



## Samsun İli Kıyı Şeridi Nehir ve Deniz Sedimentlerinde Öncelikli Poliaromatik Hidrokarbon (PAH) Bileşikleri

### *Persistent Polyaromatic Hydrocarbon (PAH) Compounds in Coastal River and Sea Sediments of Samsun Province*

Burak DİNÇ<sup>1,\*</sup> , Gülşen AVAZ<sup>2</sup> , Oltan CANLI<sup>3</sup> , Ertuğrul ASLAN<sup>4</sup> , Beytullah EREN<sup>5</sup> , Ülkü YETİŞ<sup>6</sup> 

<sup>1</sup> Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, 41470 Kocaeli, Türkiye, **Orcid Id:** 0000-0002-9207-1732

<sup>2</sup> Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, 41470 Kocaeli, Türkiye, **Orcid Id:** 0000-0003-2703-7877

<sup>3</sup> Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, 41470 Kocaeli, Türkiye, **Orcid Id:** 0000-0002-2652-844X

<sup>4</sup> Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, 41470 Kocaeli, Türkiye, **Orcid Id:** 0000-0003-0401-1287

<sup>5</sup> Çevre Mühendisliği Bölümü, Sakarya Üniversitesi, Serdivan, 54050 Sakarya, Türkiye, **Orcid Id:** 0000-0001-6747-7004

<sup>6</sup> Çevre Mühendisliği Bölümü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, İnönü Bulvarı, 06531 Ankara, Türkiye, **Orcid Id:** 0000-0001-7322-0563

#### Araştırma Makalesi

Gönderilme Tarihi : 23/01/2019

Kabul Tarihi : 07/03/2019

#### Anahtar Kelimeler

Kalıcı Organik Kirlenici  
Kromatografi  
PAH  
Samsun  
Sediment

#### Research Paper

Received Date : 23/01/2019

Accepted Date : 07/03/2019

#### Keywords

Chromatography  
PAH  
Persistent Organic Pollutant  
Samsun  
Sediment

#### Özet

Bu çalışma, Samsun ili kıyı şeridi nehir ve deniz sedimentlerinde öncelikli kirlenici olarak belirlenen 16 PAH bileşiğinin konsantrasyonlarının sucul hayat açısından toksik etkilerinin belirlenebilmesi amacı ile yapılmıştır. Toplam 14 istasyondan alınan sediment örneklerinde gaz kromatografisi-kütle-kütle spektrometresi (GC-MSMS) ile yapılan analizler sonucunda toplam PAH konsantrasyonu 53,33 – 1099,56 µg kg<sup>-1</sup> aralığında tespit edilmiştir. Tespit edilen bireysel PAH konsantrasyonlarının düşük etki seviyesi (ERL) değerinin altında olduğu gözlemlenmiştir.

#### Abstract

This study was carried out to determine the toxic effects of the concentrations of 16 PAH compounds identified as the of priority pollutant in the river and sea sediments of the Samsun Province coastline. As a result of analysis of the sediment samples taken from 14 stations by gas chromatography mass-mass spectrophotometry, total PAH concentration was determined to be in the range of 53,33 – 1099,56 µg kg<sup>-1</sup>. It was observed that the individual PAH concentrations were lower than their effects range low (ERL).

## 1. Giriş

Son yıllarda kalıcı organik kirlenicilerin (KOK), bitki, insan ve hayvan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri bu konu üzerinde araştırma yapma ihtiyacı doğurmuştur. Özellikle II. Dünya Savaşı sonrası, sanayileşmenin artması, ucuz hammadde arayışı ve yüksek yaşam kalitesi ihtiyacı paralelinde toprak, su vb. doğal ortamda kalıcı organik kirlenici olarak adlandırılan çevresel kirlenicilerin artmasına neden olmuştur. Kalıcı organik kirlenici (KOK)'lerden

meydana gelen olumsuz etkileri tanımlamak amacı ile 17 Mayıs 2004'te Stockholm Sözleşmesi yürürlüğe girmiştir. Türkiye ise bu antlaşmayı, 22 Mayıs 2001 tarihinde imzalamış ve 14 Ekim 2009 tarihinde ise antlaşma TBMM'nin de onayı ile yürürlüğe girmiştir [1]. Doğada var olan farklı formlarda birçok KOK bilinmesine rağmen, doğal ortamda yüksek oranda kalıcılığı ve biyoakümülyasyon özellikleri nedeniyle bu kirlenicilerin 12 tanesi sözleşmede öncelikli olarak kabul edilmiştir. Söz konusu öncelikli olarak belirlenen 12 KOK; aldrin, dieldrin, klordan, diklorodifenil trikloroetanlar (DDT'ler), endrin, heptaklor (HEPT), mireks ve 2-toksafen gibi klorlu

\* Sorumlu Yazar: burakdinc53@windowslive.com



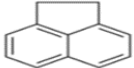
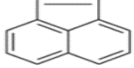
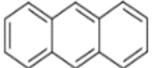
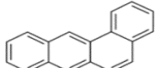
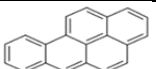
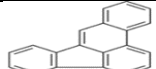

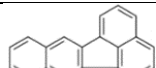
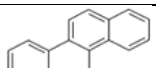
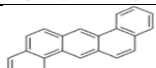
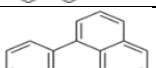
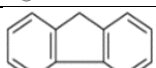
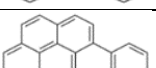
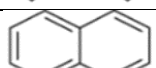
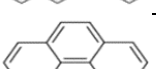
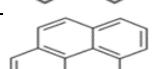
pestisitler, endüstriyel ürün olarak kullanılan PCB'ler, heksaklorobenzen (HCB) ve heksabromobifenil ve endüstriyel üretim sonucu kasıtsız yan ürün olarak meydana gelen poliklorlu dibenzo-p-dioksiner (PCDD'ler) ve poliklorlu dibenzofuranlar (PCDF'ler)'dir [2].

Kalıcı organik kirleticiler, doğada insanlığın faaliyetleri sonucu çevre kirliliğine ve toksikolojisine neden olan organik bileşiklerdir. Bu bileşikler belirli fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler. Alıcı ortama deşarjı sağlandıktan itibaren biyolojik ve kimyasal kararlılıkları sayesinde alıcı ortamda düşük konsantrasyonlar da dahi olsa uzun süre kalabilir ve binlerce kilometre taşınabilirler. Lipofilik çözünürlükleri, insanlar da dâhil olmak üzere bütün canlı organizmanın yağ dokusunda birikim yaparak uzun zaman sonra bile sağlık ve çevre açısından yüksek akut ve toksik etki meydana getirebilirler [3]. Bu kirleticilerin hidrofobik özellikte olması, sucul ortamda dip sedimentlerinde birikmelerine sebep olmaktadır. Kirleticilerle kontamine olmuş sedimentlerin kalitesini ve sucul ortamdaki canlılar açısından muhtemel toksik etkilerini belirlemek amacı ile düşük etki seviyesi (ERL-Effects Range-Low) ve orta etki seviyesi (ERM-Effects Range-Median) adı altında iki farklı sayısal değer kullanılmaktadır. Sucul canlılar açısından ERL değerinin altındaki kirletici konsantrasyonlarında toksik etkiye nadiren rastlanırken, ERM değerinin üzerindeki kirletici konsantrasyonlarında toksik etkilerin muhtemel olduğu belirtilmektedir [4].

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), temel olarak karbon ve hidrojen atomlarının bir araya gelmesi ile oluşan, çevremizde neredeyse her ortamda

karşılaşılabileceğimiz KOK bileşikleridir [5]. PAH bileşikler hidrofobik ve lipofilik özellikte kimyasallardır. Yarı ömürlerinin uzun olması sebebiyle doğada çok uzun süre kalabilirler. Biyokütle, odun, kömür, petrol gibi organik içerikli yakıt türlerinin tam olarak yanmaması, bu yakıt türlerinin endüstride termal proseslerde kullanılması veya orman yangınları, volkanik patlamalar gibi doğal ve antropojenik şartlar PAH'ların çevreye yayılmasında önemli rol oynamaktadır [6]. PAH bileşiklerinin hidrofobik olması, su ortamında sedimentlerde birikime eğilimli olmasının en önemli sebeplerinden biri olarak gösterilebilir. Sedimentte biriken kirleticiler, besin zinciri yolu ile insanlara kadar ulaşabilir. PAH bileşiklerinin fiziko-kimyasal özelliklerinin birbirinden farklı olması ve her bileşiğin farklı sayıda aromatik halkadan oluşması canlı sağlığı üzerinde de farklı sağlık problemlerinin ortaya çıkmasına neden olur [7]. Biyoakümülyasyon özellikleri, canlı vücudunun yağ dokusunda birikmesine sebep olur ve uzun yıllar sonra bile stres, açlık gibi olumsuz yaşam şartları etkisi ile kana geçip geri dönüşü olmayan, yıkıcı etkiler yaratabilir. Laboratuvar hayvanları üzerinde yapılan çalışmalarda oral veya dermal yollarla uzun süre PAH bileşiklerine maruz kalan hayvanlarda tümör oluşumu gözlenmiştir [8] Doğal ortamda 100'un üzerinde PAH bileşiği mevcuttur. Fakat Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (US-EPA) tarafından yapılan çalışmalarda sonucunda, yüksek toksik ve yıkıcı etkileri nedeniyle 16 PAH konjeneri öncelikli kirletici olarak kabul edilmiştir [9]. Tablo 1'de Söz konusu öncelikli 16 PAH bileşiği ve her bileşiğin kimyasal yapısı verilmiştir.

**Tablo 1.** US-EPA tarafından belirlenen öncelikli 16 adet PAH bileşiği.

PAH Bileşiği	Kimyasal Yapı	PAH Bileşiği	Kimyasal Yapı
Acenaphthene		Acenaphthylene	
Anthracene		Benzo(a)anthracene	
Benzo(a)pyrene		Benzo(b)fluoranthene	
Benzo(ghi)perylene		Benzo(k)fluoranthene	
Chrysene		Dibenzo(a,h)anthracene	
Fluoranthene		Fluorene	
Indeno [1,2,3-cd] pyrene		Naphtalene	
Phenanthrene		Pyrene	

Karadeniz sahil şeridinin orta bölümünde yer alan Samsun ili, 9083 km<sup>2</sup>'lik yüzölçümüne sahiptir. Türkiye'nin en önemli yüzeysel su kütleleri arasında bulunan Kızılırmak ve Yeşilirmak nehirleri Samsun ili içerisinde Karadeniz'e ulaşmaktadır. Özellikle Yeşilirmak Nehri Havzası içerisinde bulunan nehir, dere ve çaylar havzada yoğun bir şekilde yürütülen tarım, hayvancılık ve sanayi faaliyetlerinden kaynaklanan kirlilik yüklerini, yağış ve yüzeysel akışın da etkisiyle alıcı ortama ulaşan canlı yaşamı, çevre ve su kaynakları üzerinde olumsuz etkilerin oluşmasına sebep olmaktadır [10]. Her iki havzada bulunan nehir ve derelerin yağış ve yüzeysel akış ile taşıdığı kirlilik yükleri dışında, Samsun ili içerisinde yürütülen sanayi faaliyetlerinden kaynaklanan emisyonlar sonucu çevresel ortamda kalıcı organik kirletici yüklerinin oluşması beklenen sonuçlardan birisidir.

Bu çalışma, örnekleme yapılan bölgede bulunan deniz ve nehir sedimentlerinde doğal ve antropojenik şartlar sonucu oluşan ve öncelikli olarak belirlenen 16 adet PAH bileşiği konsantrasyonlarının sucül yaşam açısından muhtemel toksik etkilerinin belirlenebilmesi amacı ile yapılmıştır.

## 2. Çalışma Alanı

Sediment örnekleri, Bafra ve Çarşamba ilçeleri arasında kalan kısımda bulunan dereler ve bu derelerin Karadeniz ile birleştiği 90 km<sup>2</sup> lik bir alandan toplanmıştır. Tablo 2 ve Şekil 1'de örnekleme yapılan noktalara ait bilgiler ve örnekleme noktalarının harita üzerinde gösterimi verilmiştir.



Şekil 1. Örnekleme istasyonlarının harita üzerindeki gösterimi.

Tablo 2. Örnekleme istasyonlarına ait bilgiler.

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

### 3. Materyal ve Metot

#### 3.1. Sediment Örneklerinin Toplanması

Sediment örneklerinin toplanması, ISO 5667-12: 2017 standardının esaslarına uygun olarak, numune almaya yetkili personel tarafından Mayıs ve Eylül 2018 tarihlerinde yapılmıştır.

Numune alımı sırasında 2 L hacminde sediment kepçesi (grap) kullanılmıştır. Sediment kepçesi kullanılarak alınan örnekler, bir tepsi içerisine boşaltılmış, mümkün olduğunca kirletici birikiminin yeni olduğu (0,5-1 cm) yumuşak kısımdan alınmıştır. Sediment örnekleri soğutuculu araç buzdolabı (WAECO, 65 L) kullanılarak, -20 °C'de 500 mL hacminde ağzı kapaklı cam kavanozlarda muhafaza edilerek analizlerin yapılacağı laboratuvara getirilmiştir.

#### 3.2. PAH Analizleri

Örnekleme alanından alınan örneklerde öncelikli 16 adet PAH bileşiği konsantrasyonlarının belirlenebilmesi için yapılan tüm analizler, EPA 3546-3630C standart metotları referans alınmıştır.

Analizi yapılacak sediment örnekleri, freeze-dry (Christ, Alpha 1-4 LSCBasic) teknolojisi kullanılarak nem içeriğinden tamamen arındırılmıştır. Kurutma işlemi tamamlanan sediment örnekleri, laboratuvar tipi havanlı öğütücü (RETSCH, RM 200) kullanılarak, öğütülmüş ve homojen hale getirilmiştir.

Laboratuvar analizlerinde kullanılan sarf malzemenin kalitesini, metrolojik izlenebilirliğini kontrol etmek ve analitik ölçüm yöntemlerini doğrulamak amacı ile "Certified Reference Material (CRM)" adı altında IAEA-459 kodlu sediment örneği kullanılmıştır.

Ön işlem prosedürünün ilk aşaması olan ekstraksiyon işlemi için, mikrodalga ekstraksiyon sistemi (Milestone, EthosEasy) kullanılmıştır. Analizi yapılacak sediment örneklerinde, gerekli tartımlar alınmış ve içerisine 30 mL Aseton:Hekzan (1:1) (Merck, % 99 Safılıkta) eklenmiştir. Ön işlem esnasında oluşabilecek hataları tespit edebilmek amacı ile iç standart olarak D12-Chrysene, D10-Acenaphthene, D8-Napthalene, D12-Perylene, D10-Phenathrene (1000 µg/mL, Dr. Ehrenstorfer)'den 200 ppb hazırlanıp her bir örneğin içerisine 1 mL eklenmiştir. Gerekli hazırlıklar tamamlandıktan sonra, 1 saat boyunca sürecek olan mikrodalga ekstraksiyonu başlatılmış ve ekstraksiyon işlemi sonrasında, bir süzme seti düzeneği kurularak katı sediment ile ekstrat birbirinden ayrılmıştır.

Tuzlu veya tatlı su sedimentlerinde yüksek konsantrasyonda bulunan kükürt veya kükürt bileşikleri, gaz kromatografi sistemi kullanılarak yapılan analizlerde tespit edilmek istenen kirletici piklerini maskeleymesinden dolayı istenmeyen bir parametredir. Örneklerin kükürt veya bileşiklerinden arındırılması için, EPA 3660B kodlu standart metot referans alınarak, toz formunda aktif bakır (Merck, <63 µm) kullanılmıştır.

Kükürt ve bileşiklerinin gideriminin ardından clean-up aşamasına hazırlık için, örneklerin hacmi 1-2 mL kalana kadar yüksek saflıkta azot gazı ile uçurulmuştur. Clean-up prosedürü her bir örnek için, aktive (500 °C, 8 saat) ve deaktive (%5 saf su, 8 saat) işlemleri sonrası 10 gr silika-jel (Merck, 0.063-0.200 mm) kullanılarak uygulanmıştır. Gerekli tüm işlemler yapılarak tamamlanan clean-up aşamasının ardından örnekler 1 mL hacmine gelene kadar yüksek saflıkta azot gazı altında uçurularak konsantre edilip uygun hacimler GC-MSMS (Thermo TSQ 8000 Triple Quadrupole) sisteminde analiz edilmek üzere viallere alınmıştır.

#### 3.3. Toplam Organik Karbon (TOC) Analizleri

Organik karbon sedimanlarda organik madde kirliliğini gösteren başlıca parametrelerden biridir. Bu sebeple elde edilen organik kirletici konsantrasyonlarının yorumlanabilmesi açısından organik karbon birikimi önemli bir yere sahiptir. Toplam organik karbon analizleri için önceden kurutulmuş olan sediment örneklerinden yaklaşık 1-2 gr porselen kroze içine koyulup HCl:Saf su (1:1) ile asitlendirildi. Gaz çıkışı tamamlanmaya kadar (yaklaşık 30 dk) örnekler asitlenmiş şekilde kroze içinde bırakıldı. Ardından sediment örneklerini asitten temizlemek için her bir örnek 3 kez olmak üzere saf su ile temizlendi. Saf su ile temizleme işleminin ardından sediment örnekler 100°C'de etüvde 8 saat boyunca kurutuldu. Ön işlemi tamamlanan sediment örnekleri laboratuvar ortamında bulunan nemden etkilenmemesi amacı ile desikatörde soğuyuncaya kadar bekletildi. Öğütülen örnekler, kalay kapsüller içinde 1-3 mg kadar tartılarak Elementel Analiz cihazında (Thermo Scientific FLASH HT 2000) TOC analizleri yapıldı.

#### 3.4. Validasyon Sonuçları

Örneklerin analizi esnasında kullanılan ön işlem metodunun, analizlerin yapıldığı laboratuvar şartlarına uygunluğunu doğrulayabilmek amacıyla çalışılan IAEA-459 kodlu CRM örneği sonuçları Tablo 3'de verilmiştir.

**Tablo 3.** Certified Reference Material (CRM) analiz sonuçları.

PAH Bileşiği	Sediment CRM Örneği (IAEA-459) Referans Doküman ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ka)	Hesaplanan Konsantrasyon ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ka)
Acenaphthene	1,78 ± 0,73	1,03
Acenaphthylene	3,20 ± 1,30	1,95
Anthracene	6,00 ± 1,00	7,50
Benz(a)anthracene	19,30 ± 4,30	24,30
Benzo(a)pyrene	22,70 ± 4,30	18,78
Benzo(b)fluoranthene	19,00 ± 5,30	21,46
Benzo(ghi)perylene	36,00 ± 11,00	37,04
Benzo(k)fluoranthene	19,00 ± 5,30	17,11
Chrysene	27,50 ± 8,50	24,78
Dibenzo(a, h)anthracene	6,60 ± 2,80	6,19
Fluoranthene	37,30 ± 3,00	44,50
Fluorene	4,70 ± 1,90	2,46
Indeno [1,2,3-cd] pyrene	36,00 ± 11,00	30,77
Naphthalene	20,90 ± 9,10	27,90
Phenanthrene	33,90 ± 6,00	33,90
Pyrene	46,30 ± 8,30	52,90

Örnekleme alanından alınan sediment örneklerinde yapılan PAH analizleri için 9 farklı konsantrasyonda (1-2-5-10-25-50-100-250-1000 ppb) yapılan kalibrasyon

çalışmaları, analizlerde kullanılan iç standardın geri kazanım oranları ve kalibrasyon içerisindeki relatif standart sapmaları, Tablo 4’de verilmiştir.

**Tablo 4.** Geri kazanım ve kalibrasyon sonuçları.

Örnek İsmi	Internal Geri Kazanım (%)					Kalibrasyon	
	D <sup>12</sup> Chrysene	D <sup>10</sup> Acenaphthene	D <sup>8</sup> Naphthalene	D <sup>12</sup> Perylene	D <sup>10</sup> Phenanthrene	PAH Bileşiği	R <sup>2</sup>
BN-1	54,2	61,4	64,4	39,4	66,1	Acenaphthene	0,9999
BN-2	85,3	65,6	45,5	72,6	85,5	Acenaphthylene	0,9994
BN-3	64,4	47,5	53,9	65,4	74,6	Anthracene	0,9998
BN-4	65,7	73,4	62,6	54,5	74,4	Benz(a)anthracene	0,9998
BN-5	65,6	50,6	45,3	52,6	64,3	Benzo(a)pyrene	0,9997
BN-6	86,9	52,4	45,4	76,7	54,0	Benzo(b)fluoranthene	0,9999
BN-7	85,8	77,9	66,4	74,9	86,1	Benzo(ghi)perylene	0,9998
BN-8	71,4	67,5	58,6	58,7	72,5	Benzo(k)fluoranthene	0,9999
BD-1	51,3	47,7	43,5	54,4	51,4	Chrysene	0,9998
BD-2	67,0	43,3	45,2	67,5	47,9	Dibenzo(a,h)anthracene	0,9999
BD-3	56,4	73,4	45,4	55,6	41,4	Fluoranthene	0,9997
BD-4	85,6	53,4	45,3	79,1	57,4	Fluorene	0,9995
BD-5	67,4	68,6	69,1	62,3	62,6	Indeno [1,2,3-cd] pyrene	0,9998
BD-6	87,3	51,5	45,7	78,1	55,4	Naphthalene	0,9993
CRM	80,5	54,4	46,9	88,7	63,6	Phenanthrene	0,9994
(%) RSD	7,1	6,8	11,0	10,0	5,7	Pyrene	0,9996

#### 4. Sonuçlar ve Tartışma

Bu bölümde, sediment örnekleri üzerinde yapılan analizlerin sonuçları ve tespit edilen konsantrasyonlar kullanılarak oluşturulan tablo ve grafikler değerlendirilecektir. Tablo 5’te Örnekleme yapılan 14 istasyonda analiz edilen 16 bireysel PAH bileşiği sonuçları, Tablo 6’da Sediment örneklerine ait toplam

organik karbon (TOC) sonuçları, Şekil 2’de Sediment örnekleri % TOC grafiği, Şekil 3’de analizi yapılan sediment örneklerinde tespit edilen 16 bireysel PAH bileşiğinin toplam PAH konsantrasyonu içerisindeki %’lik dağılımı ve Şekil 4’de PAH analizleri sonucu tespit edilen 16 öncelikli PAH bileşiğinin toplam konsantrasyonlarının ERL değeri ile karşılaştırılarak grafikler halinde verilmiştir.

**Tablo 5.** Sediment örneklerine ait analiz sonuçları ( $\mu\text{g kg}^{-1}$  kuru ağırlık).

	LOD	BN-1	BN-2	BN-3	BN-4	BN-5	BN-6	BN-7	BN-8	BD-1	BD-2	BD-3	BD-4	BD-5	BD-6	ERL <sup>a</sup>	ERM <sup>a</sup>
Acen	0,05	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	0,59	TE	1,22	0,92	0,73	TE	<b>20</b>	<b>500</b>
Acy	0,05	1,63	1,32	1,47	1,19	1,6	1,54	2,89	1,83	1,62	0,71	1,56	1	3,35	1,61	<b>40,00</b>	<b>640,00</b>
Anth	0,05	5,86	1,89	5,1	1,2	7,13	TE	TE	TE	7,52	7,06	30,36	19,31	23,96	10,91	<b>90,00</b>	<b>1100</b>
BaA	0,05	34,08	6,25	13,64	3,12	32,73	0,42	TE	0,69	28,06	14,41	58,03	44,14	36,36	15,93	<b>260,00</b>	<b>600,00</b>
BaP	0,05	47,21	7,56	16,43	4,23	30,99	0,60	TE	1,36	25,98	15,5	61,05	49,59	41,17	21,51	<b>430,00</b>	<b>1600</b>
BbF	0,05	36,18	5,68	13,37	1,96	16,45	0,45	TE	1,02	2,71	8,49	26,07	25,38	31,35	18,10	<b>320,00</b>	<b>1880</b>
BghiP	0,05	77,44	23,13	34,33	9,22	42,71	2,01	0,32	3,75	38,68	TE	12,81	19,23	TE	TE	<b>VY</b>	<b>VY</b>
BkF	0,05	38,16	3,93	10,52	0,88	18,14	TE	TE	TE	16,40	50,99	188,20	147,38	219,87	105,13	<b>280,00</b>	<b>1620</b>
Chry	0,05	54,45	15,95	27,44	5,7	38,97	1,08	TE	2,26	28,6	17,77	59,94	48,34	54,28	23,97	<b>380,00</b>	<b>2800</b>
DahA	0,05	17,26	5,33	6,77	3,29	13,86	0,42	TE	0,58	7,44	5,05	21,66	19,56	17,86	11,14	<b>VY</b>	<b>VY</b>
Fluo	0,05	78,08	19,92	55,45	6,67	67,26	4,88	2,95	9,3	52,14	52,09	153,31	101,04	200,17	100,7	<b>600,00</b>	<b>5100</b>
Flu	0,05	5,72	5,65	9,43	2,93	4,44	2,66	1,54	1,42	2,37	3,94	9,6	9,05	17,33	7,56	<b>20,00</b>	<b>540,00</b>
IDP	0,05	39,16	8,15	14,63	2,5	22,76	0,92	TE	1,57	29,99	22,63	67,57	52,57	88,76	53,72	<b>VY</b>	<b>VY</b>
Napht	0,05	12,38	15,35	22,52	15,12	20,74	29,73	13,91	11,68	22,14	8,49	11,78	9,73	30,33	7,65	<b>160,00</b>	<b>2100</b>
Phen	0,05	47,31	36,18	41,79	30,99	67,5	17,01	27,68	31,15	60,94	62,29	115,03	75,42	194,87	125,16	<b>240,00</b>	<b>1500</b>
Pyr	0,05	99,58	2432	53,4	8,46	63,17	7,5	4,04	15,49	52,39	43,81	131,56	77,45	139,17	84,87	<b>660,00</b>	<b>2600</b>
Toplam PAH	-	594,5	180,6	326,29	97,46	448,21	69,23	53,33	82,10	377,58	313,24	949,75	700,11	1099	587,95	<b>3500</b>	<b>23580</b>

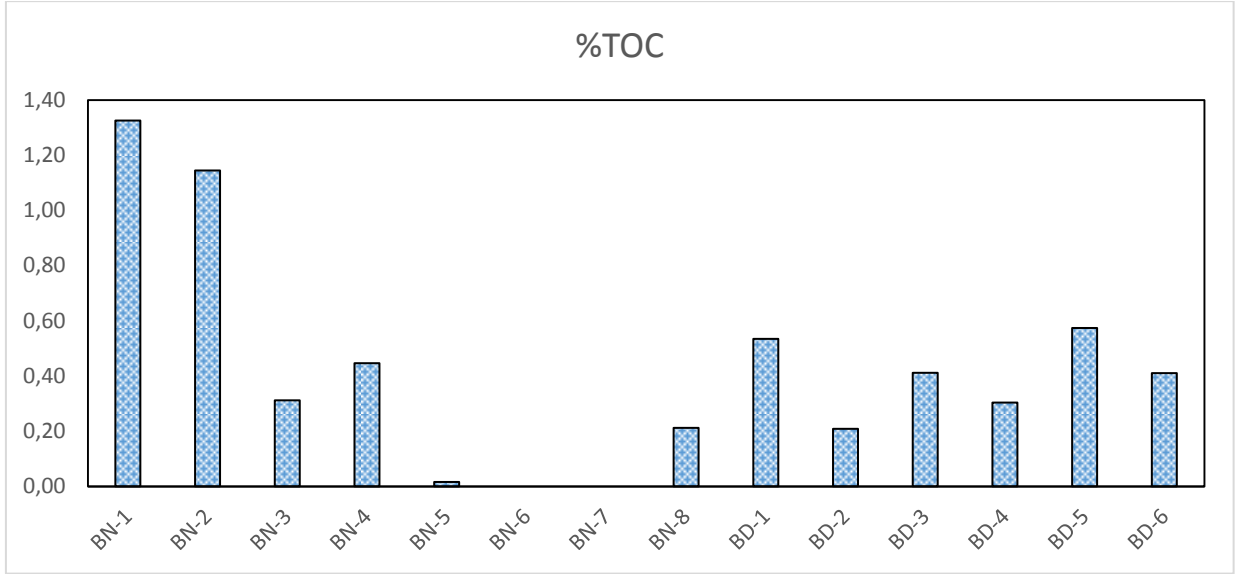
<sup>a</sup> [11].

TE – Tespit Edilemedi, Tayin Limiti Altında (&lt;LOD)

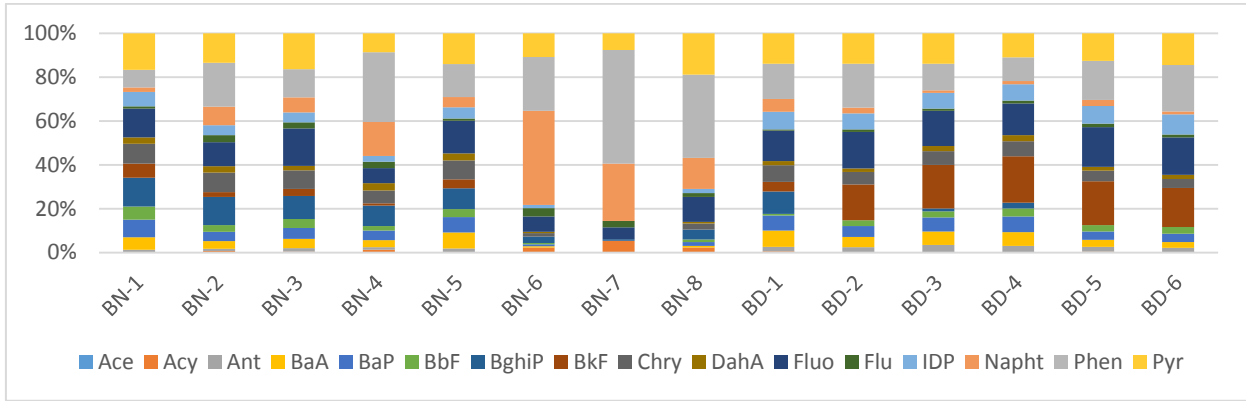
VY – Veri Yok

**Tablo 6.** Sediment örnekleri % TOC analiz sonuçları.

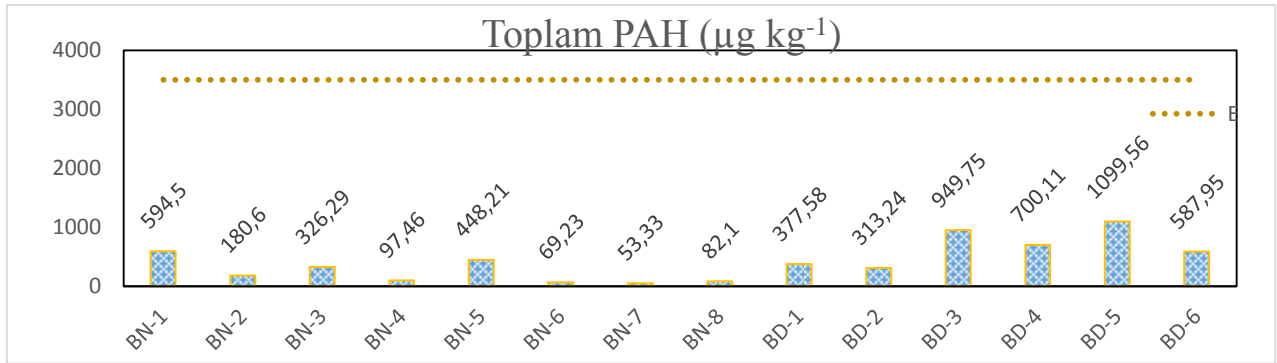
	Tespit Limiti	% TOC
BN-1	0,01	1,325
BN-2	0,01	1,145
BN-3	0,01	0,311
BN-4	0,01	0,446
BN-5	0,01	0,016
BN-6	0,01	< 0,01
BN-7	0,01	< 0,01
BN-8	0,01	0,212
BD-1	0,01	0,534
BD-2	0,01	0,208
BD-3	0,01	0,412
BD-4	0,01	0,303
BD-5	0,01	0,574
BD-6	0,01	0,411



Şekil 2. Sediment örnekleri % TOC grafiği.



Şekil 3. Örnekleme istasyonlarında tespit edilen bireysel PAH konsantrasyonlarının %'lik dağılımı.



Şekil 4. Toplam PAH konsantrasyonlarının ERL değeri ile karşılaştırılması.

Çalışma alanından alınan 14 adet sediment örneğinde ulusal ve uluslararası mevzuatlarda belirtilen öncelikli 16 PAH bileşiğinin konsantrasyonları belirlenmesi için analizler yapıldı. Örnekleme alanında tespit edilen en yüksek toplam PAH konsantrasyonu 1099 µg kg<sup>-1</sup> ile Karadeniz açıklarında bulunan BD-5 noktasında ve en düşük toplam PAH konsantrasyonu 53,33 µg kg<sup>-1</sup> ile BN-7 (Say Deresi) noktasında olduğu gözlemlenmiştir. BD-5

örnekleme istasyonu için, en yüksek ve en düşük bireysel PAH bileşiği sırasıyla 219,87 µg kg<sup>-1</sup> ile Benzo (k) Fluoranthene ve ölçüm limitinin altında kaldığı için, Benzo (ghi) Perylene bileşiği olduğu görüldü. Samsun ili kıyılarında bulunan gübre üretimi, organize sanayi bölgesi kirletici emisyonları, liman faaliyetleri ve kentsel atıksu arıtma tesisi deşarjı gibi KOK oluşturabilecek faaliyetler dikkate alındığında, özellikle Karadeniz'de örnekleme

yapılan istasyonlarda PAH konsantrasyonlarının daha yüksek olması beklenen sonuçlardan birisidir. Yeşilirmak ile Karadeniz'e deşarj edilen PAH'lara yönelik olan BN-5 nolu istasyonda görülen sediment örneği toplam PAH seviyesinin beklenen seviyeden düşük olması, örnekleme istasyonundaki PAH konsantrasyonlarının Yeşilirmak ile taşınımın değil, kıyıda doğrudan deşarj yapan endüstriyel tesislerin başlıca kaynaklar olduğunu işaret etmektedir. Nehir sedimanlarında en yüksek toplam PAH konsantrasyonu, BN-1 nolu istasyon olan Engiz Çayı'nda görülmüştür. Toplam PAH konsantrasyonunun örnekleme yapılan diğer dere, çay ve nehir istasyonlarına göre Engiz Çayı istasyonunda daha yüksek seviyede olması, örnekleme istasyonunun çevresinde gerçekleşen ısınma amaçlı fosil yakıt kullanımı, orman yangınları ve endüstriyel üretimden kaynaklı PAH emisyonlarının yağış ve yüzeysel akış ile birlikte su kaynaklarına giriş yaptığını doğrulamaktadır. Yapılan analizler sonucu, öncelikli 16 PAH bileşiiği içerisinde 2-3-4 halkalı PAH bileşikler konsantrasyonunun 4-5-6 halkalı PAH bileşiklerine nispeten daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Toplam organik karbon değerlerinin düşük seviyelerde olması halka sayısına göre 4 veya daha az halkalı PAH bileşiklerinin genel olarak daha yüksek konsantrasyonlarda olduğunu ve doğal veya antropojenik şartlar sonucu oluşan PAH bileşiklerinin de içerisinde bulunduğu organik kirlenici varlığının düşük konsantrasyonlarda olduğunu kanıtlar niteliktedir. Örnekleme yapılan 14 istasyon ve analiz edilen 16 bireysel ve toplam PAH bileşiiği konsantrasyonları dikkate alındığında tespit edilen tüm konsantrasyonların, sucul hayat açısından düşük etki seviyesi (ERL) değerinin altında kaldığı gözlemlenmiştir.

## Teşekkür

Bu araştırma, Yeşilirmak Havzası Noktasal ve Yayılı Kirlilik Kaynakları Yönetimi Projesi (Proje No: 115Y013 ve Alt Proje No: 115Y025) kapsamında, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) finansörlüğünde gerçekleştirilmiş ve başyazarın Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde yaptığı yüksek lisans tezinin bir bölümünü içermektedir. Yazarlar, projeyi destekleyen TÜBİTAK'a ve analizlerin yapılması için, gerekli laboratuvar desteğini sağlayan TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü'ne teşekkürlerini sunarlar.

## Kaynaklar

- [1] www.onceliklikimyasallar.csb.gov.tr/stockholm-sozlesmesi-i-5175., (Erişim Tarihi: 10.01.2019).
- [2] Güngörmüş E., 2015. Ambient Air Persistent Organic

Pollutant Monitoring Backtrajectory Modelling and Health Risk Assessment. Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı.

- [3] Buccini J., 2003. The Development of a Global Treaty on Persistent Organic Pollutants (POPs). Editor: Fiedler H., Persistent Organic Pollutants, Springer, Berlin, 13-30.
- [4] dos Santos I. F., Ferreira S. L. C., Dominguez C., Bayona J. M., 2017. Analytical strategies for determining the sources and ecotoxicological risk of PAHs in river sediment. *Microchemical Journal*, **137**, 90-97.
- [5] Himanshu G., 2018. PAH Determination in Effluent and Sludge Samples of Paper Industry. *Environmental Technology and Innovation*, **9**, 115-121.
- [6] Mahugija J. A. M., Njale E., 2018. Effects of washing on the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contents in smoked fish. *Food Control*, **93**, 139-143.
- [7] Gad S. C., Gad S. E., 2014. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). *Encyclopedia of Toxicology*, Üçüncü Baskı, Elsevier, 1040-1042.
- [8] ATSDR, 2005. Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons. U.S. Department of Health and Human Services.
- [9] Bojes H. K., Pope P. G., 2007. Characterization of EPA's 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tank bottom solids and associated contaminated soils at oil exploration and production sites in Texas. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, **47**(3), 288-295.
- [10] Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2010. Havza Koruma Eylem Planlarının Yayınlanması, Yeşilirmak Havzası.
- [11] Burton G. A., 2002. Sediment quality criteria in use around the world. *Limnology*, **3**(2), 65-75.