., Oestman, C. (1994). Environmental monitoring of polychlorinated biphenyls using pine needles as passive samplers. *Environmental Science & Technology*, 28 (7), 1320-1324.
- Labib, S., Williams, A., Guo, C. H., Leingartner, K., Arlt, V. M., Schmeiser, H. H., Yauk, C. L., White, P. A., Halappanavar, S. (2016). Comparative transcriptomic analyses to scrutinize the assumption that genotoxic PAHs exert effects via a common mode of action. *Archives of Toxicology*, 90 (10), 2461-2480.
- Latimer, J. S., Zheng, J. (2003). The sources, transport, and fate of PAHs in the marine environment. *PAHs: An Ecotoxicological Perspective* (s. 7-33). New York: John Wiley & Sons.
- Le Bihanic, F., Morin, B., Cousin, X., Le Menach, K., Budzinski, H., Cachot, J. (2014). Developmental toxicity of PAH mixtures in fish early life stages. Part I: adverse effects in rainbow trout. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 21 (24), 13720-13731.
- LeBlanc, C. J., Stallard, W. M., Green, P. G., Schroeder, E. D. (2003). Passive sampling screening method using thin-layer chromatography plates. *Environmental Science & Technology*, 37 (17), 3966-3971.
- Lee, H. L., Hardy, J. K. (1998). Passive sampling of monocyclic aromatic priority pollutants in water. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 72 (2), 83-97.

- Leonard, A., Hyne, R., Pablo, F. (2003). Trimethylpentane-containing passive samplers for predicting time-integrated concentrations of pesticides in water: Laboratory and field studies. *Environmental Toxicology and Chemistry / SETAC*, 21, 2591-2599.
- Li, R., Zuo, Z., Chen, D., He, C., Chen, R., Chen, Y., Wang, C. (2011). Inhibition by polycyclic aromatic hydrocarbons of ATPase activities in *Sebastiscus marmoratus* larvae: relationship with the development of early life stages. *Marine Environmental Research*, 71 (1), 86-90.
- Litten, S., Mead, B., Hassett, J. (1993). Application of passive samplers (piscines) to locating a source of PCBs on the Black River, New York. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12 (4), 639-647.
- Lu, Y., Wang, Z., Huckins, J. (2002). Review of the background and application of triolein-containing semipermeable membrane devices in aquatic environmental study. *Aquatic Toxicology*, 60 (1), 139-153.
- Luch, A., Baird, W. M. (2005). Metabolic activation and detoxification of polycyclic aromatic hydrocarbons. A. Luch (Ed.), *The Carcinogenic Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* (s. 19-96). USA: Imperial College Press.
- Mackay, D., Shiu, W. Y., Ma, K. C. (1992). *Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate and Organic Chemicals Vol. 2*. Boca Raton, Florida: Lewis Publishers.
- MacKenzie, L., Beuzenberg, V., Holland, P., McNabb, P., Selwood, A. (2004). Solid phase adsorption toxin tracking (SPATT): a new monitoring tool that simulates the biotoxin contamination of filter feeding bivalves. *Toxicon*, 44 (8), 901-918.
- Mangas, I., Vilanova, E. (2014). Pyrene. P. Wexler (Ed.), *Encyclopedia of Toxicology* (Third Edition) (s. 1147-1151). Oxford: Academic Press.
- Martin, H., Piepenbrink, M., Grathwohl, P. (2020). Ceramic dosimeters for time-integrated contaminant monitoring. *Groundwater 2000*. Boca Raton, Florida: CRC Press.
- Masih, J., Masih, A., Kulshrestha, A., Singhvi, R., Taneja, A. (2010). Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor atmosphere in the North central part of India. *Journal of Hazardous Materials*, 177 (1), 190-198.
- Masih, J., Singhvi, R., Kumar, K., Jain, V. K., Taneja, A. (2012). Seasonal variation and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor and outdoor air in a semi arid tract of Northern India. *Aerosol and Air Quality Research*, 12 (4), 515-525.
- Mastrangelo, G., Fadda, E., Marzia, V. (1996). Polycyclic aromatic hydrocarbons and cancer in man. *Environ. Health Perspect*, 104 (11), 1166-1170.
- Miège, C., Mazzella, N., Allan, I., Dulio, V., Smedes, F., Tixier, C., Vermeirssen, E., Brant, J., O'Toole, S., Budzinski, H., Ghestem, J.-P., Staub, P.-F., Lardy-Fontan, S., Gonzalez, J.-L., Coquery, M., Vrana, B. (2015). Position paper on passive sampling techniques for the monitoring of contaminants in the aquatic environment – achievements to date and perspectives. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 8, 20-26.
- Miranda, C. L., Chung, W. G., Wang-Buhler, J. L., Musafia-Jeknic, T., Baird, W. M., Buhler, D. R. (2006). Comparative in vitro metabolism of benzo[a]pyrene by recombinant zebrafish CYP1A and liver microsomes from β -naphthoflavone-treated rainbow trout. *Aquatic Toxicology*, 80 (2), 101-108.

- Modica, R., Fiume, M., Guaitani, A., Bartosek, I. (1983). Comparative kinetics of benz(a)anthracene, chrysene and triphenylene in rats after oral administration: I. Study with single compounds. *Toxicology Letters*, 18 (1), 103-109.
- Monteiro, P. R. R., Reis-Henriques, M. A., Coimbra, J. (2000). Polycyclic aromatic hydrocarbons inhibit in vitro ovarian steroidogenesis in the flounder (*Platichthys flesus* L.). *Aquatic Toxicology*, 48 (4), 549-559.
- Monteverdi, G. H., Giulio, R. T. D. (2000). In vitro and in vivo association of 2, 3, 7, 8-tetrachlorodibenzo- p- dioxin and benzo [a] pyrene with the yolk- precursor protein vitellogenin. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 19 (10), 2502-2511.
- Moody, J. D., Freeman, J. P., Doerge, D. R., Cerniglia, C. E. (2001). Degradation of phenanthrene and anthracene by cell suspensions of *Mycobacterium* sp. strain PYR-1. *Appl. Environ. Microbiol.*, 67 (4), 1476-1483.
- Müftüoğlu, A. E. (2008). Marmara Denizi, Haliç ve Körfezlerinin Hidrodinamik Yapısı. (Doktora Tezi). İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- NCBI. (2020a). PubChem. Erişim adresi: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> (Erişim tarihi: 27.12.2020).
- NCBI. (2020b). PubChem compound summary for CID 6853, fluorene. Erişim adresi: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Fluorene> (Erişim tarihi: 27.12.2020).
- Oberdörster, E., Brouwer, M., Hoexum-Brouwer, T., Manning, S., McLachlan, J. A. (2000). Long-term pyrene exposure of grass shrimp, *Palaemonetes pugio*, affects molting and reproduction of exposed males and offspring of exposed females. *Environmental Health Perspectives*, 108 (7), 641-646.
- OSPAR. (2009, 17-21 September). Status and trend of marine chemical pollution. ICES Annual Science Conference, London.
- OSPAR. (2013). JAMP guidelines for monitoring of contaminants in seawater. Erişim adresi: https://mcc.jrc.ec.europa.eu/documents/OSPAR/Guidelines_forMonitoring_of_ContaminantsSeawater.pdf (Erişim tarihi: 20.07.2020).
- Palmes, E. D., Gunnison, A. F. (1973). Personal monitoring device for gaseous contaminants. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 34 (2), 78-81.
- Pan, S., Li, D., Zhao, L., Schenkman, J. B., Rusling, J. F. (2013). Genotoxicity-related chemistry of human metabolites of benzo[ghi]perylene (B[ghi]p) investigated using electro-optical arrays and DNA/microsome biocolloid reactors with LC-MS/MS. *Chemical Research in Toxicology*, 26 (8), 1229-1239.
- Patel, M. R., Scheffler, B. E., Wang, L., Willett, K. L. (2006). Effects of benzo(a)pyrene exposure on killifish (*Fundulus heteroclitus*) aromatase activities and mRNA. *Aquatic Toxicology*, 77 (3), 267-278.
- Persson, L. B., Morrison, G. M., Friemann, J. U., Kingston, J., Mill, G., Greenwood, R. (2001). Diffusional behaviour of metals in a passive sampling system for monitoring aquatic pollution. *J. Environ. Monit.*, 3 (6), 639-645.
- Petty, J. D., Orazio, C. E., Huckins, J. N., Gale, R. W., Lebo, J. A., Meadows, J. C., Echols, K. R., Cranor, W. L. (2000). Considerations involved with the use of semipermeable membrane devices for monitoring environmental contaminants. *Journal of Chromatography A*, 879 (1), 83-95.

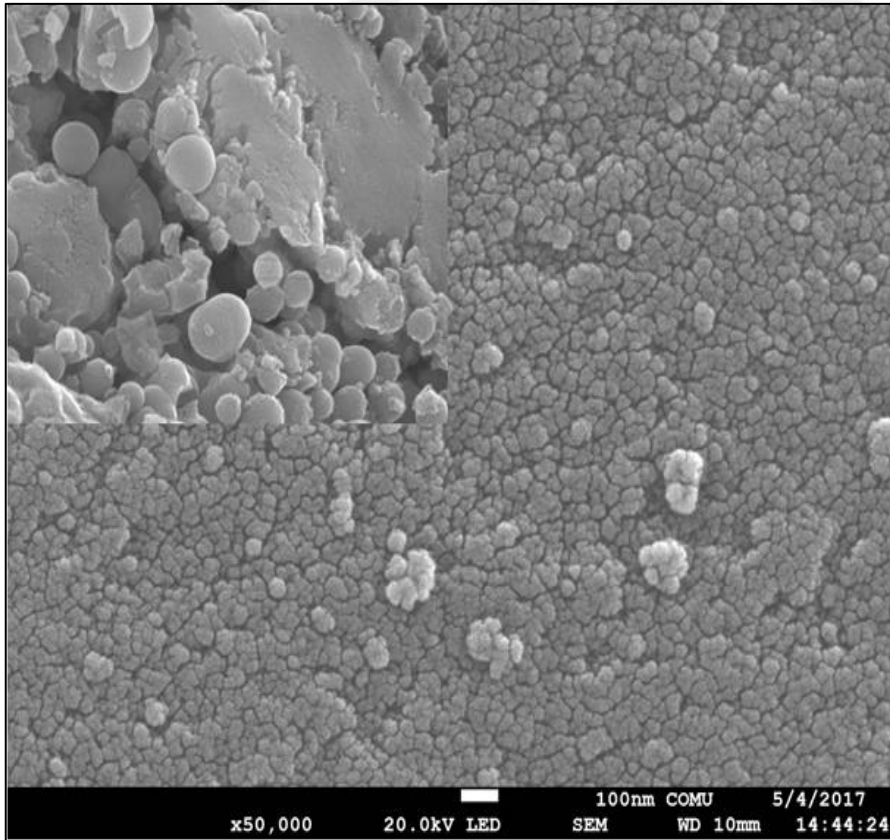
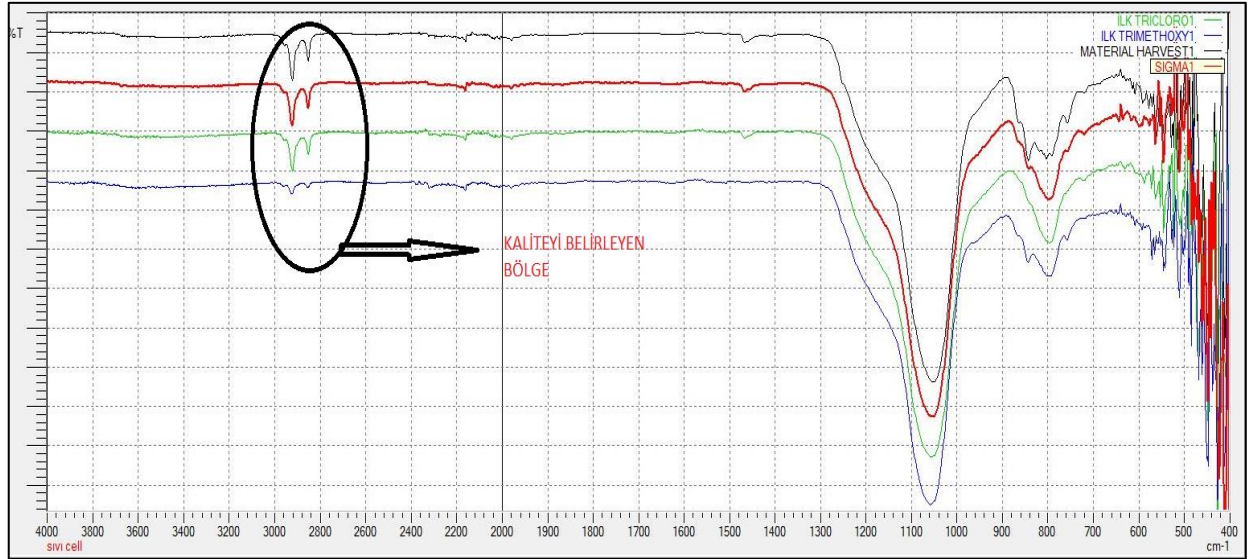
- Platt, K. L., Aderhold, S., Kulpe, K., Fickler, M. (2008). Unexpected DNA damage caused by polycyclic aromatic hydrocarbons under standard laboratory conditions. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 650 (2), 96-103.
- Rao, P. S. (2014). Anthracene. P. Wexler (Ed.), *Encyclopedia of Toxicology* (Third Edition) (s. 260-261). Oxford: Academic Press.
- Rieveschl, G., Ray, F. E. (1938). The chemistry of fluorene and its derivatives. *Chemical Reviews*, 23 (2), 287-389.
- RIVM. (2011). *Environmental Risk Limits for Benz[a]anthracene*, Bilthoven:Holland.
- Robles, H. (2014). Naphthalene. P. Wexler (Ed.), *Encyclopedia of Toxicology* (Third Edition) (s. 437-439). Oxford: Academic Press.
- Sacks, V. P., Lohmann, R. (2012). Freely dissolved PBDEs in water and porewater of an urban estuary. *Environmental Pollution*, 162, 287-293.
- Sandmeyer, E. E. (1981). Aromatic hydrocarbons. G. D. Clayton, F. E. Clayton (Eds.), *Patty's Industrial Hygiene and Toxicology* (s. 3346, 3351-3353). New York: John Wiley & Sons.
- Sax, N. I., Lewis, R. J., Sr. (1987). *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*. New York: Van Nostrand Reinhold.
- Seethapathy, S., Górecki, T., Li, X. (2008). Passive sampling in environmental analysis. *Journal of Chromatography A*, 1184 (1), 234-253.
- Seo, J. S., Keum, Y. S., Harada, R. M., Li, Q. X. (2007). Isolation and characterization of bacteria capable of degrading polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organophosphorus pesticides from PAH-contaminated soil in Hilo, Hawaii. *J. Agric. Food Chem.*, 55 (14), 5383-5389.
- Shi, X., He, C., Zuo, Z., Li, R., Chen, D., Chen, R., Wang, C. (2012). Pyrene exposure influences the craniofacial cartilage development of *Sebastiscus marmoratus* embryos. *Marine Environmental Research*, 77, 30-34.
- Slaveykova, V. I., Parthasarathy, N., Buffle, J., Wilkinson, K. (2004). Permeation liquid membrane as a tool for monitoring bioavailable Pb in natural waters. *The Science of the Total Environment*, 328, 55-68.
- Smedes, F. (1994). Sampling and partition of neutral organic contaminants in surface waters with regard to legislation, environmental quality and flux estimations. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 57 (3), 215-229.
- Smedes, F., van der Zande, A., Roose, P., Davies, I. M. (2007). ICES passive sampling trial survey for water and sediment (PSTS) 2006–2007. Part 3: preliminary interpretation of field data. ICES Annual Science Conference, 17-21 Eylül, Helsinki.
- Soedergren, A. (1987). Solvent-filled dialysis membranes simulate uptake of pollutants by aquatic organisms. *Environmental Science & Technology*, 21 (9), 855-859.
- Sorge, H., Götzelmann, P., Nallinger, M. (1994). Passives adsorptionsverfahren zur erkundung organischer kontaminationen. *Terra Tech.*, 4, 26-28.
- Södergren, A. (1990). Monitoring of persistent, lipophilic pollutants in water and sediment by solvent-filled dialysis membranes. *Ecotoxicol Environ. Saf.*, 19 (2), 143-149.
- Stuer-Lauridsen, F. (2005). Review of passive accumulation devices for monitoring organic micropollutants in the aquatic environment. *Environ. Pollut*, 136 (3), 503-524.
- Sukola, K., Koziel, J., Augusto, F., Pawliszyn, J. (2001). Diffusion-based calibration for SPME analysis of aqueous samples. *Anal. Chem*, 73 (1), 13-18.

- Sun, J., Pan, L., Cao, Y., Li, Z. (2020). Biomonitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from Manila clam *Ruditapes philippinarum* in Laizhou, Rushan and Jiaozhou, bays of China, and investigation of its relationship with human carcinogenic risk. *Marine Pollution Bulletin*, 160, 111556.
- Sur, H. İ. (1988). Numerical Modelling Studies of Two-Layer Flows in the Dardanelles and the Bay Of Izmit. (Doktora Tezi). Middle East Technical University, Ankara.
- Synlab. (2021). Erişim adresi: <https://synlab.se/sv/avloppsvatten-slam-passiv-provtagning> (Erişim tarihi: 14.05.2020).
- Tan, İ., Aslan, E. (2020). Metal pollution status and ecological risk assessment in marine sediments of the inner Izmit Bay. *Regional Studies in Marine Science*, 33, 100850.
- Taskin, O. S., Aksu, A., Cetintasoglu, M. E., Korkmaz, N. E., Torlak, C., Balkis, N. (2018). Preparation of analytical columns and HPLC silica-based C18 packing material synthesis from non-toxic silica source. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 41 (10), 583-587.
- Tolosa, I., Bayona, J. M., Albaigés, J. (1996). Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons and sulfur/oxygen derivatives in northwestern mediterranean sediments: Spatial and temporal variability, fluxes, and budgets. *Environmental Science & Technology*, 30 (8), 2495-2503.
- US-EPA. (1987a). Health and Environmental Effects Profile for Benzo(ghi)perylene. Cincinnati, Ohio.
- US-EPA. (1987b). Health and Environmental Effects Profile for Phenanthrene. Cincinnati, Ohio.
- US-EPA. (1993). Health Assessment Summary Tables. Annual FY-93. Cincinnati, Ohio.
- US-EPA. (1999). Compendium Method TO-13A. Cincinnati, Ohio, USA: Environmental Protection Agency.
- US-EPA. (2012). Guidelines for Using Passive Samplers to Monitor Organic Contaminants at Superfund Sediment Sites, OSWER Directive 9200.1-110 FS. Washington, D.C.:U.S. Environmental Protection Agency.
- Vaes, W. H. J., Urrestarazu Ramos, E., Verhaar, H. J. M., Seinen, W., Hermens, J. L. M. (1996). Measurement of the free concentration using solid-phase microextraction: Binding to protein. *Analytical Chemistry*, 68 (24), 4463-4467.
- Van Brummelen, T. C., Van Gestel, C. A. M., Verweij, R. A. (1996). Long-term toxicity of five polycyclic aromatic hydrocarbons for the terrestrial isopods *Oniscus Asellus* and *Porcellio Scaber*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15 (7), 1199-1210.
- Verma, N., Pink, M., Rettenmeier, A. W., Schmitz-Spanke, S. (2012). Review on proteomic analyses of benzo[a]pyrene toxicity. *Proteomics*, 12 (11), 1731-1755.
- Vignet, C. (2014). Altération de la Physiologie des Poissons Exposés à des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP): Comportement et Reproduction (Doktora Tezi). Université de La Rochelle, Fransa.
- Vrana, B., Allan, I. J., Greenwood, R., Mills, G. A., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J., Morrison, G. (2005). Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 24 (10), 845-868.
- Vrana, B., Mills, G. A., Dominiak, E., Greenwood, R. (2006). Calibration of the Chemcatcher passive sampler for the monitoring of priority organic pollutants in water. *Environmental Pollution*, 142 (2), 333-343.

- Vrana, B., Popp, P., Paschke, A., Schüürmann, G. (2001). Membrane-enclosed sorptive coating: An integrative passive sampler for monitoring organic contaminants in water. *Analytical Chemistry*, 73 (21), 5191-5200.
- Vroblecky, D. A., Thomas Hyde, W. (1997). Diffusion samplers as an inexpensive approach to monitoring VOCs in ground water. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 17 (3), 177-184.
- Wadler, S., Fuks, J. Z., Wiernik, P. H. (1986). Phase I and II agents in cancer therapy: I. anthracyclines and related compounds. *J. Clin. Pharmacol*, 26 (7), 491-509.
- Wang, J., Liu, X., Liu, G., Zhang, Z., Wu, H., Cui, B., Bai, J., Zhang, W. (2019). Size effect of polystyrene microplastics on sorption of phenanthrene and nitrobenzene. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 173, 331-338.
- Welberry, T. R., Lipson, H. S. (1973). Order and disorder in acenaphthylene. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 334 (1596), 19-48.
- Wenzl, T., Simon, R., Anklaam, E., Kleiner, J. (2006). Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food and the environment needed for new food legislation in the European Union. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 25 (7), 716-725.
- Wessel, N., Rousseau, S., Caisey, X., Quiniou, F., Akcha, F. (2007). Investigating the relationship between embryotoxic and genotoxic effects of benzo[a]pyrene, 17 α -ethinylestradiol and endosulfan on *Crassostrea gigas* embryos. *Aquatic Toxicology*, 85 (2), 133-142.
- Yılmaz, A. (2014). Türkiye Kıyılarında Tersane ve Marina Faaliyetlerinden Kaynaklanan Organik Kirlenici Seviyelerinin Pasif Örnekleyiciler Yardımıyla Belirlenmesi (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Yılmaz, A., Karacık, B., Henkelmann, B., Pfister, G., Schramm, K. W., Yakan, S. D., Barlas, B., Okay, O. S. (2014). Use of passive samplers in pollution monitoring: A numerical approach for marinas. *Environment International*, 73, 85-93.
- Zabik, J. M., Aston, L. S., Seiber, J. N. (1992). Rapid characterization of pesticide residues in contaminated soils by passive sampling devices. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 11 (6), 765-770.
- Zambianchi, M., Durso, M., Liscio, A., Treossi, E., Bettini, C., Capobianco, M. L., Aluigi, A., Kovtun, A., Ruani, G., Corticelli, F., Brucale, M., Palermo, V., Navacchia, M. L., Melucci, M. (2017). Graphene oxide doped polysulfone membrane adsorbers for the removal of organic contaminants from water. *Chemical Engineering Journal*, 326, 130-140.

6. EKLER

EK 1. Oluşan yerli C18-Silika malzemesinin FT-IR spektrumu ve SEM görüntüsü



EK 2. Yerli pasif örnekleyicide 16 adet PAH bileşeni için elde edilen K_{sw} ve bu bileşiklerin K_{ow} değerleri arasındaki ilişkiyi gösteren istatistik analiz sonuçları

Descriptives

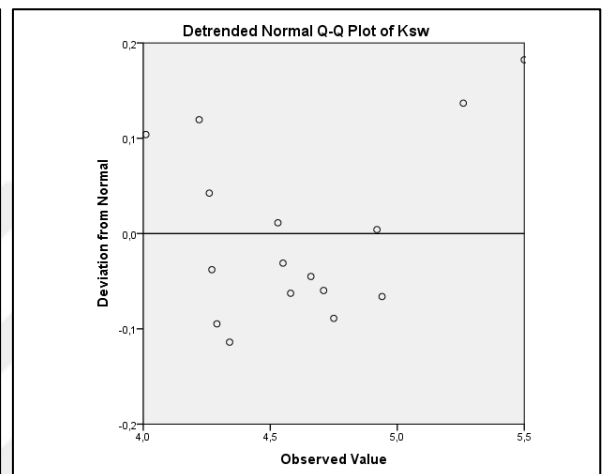
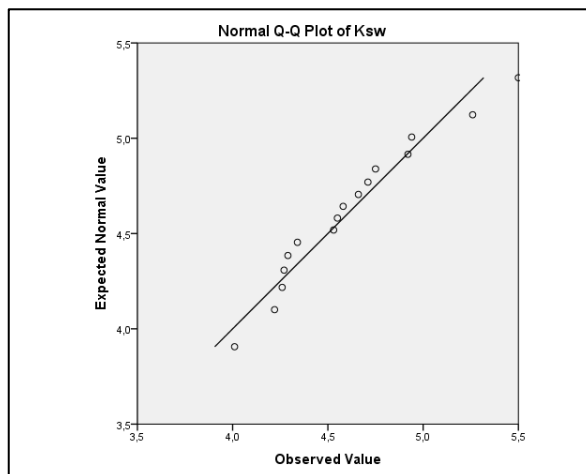
		Statistic	Std. Error
kow	Mean	5,3625	,26534
	95% Confidence Interval for Mean	Lower Bound 4,7969 Upper Bound 5,9281	
	5% Trimmed Mean	5,3806	
	Median	5,4500	
	Variance	1,127	
	Std. Deviation	1,06137	
	Minimum	3,50	
	Maximum	6,90	
	Range	3,40	
	Interquartile Range	1,92	
	Skewness	-,140	,564
	Kurtosis	-1,222	1,091
ksw	Mean	4,6069	,10055
	95% Confidence Interval for Mean	Lower Bound 4,3926 Upper Bound 4,8212	
	5% Trimmed Mean	4,5904	
	Median	4,5650	
	Variance	,162	
	Std. Deviation	,40219	
	Minimum	4,01	
	Maximum	5,50	
	Range	1,49	
	Interquartile Range	,59	
	Skewness	,731	,564
	Kurtosis	,281	1,091

Tests of Normality

	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Statistic	df	Sig.	Statistic	df	Sig.
kow	,167	16	,200 [*]	,948	16	,466
ksw	,122	16	,200 [*]	,954	16	,547

*. This is a lower bound of the true significance.

a. Lilliefors Significance Correction



Descriptive Statistics

	Mean	Std. Deviation	N
kow	5,3625	1,06137	16
ksw	4,6069	,40219	16

Correlations

		kow	ksw
kow	Pearson Correlation	1	,807 ^{**}
	Sig. (1-tailed)		,000
	N	16	16
ksw	Pearson Correlation	,807 ^{**}	1
	Sig. (1-tailed)	,000	
	N	16	16

** . Correlation is significant at the 0.01 level (1-tailed).

EK 3. Yerli pasif örnekleyicide 13 adet PAH bileşeni için elde edilen K_{sw} ve bu bileşiklerin K_{ow} değerleri arasındaki ilişkiyi gösteren istatistik değerlendirme sonuçları

Descriptives

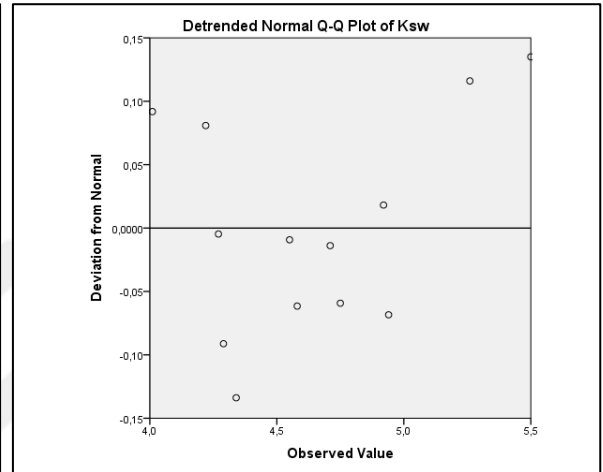
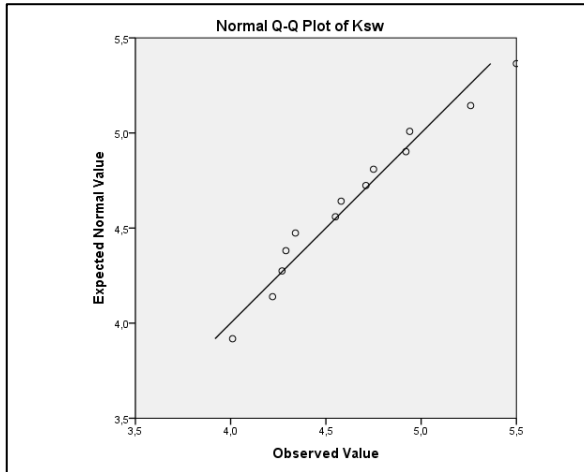
		Statistic	Std. Error
kow	Mean	5,3000	,24962
	95% Confidence Interval for Mean	Lower Bound 4,7561 Upper Bound 5,8439	
	5% Trimmed Mean	5,2833	
	Median	5,3000	
	Variance	,810	
	Std. Deviation	,90000	
	Minimum	4,10	
	Maximum	6,80	
	Range	2,70	
	Interquartile Range	1,60	
	Skewness	,134	,616
	Kurtosis	-1,322	1,191
ksw	Mean	4,6354	,12107
	95% Confidence Interval for Mean	Lower Bound 4,3716 Upper Bound 4,8992	
	5% Trimmed Mean	4,6221	
	Median	4,5800	
	Variance	,191	
	Std. Deviation	,43653	
	Minimum	4,01	
	Maximum	5,50	
	Range	1,49	
	Interquartile Range	,64	
	Skewness	,557	,616
	Kurtosis	-,250	1,191

Tests of Normality

	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Statistic	df	Sig.	Statistic	df	Sig.
kow	,198	13	,175	,936	13	,406
ksw	,135	13	,200*	,963	13	,794

*. This is a lower bound of the true significance.

a. Lilliefors Significance Correction



Descriptive Statistics

	Mean	Std. Deviation	N
kow	5,3000	,90000	13
ksw	4,6354	,43653	13

Correlations

		kow	ksw
kow	Pearson Correlation	1	,977**
	Sig. (1-tailed)		,000
	N	13	13
ksw	Pearson Correlation	,977**	1
	Sig. (1-tailed)	,000	
	N	13	13

**.

Correlation is significant at the 0.01 level (1-tailed).

7. ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi : 13/02/1988

Doğum Yeri : İstanbul

Lise : (2002-2006), Özdemir Sabancı Emirgan Lisesi

Lisans : (2006-2010), İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya

Yüksek Lisans : (2013-2015), İstanbul Üniversitesi Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü, Kimyasal Oşinografi

Çalıştığı Kurum(lar) : (2014-2016), TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü, Bursiyer

(2016-2020), TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü, Araştırmacı

(2020-günümüz), TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü, Uzman Araştırmacı

Projeler : İzmit Körfezi Su Kalitesinin ve Karasal Girdilerin İzlenmesi Kirliliğin Önlenmesine Yönelik Önerilerin Geliştirilmesi (2021), Proje Yürütücüsü

İzmit Körfezi Su Kalitesinin ve Karasal Girdilerin İzlenmesi Kirliliğin Önlenmesine Yönelik Önerilerin Geliştirilmesi (2020), Proje Yürütücüsü

İzmir Körfezi, Yenifoça ve Seferihisar Akarca Koyu Oşinografik İzleme İşİ, Proje Yürütücü Yardımcısı

İzmit Körfezi Su Kalitesinin ve Karasal Girdilerin İzlenmesi Kirliliğin Önlenmesine Yönelik Önerilerin Geliştirilmesi (2019), Proje Yürütücü Yardımcısı

Gemlik Körfezi Su Kalitesinin İzlenmesi, Değerlendirilmesi ve Derin Deniz Deşarjı Hatlarının Görüntülenmesi, Proje Araştırmacısı

AB(D)-Assesing The Vulnerability Of The Black Sea Marine Ecosystem To Human Pressures, Proje Araştırmacısı

Denizde ve Haliç’de Su/Sediment Kalitesi ve Haliç’te Biyoçeşitliliğin İzlenmesi Projesi, Proje Araştırmacısı

İSKİ Derin Deniz Deşarjı Hatlarının Görüntülenmesi, Proje Araştırmacısı

İzmit Körfezi Su Kalitesinin ve Karasal Girdilerin İzlenmesi Kirliliğin Önlenmesine Yönelik Önerilerin Geliştirilmesi (2017), Proje Araştırmacısı

Deniz Dibi Tarama Malzemesinin Çevresel Yönetimi, Proje Araştırmacısı

Denizlerde Bütünleşik Kirlilik İzleme İşi, Proje Araştırmacısı

Deniz İzlemelerinde Standardizasyonun Sağlanması, Proje Araştırmacısı

Deniz Dip Tarama Uygulamaları ve Tarama Malzemesinin Çevresel Yönetimi, Proje Bursiyeri

Yayınlar/Makaleler/Bildiriler: Yuce, B., Guzel, B., Aslan, E., Canli, O. (2021). The Evaluation of Heavy Metal Pollution In Freshwater Sediments Collected from The Dam Lakes In Tekirdag Province. III. International Agricultural, Biological & Life Science Conference, 1-3 September 2021, Edirne, Turkey.

Tan, İ., Aslan, E. (2020). Metal pollution status and ecological risk assessment in marine sediments of the inner Izmit Bay, Regional Studies in Marine Science, Volume 33, 2020,100850, ISSN 2352-4855, <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2019.100850>.

Aslan, E., Aksu, A., Ersoy Korkmaz, N., Taskin, O.S., Balkis Caglar, N. (2019). Monitoring the antioxidant activities by extracting the polyphenolic contents of algae collected from the Bosphorus, Marine Pollution Bulletin, Volume 141, 2019, Pages 313-317, ISSN 0025-326X, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.02.059>.

Atabay, H., Tolun, L.G., Aslan, E., Tan, İ., Polat Beken, Ç. (2018). Türkiye'nin Ege Denizi Kıyılarındaki Sedimanlarda Organik Kirleticiler, III. Ulusal Deniz Bilimleri Kongresi, İzmir 9-11 Mayıs 2018.

Korkmaz, N., Aksu, A., Taskin, O., Aslan, E., Balkis, N. (2017). A novel eco-friendly advanced enzymatic Fenton oxidation process for the treatment of ship wastewater. Desalination And Water Treatment, 84, 160-168. <http://dx.doi.org/10.5004/dwt.2017.20923>.

Denizlerde Bütünleşik Kirlilik İzleme Programı 2014-2016 Yılı Karadeniz Özet Raporu, Kasım 2017.

Polat Beken, Ç., Atabay, H., Mantıkcı, M., Tan, İ., Tolun, L., Mutlu, S., Aslan, E., Sezgin, M., Şahin, F., Kurt Şahin, G., Ünlüer, F., Taşkın, E., Minareci, O., Çakır, M., Karakulak, S., Kahraman, A.E., Gül, B., Karakoç, F.T., Düzgüneş, E., Eruz, C., Kıdeyş, A. (2017). Karadeniz Özet Raporu (2014-2016)- Denizlerde Bütünleşik Kirlilik İzleme Programı, T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Ankara. ISBN: 78-605-5294-70-0 syf. 1-69.

Atabay, H., Tolun, L.G., Başduvar, Ş., Kara, E., Aslan, E., Aydoğan, C., Beken, Ç.P. (2016). Ülkemiz Kiyi Sularında Sedimanda Organik Kirleticilerin Seviyeleri, 21-23 Aralık 2016. I. Ulusal Denizlerde İzleme ve Değerlendirme Sempozyumu Bildiri Özetleri Kitabı ISBN:978-605-5294-62-5 (s 61-64).

Sarı, E., Tolun, L., Yüksek, A., Başeğmez, K., Aslan, E., Arslan, T. N. (2016). Sedimentary Record of Anthropogenic Metal Inputs in the Tuzla Shipyard (Turkey)., 18th International Conference on Heavy Metals in the Environment., 771-772.

Aslan, E., Tolun, L., Tan, İ., Atabay, H., Sarı, E. (2016). İzmit Körfezi Midye ve Sedimanında Ağır Metal Kirliliğinin Değerlendirilmesi, 374-375.

Sarı, E., Tolun, L., Yüksek, A., Başeğmez, K., Aslan, E., Arslan, T.N. (2016). Tuzla Tersanesi Karot Sedimentlerinde Metal Dağılımı, 69. Türkiye Jeoloji Kurultayı, (s 66). İstanbul.

Tolun, L., Sarı, E., Aslan, E., Ünlü, S., Yüksek, A., Atabay, H., Tan, İ., Başduvar, Ş., Başeğmez, K., Yılmaz, A., Tuğrul, S. (2015). Dip Tarama Malzemesi Yönetim Sürecinde Sediman Karakterizasyonu: DİPTAR Projesi İlk Sonuçları, II. Kıyı ve Deniz Jeolojisi Sempozyumu, IODP-ECORD Toplantısı, (s 77).

SU ORTAMINDA MİKROKİRLETİCİLERİN TESPİTİNDE KULLANILACAK YERLİ DOLGU MALZEMESİ DESTEKLİ PASİF ÖRNEKLEYİCİ TASARIMI VE OPTİMİZASYONU

Yazar Ertuğrul Aslan

Gönderim Tarihi: 18-Eki-2021 02:07PM (UTC+0300)

Gönderim Numarası: 1677038356

Dosya adı: i_Dolgu_Malzemesi_Destekli_Pasif_rnekleyici_Tasar_m_ve_Op_1.docx (13.58M)

Kelime sayısı: 25561

Karakter sayısı: 175389

SU ORTAMINDA MİKROKİRLETİCİLERİN TESPİTİNDE KULLANILACAK YERLİ DOLGU MALZEMESİ DESTEKLİ PASİF ÖRNEKLEYİCİ TASARIMI VE OPTİMİZASYONU

ORJİNALLİK RAPORU

% 7	% 5	% 2	% 2
BENZERLİK ENDEKSİ	İNTERNET KAYNAKLARI	YAYINLAR	ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ

BİRİNCİL KAYNAKLAR

1	polen.itu.edu.tr İnternet Kaynağı	% 1
2	Submitted to Istanbul Medeniyet Üniversitesi Öğrenci Ödevi	% 1
3	febed.mehmetakif.edu.tr İnternet Kaynağı	% 1
4	Submitted to The Scientific & Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) Öğrenci Ödevi	<% 1
5	Submitted to Anadolu University Öğrenci Ödevi	<% 1
6	www.openaccess.hacettepe.edu.tr:8080 İnternet Kaynağı	<% 1
7	ctue.mam.tubitak.gov.tr İnternet Kaynağı	<% 1
8	xa.yimg.com İnternet Kaynağı	<% 1

9 www.sigmaaldrich.com <% 1
İnternet Kaynağı

10 acikerisim.nku.edu.tr:8080 <% 1
İnternet Kaynağı

11 Submitted to Selçuk Üniversitesi <% 1
Öğrenci Ödevi

12 olpartner.wiessoft.de <% 1
İnternet Kaynağı

13 www.suvecevre.com <% 1
İnternet Kaynağı

14 Submitted to Bahcesehir University <% 1
Öğrenci Ödevi

15 core.ac.uk <% 1
İnternet Kaynağı

16 www.ccme.ca <% 1
İnternet Kaynağı

17 www.superlabstore.com <% 1
İnternet Kaynağı

18 tel.archives-ouvertes.fr <% 1
İnternet Kaynağı

19 KILIÇ, Özlem, DİNÇER AYKIN, Elif and ERBAŞ,
Mustafa. "GIDALARDA POLİSİKLIK AROMATİK
HİDROKARBON BİLEŞİKLERİNİN BULUNUŞU" <% 1



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
DENİZ BİLİMLERİ VE İŞLETMECİLİĞİ ENSTİTÜSÜ
TEZ BENZERLİK RAPORU UYGUNLUK FORMU



ÖĞRENCİNİN ADI SOYADI : Ertuğrul ASLAN
ÖĞRENCİ NO : 3002150006
ÖĞRETİM YILI : 2021-2022
ANABİLİM DALI / BİLİM DALI : Kimyasal Oşinografi
PROGRAM TÜRÜ : DOKTORA
TEZ DANIŞMANI ÜNVANI ADI SOYADI : Doç. Dr. Abdullah AKSU
II. TEZ DANIŞMANI ÜNVAN ADI SOYADI :
TEZ BAŞLIĞI : Su Ortamında Mikrokirleticilerin Tespitinde Kullanılacak Yerli Dolgu Malzemesi Destekli Pasif Örnekleyicilerin Tasarımı ve Optimizasyonu

DENİZ BİLİMLERİ VE İŞLETMECİLİĞİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE,

Yukarıda başlığı verilen tez çalışmamın kapak sayfası, Türkçe ve İngilizce özet, giriş ve amaç, genel bilgiler, materyal-metot, bulgular, tartışma, sonuç ve kaynaklar bölümlerinden oluşan toplam 135 sayfalık kısmına ilişkin, 18/11/2021 tarihinde Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsünün kullandığı TURNİTİN programı ile, *Lisansüstü Tezlere ait Benzerlik Raporlarının Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Uygulama Esaslarının* 5inci madde ikinci fıkrasında belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış nihai rapora göre benzerlik oranı % 7 'dir.

Tezimin benzerlik oranı, 06/122017 tarih ve 20 sayılı Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü Yönetim Kurul Kararıyla Tezin intihal kapsamı dışında değerlendirilmesi için kabul edilmiş olan üst sınır benzerlik oranını aşmamaktadır.

İntihal programı ile raporlanan Tezime ait Benzerlik oranım Üst sınır benzerlik oranının altında olsa dahi aksinin tespit edilmesi durumunda her türlü yasal sorumluluğu kabul ettiğimi ve hukuki sonuçlarına razı olduğumu beyan ederim.

Gereğini arz ederim.

[Signature]

Ertuğrul ASLAN
Tarih: 18/11/2021

EK: TURNİTİN Benzerlik Nihai Raporu ilk sayfa çıktısı

DANIŞMAN ONAYI

[Signature]

Doç. Dr. Abdullah AKSU

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM VE ÖĞRETİM YÖNETMELİĞİ (08.09.2016/29825)

(Yüksek Lisans) MADDE 36 – (2) Tezle ilgili benzerlik ön incelemesi, danışmanın bilgisi dahilinde öğrenci ile birlikte Üniversitenin kabul ettiği yazılım programı kullanılarak yapılır. Enstitü, söz konusu teze ilişkin intihal yazılım programı nihai raporunu alarak danışmana ve jüri üyelerine gönderir. Rapordaki verilerde veya sınav jüri üyesi/üyelerinin somut kanıtlarla belgeledikleri verilere göre gerçek bir intihalin tespiti halinde; tez, gerekçesi ile birlikte, karar verilmek üzere enstitü yönetim kuruluna gönderilir.

(Doktora) MADDE 50 – (4) Öğrenci, doktora tezinin savunmasından önce tezini, düzeltme verilen tezlerde ise düzeltilmiş tezini danışmanına sunar. Tezle ilgili benzerlik ön incelemesi, danışmanın bilgisi dahilinde öğrenci ile birlikte Üniversitenin kabul ettiği yazılım programı kullanılarak yapılır. Enstitü, söz konusu teze ilişkin intihal yazılım programı nihai raporunu alarak danışmana ve jüri üyelerine gönderir. Rapordaki verilerde veya sınav jüri üyesi/üyelerinin somut kanıtlarla belgeledikleri verilere göre gerçek bir intihalin tespiti halinde; tez, gerekçesi ile birlikte, karar verilmek üzere enstitü yönetim kuruluna gönderilir.